

Methoden zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an metallischen Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Markus Haufe

aus Oerlinghausen

Bielefeld 2002

Methoden zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an metallischen Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Markus Haufe

aus Oerlinghausen

Bielefeld 2002

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

Eingereicht am: 31.01.2002
Tag der mündlichen Prüfung: 01.03.2002

ES GIBT EINE THEORIE, DIE BESAGT, WENN JEMALS IRGENDWER GENAU HERAUSFINDET, WOZU DAS UNIVERSUM DA IST UND WARUM ES DA IST, DANN VERSCHWINDET ES AUF DER STELLE UND WIRD DURCH NOCH ETWAS BIZARRERES UND UNBEGREIFLICHERES ERSETZT.

ES GIBT EINE ANDERE THEORIE, NACH DER GENAU DAS SCHON GESCHEHEN IST.

DOUGLAS ADAMS

Die vorliegende Arbeit entstand von September 1998 bis Januar 2002 unter der Leitung von Prof. Dr. H. Brockmann an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

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

Herrn G. Lipinski danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren und besonders für sein Engagement bei der Aufnahme der Thermo-NMR-Spektren.

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen danke ich Herrn Dr. M. Letzel und Herrn Dipl. Ing. E. Westermeier.

Frau Dr. K. van Wijk und Herrn Dr. E. Smit der Firma National Starch danke ich für die Durchführung der peel-tests und der GPC-Messungen.

Ferner gilt mein Dank den Herren Carsten Waltenberg, Gabriel Noveski und Joseph Izundu für die engagierte Mitarbeit während ihrer 6-wöchigen Blockpraktika.

Frau Dipl. Chem. Sandra Nolte und Herrn Dr. Thomas Hanhörster danke ich für ihre Unterstützung beim Redigieren dieser Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises OC II für die überaus gute Atmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft bedanken.

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Klebtechnik.....	3
2.1	Allgemeines zum Thema Kleben.....	3
2.2	Bindungskräfte in Klebungen	4
2.2.1	Adhäsion.....	5
2.2.2	Kohäsion.....	6
2.2.3	Optimale Benetzung / Oberflächenenergie	7
2.3	Oberflächenbehandlung von Fügeteilen	9
2.4	Haftvermittler/Kupplungsreagenzien.....	12
2.5	Klebstoffgrundstoffe	13
2.5.1	Epoxidharze	14
2.5.1.1	Allgemeines	14
2.5.1.2	Härtung von Epoxidharzen durch Dicyandiamid.....	16
2.5.2	Acrylate	18
2.5.2.1	Allgemeines	18
2.5.2.2	Mechanismus der radikalischen Polymerisation	19
2.6	Haftklebstoffe	21
2.7	Alterungsbeständigkeit.....	22
2.8	Prüfung von Klebverbunden	23
2.8.1	Zerstörende Prüfung	24
2.8.1.1	Beanspruchung auf Zugscherung.....	24
2.8.1.2	Folienschälversuch	24
2.8.1.3	Prüfung der Zeitstandfestigkeit.....	25
2.8.2	Zerstörungsfreie Prüfung.....	25
3	Zielsetzung	26
4	Niedermolekulare Kupplungsreagenzien.....	28
4.1	Syntheseplanung.....	28
4.2	Synthesen.....	31

4.2.1	Hydroxyfunktionalisierte Salicylsäuren	31
4.2.2	Carboxyfunktionalisierte Salicylsäuren	34
4.2.3	Aminofunktionalisierte Salicylsäuren	35
4.2.4	Epoxyfunktionalisierte Salicylsäuren.....	35
4.2.5	Salicylsäuren mit blockierter Isocyanatfunktion.....	38
5	Polymere Kupplungsreagenzien	43
5.1	Das Prinzip.....	43
5.2	Syntheseplanung	44
5.3	Darstellung komplexbildender Comonomere	47
5.4	Darstellung polymerbindender Comonomere.....	52
5.4.1	Thermo-FT-IR-spektroskopische Untersuchungen	56
5.4.1.1	Das Messverfahren.....	56
5.4.1.2	Vermessung der m-TMI-Derivate	57
5.4.2	Thermo-NMR-spektroskopische Untersuchungen	60
5.5	Durchführung der Polymerisation.....	64
5.5.1	Anaerobe Bedingungen	64
5.5.2	Radikalische Polymerisation mit thermischer Initiierung.....	66
5.5.3	Struktur und Charakterisierung der Produkte.....	69
6	Kupplungsreagenzien im praktischen Test.....	75
6.1	Durchführung der Klebungen.....	75
6.2	Verwendung der niedermolekularen Kupplungsreagenzien	76
6.3	Verwendung der polymeren Kupplungsreagenzien.....	78
7	Metallophile Klebstoffe.....	82
7.1	Das Prinzip.....	82
7.2	Syntheseplanung	83
7.3	Synthese komplexbildender Comonomere.....	85
7.4	Formulierung metallophiler Klebstoffe.....	90
7.4.1	Das Klebstoffsystem.....	90
7.4.2	Eigenschaften der metallophilen Haftklebstoffe.....	92

11.3.3	5-(Methacryloyloxymethyl)-8-hydroxychinolin	145
11.3.4	N-(1,10-Phenanthrolin-5-yl)methacrylamid	147
11.3.5	Hydroxyphenyl-Methacrylate	150
11.3.6	Herstellung der Copolymerisate	163
11.4	Durchführung der Verklebungen.....	165
11.4.1	Niedermolekulare und polymere Kupplungsreagenzien.....	165
	Prüfkörper.....	165
	Herstellung der Haftvermittlerlösungen.....	165
	Darstellung des Epoxidharzes	165
	Ausführung der Klebungen	165
	Auslagerungen	166
	Überprüfung der Endfestigkeiten der Klebungen.....	166
	Ergebnisse	167
11.4.2	Metallophile Haftklebstoffe	168
	Prüfkörper.....	168
	Darstellung der Klebfolien.....	168
	Ausführung der Klebungen	168
	Überprüfung der Endfestigkeiten der Klebungen.....	168
	Ergebnisse	168
12	Anhang	170
13	Literaturverzeichnis.....	172

I Theoretischer Teil

1 Einleitung

Etwas miteinander zu verbinden, ob vorübergehend oder dauerhaft, ist die Funktion von Klebstoffen. Das Prinzip des Klebens besitzt sowohl in der Natur als auch in der Entwicklung der Menschheit eine besondere Bedeutung.

In der Natur sind es zum Beispiel bestimmte Muschel- und Krebsarten, die sich mit Hilfe eines unter Wasser härtenden Proteinklebstoffs an Felsen oder Schiffsrümpfe festsetzen, der Sonnentau, der Klebstofftröpfchen produziert, um Nahrung zu fangen, oder die Termiten, die aus ihrem Speichel, Erde, Holz und zerkautem Pflanzenmaterial einen Baustoff für die bis zu 7 m hohen Termitentürme herstellen.^{[1],[2]}



Abb. 1-1. Der Sonnentau.

Schriftstücke belegen, dass der Mensch seit mehr als 6000 Jahren das Kleben zum Verbinden von Werkstücken verwendet.^[3] Er hatte in dieser Methode ein einfaches, variables und doch leistungsfähiges Fügeverfahren erkannt, zu dessen technischem Fortschritt anfangs besonders die Hochkulturen der Mesopotamier, Sumerer, Ägypter, Griechen und Römer beigetragen haben. Sie verwendeten Asphalt zu Bauzwecken (5000 v. Chr.), stellten erste Leime aus tierischen Häuten her (3000 v. Chr.) und verwendeten diese später, um Holzwerkstücke zu furnieren (1500 v. Chr.).^{[4],[5]} Im alten Griechenland gab es bereits den Beruf des Leimsieders - *Kellepsos* genannt - und die Römer nutzten die klassischen Klebstoffe der Antike, die Casein-, Knochen- und Fischleime, um Gegenstände des täglichen Bedarfs herzustellen.

Mitte des 19. Jahrhunderts begann mit der Nitrierung von Cellulose, dem ersten chemischen Eingriff in ein natürliches Makromolekül, das Zeitalter der synthetischen Klebstoffe. Mit der Erforschung atomarer und molekularer Zusammenhänge fanden die Forscher die Grundlagen für die heutige moderne Klebstofftechnologie.

1909 stellte BAEKELAND den ersten vollsynthetischen Klebstoff, ein Phenol-Formaldehyd-Harz, in industriellem Maßstab her. Mit der anschließenden Entwicklung der lösungsmittelfreien Klebstoffsysteme, wie 1936 der ungesättigten Polyester, 1938 der Epoxidharze, 1953 der anaerob-härtenden Methacrylate und 1957 der Cyanacrylate hielt die eigentliche Ära der Hightech-Klebstoffe Einzug.^[6]

Heute, zu Beginn des 21. Jahrhunderts, stellt das Kleben unter allen bekannten Fügeverfahren, sei es das Schweißen, Löten, Nieten, Schrauben oder Clinchen, das mit Abstand flexibelste Verfahren dar, um hoch beanspruchte Bauteile zu verbinden. So lassen sich nahezu alle technisch relevanten Werkstoffe sowohl miteinander als auch untereinander flächig und stoffschlüssig fügen. Zudem kann Kleben wärmearm oder -frei erfolgen, wobei die Struktur der zu fügenden Werkstoffe in der Regel nicht verändert wird und durch Wärmeeinwirkung hervorgerufene Verformungen bzw. Eigenspannungen nur selten auftreten. Auch oberflächenveredelte, beschichtete oder gehärtete Werkstoffe lassen sich ohne Beschädigung der Oberfläche verkleben.

Die Technologie Kleben stellt heute einen nicht zu unterschätzenden Wirtschaftsfaktor dar, und zwar nicht nur für den Klebstoffhersteller, sondern ebenfalls auch für den Anwender. Durch den Einsatz von Hightech-Klebstoffen lässt sich eine bislang unerreichte Wertschöpfung erzielen, denn er erlaubt es, Fertigungsprozesse zu optimieren und neuartige Leichtbaukonstruktionen herzustellen. Damit verbunden sind deutliche Material- und Energieeinsparungen. Die zunehmende Akzeptanz des Klebens als überlegenes Fügeverfahren spiegelt sich im Umsatz auf dem Klebstoffmarkt wieder, der für das Jahr 1998 mit 17 Mrd. € beziffert wird und bis Anfang 2002 auf 18,5 Mrd. € steigen soll.^[7] Hierbei werden insbesondere den Produktgruppen der feuchtigkeitshärtenden Polyurethanklebstoffe, den nachvernetzenden Polyurethan-Hotmelts und den isocyanatfreien MS-Polymeren die höchsten Wachstumsraten vorhergesagt.

Insgesamt ist davon auszugehen, dass sich dem Kleben über seine heutigen Einsatzbereiche hinaus eine vielversprechende Zukunft eröffnet, was sich im Sinne verbesserter Fertigungstechnologien, wirtschaftlicheren Prozeßabläufen und der Entwicklung neuartiger Produkte zeigen wird.^[8]

2 Grundlagen der Klebtechnik

2.1 Allgemeines zum Thema Kleben

Bei einem Klebstoff handelt es sich laut Definition um *einen nichtmetallischen Werkstoff, welcher Festkörper, Substrate u. dgl. durch Adhäsion (Haftung) und Kohäsion (innere Festigkeit) ohne Oberflächen- und Gefügeänderungen verbinden kann.*^[9]

Ein Klebstoff kann dabei aus mehreren Komponenten zusammengesetzt sein. Hierzu gehören zum Beispiel Klebgrundstoffe, Härter, Beschleuniger, Farbstoffe, Füllstoffe, Lösungsmittel und Weichmacher, wobei je nach Klebstoff die prozentualen Anteile der Inhaltsstoffe variieren.

Seit mehr als 80 Jahren sind Klebstoffe großtechnisch im Einsatz und als leistungsfähige FügemitteI akzeptiert. Hierfür gibt es verschiedene Gründe. Zum einen ist es durch ihre Verwendung möglich, Substrate ohne Fügeteiländerungen zu verbinden, was eindeutige Vorteile mit sich bringt. Desweiteren handelt es sich beim Kleben um eine schnelle und kostengünstige Alternative, die wirtschaftlichen Interessen entgegenkommt. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist, dass Klebstoffe maßgeschneidert werden können. Dieses *tuning* kann sowohl auf molekularer als auch auf applikativer Basis erfolgen, so dass für jedes Substrat ein spezifisches Klebstoffsystem entwickelt werden kann.

Aufgrund dieser Vorteile gibt es praktisch keinen Bereich der Industrie, der Klebstoffe nicht seit Jahren erfolgreich zur Herstellung konstruktiver Verbindungen einsetzt. Exemplarisch sind im folgenden einige dieser Industriezweige aufgeführt:

- Automobilindustrie
- Flugzeugbau
- Möbelindustrie
- Medizintechnik
- Elektronikbranche.

Die angedeutete Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten hat zu einer sehr großen Menge verschiedener Klebstoffe geführt, die sich prinzipiell in drei Kategorien einteilen lassen.

Man unterscheidet hierbei zwischen anorganischen, organischen und metallorganischen Produkten, wobei erstere vorwiegend auf mineralischen, keramischen und glasartigen Bestandteilen basieren. Diese Systeme zeichnen sich i.a. durch eine gute Wärmebeständigkeit aus, jedoch können sie aufgrund ihrer Sprödigkeit nur begrenzt eingesetzt werden.

Im Gegensatz hierzu weisen die organischen Klebstoffe ein breites Anwendungsspektrum auf, was in ihrer vielfältigen Modifizierbarkeit begründet liegt. Die Vielzahl an resultierenden organischen Klebstoffen wird zur besseren Übersicht in verschiedene Klassen eingeteilt, zu denen u.a. die Lösungsmittelklebstoffe, die Kontaktklebstoffe, die Dispersionsklebstoffe und die Reaktionsklebstoffe zählen. Im Falle der konstruktiven Fertigung hochbelasteter Fügebauteile finden gerade die Reaktionsklebstoffe Anwendung. Im Gegensatz zu physikalisch abbindenden Systemen bildet sich bei diesen das polymere Netzwerk zwischen den Substraten erst beim Fügeprozess aus. Chemisch ist dieser Vorgang entweder als Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsreaktion zu charakterisieren. Zu den Vertretern dieser Klasse gehören beispielsweise Acrylat- und Epoxidharzklebstoffe, deren Härtungsmechanismen nach dem Additionsprinzip verlaufen.

Die Kategorie der metallorganischen Klebstoffe umfasst vergleichsweise nur wenige Systeme, die sowohl durch organische als auch durch anorganische Strukturelemente charakterisiert werden. Am geläufigsten sind hierbei Siliconklebstoffe und modifizierte Silan-Polymere.

2.2 Bindungskräfte in Klebungen

Bei Klebungen handelt es sich um Verbundsysteme, deren Festigkeit durch die Einzelfestigkeiten der Fügebauteile, der Grenzschichten zwischen Klebstoff und Substraten und der Klebschicht bestimmt wird. Wie in jedem Verbundsystem kann auch in diesem Fall die Gesamtfestigkeit nur so groß sein, wie die des schwächsten Gliedes. Nach DIN 53 283 wird diese Gesamtfestigkeit für einschnittig überlappte Klebungen als Klebfestigkeit τ_B definiert, wobei nicht nach den Einzelfestigkeiten unterschieden wird; die Höchstkraft ist dann erreicht, wenn der Bruch eintritt.

Da bei Metallklebungen die Festigkeiten der Grenzschichten und der Klebschicht bezüglich der Füge-teilfestigkeiten vergleichsweise klein sind, kommt ihnen im Falle einer Delamination der Klebung eine besondere Bedeutung zu. Der Bruch kann hierbei entweder durch ein Versagen der *Adhäsionskräfte*, die die Festigkeit der Grenzschicht bestimmen, oder durch ein Versagen der *Kohäsionskräfte*, welche die Festigkeit der Klebschicht bestimmen, hervorgerufen werden.

2.2.1 Adhäsion

Aufgrund des Zusammenwirkens äußerst vieler unterschiedlicher Faktoren konnte bis heute keine universell anwendbare Theorie über die Adhäsion von Klebschichten an Füge-teiloberflächen etabliert werden und es ist fraglich, ob die Gesetzmäßigkeiten zur Haftung überhaupt mit einem einzigen Modell erklärt werden können. Während früher die Haftung von Klebschichten durch eine mechanische Verankerung bzw. Verklammerung des Klebstoffs erklärt wurde, zeigen neuere Untersuchungen an sehr ebenen Metalloberflächen, dass zur Erklärung der hier auftretenden, zum Teil ausgezeichneten Adhäsionskräfte weitere Faktoren berücksichtigt werden müssen.^[10] Somit wurde das Modell der *mechanischen Adhäsion* durch das der *spezifischen Adhäsion* ergänzt, unter welchem die chemischen und physikalischen Adhäsionserscheinungen zusammengefasst sind.^[11]

Unter dem Begriff der *mechanischen Adhäsion* versteht man eine mechanische Verklammerung der ausgehärteten Klebschicht in den Poren und Kapillaren der Füge-teiloberflächen, die dann auftritt, wenn sich der flüssig aufgetragene Klebstoff in den Vertiefungen der porösen Oberfläche zu verfestigen beginnt. Bei der Betrachtung der mechanischen Adhäsion muss zwischen einer echten Verklammerung und einer in Folge einer mechanischen Vorbehandlung der metallischen Oberfläche vergrößerten Haftfestigkeit differenziert werden. Letztere wird lediglich durch eine Vergrößerung der Oberfläche hervorgerufen. W. BROCKMANN konnte zeigen, dass künstlich aufgebrachte Reaktionsschichten, je nach Bildungsbedingungen eine Mikroverklammerung zulassen und so entscheidend zur Festigkeit des Verbundes beitragen können.^{[12],[13]}

Unter den Begriff *spezifische Adhäsion* fallen alle chemischen und physikalischen auf Haupt- und Nebervalenzkräften beruhenden Haftmechanismen, von denen an dieser Stelle aufgrund ihrer Vielfalt nur die wichtigsten vorgestellt werden sollen. Die Kräfte, die von Oberflächen für die erforderlichen Wechselwirkungen ausgehen, besitzen eine Reichweite von maximal 0.3 bis 0.5 nm. Somit laufen auch die für die Festigkeit einer Klebung entscheidenden Grenzflächenreaktionen in diesem Bereich ab.

Für die Erzielung optimaler Adhäsionskräfte ist eine Aktivierung der Oberfläche unabdingbar. Durch diesen Vorgang, der sowohl chemisch als auch mechanisch durchgeführt werden kann, erfolgt das Freilegen oder Erzeugen physikalisch bzw. chemisch reaktiver Stellen an der Oberfläche, die für den Aufbau atomarer und molekularer Wechselwirkungen erforderlich sind. Bei Metallklebungen spielen bezüglich dieser Wechselwirkungen primäre chemische Bindungskräfte, d.h. Hauptvalenzbindungen, lediglich eine untergeordnete Rolle. Vielmehr sind es die zwischenmolekularen Kräfte, die für die Grenzschichtfestigkeiten verantwortlich sind. Hierzu zählen u.a. van-der-Waals-Kräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die zusammen, wenn sie in genügend großer Zahl vorhanden sind, beachtliche makroskopische Festigkeiten hervorrufen.

Darüber hinaus lassen sich zwischen Oberfläche und Klebschicht auch Bindungen auf Basis einer Chemisorption nachweisen, was experimentell durch eine fehlende vollständige Desorbierbarkeit der Klebstoffbestandteile belegt wird. Die Chemisorption ist als stärkste Kraft zwischen Klebstoff und Fügeoberfläche für eine deutliche Verbesserung der Adhäsion erforderlich^[14], wobei die beobachteten Effekte im wesentlichen auf chemische Bindungen zurückzuführen sind.

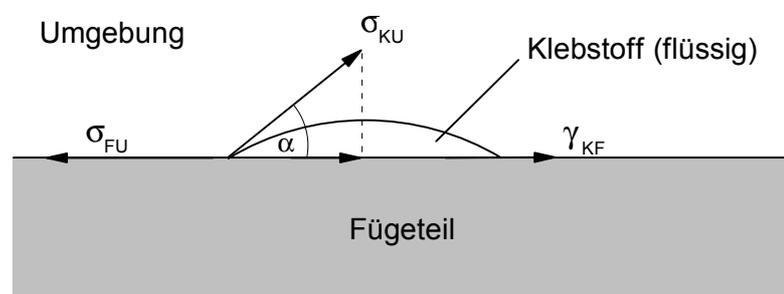
2.2.2 Kohäsion

Der Begriff Kohäsion beschreibt die innere Festigkeit eines Klebstoffs und wird durch das Wirken von Anziehungskräften zwischen *gleichartigen* Atomen bzw. Molekülen hervorgerufen. Somit besteht eine klare Abgrenzung zur Adhäsion, bei der Wechselwirkungen zwischen *verschiedenartigen* Stoffen betrachtet werden. Die für die Kohäsionsfestigkeit entscheidenden Bindungsarten sind im wesentlichen Haupt- und Nebervalenzbindungen. Bei Thermoplasten wird die Kohäsion jedoch auch durch eine mechanische Verklammerung bzw. Verknäuelung der fadenförmigen linearen Polymerstränge maßgeblich beeinflusst.

Ein weiterer bestimmender Faktor der Kohäsionsfestigkeit ist das Molekulargewicht des Klebstoffpolymers. Für Polymere ist charakteristisch, dass sie erst oberhalb eines bestimmten Polymerisationsgrades über messbare Festigkeitseigenschaften verfügen. Dieser „kritische Polymerisationsgrad“ liegt bei den meisten Polymeren zwischen 50 und 100 aneinander gelagerten Monomeren. Erst beim Erreichen eines für ein jedes Polymer spezifischen Molekulargewichtes kann von weitgehend konstanten Eigenschaftswerten ausgegangen werden; so beginnt auch erst an diesem Punkt die Ausbildung der gewünschten hohen Kohäsionsfestigkeit der Klebschicht. Die Molekulargewichte der nach den jeweiligen Reaktionsmechanismen entstehenden Polymere liegen je nach Basismonomer in der Größenordnung von 1000 bis 1000000.^[15]

2.2.3 Optimale Benetzung / Oberflächenenergie

Die Grenzschichtreaktionen, die für die Ausbildung von Bindungskräften erforderlich sind, laufen in Abstandsbereichen von 0.1 bis 1.0 nm ab und entsprechen somit denen von Atom- bzw. Molekülabständen. Ein Adhäsionsaufbau kann daher nur dann erfolgen, wenn die an einer Klebung beteiligten Atome und Moleküle von Füge teil und Klebstoff in der Lage sind, sich in diesem Bereich einander anzunähern. Demnach ist für das Zustandekommen einer optimalen Adhäsion eine gute Benetzung und Adsorption des zunächst flüssigen Klebstoffs auf der Füge teiloberfläche eine wesentliche Voraussetzung. Die Benetzbarkeit einer Oberfläche wird durch den Randwinkel α , der sich zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer glatten Oberfläche ausbildet, bestimmt.



- | | |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| α = Benetzungswinkel | σ_{KU} = Oberflächenspannung des flüssigen Klebstoffs |
| σ_{FU} = Oberflächenspannung des Füge teils | γ_{KF} = Grenzflächenspannung zwischen Füge teiloberfläche und dem flüssigen Klebstoff |

Abb. 2-1. Randwinkel eines Klebstofftropfens mit einer Füge teiloberfläche.

Da der Kontakt zwischen Klebstoff und Füge­teiloberfläche für den Adhäsionsaufbau von entscheidender Bedeutung ist, gehören Randwinkelmessungen zu den Routineverfahren in der Klebstoffentwicklung.^[16]

Wenn ein flüssiger Klebstofftropfen mit einer Füge­teiloberfläche in Kontakt gebracht wird, tritt ein Energiegewinn dadurch ein, dass die der Kontaktfläche entsprechende Klebstofftropfenoberfläche und die der Kontaktfläche entsprechende Füge­teiloberfläche verschwinden. Ein Energieaufwand ist durch die Bildung der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Füge­teiloberfläche zu verzeichnen. Mathematisch lässt sich die resultierende Adhäsionsarbeit W_a durch die Oberflächenspannung des flüssigen Klebstoffs σ_{KU} , die Oberflächenspannung des Füge­teils σ_{FU} und die Grenzflächenspannung zwischen Füge­teiloberfläche und flüssigem Klebstoff γ_{KF} ausdrücken.

$$W_a = \sigma_{KU} + \sigma_{FU} - \gamma_{KF} \quad (\text{Dupré-Gleichung})$$

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

$$\sigma_{FU} = \gamma_{KF} + \sigma_{KU} \cdot \cos \alpha \quad (\text{Young-Gleichung}).$$

Damit ergibt sich für die Adhäsionsarbeit:

$$W_a = \sigma_{KU} \cdot (1 + \cos \alpha) \quad (\text{Young-Dupré-Gleichung}).$$

Ein wesentlicher Zusammenhang, der sich aus diesen theoretischen Ableitungen ergibt, ist das Verhältnis der Oberflächenenergie des Füge­teils zu der des Klebstoffs (Young-Gleichung). Ein geringer Benetzungswinkel α und somit eine gewünscht gute Ausbreitung des Klebstoffs auf der Füge­teiloberfläche ergibt sich, wenn σ_{KU} gegenüber σ_{FU} klein ist, wobei γ_{KF} für ein gegebenes System als konstant angesehen werden kann.

Diese Voraussetzung ist bei Metallklebungen i.a. erfüllt, da die Differenzen der Oberflächenenergien von Metallen und organischen Polymeren groß sind. Im Gegensatz hierzu ist ein Verkleben von Kunststoffen als kritisch zu betrachten, da die Oberflächenenergien von Kunststoffen und Klebstoffen von ähnlicher Größenordnung sind.

Tabelle 2-1. Oberflächenenergien einiger organischer Polymere und Metalle.

Werkstoff	Oberflächenenergie σ [mNm ⁻¹]
Polypropylen	29
Polyethylen	31
PVC	40
Polymethylmethacrylat	33 ... 44
Epoxidharz	47
Wasser	72.8
Aluminium	1200
Eisen	2550
Zink	1020

Es sei an dieser Stelle ergänzend vermerkt, dass der Benetzungswinkel α kein Maß für die Höhe der an der Grenzschicht vorhandenen Bindungskräfte darstellt, sondern lediglich Benetzungsverhältnisse beschreibt. Außerdem wird neben den thermodynamischen Zusammenhängen die Benetzung durch weitere Faktoren wie z.B. Temperatur, geometrische Struktur der Oberfläche und ggf. dem Klebstoff beigemengte Additive bestimmt.

2.3 Oberflächenbehandlung von Fügeteilen

Das Vorhandensein von aktiven Zentren, also energetisch exponierten Stellen, auf der Oberfläche ist eine Grundvoraussetzung, um optimale Haftungskräfte zwischen Fügeiloberfläche und Klebschicht zu erreichen. Hierbei kann es sich beispielsweise um Ladungsanhäufungen, Gitterfehlstellen, Versetzungen oder Unterschiede in der Oberflächenmorphologie handeln. Durch die verschiedenen Verfahren der Oberflächenbehandlung können Fügeteile diesbezüglich gezielt für eine Verklebung aktiviert werden.

Da in der Literatur für die einzelnen Stufen der Oberflächenbehandlung vielfach unterschiedliche Begriffe verwendet werden, schlägt G. KALISKE^[17] zur Vereinheitlichung eine Unterteilung gemäß Abbildung 3 vor.

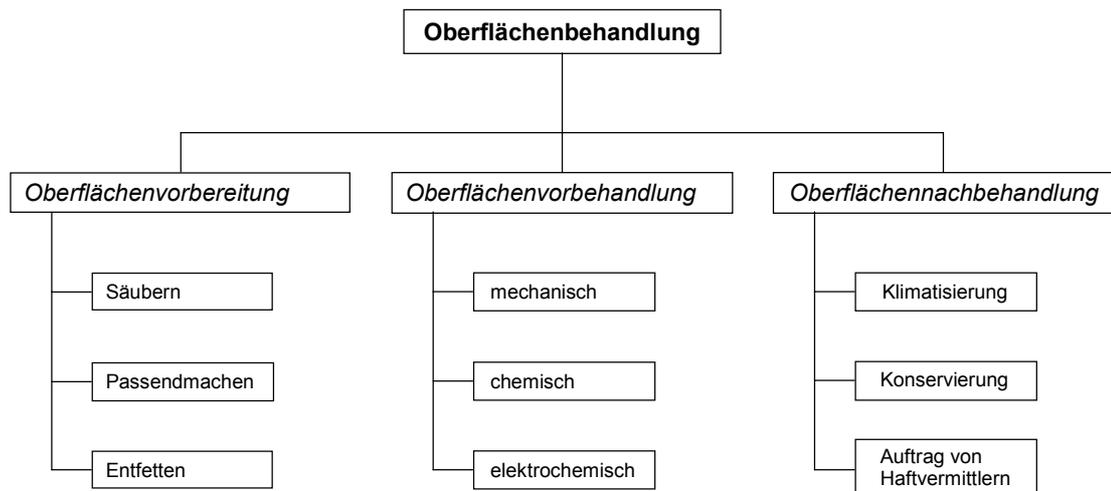


Abb. 2-2. Verfahren der Oberflächenbehandlung.

Die Oberflächenvorbereitung gliedert sich in drei Punkte, wobei selbst für gering beanspruchte Klebungen das *Säubern* eine Grundvoraussetzung für die erwartete Festigkeit des Klebverbundes ist. Ohne Säuberung dienen vorhandene Fremdschichten dem Klebstoff als Haftgrund und sind von vornherein als Ausgangspunkt für Klebfugenbrüche anzusehen. Durch das *Passendmachen* werden die Bedingungen für ein Erzielen gleichmäßiger Klebschichtdicken geschaffen - Schnittgrat an den Substraten wird entfernt und die Füge­teile im Falle größerer Klebflächen parallel ausgerichtet. Da nur absolut fett- und ölfreie Werkstoffe durch den flüssigen Klebstoff optimal benetzt werden, sollte unabhängig davon, ob eine weitere Oberflächenvorbehandlung durchgeführt wird oder nicht, ein *Entfetten* erfolgen. Hierbei kommen üblicherweise organische Lösungsmittel oder alkalische Reinigungsbäder zum Einsatz, wobei die zusätzliche Anwendung von Ultraschall einen besonders intensiven Reinigungseffekt mit sich bringt.

Bei den Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung unterscheidet man zwischen mechanischen und chemischen bzw. elektrochemischen Prozessen. Als *mechanische* Vorbehandlung findet Schleifen, Bürsten und Strahlen von Füge­teilen Anwendung, wobei der wesentliche Effekt dieser Methoden neben einer gleichzeitig stattfindenden Reinigung die Vergrößerung der wahren und somit auch der wirksamen Oberfläche ist. Aktuelle spektroskopische Untersuchungen weisen jedoch darauf hin, dass Strahlprozesse auch zu einer teilweisen Dotierung der Oberfläche mit Elementen des Strahlmittels führen, und diese somit nicht nur in ihrer Größe, sondern ebenfalls in ihrer Zusammensetzung verändert wird.^[18]

Die *chemische* Oberflächenvorbehandlung kann auf zweierlei Art erfolgen. Zum einen besteht die Möglichkeit, nichtoxidierende Säuren wie z.B. Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure auf die metallischen Fügeteile einwirken zu lassen. Hierbei erfolgt eine Metall- bzw. Metalloxid-Säure-Reaktion, durch die die Oxidschichten und bei längerer Einwirkung auch die folgenden oberen Metallschichten entfernt werden. Dieser Vorgang wird als Beizen bezeichnet und stellt eine Kombination aus chemischem Reinigen und submikroskopischem Aufrauen der Oberfläche dar.

Zum anderen werden zur chemischen Oberflächenvorbehandlung oxidierende Säuren (Salpetersäure, konz. Schwefelsäure, Phosphorsäure) eingesetzt, die zusätzlich Additive wie beispielsweise Chromate, Phosphate oder Molybdate enthalten können. Durch die Behandlung der metallischen Fügeteile mit diesen Lösungen werden alte Oxidschichten abgetragen und neue, definierte, der Oberfläche fest anhaftende Metallverbindungen generiert. Hierbei kann es sich u.a. um Phosphat-, Chromat- oder Oxidschichten handeln, wobei die Zusammensetzung durch die verwendete Beizlösung bestimmt wird.

Die Anwendung einer *elektrochemischen* Vorbehandlung bietet die Möglichkeit, die Morphologie der abgeschiedenen Oberflächenschichten äußerst reproduzierbar zu gestalten. Die Haupteinflussgröße hierbei ist die Stromdichte, durch dessen Variation die Art und Dicke der generierten Schichten exakt eingestellt werden können. Die Möglichkeit, Oberflächen auf diese Art gezielt auf einen klebtechnischen Einsatz vorzubereiten, ist der Grund für die vielfältige Anwendung der elektrochemischen Oberflächenvorbehandlung bei besonders hoch beanspruchten Klebungen.

Aufgrund der unvermeidlich voranschreitenden Inaktivierung der erzeugten, frischen Substratoberflächen sollte die Verklebung der Fügeteile unmittelbar nach der Oberflächenvorbehandlung erfolgen. Diese Forderung ist in der Praxis nicht immer erfüllbar, da bestimmte Fertigungsvoraussetzungen eine unverzügliche Weiterverarbeitung nicht zulassen oder zusätzliche Verfahrensschritte erfordern. In diesen Fällen können die aktivierten Oberflächen durch eine entsprechende Oberflächennachbehandlung haltbar gemacht werden. Hierzu zählen die *Klimatisierung* der Klebflächen, deren *Konservierung* mittels Primerbeschichtung oder das *Auftragen von Haftvermittlern* zur Erhöhung der Klebfestigkeiten und der Alterungsbeständigkeiten der resultierenden Klebverbunde. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit u.a. verschiedene Haftvermittler synthetisiert und getestet wurden, soll im folgenden Abschnitt auf ihre allgemeine Wirkungsweise näher eingegangen werden.

2.4 Haftvermittler/Kupplungsreagenzien

Theoretische Berechnungen ergeben für chemische, kovalente Bindungen Kraft-Werte von ca. 5000 N/mm^2 , für Wasserstoffbrückenbindungen Werte von ca. 500 N/mm^2 und für anderweitige zwischenmolekulare Anziehungskräfte Werte von etwa 200 N/mm^2 .^[1] Es zeigt sich jedoch, dass diese Festigkeitswerte in praktischen Versuchen an Metallklebverbunden bei weitem nicht erreicht werden.^[19] Aufgrund der guten kohäsiven Festigkeiten moderner Klebstoffe nimmt man daher an, dass die Grenzschicht zwischen Metall und Klebstoffpolymer, die sogenannte *weak boundary layer* (vgl. Kap. 2.7), die Schwachstelle bei Metallklebverbunden darstellt.^[20] Somit liegt die Ursache des Versagens in einer unzureichenden Adhäsion begründet.

Aus adsorptionschromatographischen Untersuchungen an Al_2O_3 und SiO_2 ist lange bekannt, dass die Haftung zwischen einem Adsorbens und einer zu chromatographierenden Substanz stark von deren funktionellen Gruppen abhängig ist.^[21] Es zeigt sich, dass mit steigender Polarität die Haftung an dem Adsorbens zunimmt und im Falle von chelatisierenden Substanzen irreversibel sein kann.

Überträgt man diese Ergebnisse auf das Problem der i.a. geringen adhäsiven Festigkeiten bei Metallklebungen, so erkennt man die Möglichkeit, mit Hilfe von komplexbildenden Substanzen organische Polymere fest an oxidische Metalloberflächen binden und somit die Adhäsion verbessern zu können. Dies bildet die Grundlage für das Verständnis von Haftvermittlern und Kupplungsreagenzien, bei denen es sich um bifunktionelle Verbindungen handelt, die mit Hilfe einer komplexbildenden und einer polymerbindenden Gruppe die Metall- mit der Polymerseite verknüpfen.

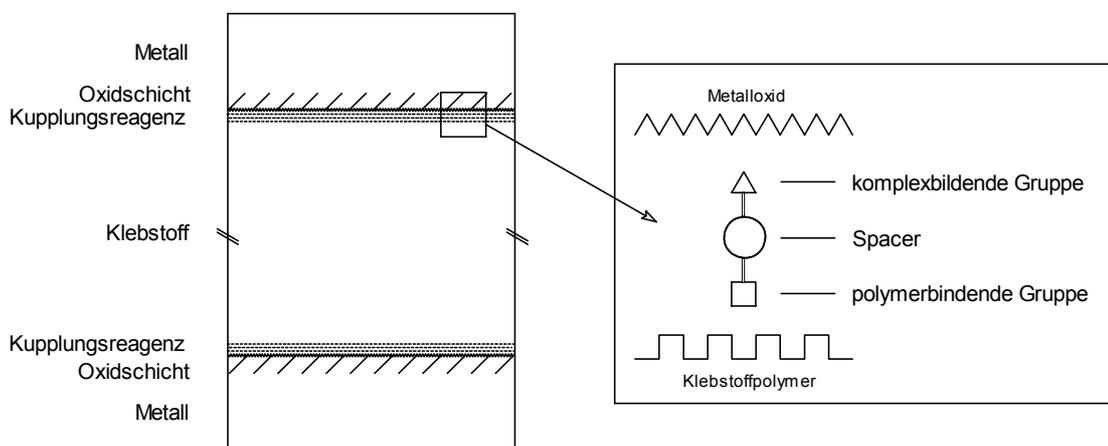


Abb. 2-3. Wirkungsweise von Haftvermittlern/Kupplungsreagenzien.

Im Gegensatz zu den Haftvermittlern, bei denen die polymerbindende Gruppe aus einem gut zu verklebenden, nicht speziell funktionalisierten Rest besteht, weisen Kupplungsreagenzien polymerspezifische Funktionen auf, so dass in diesem Fall die Anbindung an das Klebstoffpolymer gemäß einem Schlüssel-Schloß-Prinzip erfolgt.

Bei Metallklebungen sollte durch die Beschichtung der Fügeiloberflächen mit derartigen Substanzen eine Stabilisierung der *weak boundary layer* erreicht und so eine Verbesserung der adhäsiven Eigenschaften der Klebverbunde erzielt werden. Zu diesem Zweck wurden bereits zahlreiche Adhäsions-Promotoren nach dem vorgestellten Bauprinzip synthetisiert und bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit überprüft.^{[22],[23],[24]}

2.5 Klebstoffgrundstoffe

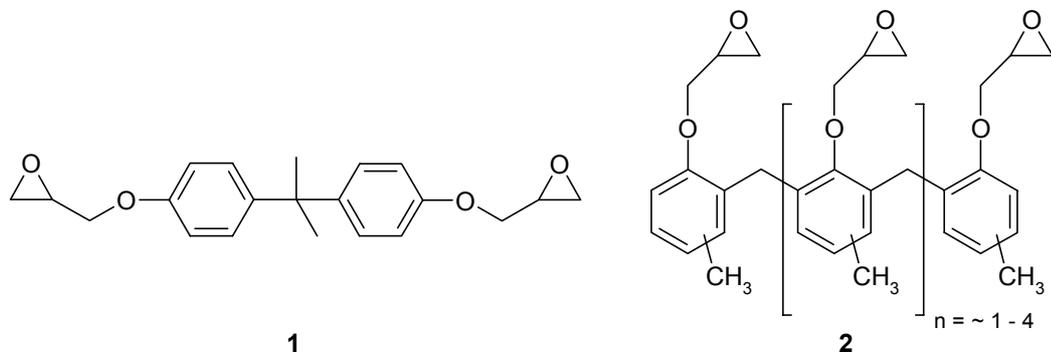
Nach DIN 16 920 versteht man unter einem Klebstoffgrundstoff den Bestandteil, der die Eigenschaft der Klebschicht bestimmt oder zumindest wesentlich mitbestimmt. Es handelt sich demnach um Verbindungen, die an der Ausbildung der Klebschicht beteiligt sind, also das Grundgerüst der makromolekularen Struktur bilden. Chemisch sind diese Substanzen als Monomere, Präpolymere und Polymere zu charakterisieren.

Prinzipiell kann der Aufbau der Klebschicht abhängig von den eingesetzten Grundstoffen nach drei verschiedenen Mechanismen verlaufen. Hierzu zählen die Polymerisation, die Polyaddition und die Polykondensation. Da bezüglich der vorliegenden Arbeit die den Polyadditionssystemen zugehörigen Epoxidharze und die den Polymerisationssystemen zugehörigen Acrylate von großer Bedeutung sind, sollen diese Substanzklassen im folgenden näher vorgestellt werden.

2.5.1 Epoxidharze

2.5.1.1 Allgemeines

Epoxidharze sind organische Moleküle, die durch die Oxirangruppe charakterisiert werden, von denen jedes Molekül mehr als eine aufweist. Typische Vertreter dieser Klasse sind der Diglycidylbisphenol-A-ether (DGBAE) (**1**) mit seinen je nach Bedarf nahezu beliebig großen Additionsprodukten sowie epoxidierte Phenol- bzw. Kresolnovolake (**2**) unterschiedlicher Größe.



Hauptsächlich werden Epoxidharze zur Gewinnung von Polymeren eingesetzt, wobei die Epoxidfunktionen mit den entsprechenden Reaktionspartnern bevorzugt unter Addition reagieren. Die Polymerbildung verläuft demnach gemäß einem Polyadditionsmechanismus. Die Struktur der erzeugten Polymere wird dabei sowohl durch das verwendete Harz als auch durch den eingesetzten Härter bestimmt. Je nach Zusammensetzung der Ausgangsstoffe variieren die Anteile an linearen und netzwerkartigen Domänen in den Strukturen der resultierenden Polymere und man erhält mehr oder weniger thermo- bzw. duroplastische Kunststoffe.

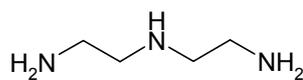
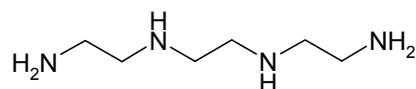
Es wird deutlich, dass durch eine gezielte Wahl der Reaktionsparameter Produkte mit maßgeschneiderten Eigenschaften synthetisiert werden können. Darüber hinaus werden die Einsatzmöglichkeiten durch einen möglichen Zusatz von Hilfsstoffen, wie Pigmente, Flexibilisatoren oder Flammschutzmitteln wesentlich ausgedehnt.^[25]

Aufgrund der sich hieraus ergebenden mannigfaltigen Variationsmöglichkeiten haben Epoxidharze in vielen Bereichen Anwendung gefunden, wobei der Oberflächenschutz nach wie vor das Haupteinsatzgebiet darstellt.

Tabelle 2-2. Weltweiter Epoxidharz-Verbrauch, aufgliedert nach Anwendungsgebieten (Stand 1991).^[26]

Anwendung	Verbrauch (1000 t)	Anteil (%)
Oberflächenschutz inkl. Bauanwendungen	390	60
Elektro- und Elektronik-Anwendungen	164	25
Pressmassen	32	5
Composites (Verbundwerkstoffe)	32	5
Klebstoffe	32	5
Total	650	100

Wie Tabelle 2-2 zeigt werden Epoxidharze auch auf dem Gebiet der Klebtechnik angewendet. Hierbei steht eine große Anzahl an verschiedenartigen Härterkomponenten zur Auswahl, bei denen es sich z.B. um Polyamine, Polycarbonsäuren, Isocyanate oder hydroxyhaltige Harze handeln kann. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der bei einer Epoxidharzaushärtung ablaufenden Polyaddition von der Reaktivität des Härters abhängt, können schnell oder langsam härtende Systeme erstellt werden. Durch Einbeziehung der Temperatur gelangt man zu kalthärtenden, warmhärtenden oder heißhärtenden Klebstoffen. Kalthärtende Systeme besitzen Härterkomponenten, die schon bei Raumtemperatur eine ausreichende Reaktivität aufweisen, um die Polyaddition ablaufen zu lassen. Hierzu zählen u.a. die Amine Diethylentriamin (DETA) (**3**) und Triethylentetramin (TETA) (**4**).

**3****4**

Warm- und heißhärtende Epoxidharzsysteme beinhalten im Gegensatz hierzu Härter, die bei Raumtemperatur eine nur geringe Reaktivität aufweisen. Bei diesen Klebstoffen wird eine annehmbare Aushärtungsgeschwindigkeit durch Hinzufügen von Wärmeenergie erreicht. Ein solches System mit technischer Relevanz ist der Klebstoff DGBAE/Dicyandiamid/Monuron, welcher im folgenden näher vorgestellt werden soll.

2.5.1.2 Härtung von Epoxidharzen durch Dicyandiamid

Dicyandiamid (DICY) (**5a/b**) ist einer der am häufigsten eingesetzten Härter für Epoxidharze und wird industriell aus Calciumcyanamid gewonnen. Oftmals wird Dicyandiamid als latenter Härter^[27] beschrieben, da es im Epoxidharz nur schlecht löslich ist und erst bei Temperaturen über 100 °C mit dem Harz zu reagieren vermag. Hierdurch können Einkomponentensysteme formuliert werden, bei denen der Härter in fein suspendierter Form vorliegt und durch den Zusatz von speziellen Agentien in diesem Zustand gehalten wird.^[28]

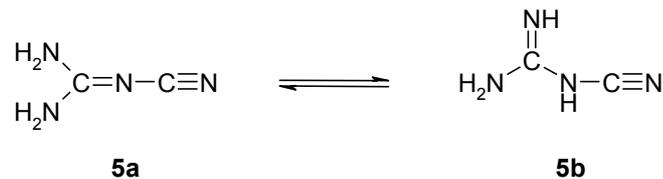


Abb. 2-4. Tautomere Strukturen des Dicyandiamids.

Obwohl derartige Klebstoffe breite Anwendung gefunden haben, herrschte über ihren tatsächlichen Aushärtungsverlauf lange Unklarheit. Als Grund hierfür ist die Komplexität des Systems auszumachen, die durch die variablen Reaktionsmöglichkeiten des Härter hervorgerufen wird. So kann das Dicyandiamid (**5a/b**) in Form seiner beiden Tautomere die Aushärtung des Epoxidharzes initiieren oder aber auch als latenter Cyanamidspender fungieren.^[29]

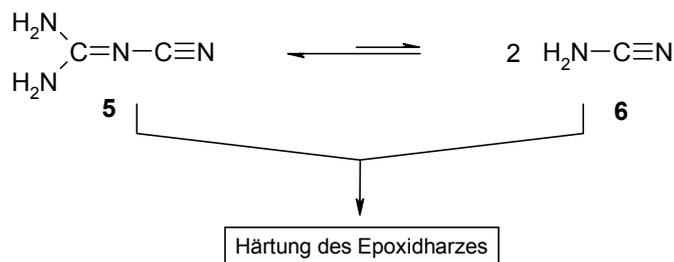


Abb. 2-5. Dissoziation des Dicyandiamids (**5**) in Cyanamid (**6**).

Durch den Zusatz von Aushärtungsbeschleunigern wird die Komplexität der Systeme noch weiter gesteigert. Einen katalytischen Einfluss auf den Härtingsprozess von Epoxidharzen durch Dicyandiamid üben beispielsweise Amine aus, die den Härter deprotonieren und ihn somit für eine Addition an die Epoxidkomponente aktivieren.^[30]

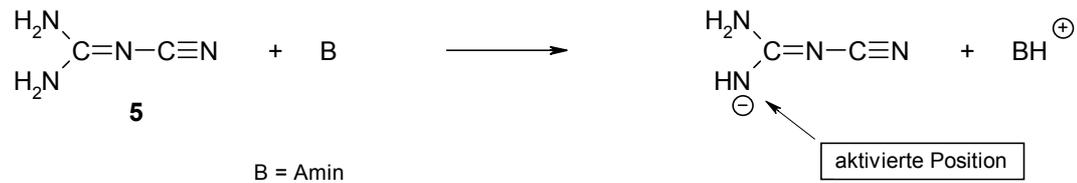


Abb. 2-6. Aktivierung von Dicyandiamid (**5**) durch Amine.

In vielen Fällen wird das Amin dem System nicht direkt, sondern in Form eines sogenannten latenten Beschleunigers beigefügt, bei dem es sich i.a. um Harnstoffderivate handelt. N-(p-Chlorphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff, das unter dem Namen Monuron (**7**) im Handel geführt wird, ist das gebräuchlichste Derivat und fand ursprünglich als Herbizid Verwendung. Früher wurde angenommen, dass bei einer Erwärmung eine Thermolyse von **7** zu p-Chlorphenylisocyanat (**8**) und Dimethylamin (**9**) eintritt, welches dann die Polymerisation der Glycidylether initiiert.^[30] Neue Untersuchungen von H. BROCKMANN *et al.* an einem Modellepoxid/Monuron-System belegen, dass es zur Thermolyse von Monuron Temperaturen von mindestens 172 °C bedarf, eine Härtung aber bereits bei ca. 130 °C eintritt. Das Harnstoffderivat reagiert demnach im Initialschritt *en bloc*. Der resultierende Aminoalkohol stellt das entscheidende Intermediat der Polymerisation dar und führt durch autokatalysierte Reaktion mit Epoxiden zur Polyetherbildung.^[31]

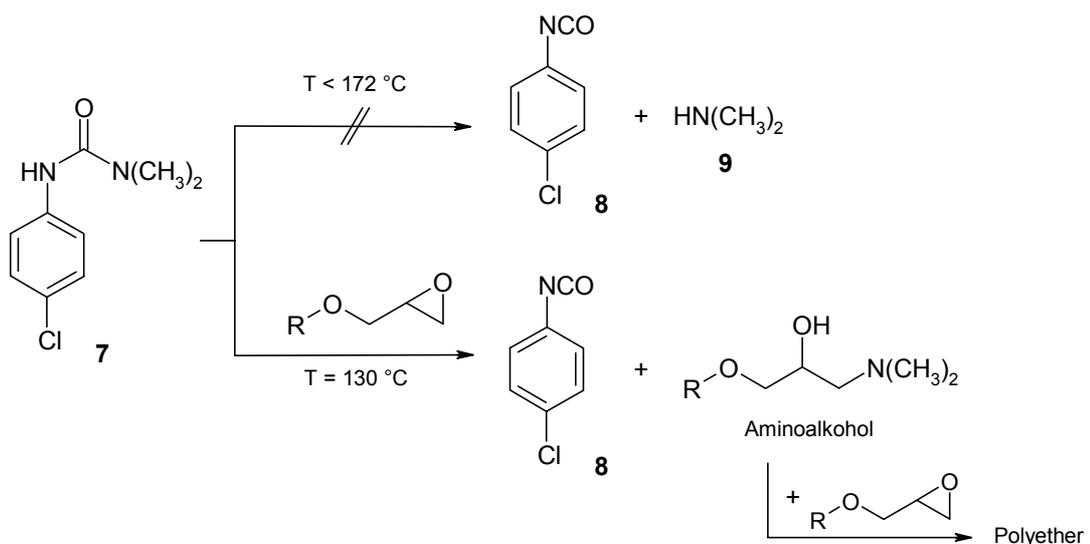


Abb. 2-7. Härtung von Epoxiden mit Monuron (**7**).

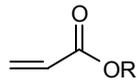
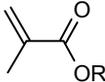
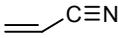
Die hier gemachten Ausführungen zeigen, wie kompliziert eine differenzierte Auswertung selbst einfacher Systeme ist. Bei der technischen Anwendung spielen solche detaillierten Überlegungen jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da hier primär das Endresultat der Klebung im Vordergrund steht.

2.5.2 Acrylate

2.5.2.1 Allgemeines

Neben der Polyaddition ist die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Substanzen eine weitere Möglichkeit zur Herstellung hochmolekularer Verbindungen. Diese stellen u.a. in der Klebstoffindustrie, in der optischen Industrie und der Lack- und Beschichtungsindustrie wichtige Gruppen von Polymeren dar. Die wichtigsten Verfahren zur Polymerisation der Ausgangsstoffe verlaufen, abhängig von dem Substitutionsmuster an der Doppelbindung, entweder nach einem radikalischen, anionischen, kationischen oder Ziegler-Natta-katalytischen Mechanismus. Tabelle 2-3 zeigt einige Monomere mit möglichen Polymerisationsmechanismen.

Tabelle 2-3. Wichtige olefinische Monomere und mögliche Polymerisationsmechanismen.

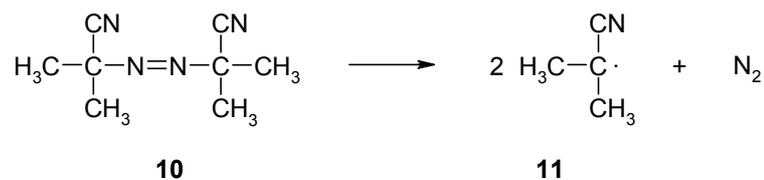
Monomer	Struktur	Polymerisationsmechanismus			
		<i>radikalisch</i>	<i>anionisch</i>	<i>kationisch</i>	<i>Ziegler-Natta-katalytisch</i>
Acrylester		+			
Methacrylester		+	+		+
Acrylnitril		+	+		
Vinylchlorid		+			+
Vinylester				+	+

Durch radikalische Polymerisation von Derivaten der Acryl- oder Methacrylsäure gelangt man zu Produkten, die als Polyacrylate bzw. Polymethacrylate oder allgemein als Acrylharze bezeichnet werden. Der entsprechende Mechanismus soll im folgenden kurz vorgestellt werden.

2.5.2.2 Mechanismus der radikalischen Polymerisation

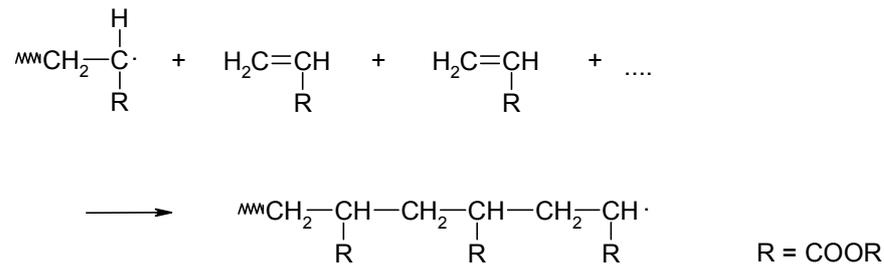
Der Mechanismus der radikalischen Polymerisation lässt sich in die drei Stufen Startreaktion, Kettenwachstum und Kettenabbruch unterteilen. Um die Polymerisation zu initiieren müssen zur Radikalbildung kovalente Bindungen eines Initiatormoleküls homolytisch gespalten werden. Die hierfür notwendige Energie kann thermisch, chemisch, elektrochemisch oder photochemisch hinzugefügt werden, wobei sich die Art der Energie nach dem eingesetzten Initiator richtet. Für den thermisch initiierten Kettenstart, der technisch die größte Bedeutung besitzt, stehen eine Reihe thermolabiler Radikalstarter zur Verfügung, bei denen es sich überwiegend um Peroxide, Persulfate und Azoverbindungen handelt. Im Fall des 2,2'-Azobis-(isobutyronitril) (AIBN) (**10**) führt neben thermischer auch photochemische Energie zu einer Spaltung in zwei Isobutyronitril-Radikale (**11**).

Startreaktion:



Durch den Initiatorzerfall werden Radikale gebildet, die nach Addition je eines Monomermoleküls zu Monomerradikalen und nach weiterer Monomeranlagerung zu Polymerradikalen werden. Da bei jedem Additionsschritt wieder ein reaktives Radikal entsteht, liegen die charakteristischen Gegebenheiten einer Kettenwachstumsreaktion vor. Die Anlagerung der Monomere an die wachsende Polymerkette erfolgt dabei in der Regel in Kopf/Schwanz-Stellung, was im folgenden am Beispiel der Acrylester dargestellt ist.

Kettenwachstum:



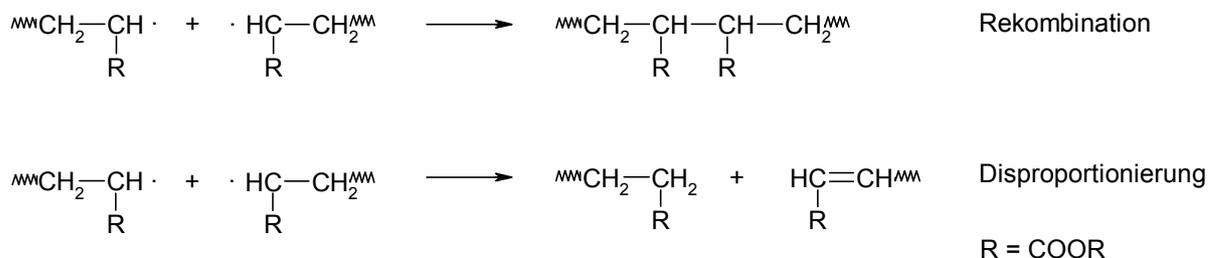
Bezüglich der Reaktivität der eingesetzten Monomere sind zwei gegenläufige Tendenzen auszumachen. Die Anlagerung eines Radikals an ein monosubstituiertes Ethylenderivat $\text{CH}_2=\text{CHR}$ erfolgt um so leichter, je stärker resonanzstabilisiert das neugebildete Radikal ist. In Abhängigkeit vom Substituenten R lässt sich im Hinblick auf eine Stabilisierung folgende Reihe aufstellen.^[32]



Relativ stabile Radikale sind aber wiederum weniger reaktionsfreudig als weniger stabile Radikale. Es muss also in diesem Zusammenhang sowohl die Stabilität als auch die Reaktivität der generierten Spezies differenziert betrachtet werden. Die leichter zur Polymerisation anregbaren Monomere geben in der Regel die stabileren Radikale, die jedoch weniger reaktiv sind und umgekehrt.

Die wachsenden Polymerketten können durch andere Radikale auf zweierlei Weise abgebrochen werden. Entweder geschieht dies durch Rekombination von zwei Radikalen oder durch Disproportionierung, bei der ein Wasserstoffatom von einer Kette auf eine andere übertragen wird.

Kettenabbruch:



Welcher der beiden Abbruchmechanismen bevorzugt auftritt, ist von den verwendeten Monomeren und der Polymerisationstemperatur abhängig. Bei radikalischen Polymerisationen ist die Rekombination bei niedrigen Temperaturen die dominierende Kettenabbruchreaktion.

2.6 Haftklebstoffe

Aufbauend auf den Klebstoffgrundstoffen gibt es eine Vielzahl von Klebstoffarten, die sich unabhängig von einem bestimmten Grundstoff durch spezifische Eigenschaften, Verarbeitungsverfahren oder Reaktionsweisen auszeichnen. Aufgrund dieser Charakteristika unterscheidet man Reaktions-, Lösungsmittel-, Kontakt-, Dispersions-, Schmelz- und Haftklebstoffe. Das bereits vorgestellte System bestehend aus DGBAE/Dicyandiamid/Monuron gehört beispielsweise der Klasse der Reaktionsklebstoffe an, bei denen der Ablauf einer chemischen Reaktion während der Klebschichtbildung das kennzeichnende Merkmal ist.

Im Gegensatz hierzu unterscheiden sich Haftklebstoffe dadurch, dass sie aus dauerhaft klebrigen und permanent klebfähigen Produkten bestehen. Ausreichende Haftungskräfte werden bei ihnen lediglich durch Andrücken an die Oberfläche der zu verklebenden Fügeiteile erzielt. Entscheidend für eine Benetzung der Substrate ist demnach ein Anpressdruck und so werden diese Klebstoffe im englischen treffend als **Pressure Sensitive Adhesives (PSA)** bezeichnet. Verwendung finden diese Klebsysteme auf dem Gebiet der ein- und doppelseitig klebenden Klebebänder sowie der Haft- und Selbstklebeetiketten.

Als Klebstoffgrundstoffe kommen in Kombination mit entsprechenden Additiven eine Vielzahl von Basispolymeren wie z.B. Kautschuke, Styrol-Butadien-Copolymerisate, Polyester und Polyacrylate zum Einsatz. Haftklebstoffe besitzen trotz der großen Variationsbreite bezüglich ihrer Zusammensetzung von ihrer Formulierung her gesehen eine ähnliche Struktur. Die kohäsionsbestimmenden Eigenschaften eines PSA werden durch das Basispolymer festgelegt, wobei die Additive zum Adhäsionsaufbau und zur Ausprägung spezifischer Eigenschaften dienen. Um eine hinreichende Benetzung der Oberfläche zu gewährleisten, muss sich die Klebschicht dieser Systeme in einem permanent flüssigen Zustand mit sehr hoher Viskosität befinden. Die Forderung nach einem pseudoliquiden Zustand bedingt, dass die Glasübergangstemperaturen (T_g) der Haftklebstoffe deutlich unterhalb der Anwendungstemperaturen liegen.

Wegen der hohen Viskosität basieren die Haftungsvorgänge und Festigkeitseigenschaften auf anderen Gesetzmäßigkeiten als es für dünnflüssige Klebstoffe der Fall ist. Die physikalische Deutung der Haftmechanismen bei PSA geht auf die Grundlagen des strömungsmechanischen Verhaltens und des Oberflächenspannungsverhaltens von Flüssigkeiten zurück.^[33]

Obwohl die Klebrigkeit von Haftklebstoffen (auch *Tack* genannt) eine wichtige Eigenschaft darstellt, existiert für diesen Begriff keine klare Definition. Im Alltag bezeichnet man mit diesem Terminus die Eigenschaft von Substanzen, sich leicht anderen Werkstoffen anhaften zu können, wobei nicht unterschieden wird, ob dies durch Druckeinwirkung erreicht wird oder nicht. Zur experimentellen Bestimmung der Klebrigkeit misst man den Weg, den ein metallischer Zylinder oder eine Kugel auf einer klebrigen Schicht, die auf einer schiefen Ebene aufgebracht ist, zurücklegt.

Die Klebrigkeit eines Haftklebstoffs kann durch Zugabe von klebrigmachenden Harzen, Weichmachern und Lösungsmitteln zu den Basisbestandteilen verbessert werden, wodurch jedoch die Kohäsionsfestigkeit i.a. verringert wird. Dieses Verhalten spiegelt sich bei Zeitstandbelastungen von PSA-Kleverbunden wider, bei denen eine gewisse Kriechneigung zu registrieren ist.

2.7 Alterungsbeständigkeit

Unabhängig von den verwendeten Klebstoffgrundstoffen oder der Klebstoffart unterliegen Klebverbunde im Laufe der Zeit delaminierenden Einflüssen. Selbst Phenolharze, die in Verbindung mit Leichtmetallen bezüglich der Langzeitbeständigkeit als die leistungsfähigsten Klebsysteme angesehen werden^[34], zeigen Alterungserscheinungen. Diese sind bei den Epoxidharzen weit stärker ausgeprägt und so gewann mit zunehmendem Einsatz dieser Klebstoffe die Untersuchung der Alterungsbeständigkeit eine zentrale Bedeutung.

Es zeigt sich, dass für die Verringerung der Langzeitbeständigkeit hauptsächlich drei Effekte verantwortlich sind. Zum einen wird der Einfluss von Feuchtigkeit, ob von außen eingedrungen oder schon von Beginn an in der Klebfuge vorhanden, für das Versagen einer Klebung verantwortlich gemacht.^[20] Das Wasser greift dabei bevorzugt Bereiche der Klebschicht mit einem vergleichsweise geringen Vernetzungsgrad an und degradiert an diesen Stellen das Polymer. Diese Bereiche sind vorwiegend in der Nähe der Grenzschicht zwischen Metalloxid und Klebstoff zu finden und werden häufig als *weak boundary layer* (vgl. Kap. 2.4) bezeichnet. Die Ursache für die unzureichende Vernetzung des Polymers an diesen Stellen ist die Wechselwirkung des flüssig aufgetragenen Klebstoffs mit der Metalloxidoberfläche des Fügeteils. So kommt es durch Diffusionsprozesse zu einer partiellen Entmischung des Klebstoffsystems an der Grenzfläche. Außerdem „reagieren“ Bestandteile des Klebstoffs bereits beim Auftrag mit dem Metalloxid, so dass diese Komponenten nicht mehr für eine Härtingsreaktion zur Verfügung stehen.^[35]

Neben der Degeneration des Polymers verursacht der Einfluss von Wasser die langsame Umwandlung des Metalloxids in die entsprechenden, weniger stabilen Hydroxide. Das Oxid verliert hierdurch weitgehend seine physikalische Struktur, so dass dem Klebstoff seine eigentliche Haftgrundlage entzogen wird. Da die Geschwindigkeit des Übergangs von Metalloxid zu Hydroxid pH-abhängig ist und die Umwandlung in alkalischem Milieu am schnellsten erfolgt, wird dementsprechend für die meisten Metallverbunde der basischen Epoxidharze eine schlechtere Alterungsbeständigkeit beobachtet, als dies für Metallklebungen mit den leicht sauren Phenolharzen der Fall ist.

Der dritte bedeutende Mechanismus der Alterung von Metallverklebungen ist die sogenannte *Bond-Line-Korrosion*, die überall dort auftritt, wo an den Kanten von Verklebungen am Metall Primärkorrosion entsteht. Die Folge ist ein schnelles Versagen der Verbindungen mit Folgekorrosion in den Klebflächen. Genauer betrachtet besteht die eigentliche Schadenwirkung in einer elektrochemisch verursachten Zerstörung des Fügeteils, die sich von einer exponierten, äußeren Stelle in das Substrat hinein fortpflanzt. Hierdurch geht die stabile Struktur des Metall(oxid)s unterhalb der Klebschicht verloren, wodurch in diesen Bereichen die Verbundfestigkeiten stark reduziert werden. Der Schutz der Fügeteile in der Umgebung der Klebfuge stellt daher neben der Verbesserung der Haftkräfte eine zweite wichtige Aufgabe der Oberflächenbehandlung dar.

2.8 Prüfung von Klebverbunden

Die Auswahl eines Verfahrens für die Prüfung von Klebungen richtet sich nach den zu prüfenden Parametern sowie nach den gegebenen Umständen, unter denen die Prüfung zu erfolgen hat. In der Literatur werden mehrere Kontroll- und Prüfverfahren zur Bestimmung von Klebfestigkeiten vorgestellt^{[36],[37]}, wobei diese grundsätzlich in zerstörende und zerstörungsfreie Prüfarten eingeteilt werden. Zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse sind nicht nur viele Prüfverfahren nach DIN normiert, sondern ebenfalls die (Vor)behandlung, die Herstellung und die Form der Probenkörper sowie die Kenndaten des verwendeten Klebstoffs (DIN 53 281 Bl. 1-3). Im folgenden sollen kurz einige dieser Verfahren näher vorgestellt werden.

2.8.1 Zerstörende Prüfung

Bei den zerstörenden Prüfverfahren werden unter meist paxisnahen Bedingungen Klebverbindungen bis zur gezielten Schadenanzeige beansprucht. Neben der Ermittlung von Festigkeitswerten können mit diesen Methoden durch Betrachtung von Last- und Zugdiagrammen sowie durch Analyse der Bruchbilder Aussagen über die Adhäsions-eigenschaften der Klebverbunde getroffen werden. Der große Vorteil von zerstörenden Prüfverfahren ist, dass nur hiermit Erkenntnisse über die Alterung und den Abbau eines Klebstoffs gemacht werden können.^[38]

2.8.1.1 Beanspruchung auf Zugscherung

Mit dieser Methode werden Klebfestigkeiten von einschnittig überlappten Klebungen durch Beanspruchung der Fügeteile durch Zugkräfte in Richtung der Klebfläche bestimmt. Das Verfahren ist nach DIN 53 283 normiert und liefert als Ergebnis die Zugscherfestigkeit τ_B als Quotient aus der Höchstkraft F_{\max} und der Klebfläche A einer Klebung:

$$\tau_B = \frac{F_{\max}}{A} .$$

2.8.1.2 Folienschälversuch

Bei diesem Versuch, für den keine DIN-Norm existiert, wird eine 0.1 bis 0.15 mm dicke Folie auf eine starre Metallplatte aufgeklebt und anschließend in einem Winkel von 180° wieder abgeschält. Da der Schälradius sehr klein ist, lassen sich so Brüche in der Grenzschicht erzwingen, wodurch sich diese Methode insbesondere zur Bestimmung von Adhäsionsfestigkeiten eignet.

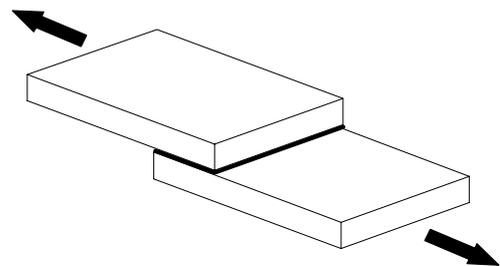


Abb. 2-8. Beanspruchung auf Zugscherung.

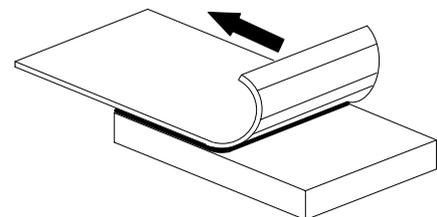


Abb. 2-9. Folienschälversuch.

2.8.1.3 Prüfung der Zeitstandfestigkeit

Der Zeitstandversuch ist ein Prüfverfahren zur Untersuchung der Langzeitbeanspruchungen unter statischen Bedingungen. Hierbei werden nach DIN 53 284 Zeitstand- und Dauerstandfestigkeit von einschnittig überlappten Klebungen bei ruhender Zugbeanspruchung ermittelt sowie Fügeiteilverchiebungen bei dieser Beanspruchung gemessen. Die Zeitstandfestigkeit stellt die auf die Klebfläche A bezogene ruhende Beanspruchung durch eine Zugkraft F dar, die nach Ablauf einer bestimmten Zeit t eine Trennung der Fügeiteile hervorruft:

$$\tau_{B,t} = \frac{F}{A} .$$

Die Dauerstandfestigkeit entspricht der, auf eine Klebfläche A bezogenen, größten ruhenden Beanspruchung durch eine Zugkraft F , die die Klebung ohne Trennung der Fügeiteile auf unbegrenzte Zeit ertragen kann:

$$\tau_{\infty} = \frac{F}{A} .$$

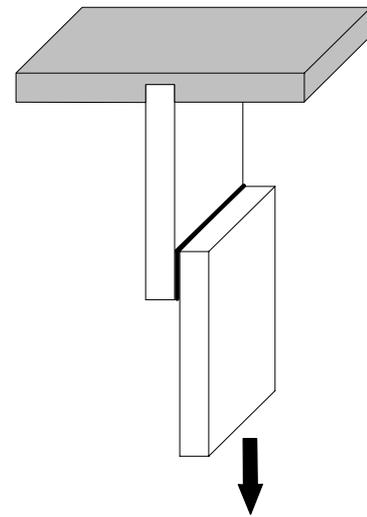


Abb. 2-9. Zeitstandversuch.

2.8.2 Zerstörungsfreie Prüfung

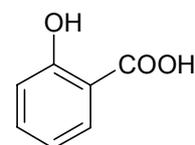
Zur zerstörungsfreien Prüfung von Klebverbunden wurden eine Vielzahl von Methoden entwickelt, die auf akustischen, elektrischen, thermischen und strahlungsphysikalischen Verfahren beruhen. Von Vorteil ist dabei die relativ einfache und schnelle Prüfung großer Klebflächen auf Gleichmäßigkeit der Klebschichtausbildung. Die Leistungsgrenze der zerstörungsfreien Prüfarten ist dann erreicht, wenn es um die Beurteilung von Verbundfestigkeiten geht. So ist es nicht möglich, den gemessenen Prüfwerten Festigkeitskriterien zuzuordnen, da nicht alle Haftungskräfte bzw. -mechanismen von den einzelnen Messverfahren erfasst werden können. Daher stellen die zerstörungsfreien Prüfverfahren nur in Kombination mit den Methoden der zerstörenden Prüfung leistungsfähige Systeme zur ganzheitlichen Beschreibung von Klebverbunden dar.

3 Zielsetzung

Basierend auf den Kenntnissen über makromolekulare Chemie konnten die kohäsiven Festigkeiten von Klebstoffen kontinuierlich gesteigert werden, so dass sie heutzutage gegenüber den adhäsiven Festigkeiten vergleichsweise groß sind. In Folge dessen stellt die Adhäsion i.a. das schwächste Glied eines Klebverbundes dar, wodurch bei seinem Versagen hauptsächlich adhäsive Klebstoffbrüche beobachtet werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Verbesserung der Verbundfestigkeiten von Metallklebungen, insbesondere durch Erhöhung der Adhäsion der Klebstoffe an den Substratoberflächen. Ansatzpunkte bestehen hierbei in der (Vor)behandlung der Oberflächen, in dem Auftrag von Beschichtungsreagenzien und in der Modifikation der verwendeten Klebstoffe. Da bezüglich der Oberflächenbehandlung bereits zahlreiche Verfahren bekannt sind (vgl. Kap. 2.3), beziehen sich die durchgeführten Arbeiten ausschließlich auf die Synthese und Anwendung neuer Beschichtungsreagenzien und der Formulierung neuartiger Klebstoffsysteme.

Als Beschichtungsreagenzien kommen überwiegend Haftvermittler und Kupplungsreagenzien zum Einsatz, von denen bisher zahlreiche Verbindungen synthetisiert und getestet wurden. Entsprechende Verbindungen auf Basis von Salicylsäure (**12**) sind mit Ausnahme zweier von U. STOPPMANNS^[39] beschriebener Substanzen jedoch bisher nicht bekannt. Im folgenden sollen daher weitere Derivate der Säure als Kupplungsreagenzien für den Einsatz mit Epoxidharzklebstoffen dargestellt und ihre Wirkung bei Metallklebungen überprüft werden.



Salicylsäure (**12**)

Einen weiteren Beitrag zur Verbesserung der adhäsiven Eigenschaften sollen darüber hinaus prinzipiell neuartige Beschichtungsreagenzien leisten. Basierend auf dem bekannten Modell des niedermolekularen, difunktionellen Kupplungsreagenzes soll ein Konzept entwickelt werden, bei dem das Beschichtungsreagenz eine polymere Struktur aufweist und somit eine multifunktionelle Verbindung ist. Ziel ist es demnach Systeme mit dem in Abbildung 3-1 gezeigten Aufbau zu synthetisieren und in Klebversuchen ihre Wirksamkeit zu testen.

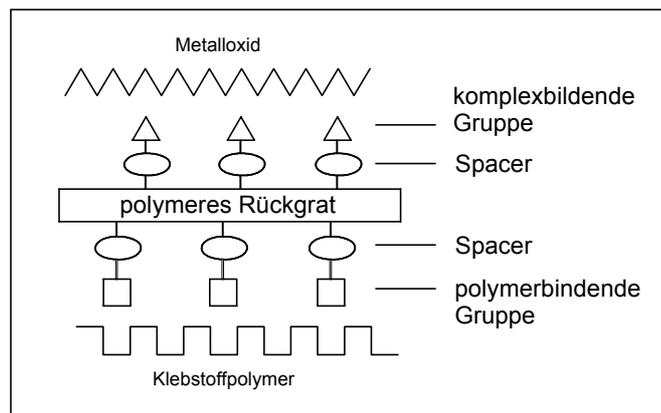


Abb. 3-1. Schematischer Aufbau der multifunktionellen Kupplungsreagenzien.

Als weiterer Punkt soll im Rahmen dieser Arbeit die Verbesserung der Adhäsion durch intrinsische Modifikationen des Klebstoffs erreicht werden. Das besondere Interesse gilt hierbei der Frage, ob sich die Eigenschaften eines Klebstoffharzes durch chemische Modifikation so beeinflussen lassen, dass gezielt Klebstoffsysteme mit einer hohen Bindungstendenz an metallische Oberflächen formuliert werden können (s. Abb. 3-2). Ein geeigneter Modellklebstoff soll zur Beantwortung dieser Fragestellung durch Zusatz verschiedener Comonomere variiert und seine neuen Eigenschaften anhand von praktischen Klebtests beurteilt werden.

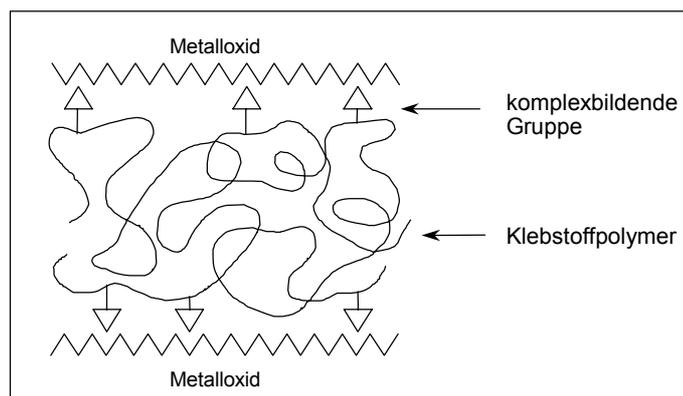


Abb. 3-2. Klebstoffharz mit erhöhter Bindungstendenz an metall(oxid)ische Oberflächen.

4 Niedermolekulare Kupplungsreagenzien

4.1 Syntheseplanung

Ausgehend von Salicylsäure (**12**) ist die Synthese von Kupplungsreagenzien prinzipiell durch verschiedene Aufbaureaktionen möglich. So wird in der Literatur über die Darstellung einer entsprechenden Verbindung durch Chlormethylierung von **12** und anschließende Umsetzung mit Allylalkohol zur 4-(Allyloxymethyl)salicylsäure (**15**) berichtet.^[39]

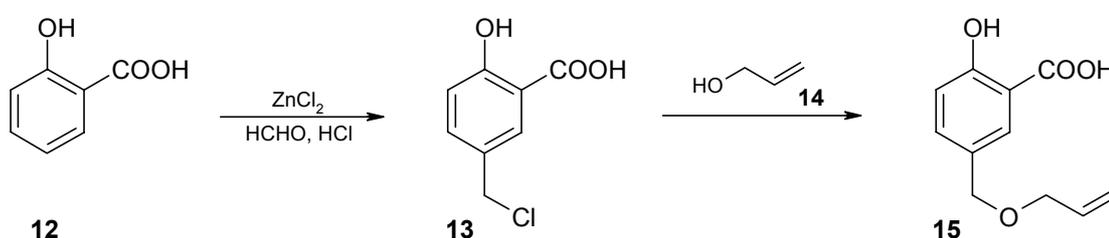


Abb. 4-1. Aufbaureaktion durch Chlormethylierung.

Darüber hinaus sind Derivate der Salicylsäure bekannt, die mittels Diazotierung synthetisiert werden können und als Farbstoffe in der Textilfärberei Verwendung finden. Als Beispiel sei hier die 5-(4-Nitrophenylazo)salicylsäure genannt, die sich durch Chelatisierung an mit Chrom-(III)-Salzen behandelte Fasern bindet und diese so zu färben vermag.

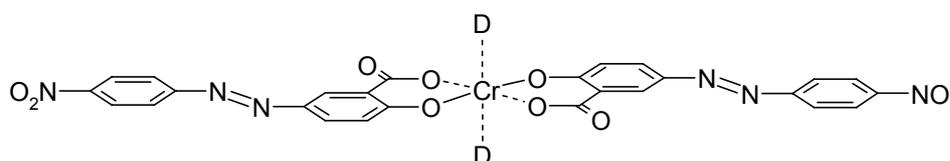


Abb. 4-2. Komplexbildung eines auf Salicylsäure basierenden Azofarbstoffs mit Cr^{3+} .^[40]

Zwar können wie gezeigt über Chlormethylierung bzw. Diazotierung entsprechende Derivate der Salicylsäure dargestellt werden, jedoch sind diese Methoden in ihrer Variabilität eingeschränkt. Dies gilt besonders für den Weg der Azokupplung, da durch die Bedingungen der Diazotierung aliphatische Modifizierungen der Salicylsäure von vornherein ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz hierzu stellt die 4-Aminosalicylsäure (**16**) eine vielseitig einsetzbare Ausgangsverbindung dar. Neben der Umsetzung mit Alkylhalogeniden, die aufgrund präparativer Unwegsamkeiten in diesem Zusammenhang nicht betrachtet werden soll, lassen sich Derivate der Salicylsäure ausgehend von **16** bevorzugt durch Reaktion mit Säurechloriden, Säureanhydriden, Isocyanaten und Chlorameisensäureestern herstellen.^[41]

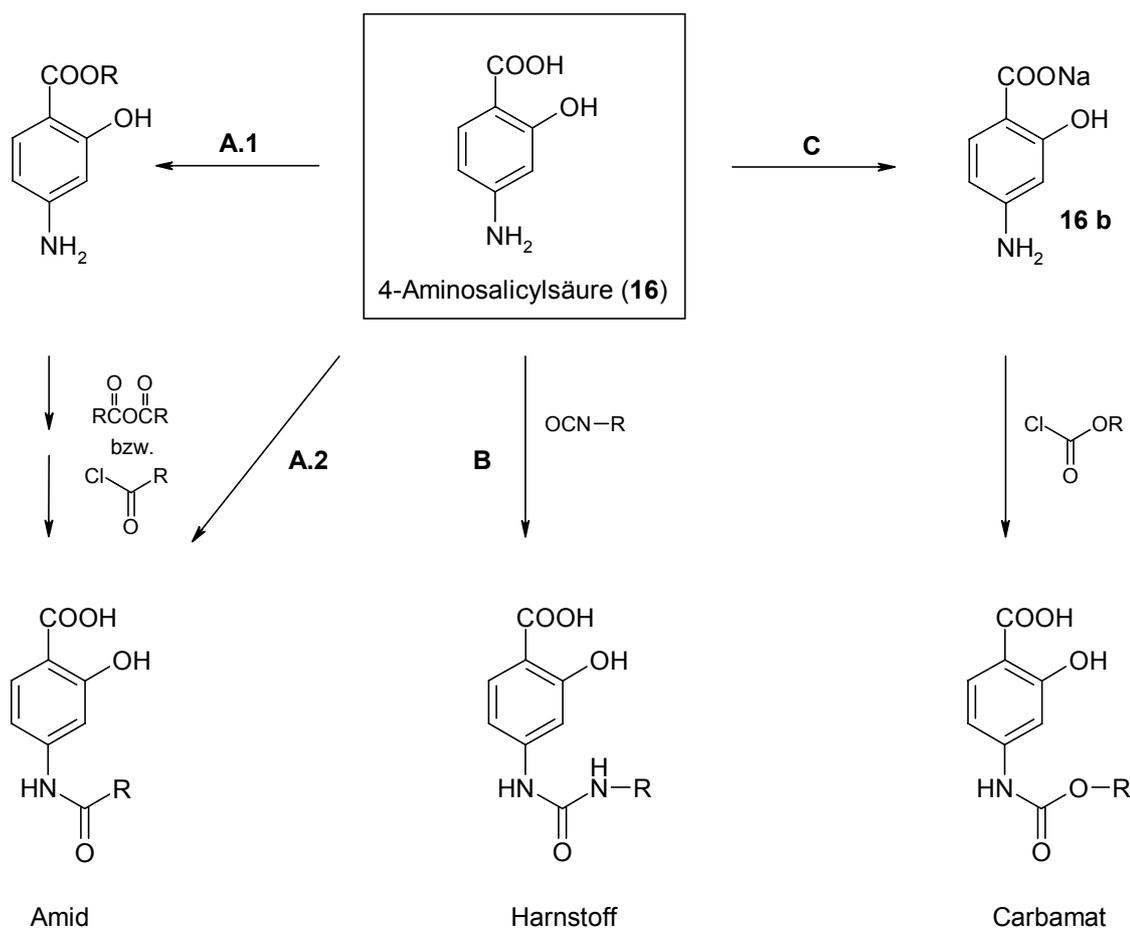


Abb. 4-3. 4-Aminosalicylsäure (**16**) als Ausgangsverbindung zur Synthese von Kupplungsreagenzien.

Über die in Abbildung 4-3 gezeigten Wege **A.1**, **A.2**, **B** und **C** gelangt man zu Substanzen, bei denen die modifizierenden Seitenketten über Amid-, Harnstoff- und Carbamatfunktionen an das Salicylsäure-Grundgerüst gebunden sind. Da diese Gruppierungen unter den Umständen der später erfolgenden Verklebung als stabil anzusehen sind, werden diese Synthesewege zur Darstellung von Kupplungsreagenzien auf Salicylsäurebasis angewendet.

Bei der Wahl der polymerspezifischen Reste kommen bezüglich des angewendeten Epoxidklebstoffs DGBAE/DICY/Monuron eine Vielzahl an funktionellen Gruppen in Betracht, zu denen u.a. Amino-, Hydroxy-, Carboxy- und Epoxidfunktionen zählen.^[42] Da Epoxidharze mit blockierten Isocyanaten ausgehärtet werden können^[31], eignet sich eine solche Einheit ebenfalls als polymerspezifische Gruppe. Den resultierenden Kupplungsreagenzien kommt aufgrund ihrer potentiellen Wirkung als oberflächengebundene Härter dabei eine besondere Bedeutung zu. So wurden derartige Verbindungen auf Phosphonsäurebasis bereits synthetisiert und ihr postuliertes Reaktionsverhalten gegenüber Epoxiden in Modellversuchen bestätigt.^[43]

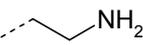
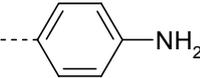
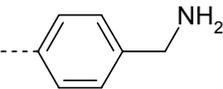
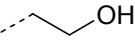
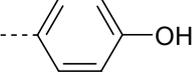
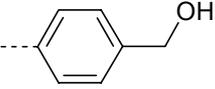
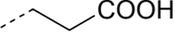
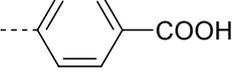
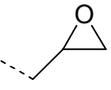
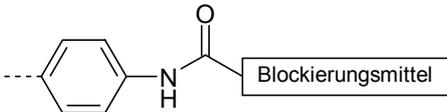
Modifikation	Struktur		
	<i>aliphatisch</i>	<i>aromatisch</i>	<i>benzylisch</i>
Amino-			
Hydroxy-			
Carboxy-			
Epoxy-			
block. Isocyanat			

Abb. 4-4. Funktionelle Gruppen zur Anbindung an Epoxidharze.

4.2 Synthesen

4.2.1 Hydroxyfunktionalisierte Salicylsäuren

Zur Darstellung der hydroxyfunktionalisierten Salicylsäuren haben sich die Wege **A.1** bzw. **A.2** bewährt (vgl. Abb. 4-3). So gelingt die Synthese von 2-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)ethylamid (**20**) durch die in Abbildung 4-5 gezeigte Sequenz, bei der das im ersten Schritt gewonnene acetylgeschützte Säurechlorid (**18**)^[44] der Glycolsäure (**17**) mit 4-Aminosalicylsäure (**16**) umgesetzt wird. Bei derartigen Reaktionen zur Darstellung von Amiden werden i.a. Amine als Säurefänger eingesetzt. In diesem Fall erfordert die Wahl eines geeigneten Reagenzes jedoch eingehendere Betrachtungen, da die Möglichkeit einer Protonierung durch **16** berücksichtigt werden muss. Demnach kommen nur solche Amine in Betracht, die so wenig basisch sind, dass sie durch **16** nicht protoniert werden, aber dennoch über eine hinreichende Basizität verfügen, um als Säurefänger zu fungieren. Als geeignete Verbindung hat sich in diesem Zusammenhang Pyridin herausgestellt, welches mit dem gebildeten HCl zum in THF unlöslichen Pyridiniumhydrochlorid reagiert. Der Fortschritt der Reaktion kann an der zunehmenden Trübung der Reaktionslösung nachvollzogen werden.

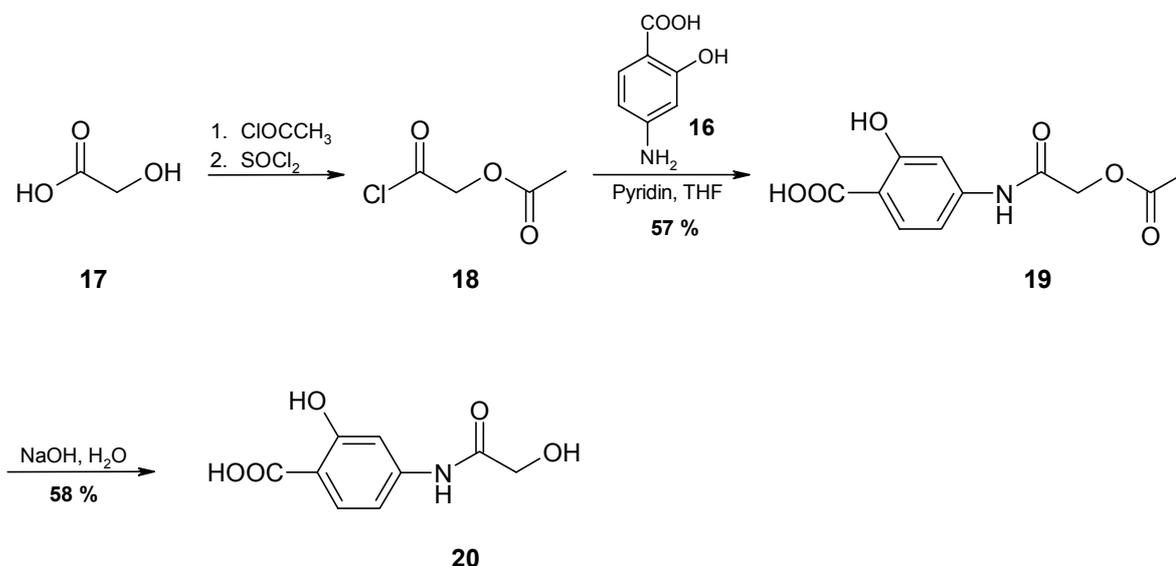


Abb. 4-5. Synthesesequenz zur Darstellung von 2-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)ethylamid (**20**).

Im letzten Schritt wird durch Behandlung von **19** mit wässriger NaOH die Acetylschutzgruppe entfernt, wodurch nach Aufarbeitung 2-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)ethylamid (**20**) in einer Ausbeute von 58 % erhalten wird. Es hat sich gezeigt, dass die Abspaltung lediglich mit NaOH erfolgreich durchgeführt werden kann. Unter sauren Reaktionsbedingungen erfolgt die Spaltung der Amidbindung, so dass in diesem Fall 4-Aminosalicylsäure (**16**) als Produkt isoliert wird.

In Analogie zu der vorgestellten Syntheseabfolge gelingt die Darstellung von 4-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (**25**), wobei jedoch hier zur Verbesserung der Ausbeute der Reaktion zwischen Amin und Säurechlorid als Säurefänger Triethylamin verwendet wird. Um eine Protonierung des NEt_3 zu vermeiden, muss anstelle der freien Säure **16** in diesem Fall der 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylester (**23**)^[45] eingesetzt werden. Durch Reaktion des durch Chlorierung von **21** erhaltenen 4-Acetoxybenzoylchlorids (**22**) mit **23** wird das resultierende Amid **24** in sehr guter Ausbeute gebildet. Die abschließende Entfernung der Schutzgruppen liefert das 4-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (**25**) in einer Gesamtausbeute von 75 % ausgehend von 4-Acetoxybenzoesäure (**21**).

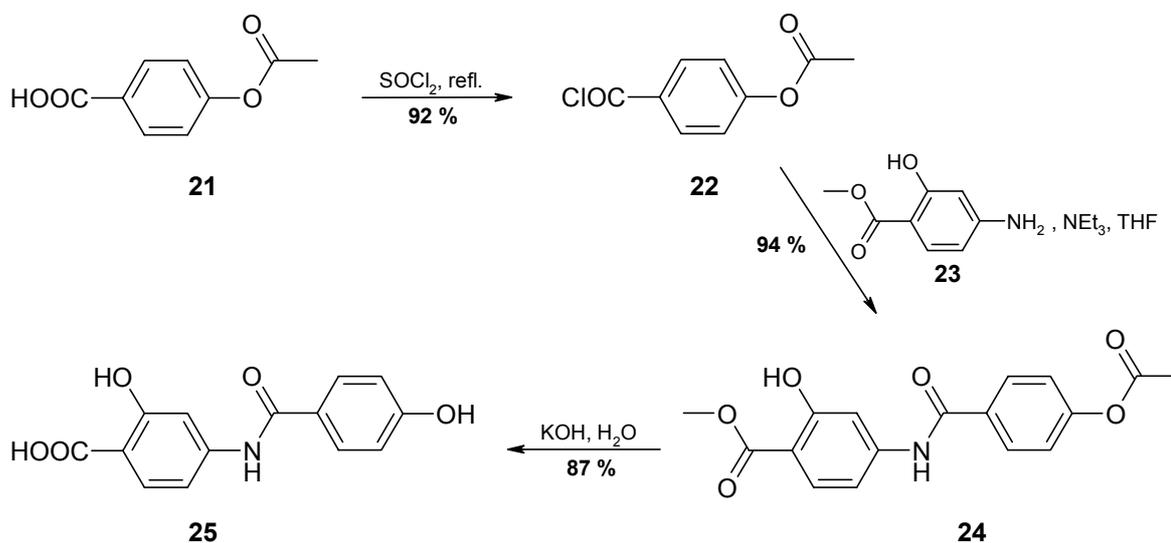


Abb. 4-6. Synthesesequenz zur Darstellung von 4-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (**25**).

Bezüglich der Darstellung eines Kupplungsreagenzes mit polymerspezifischer, benzylicher OH-Funktion demonstrieren retrosynthetische Überlegungen, dass die Einführung der polymerspezifischen Gruppe durch Reduktion einer Benzaldehydfunktion möglich sein sollte.

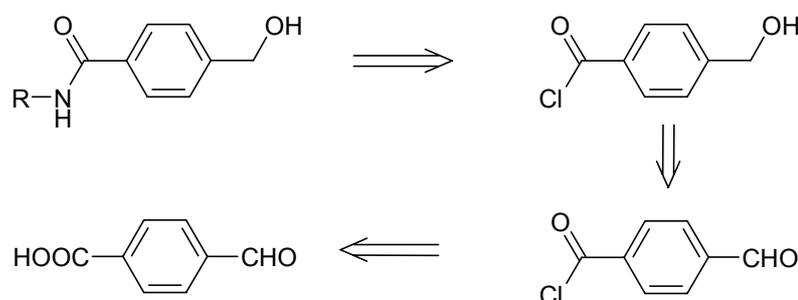


Abb. 4-7. Retrosynthetische Überlegungen zur Einführung der benzylichen OH-Funktion.

Gemäss diesen Betrachtungen konnte die Synthese von 4-Hydroxymethyl-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (**30**), wie in Abbildung 4-8 gezeigt, realisiert werden. Das aus 4-Formylbenzoylchlorid (**27**) und 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylester (**23**) gebildete Amid **28** wird dabei zur Reduktion in Ethanol gelöst und portionsweise mit Natriumborhydrid versetzt. Nach 1.5 Stunden Rühren ist mittels DC-Kontrolle kein Edukt mehr nachweisbar. Das nahezu selektiv gebildete Produkt **29** wird nach Aufarbeitung in 91 %iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten, welcher durch Behandeln mit wässriger KOH-Lösung in das 4-Hydroxymethyl-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (**30**) überführt wird.

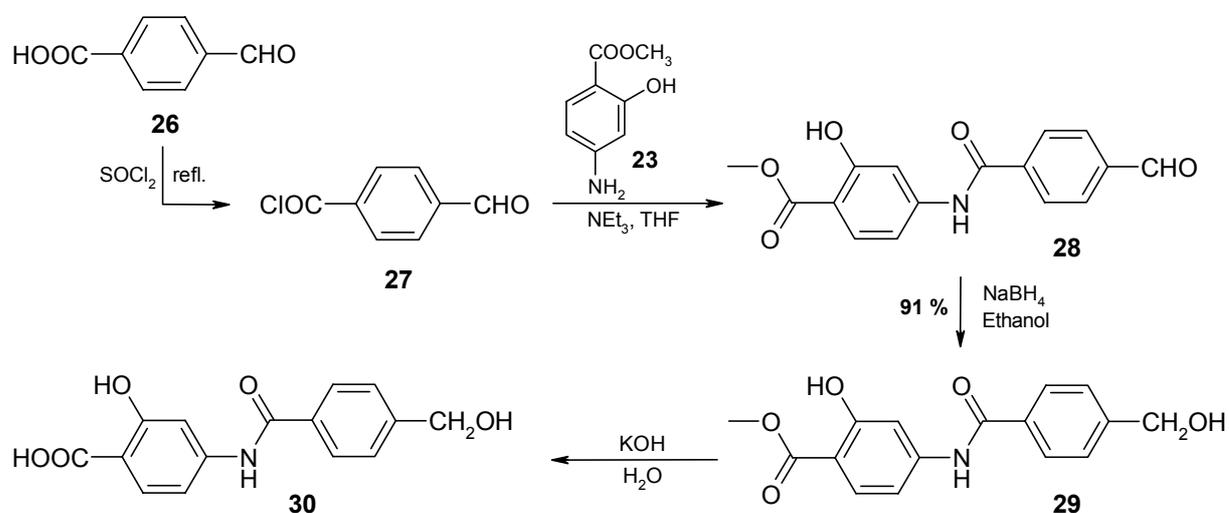


Abb. 4-8. Generierung der benzylichen OH-Funktion mittels NaBH_4 -Reduktion.

4.2.2 Carboxyfunktionalisierte Salicylsäuren

Die Synthese eines Salicylsäurederivats mit aliphatischer Carboxygruppe ist in der Literatur beschrieben und liefert das Produkt in einer Einstufenreaktion durch Umsetzung von 4-Aminosalicylsäure (**16**) mit einem 1.3fachen Überschuss an Bernsteinsäureanhydrid (**31**) in Aceton.^[46] Das resultierende 4-Carboxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)butyramid (**32**) wird nach Aufarbeitung durch Kristallisieren aus einem Wasser/Ethanol-Gemisch in guter Ausbeute erhalten.



Abb. 4-9. Synthese von **32** nach D.J. DRAIN *et al.*.

Zur Einführung einer aromatischen Carboxygruppe als polymerspezifische Funktion für Epoxidharze wird der kommerziell erhältliche Terephthalsäuremonomethylester (**33**) mit Thionylchlorid zum 4-Methoxycarbonylbenzoylchlorid (**34**) umgesetzt, welches anschließend mit **23** zum 4-Methoxycarbonyl-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (**35**) gekuppelt wird. Die Abspaltung der Schutzgruppen liefert das Endprodukt **36** in einer Ausbeute von 49 % über alle Stufen.

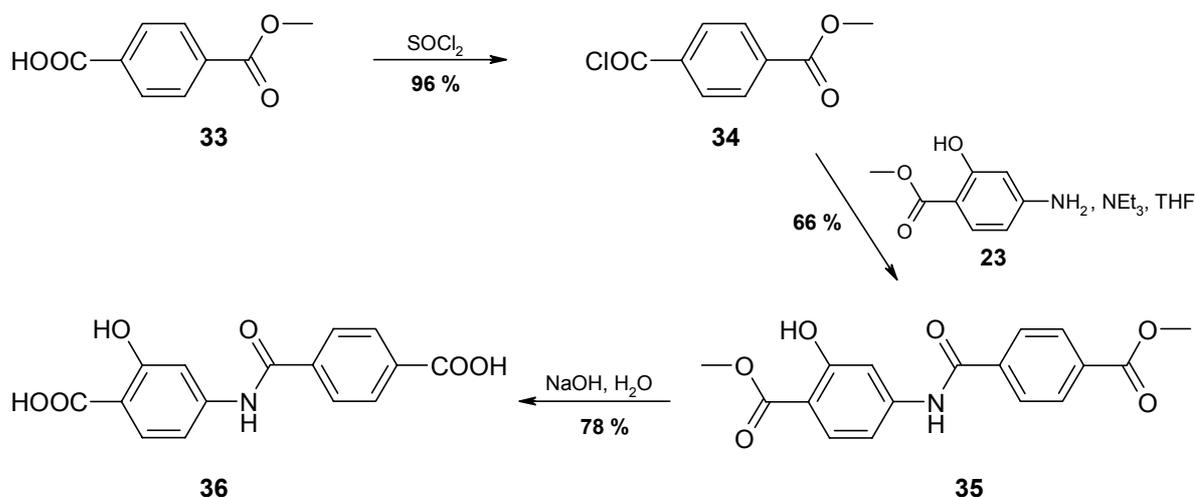


Abb. 4-10. Syntheseroute zur Darstellung von 4-Carboxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)-benzamid (**36**).

4.2.3 Aminofunktionalisierte Salicylsäuren

Die im allgemeinen präparativ problemlos verlaufende katalytische Hydrierung aromatischer Nitroverbindungen wird zur Darstellung eines aminofunktionalisierten Kupplungsreagenzes ausgenutzt. Die im ersten Reaktionsschritt erhaltene Nitroverbindung **38** wird hierzu in THF gelöst und 20 Stunden bei einem Wasserstoffdruck von 2 bar in Anwesenheit eines Pd/C-Katalysators hydriert. Der Fortschritt der Reaktion kann dabei durch kontinuierlich erfolgende DC-Kontrollen gut beobachtet und die Bildung der Amin-Funktion durch Ansprühen der DC-Folie mit ethanolischer Ninhydrin-Lösung nachgewiesen werden. Die Umsetzung erfolgt nahezu quantitativ und das Produkt (**39**) ist nach Entfernen des Lösungsmittels hinreichend rein für die weitere Umsetzung. Im letzten Schritt wird das Kupplungsreagenz 4-Amino-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (**40**) durch Abspaltung der Schutzgruppen als farbloser Feststoff erhalten.

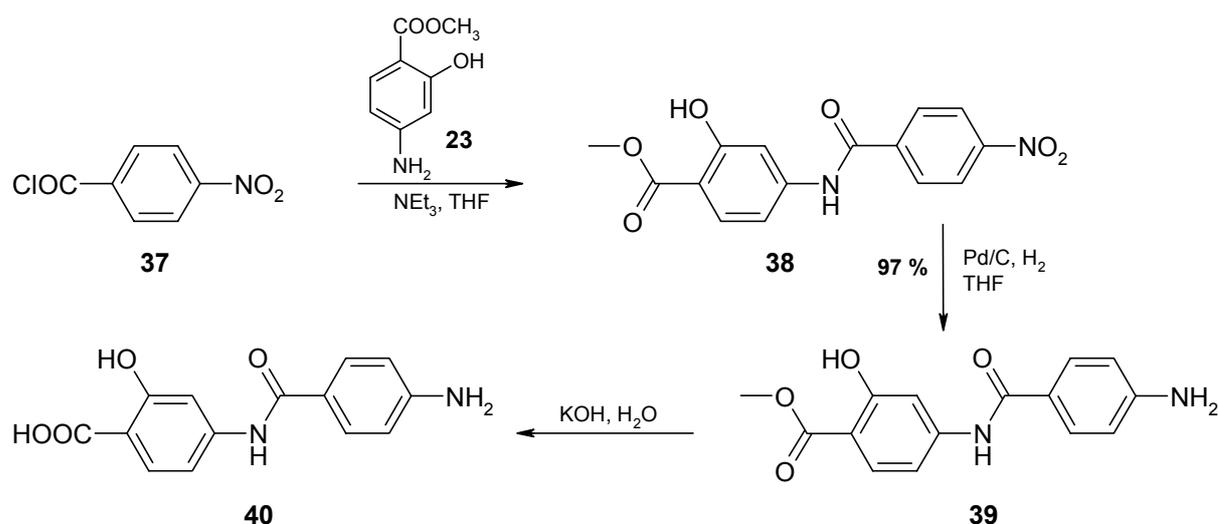


Abb. 4-11. Generierung der aromatischen Aminofunktion mittels katalytischer Reduktion.

4.2.4 Epoxyfunktionalisierte Salicylsäuren

Zur Erzeugung von Epoxidfunktionen werden in der Literatur zahlreiche Reaktionen vorgestellt^{[47],[48],[49]}, doch aufgrund der Empfindlichkeit des Oxiranrings gegenüber Säuren und Basen empfiehlt es sich bei der Synthese des Kupplungsreagenzes, die Einführung der Epoxidfunktion erst im letzten Reaktionsschritt vorzunehmen. Das bedeutet auch, dass die Epoxidierung an einer Substanz durchzuführen ist, die keine Schutzgruppen trägt.

Basierend auf diesen Überlegungen wurde Verbindung **41** synthetisiert und versucht, diese durch Reaktion mit m-Chlorperbenzoesäure (m-CPBA) in das epoxyfunktionalisierte Kupplungsreagenz (**42**) zu überführen. Es zeigt sich jedoch, dass trotz Variation des Lösungsmittels, der Konzentration an m-CPBA oder der Temperatur eine erfolgreiche Umsetzung nicht zu realisieren ist.

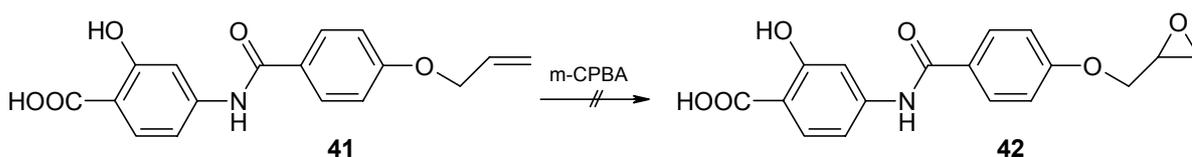


Abb. 4-12. Versuch der Epoxidierung einer olefinischen Doppelbindung mit m-CPBA.

Als Alternative zur Epoxidierung mit m-CPBA kann die Einführung der Epoxidfunktion auch mittels Glycidol (**43**) erfolgen. Bezüglich einer Reaktion mit 4-Aminosalicylsäure (**16**) muss **43** jedoch erst noch aktiviert werden. Da die Umsetzung von **16** mit Chlorameisensäureestern bekannt ist^[41] (vgl. Abb. 4-3, Weg **C**), sollte eine Aktivierung des Glycidols durch dessen Umwandlung in den entsprechenden Chlorameisensäureester **45** möglich sein. Obwohl in einem Patent beschrieben^[50], gelingt die Darstellung von **45** durch Umsetzung von **43** mit toluolischer Phosgenlösung und Triethylamin nicht. Es kann angenommen werden, dass Spuren an HCl, die in kommerziellen Phosgenlösungen enthalten sind, mit den Epoxideinheiten reagieren und so die Bildung von **45** verhindern.

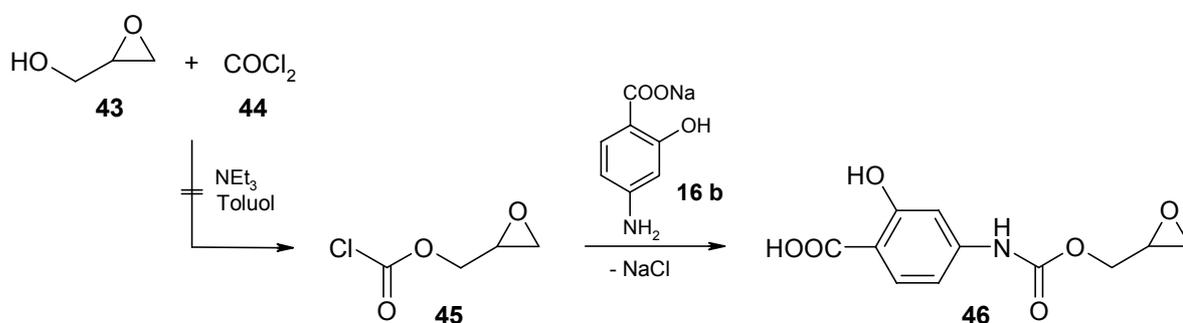


Abb. 4-13. Versuchte Epoxidierung mittels Glycidol (**43**).

Die Verwendung von Toluylendiisocyanat (TDI) (**47**) eröffnet jedoch eine weitere Methode zur Umwandlung des Glycidols (**43**) in eine kupplungsfähige Verbindung. Hierzu wird das TDI (**47**) in trockenem THF gelöst und bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ **43** langsam hinzugefügt und darauffolgend über Nacht gerührt. Die gute Löslichkeit des Produktes **48** in nahezu allen gängigen Lösungsmitteln erschwert die Aufreinigung des Rohproduktes erheblich, so dass reines N-(3-Isocyanato-4-methylphenyl)-2,3-epoxypropylcarbammat (**48**) lediglich in einer Ausbeute von 29 % erhalten wird. Dabei wird das ölige Rohprodukt mit wenig eiskaltem, trockenem Toluol gewaschen, wodurch sich **48** als farbloser Feststoff niederschlägt. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe und der Isocyanateinheit in meta-Position ist die Reaktivität der para-ständigen NCO-Funktion vergleichsweise stark erhöht, so dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen eine zweifache Addition des Glycidols nicht beobachtet wird.

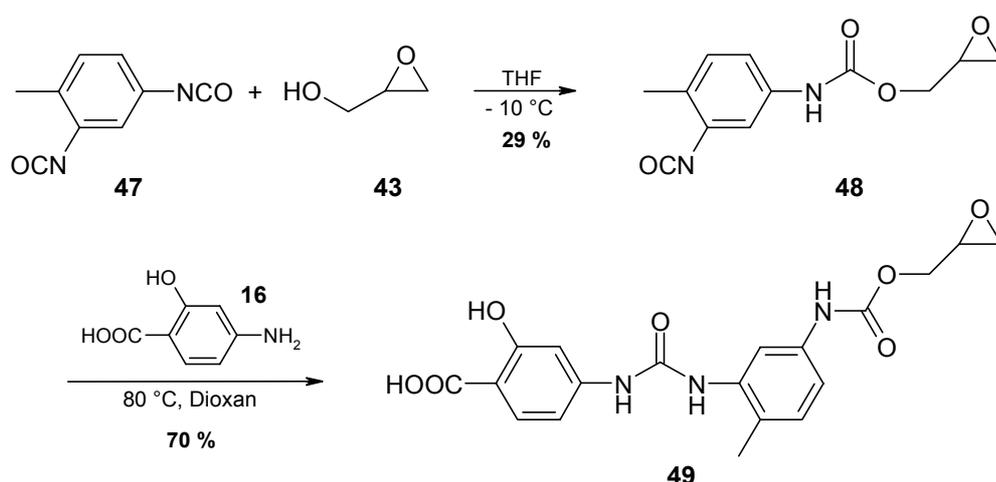


Abb. 4-14. Darstellung des epoxyfunktionalisierten Kupplungsreagenzes **49** durch Verwendung von TDI (**47**).

Die Umsetzung zum Endprodukt **49** gelingt durch Reaktion von **48** mit 4-Aminosalicylsäure (**16**) bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in trockenem Dioxan. Nach 15 Stunden ist mittels FT-IR-Spektroskopie keine Isocyanatbande mehr detektierbar; das Produkt **49** ist in Dioxan unlöslich und wird durch Filtration in 70 %iger Ausbeute als Reinstoff erhalten.

4.2.5 Salicylsäuren mit blockierter Isocyanatfunktion

Auf die potentielle praktische Bedeutung von Kupplungsreagenzien mit blockierten Isocyanatfunktionen wurde bereits in Kap. 4.1 eingegangen. Die Erzeugung der blockierten Isocyanatfunktion ist über verschiedene Wege möglich, wobei die direkte Umsetzung eines Isocyanates mit dem Blockierungsmittel am naheliegendsten ist, stellt sie doch die Rückreaktion der Thermolyse dar.

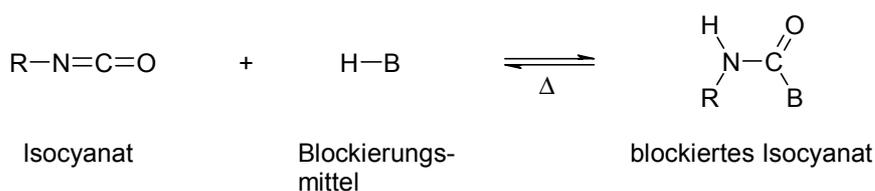


Abb. 4-15. Grundreaktion der chemischen Blockierung von Isocyanaten.

Darüber hinaus ist es möglich, durch Umsetzung von Aminen mit Derivaten der Chlorameisensäure die Synthese blockierter Isocyanate auf präparativ einfache Weise zu realisieren. Werden hierbei Amine mit N,N-Dialkylcarbamoylchloriden zur Reaktion gebracht, resultieren als blockierte Isocyanate Harnstoffe; bei Verwendung von Chlorameisensäureestern werden Carbamate erhalten (vgl. Abb. 4-16, **I.** bzw. **II.**).

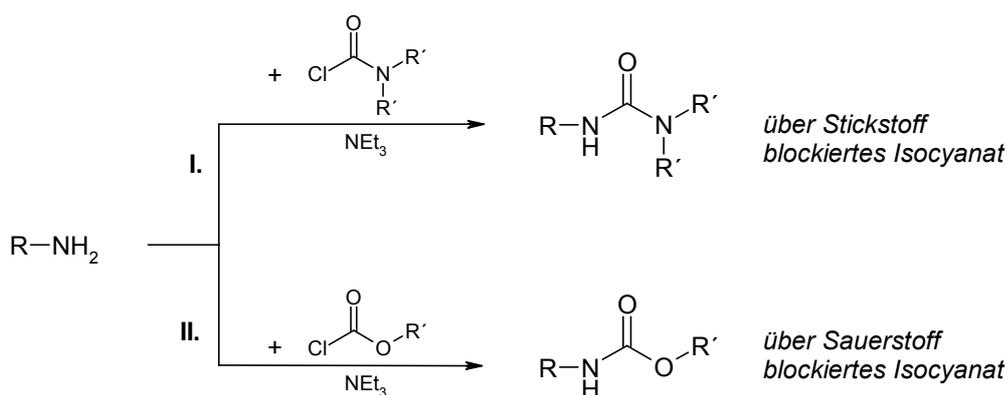


Abb. 4-16. Darstellung blockierter Isocyanate durch Verwendung von Derivaten der Chlorameisensäure.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich die Synthese eines Kupplungsreagenzes mit blockierter Isocyanatfunktion durch Umsetzung des 4-Aminosalicylsäuremethylesters (**23**) mit N,N-Dimethylcarbamoylchlorid aufgrund der zu geringen Nucleophilie des NH₂-Stickstoffatoms nicht erreichen lässt. Im Gegensatz hierzu sollte das Natriumsalz der 4-Aminosalicylsäure (**16 b**) für einen nucleophilen Angriff hinreichend aktiviert sein. Durch Reaktion des Natriumsalzes **16 b** mit dem Chlorameisensäurephenylester gelingt zwar die Darstellung eines Kupplungsreagenzes mit phenolblockierter Isocyanatfunktion (**50**), doch sind durch diese Synthesestrategie aminblockierte Isocyanate nicht zugänglich.

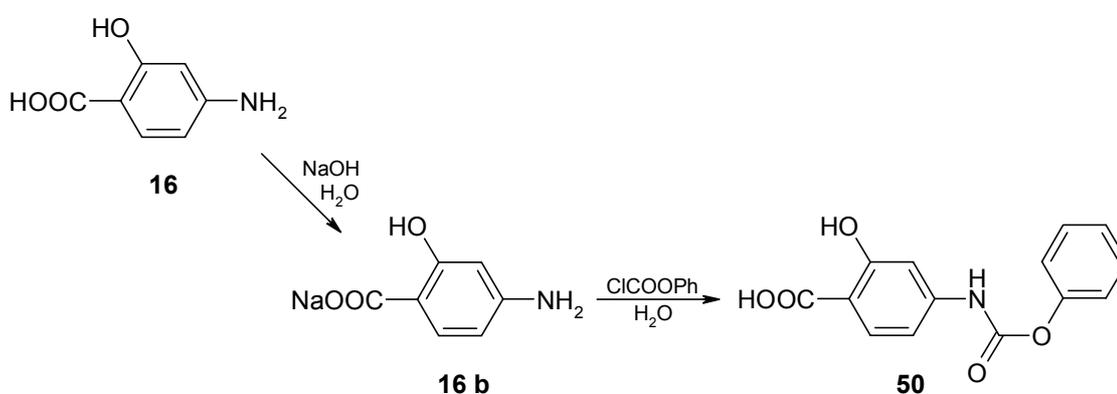


Abb. 4-17. Synthese eines Kupplungsreagenzes mit phenolblockierter Isocyanatfunktion.

Da Umsetzungen von Carbamaten mit Aminen zu Harnstoffen führen^[51], die aus einem anderen Blickwinkel auch als aminblockierte Isocyanate anzusehen sind, wurde versucht, diese Reaktion ausgehend von Verbindung **50** nachzuvollziehen. Erhitzen von **50** mit Diethylamin in THF bzw. DMSO führt jedoch nicht zum gewünschten Produkt (**51**). Vielmehr werden beim Aufarbeiten große Mengen an N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)phenylcarbamate (**50**) zurückgewonnen.

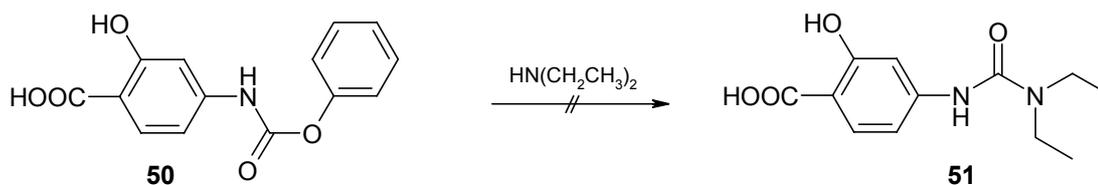


Abb. 4-18. Versuch der Darstellung eines Kupplungsreagenzes mit aminblockierter Isocyanatfunktion.

Die Synthese eines Kupplungsreagenzes mit aminblockierter Isocyanatfunktion gelingt letztendlich über eine mehrstufige Sequenz, bei der zu Beginn ein mit 4-Aminosalicylsäuremethylester (**23**) kuppelbares Fragment mit blockierter NCO-Gruppe generiert wird. Hierbei handelt es sich um den N,N-Dimethyl-N´-(4-carboxyphenyl)harnstoff (**54**), der durch Autoklavenreaktion von 4-Aminobenzoessäureethylester (**52**) mit Kohlenmonoxid und Dimethylamin dargestellt werden kann.^[52] Aufgrund der hohen präparativen Anforderungen wurde eine alternative Synthesestrategie entwickelt, bei der die gewünschte Verbindung **54** stufenweise aufgebaut wird. Durch Reaktion von **52** mit toluolischer Phosgenlösung, Triethylamin und Dimethylamin wird dabei zuerst der N,N-Dimethyl-N´-(4-ethoxycarbonylphenyl)harnstoff (**53**) dargestellt, welcher durch Esterspaltung in den N,N-Dimethyl-N´-(4-carboxyphenyl)harnstoff (**54**) überführt wird.

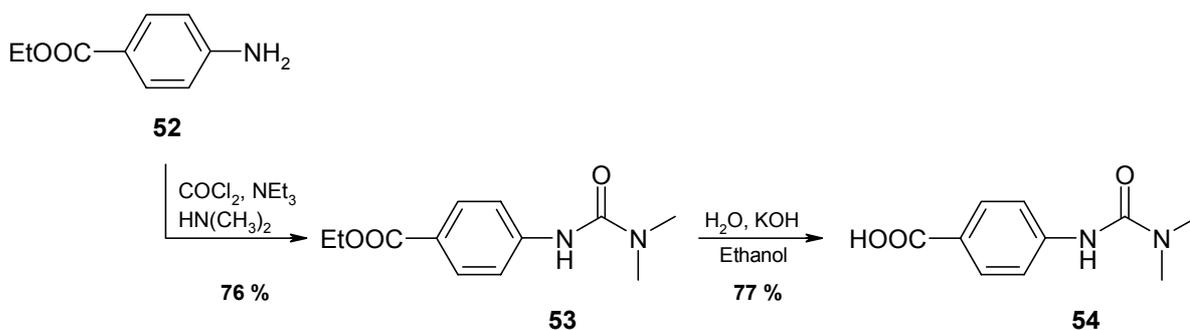


Abb. 4-19. Darstellung von **54** durch eine zweistufige Aufbau-Reaktion.

Für den darauffolgenden Kupplungsschritt muss die Carbonsäuregruppe des N,N-Dimethyl-N´-(4-carboxyphenyl)harnstoffs (**54**) zuvor aktiviert werden, was am wirkungsvollsten durch Umwandlung von **54** in das entsprechende gemischte Säureanhydrid geschieht. Diese Art der Aktivierung ist in der Literatur beschrieben^{[53],[54],[55]} und erfolgt in diesem Fall am besten durch Lösen des Harnstoffs in trockenem THF und anschließender Zugabe von Chlorameisensäureethylester und NEt₃. Das resultierende gemischte Anhydrid **55** wird nicht isoliert sondern *in situ* mit dem 4-Aminosalicylsäuremethylester (**23**) umgesetzt, wobei der Reaktionsfortschritt durch eine konstante CO₂-Emission angezeigt wird. Im letzten Schritt wird das Kupplungsreagenz **57** durch Entfernen der Schutzgruppe in alkalischem Milieu erhalten.

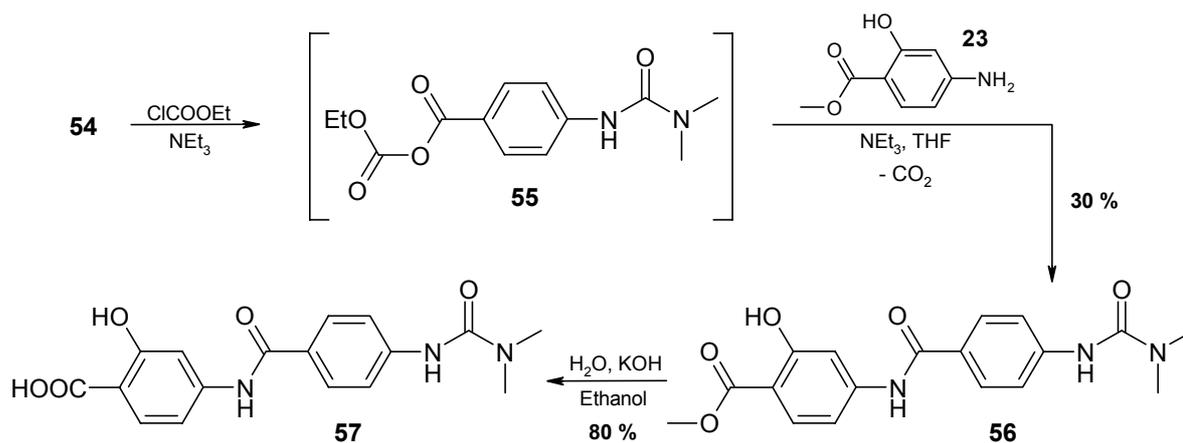


Abb. 4-20. Aktivierung von **54** und Bildung des Produktes **57**.

Die Massenspektrometrie ist eine gut geeignete Methode, um spaltbare Substanzen näher zu charakterisieren. Bei diesem Verfahren wird die betreffende Substanz zumeist durch Erhitzen im Hochvakuum verdampft, so dass - im Hinblick auf die Untersuchung eines thermolabilen Substrats - im resultierenden Spektrum charakteristische Thermolyseprodukte sowie deren Fragmentierungen beobachtet werden können.

Ein schonendes Ionisierungsverfahren ist die Electrospray-Ionisation (ESI). Mit dieser Technik kann der Zerfall der Verbindung **57** in das entsprechende Isocyanatfragment $[M+H]^+$ mit $m/z = 299$ beobachtet werden.

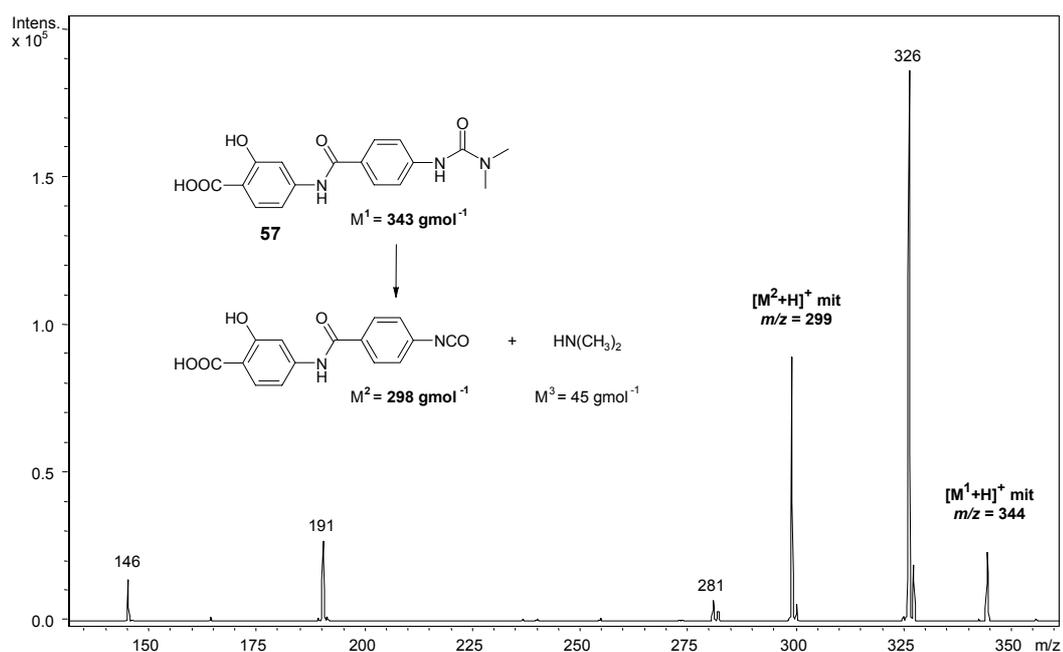


Abb. 4-21. Massenspektrometrische Analyse (ESI-Spektrum) des blockierten Isocyanats **57**.

Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass trotz der Möglichkeit der thermisch induzierten Deblockierung bei einem praktischen Einsatz von **57** als Kupplungsreagenz nicht automatisch von einem Reaktionsmechanismus ausgegangen werden kann, bei dem zuerst das Blockierungsmittel eliminiert und danach ein möglicher Reaktionspartner addiert wird. Analog Abbildung 2-7 ist auch hier prinzipiell eine Umsetzung nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus denkbar.

5 Polymere Kupplungsreagenzien

5.1 Das Prinzip

Durch die Verwendung von herkömmlichen Kupplungsreagenzien können sowohl Anfangsfestigkeiten von Klebverbunden sowie deren Festigkeiten nach Auslagerung gesteigert werden. Dennoch sind die erzielten positiven Effekte oftmals erheblich geringer als erwartet und nicht jedes Kupplungsreagenz führt zu einer Verbesserung der Festigkeitswerte. Es lässt sich demnach feststellen, dass die gemäß der Modellvorstellung postulierte Wirkungsweise der niedermolekularen Kupplungsreagenzien nur bedingt auf die Realität übertragbar ist. Es erscheint daher sinnvoll, das zugrunde liegende Konzept zu überdenken und weiter zu entwickeln, mit dem Ziel neuartige Beschichtungsreagenzien zu erhalten, deren reale Wirkung sich besser und allgemeingültiger von der postulierten ableiten lässt.

Eine Weiterentwicklung der niedermolekularen Kupplungsreagenzien stellen die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten polymeren Kupplungsreagenzien dar. Sie sind strukturell dadurch gekennzeichnet, dass jedes einzelne Molekül dieser Reagenzien nicht nur eine, sondern viele polymerbindende und komplexbildende Gruppen enthält, die kovalent an ein polymeres Rückgrat gebunden sind.

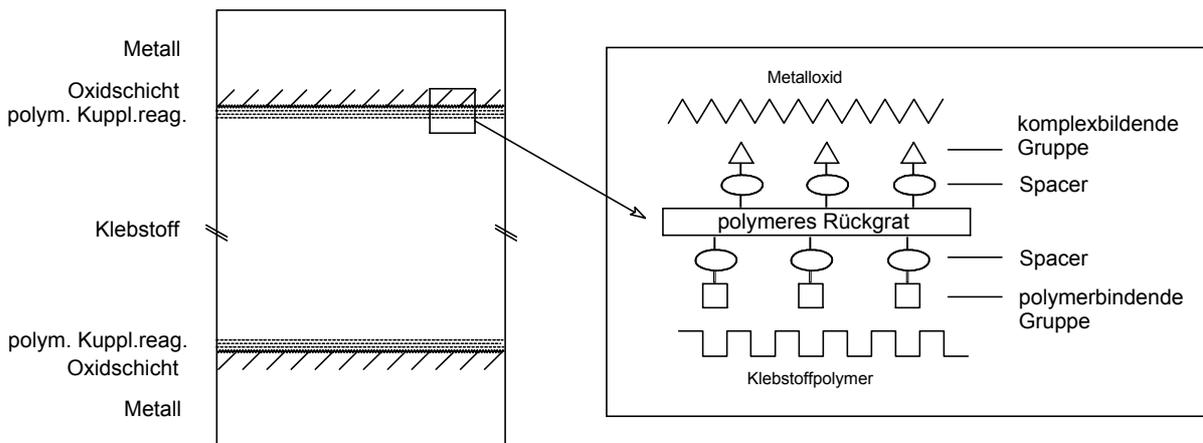


Abb. 5-1. Aufbau und Wirkungsweise polymerer Kupplungsreagenzien.

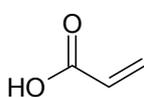
Somit können die polymeren Kupplungsreagenzien als *multifunktionelle* Verbindungen mit zwei verschiedenartigen Funktionen angesehen werden, wodurch sie sich grundlegend von den *bifunktionellen* niedermolekularen Kupplungsreagenzien unterscheiden. Aufgrund ihres polymeren, multifunktionellen Aufbaus sollten sich lokal begrenzte Fehlanordnungen dieser Beschichtungen auf dem Füge teil kaum auswirken. Diese neuartigen Reagenzien sollten demnach bezüglich ihrer tatsächlichen Wirkungsweise besser den postulierten Modellvorstellungen entsprechen und sich bei praktischen Klebversuchen als leistungsfähiger erweisen.

5.2 Syntheseplanung

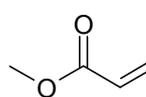
Der erste Schritt zur Synthese von polymergebundenen Kupplungsreagenzien besteht in der Wahl des Basisharzes, aus dem das polymere Rückgrat aufgebaut sein soll. Es ist hierbei zu beachten, dass die resultierenden Produkte für einen erfolgreichen Einsatz bei den Temperaturen und Bedingungen der Verarbeitung stabil und für den Fall ihres Auftrags mittels Tauchverfahren gut in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich sein müssen. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen erscheinen Polyacrylate bzw. -methacrylate als Basisharze der neuartigen Beschichtungsreagenzien als geeignet, zumal die Polymerisation der entsprechenden Monomere zusätzlich unter vergleichsweise moderaten Bedingungen durchgeführt werden kann.

Darüber hinaus ist es unabdingbar, dass die resultierenden Harze relativ niedrige Glasübergangstemperaturen aufweisen, denn nur so können sie bei einer späteren Anwendung die Oberflächen der Füge teile hinreichend benetzen und für den erforderlichen Adhäsionsaufbau sorgen. Da im allgemeinen die T_g -Werte von Polyacrylaten in weiten Bereichen um ca. 70 °C niedriger liegen als die von Polymethacrylaten^[56], sind erstere zum Aufbau des polymeren Rückgrats der neuartigen Beschichtungsreagenzien vorzuziehen.

Daher beschränkt sich die Wahl der einzusetzenden Monomere auf die Ester der Acrylsäure (**58**). Methylacrylat (MA) (**59**) ist zur Darstellung von Acrylharzen allgemein akzeptiert, wodurch es ebenfalls in diesem Zusammenhang zur Bildung der Basisharze geeignet sein sollte und somit im folgenden zum Einsatz kommt.

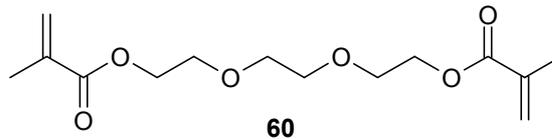


58



59

Im Gegensatz zu **59** ist Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDM) (**60**) ein zweiwertiges Methacrylat-Reagenz, bei dem die aktivierten C=C-Doppelbindungen die reaktiven Gruppen darstellen.^[57] Im Gemisch mit Methacrylat (**59**) werden aufgrund der Difunktionalität von TEGDM polymere Beschichtungsreagenzien mit netzwerkartiger Struktur erhalten. Bei Verwendung von **60** ist dessen Anteil jedoch unbedingt klein zu halten, da ansonsten, aufgrund einer zu starken Vernetzung, sehr spröde und nahezu unlösliche Polymere gebildet werden.



Die dem Prinzip der polymeren Kupplungsreagenzien entsprechende Funktionalisierung des polymeren Rückgrats kann auf unterschiedlichen synthetischen Wegen realisiert werden. Zum einen ist es denkbar, ein Homopolymerisat nach dessen Herstellung zur Einführung funktioneller Gruppen wie in Abbildung 5-2 gezeigt gezielt zu modifizieren.

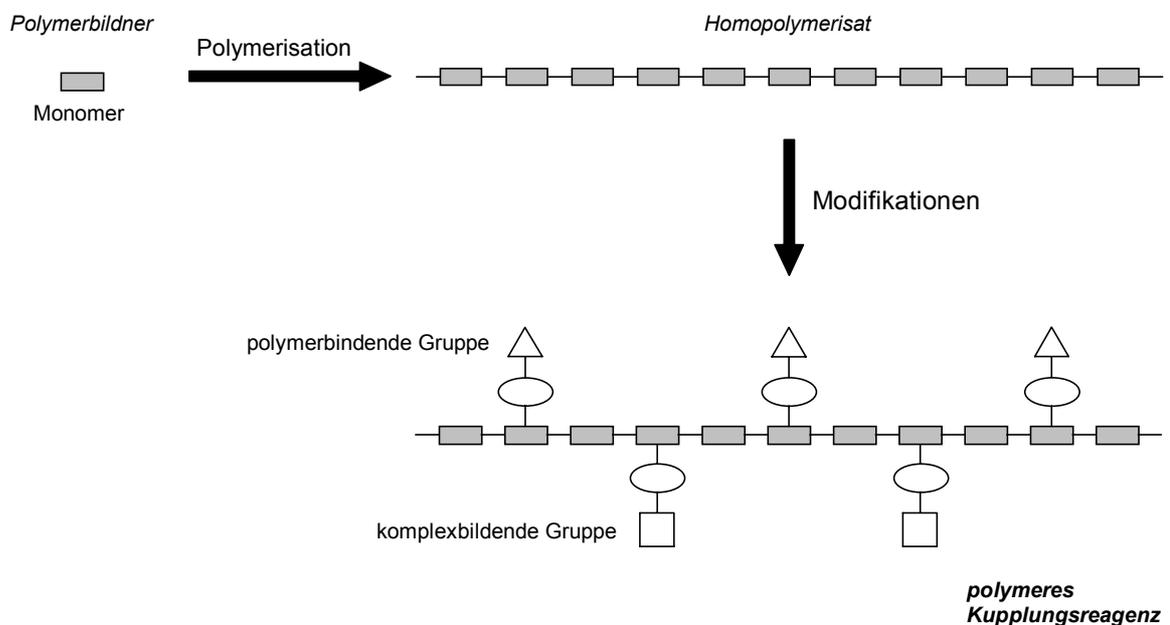


Abb. 5-2. Darstellung polymerer Kupplungsreagenzien durch Modifikationen eines Homopolymerisates.

Präparativ vorteilhafter erscheint demgegenüber der Aufbau dieser Polymerklasse nach einer Art „Baukastenprinzip“, bei dem die Monomere des Polymerbildners mit Verbindungen copolymerisiert werden, die die komplexbildende sowie die polymerbindende Gruppe tragen. Das erhaltene Polymer sollte diesem Syntheseprinzip gemäss die beiden verschiedenartigen Funktionen in statistisch alternierender Abfolge aufweisen, wobei nicht funktionalisierte Polymersegmente als Abstandhalter dienen.

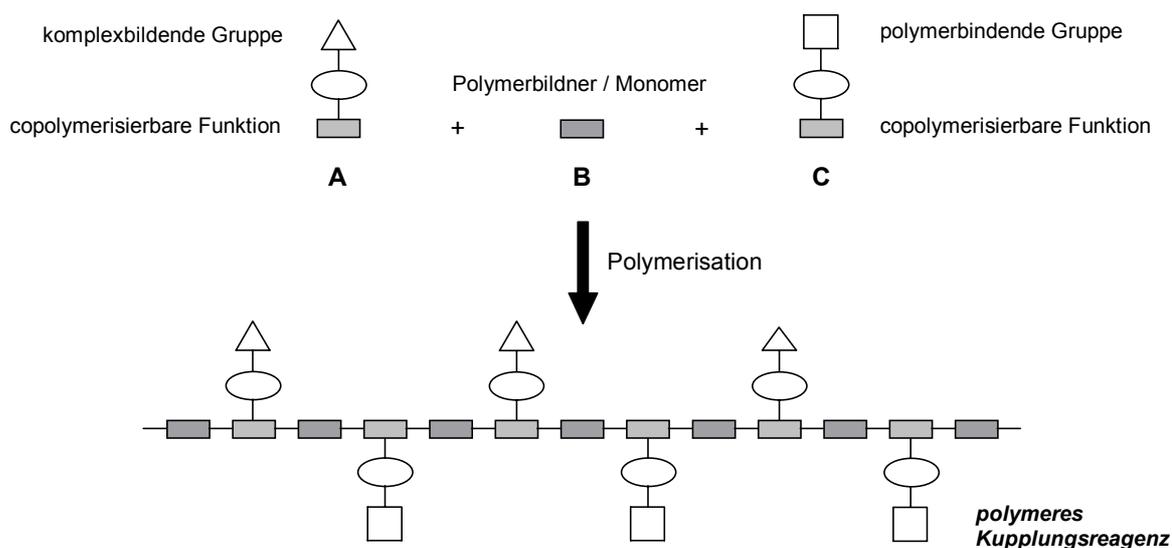


Abb. 5-3. Schema zur Darstellung polymerer Kupplungsreagenzien nach einer Art „Baukastenprinzip“.

Analog den in Kapitel 4 beschriebenen Verbindungen wird auch im Fall der polyacrylat-gebundenen Kupplungsreagenzien die Salicylsäurefunktion als komplexbildende Gruppe gewählt. Zur Einbindung in die polymere Struktur ist diese Funktion jedoch derart zu modifizieren, dass sie unter den Bedingungen der Polymerbildung copolymerisiert werden kann. Dies wird durch die Einführung einer copolymerisierbaren Gruppe erreicht, dessen Reaktivität jedoch zur Vermeidung einer späteren Polymerblockbildung mit der des Polymerbildners übereinstimmen sollte.

Ausgehend von MA (**59**) bzw. MA (**59**)/TEGDM (**60**) als Basismonomere empfiehlt sich daher eine Modifikation der Salicylsäurefunktion als Acrylat- bzw. Methacrylat-Derivat. Aus präparativer Sicht ist dabei der Einführung einer Methacrylat-Funktion der Vorzug zu geben, da die resultierenden Produkte im Vergleich zu den entsprechenden Acrylat-Verbindungen besser handhabbar sind.

Die bezüglich der komplexbildenden Gruppe aufgeführten Überlegungen gelten in analoger Weise ebenfalls für die Einführung der polymerbindenden Gruppe (**PG**), so dass die zu synthetisierenden Comonomere durch die in Abbildung 5-4 gezeigten allgemeinen Strukturen wiedergegeben werden.

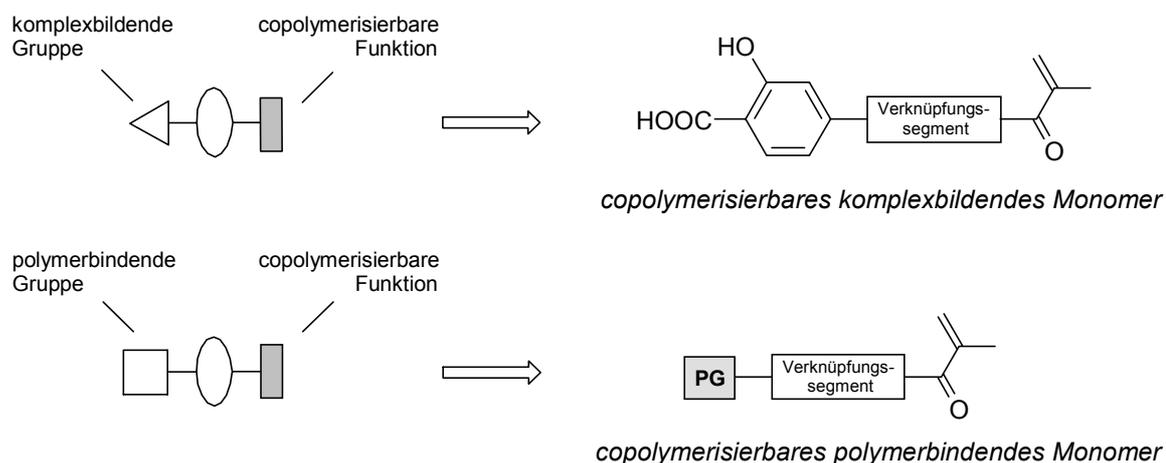


Abb. 5-4. Copolymerisierbare Monomere mit komplexbildender bzw. polymerbindender Gruppe.

5.3 Darstellung komplexbildender Comonomere

Zur Darstellung von copolymerisierbaren Verbindungen mit komplexbildender Salicylsäurefunktion wird die leicht zu derivatisierende 4-Aminosalicylsäure (**16**) als Ausgangsverbindung verwendet. Nach Überführung in den entsprechenden Methylester **23** wird durch Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid (**61**) und Triethylamin die copolymerisierbare Gruppe eingeführt. Dieser Syntheseschritt wird in trockenem THF durchgeführt, wobei zur Vermeidung einer vorzeitigen, thermisch initiierten Polymerisation die Reaktionstemperatur bei Zugabe des Säurechlorids unbedingt konstant zu halten ist. Die anschließende Aufarbeitung des Rohproduktes gestaltet sich als problematisch, da zum einen bei der Aufreinigung eine Erwärmung aufgrund der Polymerisationsempfindlichkeit des N-(3-Hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)methacrylamids (**62**) vermieden werden muss, doch das Amid andererseits erst durch Lösen im Warmen und anschließende Kristallisation zugänglich wird. Das Amid **62** weist darüber hinaus eine geringe Tendenz zur Kristallisation auf, wodurch die Ausbeute dieses Reaktionsschrittes zusätzlich verringert wird. Ausbeuteverbesserungen durch die Verwendung von Radikalinhibitoren zur Stabilisierung der Methacrylverbindung konnten nicht erzielt werden.

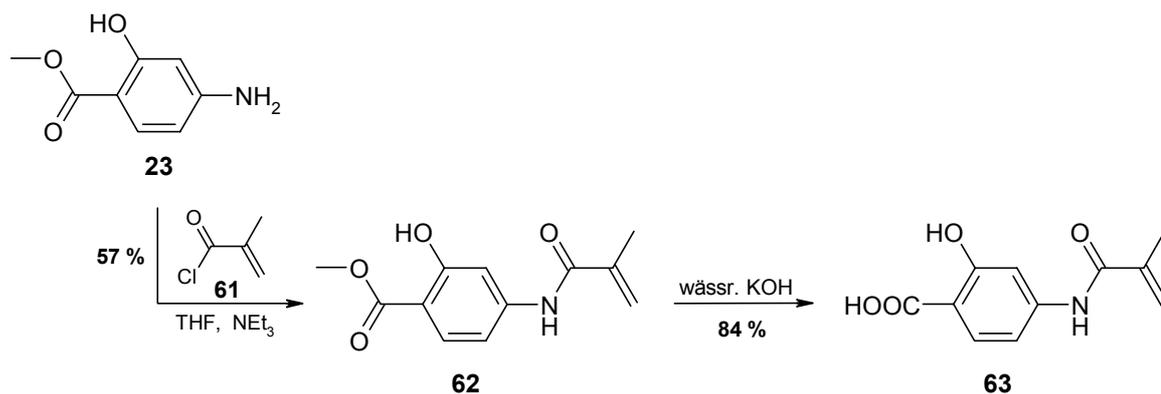


Abb. 5-5. Darstellung von N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)methacrylamid (**63**).

Die abschließende alkalische Esterspaltung verläuft problemlos und liefert das N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)methacrylamid (**63**) in 84 %iger Ausbeute. Die NMR-analytische Charakterisierung dieser Verbindung zeigt die für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Methacrylverbindungen typische Aufspaltung der diastereotopen Methylenprotonen.

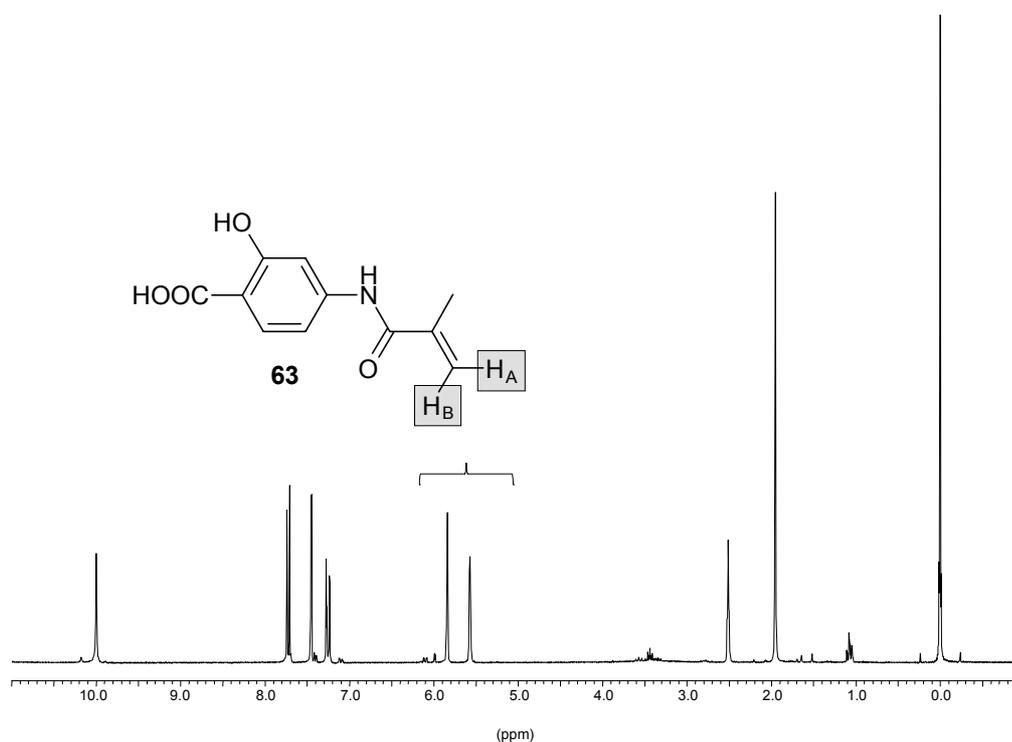


Abb. 5-6. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz) von N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)methacrylamid (**63**) in DMSO-d_6 .

Da der Einfluss von Wasser in der Klebfuge hauptsächlich für das Versagen einer Klebung verantwortlich gemacht wird, ist zu vermuten, dass die Verbundfestigkeiten mit zunehmendem hydrophoben Charakter der Beschichtungsreagenzien gesteigert werden können. Verstärkt wasserabweisende polymere Kupplungsreagenzien sollten durch Einbeziehung von copolymerisierbaren Monomeren erhalten werden, die ein stark hydrophobes Verknüpfungssegment aufweisen. Bei der klebtechnischen Anwendung der resultierenden polymeren Kupplungsreagenzien sollten verbesserte Festigkeitswerte, insbesondere nach Auslagerung in Wasser, beobachtet werden.

Retrosynthetischen Überlegungen zufolge kann die Darstellung einer copolymerisierbaren Salicylsäureverbindung mit hydrophobem aliphatischem Verknüpfungssegment über zwei unterschiedliche Reaktionswege realisiert werden (vgl. Abb. 5-7).

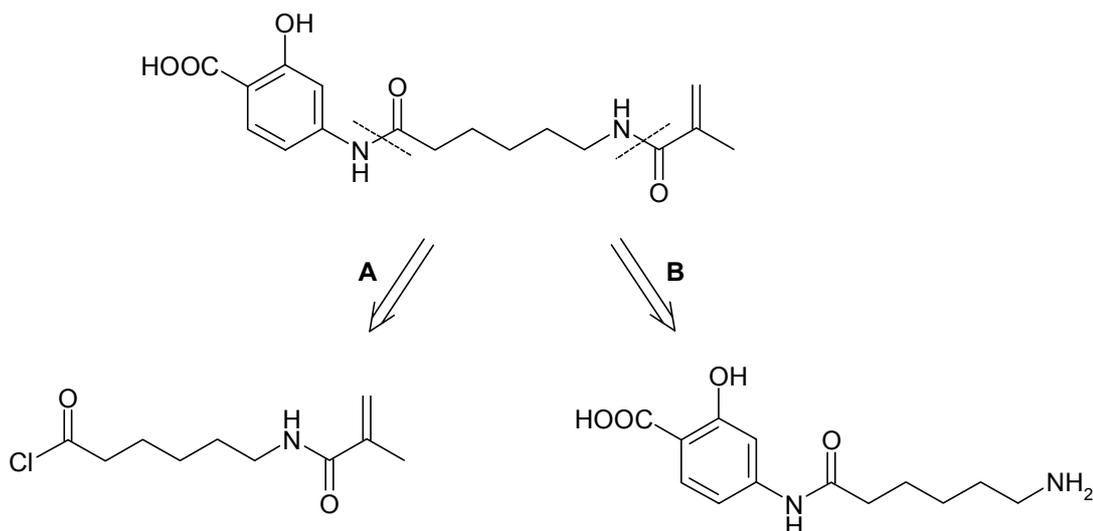


Abb. 5-7. Überlegungen zum Aufbau einer copolymerisierbaren Salicylsäureverbindung mit hydrophobem aliphatischem Verknüpfungssegment.

Aufgrund der Tendenz der Methacrylfunktion zur vorzeitigen Polymerisation, erscheint es aus präparativer Sicht sinnvoll, diese Gruppe erst im letzten Schritt der Synthesesequenz einzuführen (Weg **B**), während in den ersten Stufen die Verknüpfung der Salicylsäurefunktion mit dem hydrophoben Fragment erfolgt.

Als Ausgangsverbindung wird zur Einführung des hydrophoben Segments 6-Bromcapronsäure (**64**) verwendet, welche im ersten Schritt durch Reaktion mit Thionylchlorid aktiviert wird. Das resultierende Säurechlorid **65** wird anschließend mit der Salicylsäurekomponente **23** unter Einwirkung von Triethylamin als Säurefänger in THF umgesetzt. Das gebildete Hydrochlorid des Triethylamins ist dabei im gewählten Lösungsmittel unlöslich, so dass der Fortgang der Reaktion anhand einer zunehmenden Trübung der Reaktionslösung gut nachvollzogen werden kann. Nach Aufarbeiten wird das 6-Brom-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)hexylamid (**66**) als farbloser Feststoff in 57 %iger Ausbeute erhalten.

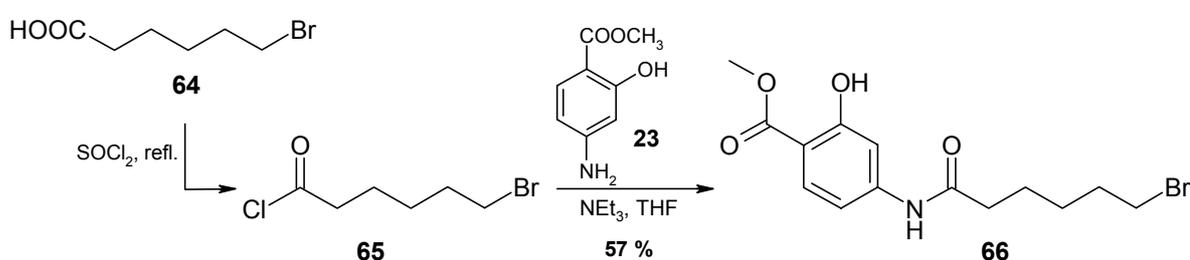


Abb. 5-8. Verknüpfung von hydrophobem Segment und Salicylsäurekomponente.

Da die Einführung der copolymerisierbaren Gruppe gut durch Umsetzung einer Aminofunktion mit Methacrylsäurechlorid (**61**) realisiert werden kann (vgl. Abb. 5-5), muss es bezüglich der Verbindung **66** das Ziel der nächsten Syntheseschritte sein, einen Austausch der Halogenfunktion gegen eine NH_2 -Gruppe herbeizuführen.

Hierzu wird das Bromid **66** in DMSO gelöst und mit einem 10 %igen Überschuss an Natriumazid versetzt. Das Produkt **67** bildet sich nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus nahezu quantitativ und wird nach 48 Stunden Rühren durch Verdünnen des Ansatzes mit Wasser als farbloser Feststoff ausgefällt.

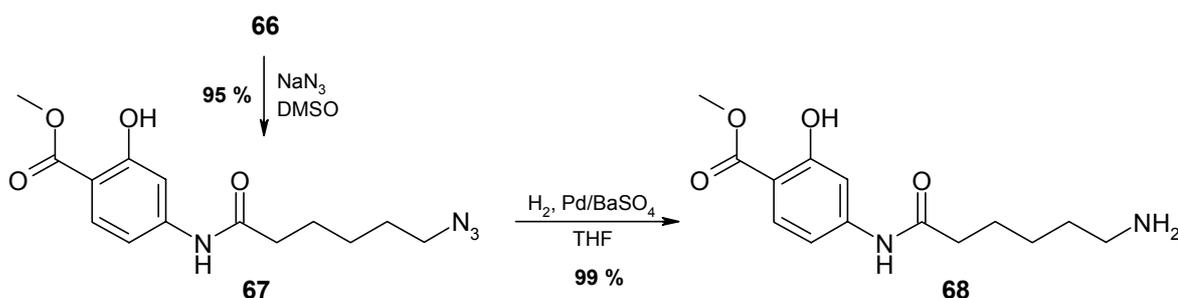


Abb. 5-9. Generierung der Aminofunktion durch Substitution und Reduktion.

Es zeigt sich, dass die anschließende Reduktion von **67** am günstigsten unter den Bedingungen einer katalytischen Hydrierung durchzuführen ist, wobei ausschließlich mit Pd/BaSO₄ als Katalysator gute Ergebnisse erzielt werden. Der Fortschritt der Reaktion kann durch kontinuierlich erfolgende DC-Kontrollen gut beobachtet und die Bildung der Aminofunktion durch Ansprühen der DC-Folie mit ethanolischer Ninhydrin-Lösung nachgewiesen werden. Nach 2.5 Stunden, bei einem H₂-Druck von 2 bar, ist die Umsetzung abgeschlossen und man erhält das 6-Amino-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)-hexylamid (**68**) nach Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute.

Durch die nun folgende Reaktion der Verbindung **68** mit Methacrylsäurechlorid (**61**) erfolgt die Einführung der copolymerisierbaren Gruppe. Die Umsetzung wird in trockenem THF unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und Zugabe von Triethylamin als Säurefänger durchgeführt und ist nach 5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur abgeschlossen. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung liefert das Produkt **69** in 54 %iger Ausbeute als farblosen Feststoff.

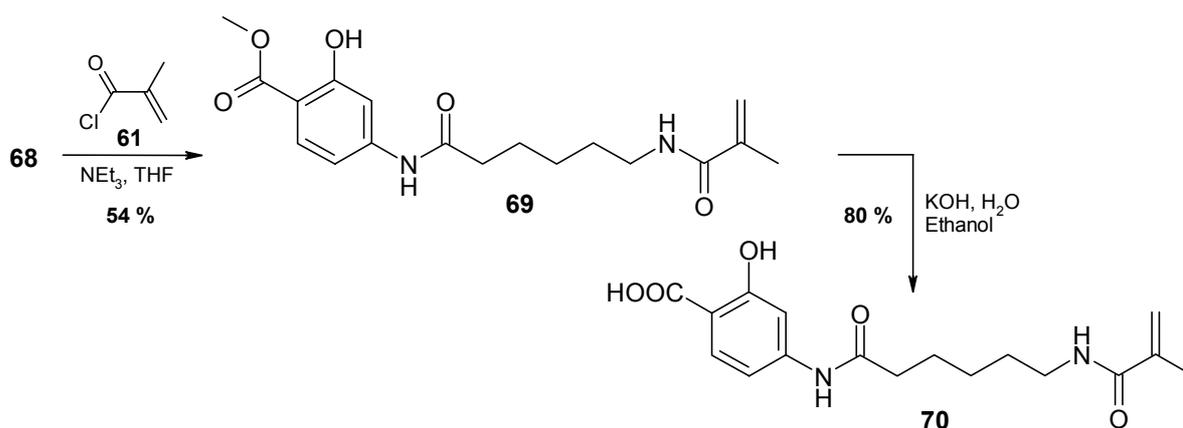


Abb. 5-10. Methacrylisierung und abschließende Freisetzung des Endproduktes **70**.

Im letzten Schritt der sechsstufigen Synthesesequenz wird das Endprodukt **70** durch alkalische Esterhydrolyse freigesetzt und in 80 %iger Ausbeute isoliert.

Sowohl Verbindung **70** als auch das N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)methacrylamid (**63**) weisen eine gute Löslichkeit in dem zur späteren Polymerisation verwendeten Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Ethylacetat (1:1) auf, so dass diese Verbindungen zum Aufbau polyacrylatgebundener Kupplungsreagenzien problemlos eingesetzt werden können.

5.4 Darstellung polymerbindender Comonomere

In Analogie zu den in Kapitel 4 dargestellten Verbindungen kommen zur Anbindung der polymergebundenen Kupplungsreagenzien an Epoxidharze ebenfalls die in Abbildung 4-4 gezeigten Funktionen als polymerbindende Gruppen in Betracht. Zur entsprechenden Funktionalisierung von Acrylatharzen eignen sich die Verbindungen 2-Hydroxyethylmethacrylat (2-HEM) (**71**), Methacrylsäure (MCS) (**72**) und 2,3-Epoxypropylmethacrylat (**73**), da sie eine polymerisierbare Gruppe aufweisen, je über eine Hydroxy-, Carboxy- bzw. Epoxyfunktion verfügen und zudem kommerziell erhältlich und wohlfeil sind.

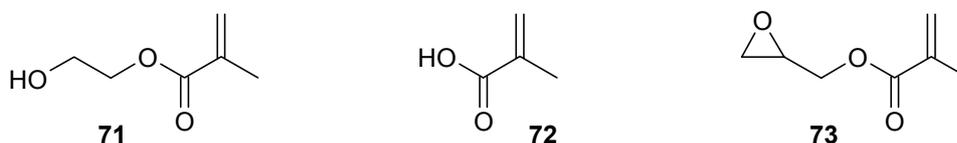


Abb. 5-11. Kommerziell erhältliche Methacrylverbindungen.

Die Darstellung eines copolymerisierbaren Monomers mit blockierter Isocyanatfunktion erfolgt ausgehend von 4-Aminophenol (**74**) durch Umsetzung mit *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid (**75**) und Triethylamin in trockenem THF. Aufgrund der im Vergleich zur Hydroxygruppe deutlich größeren Nucleophilie der Aminofunktion, wird das Produkt **76** auch ohne vorheriges Schützen der OH-Funktion in guter Ausbeute gebildet und isoliert.

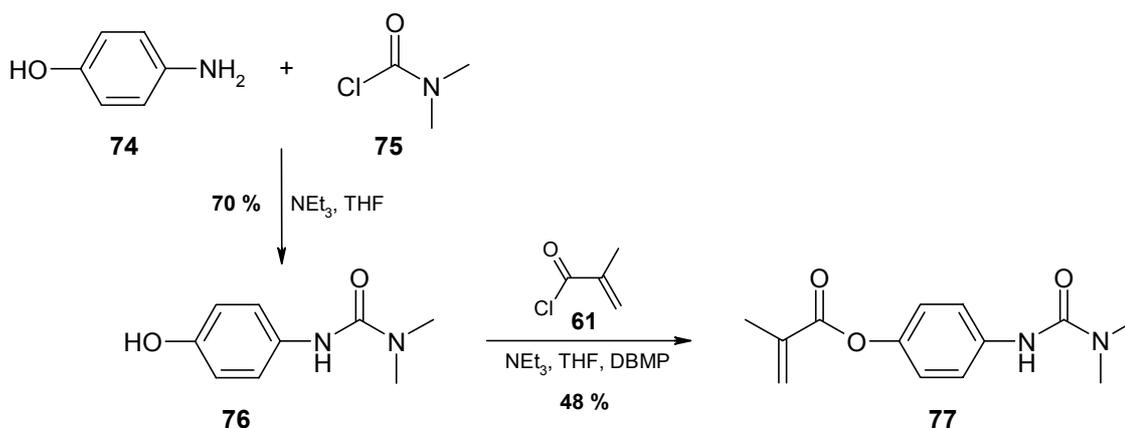
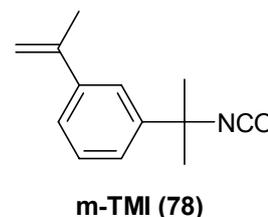


Abb. 5-12. Darstellung einer Verbindung mit polymerbindender blockierter Isocyanatfunktion und polymerisierbarer Methacrylgruppe.

Durch die anschließende Umsetzung des N,N-Dimethyl-N'-(4-hydroxyphenyl)harnstoffs (**76**) mit Methacrylsäurechlorid (**61**) erfolgt die Einführung der polymerisierbaren Gruppe. Trotz Verwendung des Radikalinhibitors 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (DBMP) beträgt die Ausbeute an N,N-Dimethyl-N'-(4-methacryloyloxyphenyl)harnstoff (**77**) lediglich 48 %.

Wie sich später zeigen wird, ist der N,N-Dimethyl-N'-(4-methacryloyloxyphenyl)harnstoff (**77**) nicht zum Aufbau polyacrylatgebundener Kupplungsreagenzien geeignet, da bei seiner Verwendung eine Polymerisation des Reaktionsansatzes nicht beobachtet wird und somit die Bildung der gewünschten Copolymerisate ausbleibt. Für den Fall, dass die Struktur von **77** für die Inhibierung der Polymerisation verantwortlich zu machen ist, sollte sich durch Einsatz funktionell entsprechender, jedoch strukturell unterschiedlicher Verbindungen die Darstellung der polymeren Beschichtungsreagenzien dennoch realisieren lassen. Zur Synthese copolymerisierbarer Verbindungen mit polymerbindenden Gruppen erweist sich 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(methylvinyl)benzol (m-TMI) (**78**) als präparativ wertvolle Ausgangsverbindung, da es bereits eine radikalisch polymerisierbare Vinylgruppe trägt und die Isocyanatfunktion leicht modifiziert werden kann. Die Darstellung der Endprodukte gelingt dabei ausgehend von **78** zumeist in wenigen Schritten mit guten bis sehr guten Ausbeuten.



So kann beispielsweise 1-(1-Amino-1-methylethyl)-3-(1-methylvinyl)benzol (**80**), welches nicht kommerziell erhältlich ist^[58], in einer Eintopfreaktion in 80 %iger Ausbeute synthetisiert werden, indem das mit Methanol und DABCO intermediär gebildete Methylurethan **79** durch Einwirkung einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung verseift wird. Ein direktes Umsetzen von **78** mit Alkali ist nicht praktikabel, da hierbei große Mengen des entsprechenden symmetrischen Harnstoffs gebildet werden.

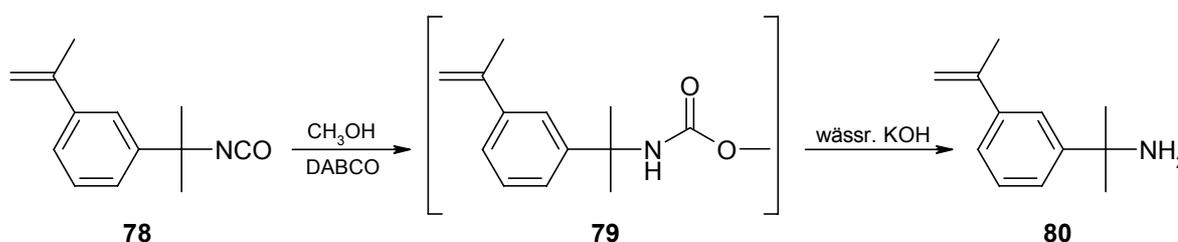


Abb. 5-13. Darstellung von 1-(1-Amino-1-methylethyl)-3-(1-methylvinyl)benzol (**80**).

* m-TMI wird technisch nicht mit Phosgen aus dem Amin **80** dargestellt, sondern durch Addition von [HNCO] an 1,3-Bis-(1-methylvinyl)benzol.

Die chemische Blockierung von m-TMI (**78**) ist mit zahlreichen Reagenzien problemlos möglich. Die Umsetzung lässt sich jedoch im Fall von über Sauerstoff blockierenden Verbindungen nur durch Zugabe von Auxiliaren erwirken. So erhält man das Urethan **81** durch Reaktion von **78** mit einem fünffachen Überschuss an tert-Butanol und äquimolaren Mengen an Cu(I)Cl in trockenem DMF, während zur Bildung des 1-(3-(1-Methylvinyl)phenyl)-1-methylethyl-carbaminsäurephenylesters (**82**) der katalytische Einfluss von Natriumhydrid notwendig ist.

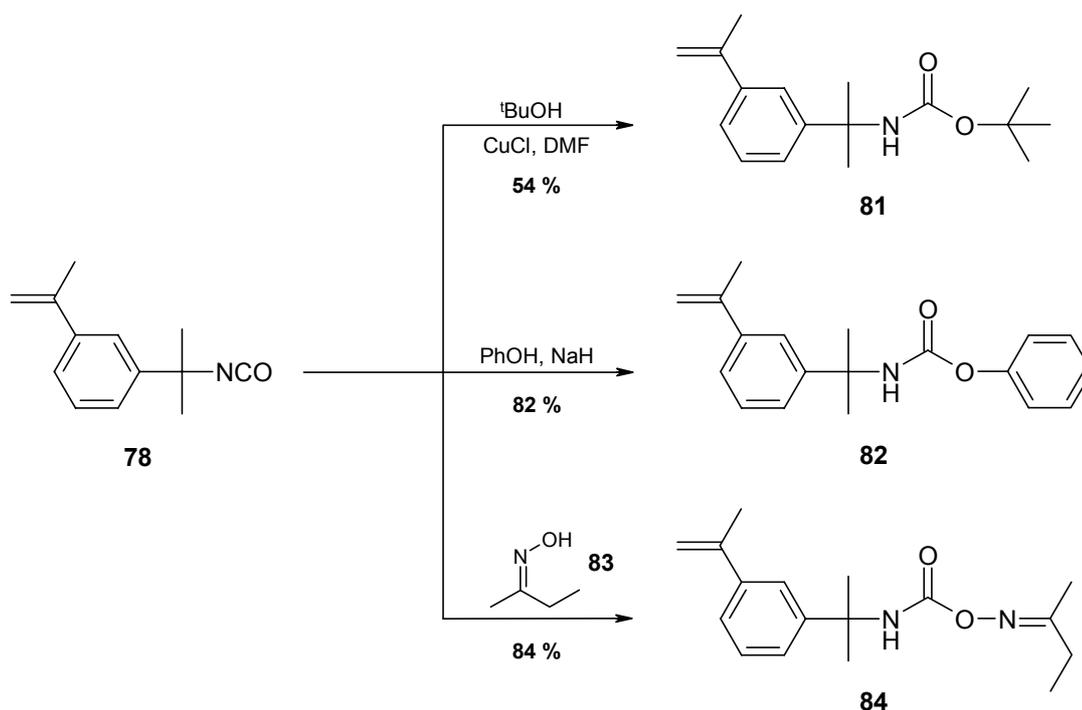


Abb. 5-14. Blockierung von m-TMI (**78**) mit tert-Butanol, Phenol und 2-Butanonoxim (**83**).

Als Ausnahme hierzu ist die Reaktion von m-TMI (**78**) mit 2-Butanonoxim (**83**) zu sehen, die keiner zusätzlichen Katalyse bedarf. Aufgrund der nucleophilen Stickstofffunktion des Oxims kann hier von einem autokatalytischen Mechanismus ausgegangen werden.

Bei Verwendung von Dimethylamin bzw. 3,5-Dimethylpyrazol (**86**) lässt sich die Blockierung von m-TMI (**78**) ohne Katalysatorzusatz durchführen. Hierbei hat sich trockener Diethylether als Lösungsmittel bewährt, da der gebildete N,N-Dimethyl-N'-1-(3-(1-methylvinyl)phenyl)-1-methylethylharnstoff (**85**) in diesem Solvens unlöslich ist und einfach durch Filtration der Reaktionslösung in reiner Form isoliert werden kann.

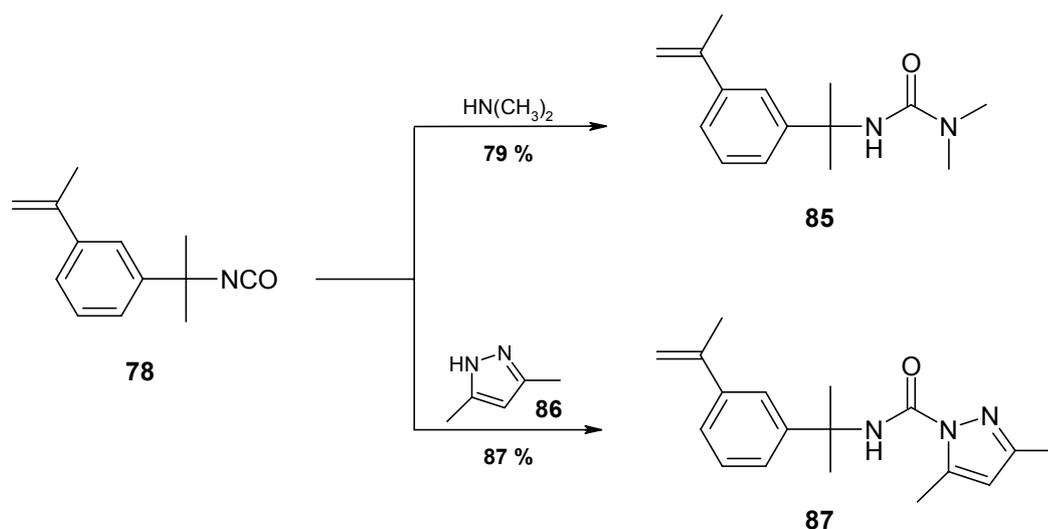


Abb. 5-15. Blockierung von m-TMI (**78**) mit Dimethylamin und 3,5-Dimethylpyrazol (**86**).

Auch bei der Darstellung des Harnstoffs **87** wird Diethylether als Solvens verwendet. Das Produkt wird nach ca. 3-stündiger Reaktionszeit durch Entfernen des Lösungsmittels als farbloses Öl in 87 %iger Ausbeute erhalten.

Durch die beschriebenen Synthesen stehen eine Reihe copolymerisierbarer Verbindungen mit blockierten Isocyanatfunktionen zum Aufbau polyacrylatgebundener Kupplungsreagenzien zur Verfügung. Ob die dargestellten Urethane **81**, **82**, **84** und die Harnstoffe **85** und **87** tatsächlich auch ihrer postulierten Wirkungsweise entsprechen und demnach unter Wärmeeinwirkung dissoziieren, muss jedoch zuvor überprüft werden. Hierzu existieren mehrere Verfahren, wie beispielsweise die Massenspektrometrie, mit der allgemein labile, spaltbare Positionen innerhalb eines Moleküls lokalisiert werden können (vgl. Kap. 4.2.5). Desweiteren können mit Hilfe der Thermo-FT-IR- und Thermo-NMR-Spektroskopie in den Fällen einer thermisch induzierten Fragmentierung der Proben Aussagen über die Thermolysetemperaturen und die Strukturen der erzeugten Fragmente getroffen werden.

5.4.1 Thermo-FT-IR-spektroskopische Untersuchungen

5.4.1.1 Das Messverfahren

Wird eine thermolabile Substanz erhitzt, treten ab einer definierten Temperatur Veränderungen in der Struktur des Molekülgerüsts auf. Hierbei kann es sich im einfachsten Fall um die Fragmentierung des Moleküls handeln. In vielen Fällen lassen sich solche Strukturveränderungen infrarotspektroskopisch verfolgen.

Das Messverfahren der hier beschriebenen Thermo-FT-IR-Spektroskopie, basiert auf der kontinuierlichen Erwärmung einer kleinen Probe der thermolabilen Substanz. Dabei werden in konstanten Zeitintervallen FT-IR-Spektren aufgenommen, durch die auftretende Veränderungen verfolgt werden können. Die erhaltenen Spektren lassen sich in einem Diagramm, dem sogenannten "waterfall-plot" darstellen. Die auftretenden Veränderungen manifestieren sich demnach in Bandenintensität und -lage.

Für die Aufnahme dieser Spektren wurde eine Apparatur verwendet, die es ermöglicht, temperaturabhängige Messungen an einem FT-IR-Spektrometer der Firma BIO-RAD, Modell FTS 175, unter Verwendung der ansonsten zur Messung von KBr-Verreibungen standardmäßig benutzten Drift-Einheit durchzuführen. Dies wird durch eine Messeinheit ermöglicht, die, befestigt auf dem Probenkörperschlitten, in die Drift-Einheit des Spektrometers eingebracht werden kann.

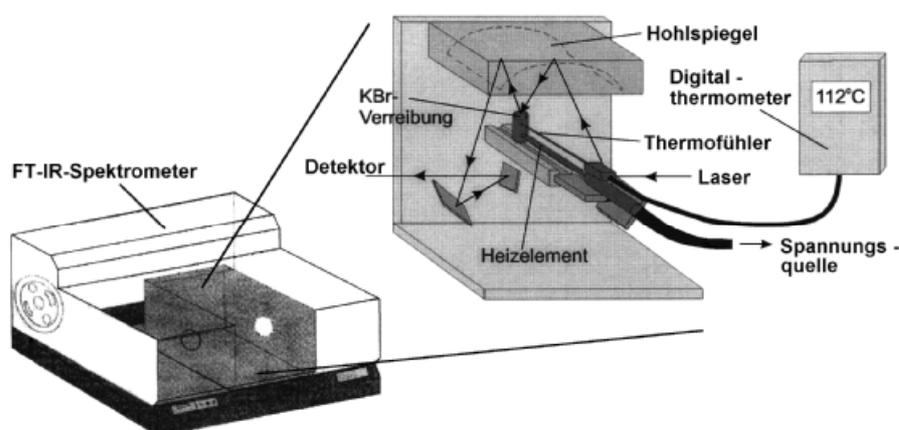


Abb. 5-16. Thermo-FT-IR-Spektrometer mit modifizierter Drift-Einheit.^[59]

Diese Messeinheit besteht aus einem kupfernen Probenpfännchen, welches durch ein Heizelement auf Temperaturen bis zu 200 °C erwärmt werden kann. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Netzgerät, an dem, bei konstanter Spannung, die Stromstärke stufenlos regelbar ist. Die Temperatur der Probe wird mit einem Fühler gemessen, der direkt unterhalb des Probenpfännchens angebracht ist.

Durch eine spezielle Software des FT-IR-Spektrometers wird es möglich über ein definiertes Zeitintervall eine Vielzahl von Spektren hintereinander aufzunehmen. Mit Hilfe des Temperaturfühlers kann nun jedem einzelnen Spektrum die Temperatur zugeordnet werden, bei der es gemessen wurde. Bei Vergleich der Spektren untereinander lassen sich die Temperaturen bestimmen, bei denen thermische Prozesse einsetzen.

Die Thermo-FT-IR-Spektroskopie wird demnach zum einen angewendet, wenn Veränderungen im System erkannt und detektiert werden sollen. Außerdem können mit Hilfe dieses Messverfahrens Informationen über die chemische Struktur der neu gebildeten Substanzen erhalten werden, da die Bandenlage und -intensität mit der Neubildung bzw. Abnahme infrarotaktiver funktioneller Gruppen korrelieren. Die Thermo-FT-IR-Spektroskopie ist somit ein leistungsfähiges analytisches Messverfahren, um thermisch bedingte Strukturumwandlungen verfolgen zu können.

5.4.1.2 Vermessung der *m*-TMI-Derivate

Mit Hilfe dieser Methode kann die Thermolyse der Verbindungen **81**, **82** und **85** verfolgt und die entsprechenden Thermolysetemperaturen bestimmt werden. Die Dissoziation in Isocyanat und Blockierungsreagenz tritt demnach im Fall von **81** ab einer Temperatur von 147 °C auf, während die vergleichbaren Spaltungen von **82** und **85** bereits bei 123 °C bzw. 121 °C IR-spektroskopisch zu beobachten sind.

Auch für die Verbindungen **84** und **87** lassen sich die Deblockierungstemperaturen mittels Thermo-FT-IR-Spektroskopie bestimmen, doch findet die Deblockierung hier bei auffallend niedrigen Temperaturen statt. Im Fall von **84** setzt die Thermolyse bei einer Temperatur von 74 °C ein, im Fall von **87** bereits bei 62 °C. Darüber hinaus zeigen die erhaltenen Spektren, die im folgenden abgebildet sind, ungewöhnlich intensive Absorptionen in dem für Isocyanate typischen Infrarot-Bereich (für **84** bei 2256 cm⁻¹, für **87** bei 2258 cm⁻¹).

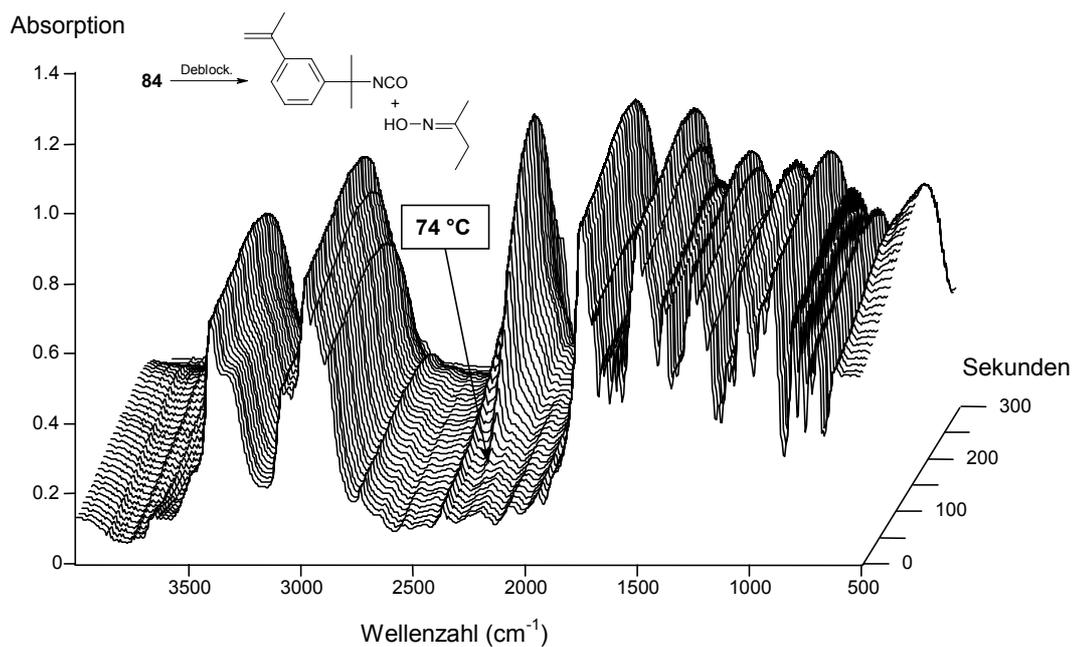


Abb. 5-17. Thermo-FT-IR-Spektrum von **84**.⁸

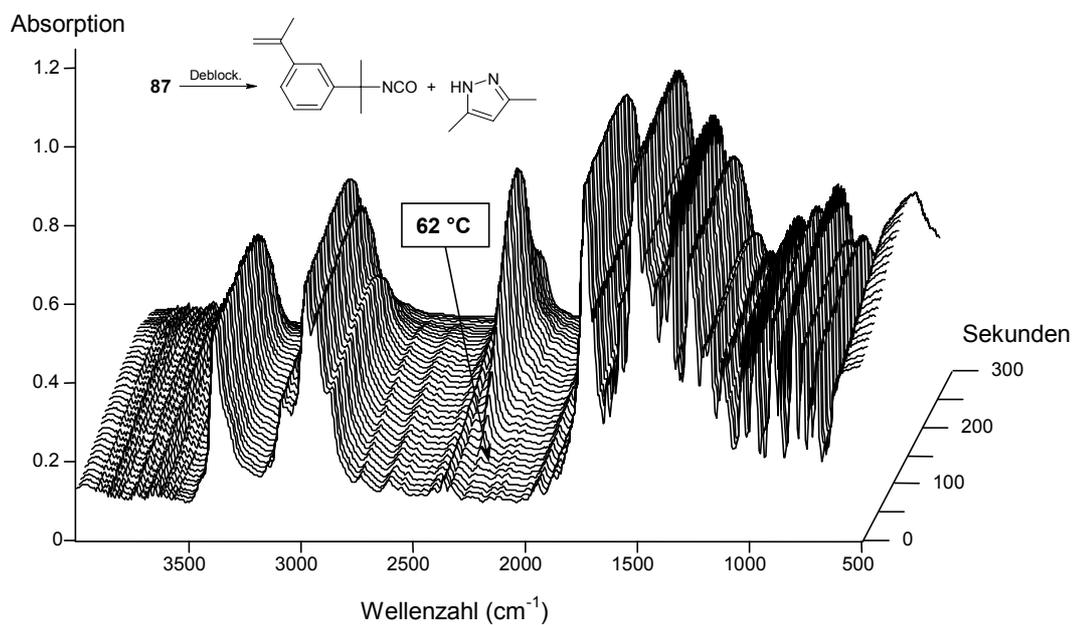


Abb. 5-18. Thermo-FT-IR-Spektrum von **87**.⁸

⁸ Da die Messzeiten in Korrelation zur Temperatur stehen, entspricht jede Zeitangabe einer bestimmten Messtemperatur.

A. MÜHLEBACH^[60] und J. FECH *et al.*^{[61],[62]} haben den Mechanismus der Thermolyse verschiedener pyrazol- bzw. oximblockierter Isocyanate näher untersucht. Sie erklären die beobachteten, geringen Thermolysetemperaturen durch die Möglichkeit einer intramolekularen Protonenübertragung und damit verbunden mit dem Auftreten eines energetisch günstigen, cyclischen Übergangszustands. Für die Verbindungen **84** und **87** ist dies in Abbildung 5-19 gezeigt.

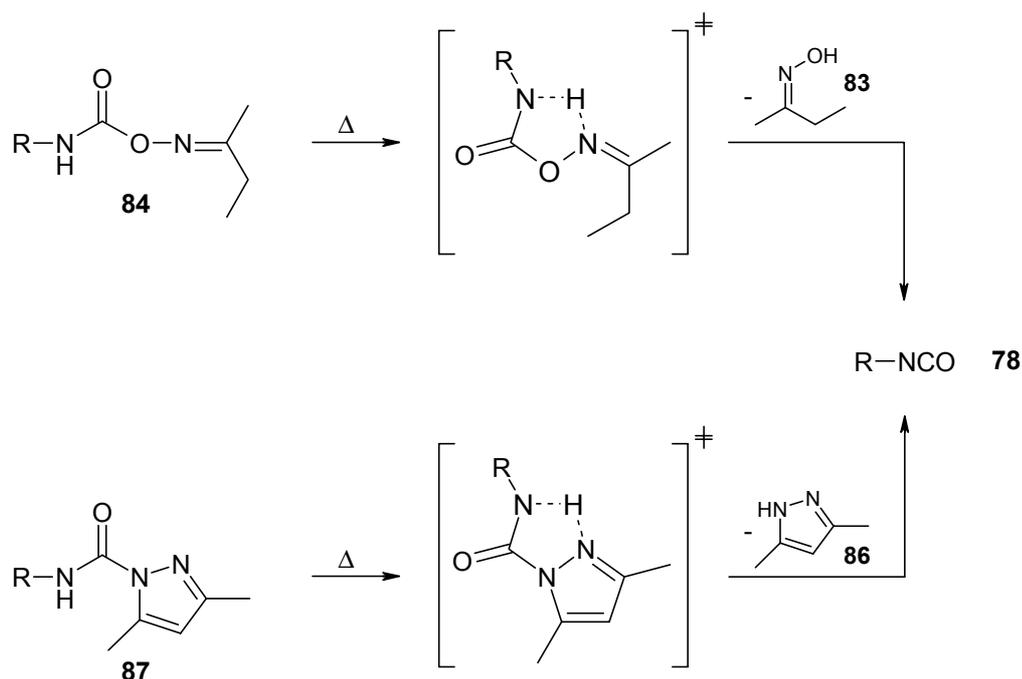
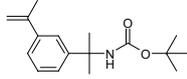
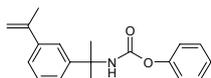
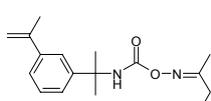
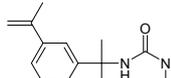
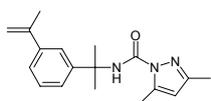


Abb. 5-19. Erleichterte Thermolyse durch Ausbildung cyclischer Übergangszustände.

Wie sich später zeigen wird, sind zur Darstellung der polymeren Kupplungsreagenzien Polymerisationstemperaturen von 80 °C erforderlich. Da die Thermolysetemperaturen der blockierten Isocyanate **84** und **87** darunter liegen, würde hier bereits während der Polymerisation eine vorzeitige Dissoziation eintreten. Die Verbindungen **84** und **87** sind daher zum Aufbau der gewünschten Copolymerisate nicht geeignet. In Tabelle 5-1 sind die Ergebnisse der Thermo-FT-IR-Untersuchungen zusammengefasst.

Tabelle 5-1. Zusammenfassung der Ergebnisse der Thermo-FT-IR-Untersuchungen.

Nr.	Verbindung	Blockierungsmittel	NCO-Bande	T _{Deblock.}	verwendbar
81		tert-Butanol	2259 cm ⁻¹	147 °C	+
82		Phenol	2256 cm ⁻¹	123 °C	+
84		2-Butanonoxim	2256 cm ⁻¹	74 °C	-
85		Dimethylamin	2263 cm ⁻¹	121 °C	+
87		3,5-Dimethylpyrazol	2258 cm ⁻¹	62 °C	-

5.4.2 Thermo-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Thermo-FT-IR-Spektroskopie stellt, wie gesehen, eine leistungsfähige Methode zur Bestimmung von Thermolysetemperaturen dar, wenn es um die Vermessung von Proben in fester Form geht. Bei der klebtechnischen Verwendung von sowohl niedermolekularen als auch polymeren Kupplungsreagenzien liegen diese Verbindungen nach deren Auftrag auf der Oberfläche in fester Form vor. Der Zustand des Systems ändert sich jedoch durch Applikation des flüssigen Klebstoffs, da sich das Kupplungsreagenz in diesem Fall zwischen einem festen Substrat und dem flüssigen Klebstoffharz befindet. Um die Wirksamkeit von Kupplungsreagenzien, die blockierte Isocyanat-Funktionen tragen, im Hinblick auf ihre praktische Anwendung ganzheitlich bestimmen zu können, ist demnach zusätzlich zur Thermo-FT-IR-Spektroskopie ein Verfahren anzuwenden, bei dem die Proben in Lösung vermessen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich die Thermo-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung von Deblockierungstemperaturen in Lösung bewährt. Die betreffende Probe wird dabei in einem hochsiedenden, bezüglich der Dissoziationsprodukte inerten, deuterierten Lösungsmittel[#] gelöst und anschließend unter Erwärmung des NMR-Probenkopfes bei verschiedenen Temperaturen ¹H-NMR-analytisch vermessen. Der einsetzende Thermolysevorgang manifestiert sich in dem Auftreten neuer Signale und der gleichzeitigen Abnahme der Integralintensitäten der ursprünglichen Peaks.

Bei der Bestimmung von Thermolysetemperaturen mittels Thermo-FT-IR-Spektroskopie kann in der Regel kurz vor dem Dissoziationsvorgang das Schmelzen der Probe beobachtet werden.^{[63],[64]} Es ist daher zu vermuten, dass das Schmelzen der Probe – also der Übergang in die flüssige Phase – eine Grundvoraussetzung der Deblockierung ist. Da bei der Thermo-NMR-Spektroskopie bereits in Lösung gemessen wird und damit die Barriere des Wechsels des Aggregatzustands nicht überwunden werden muss, ist davon auszugehen, dass bei dieser Messmethode niedrigere Thermolysetemperaturen ermittelt werden als bei der Thermo-FT-IR-Spektroskopie.

Am Beispiel des blockierten Isocyanats **85** soll dies näher untersucht werden. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die gemessenen und im folgenden gezeigten ¹H-NMR-Spektren unter Verwendung eines verschlossenen NMR-Rohrs aufgenommen wurden und es sich somit bei den beobachteten Vorgängen um Reaktionen unter Gleichgewichtsbedingungen handelt.

Zu Beginn ist in Abbildung 5-20 das entsprechende ¹H-NMR-Spektrum von **85** unter Verwendung von C₂D₂Cl₄ als deuteriertem Lösungsmittel bei einer Messtemperatur von 25 °C zu sehen. Es zeigt u.a. die typische Aufspaltung der diastereotopen Methylenprotonen und die intensitätsstarken Signale der verschiedenen CH₃-Gruppen.

[#] 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂ stellt ein inertes Lösungsmittel dar und ist mit einem Siedepunkt von 146 °C für die Bestimmung der Thermolysetemperaturen der synthetisierten Reagenzien geeignet.

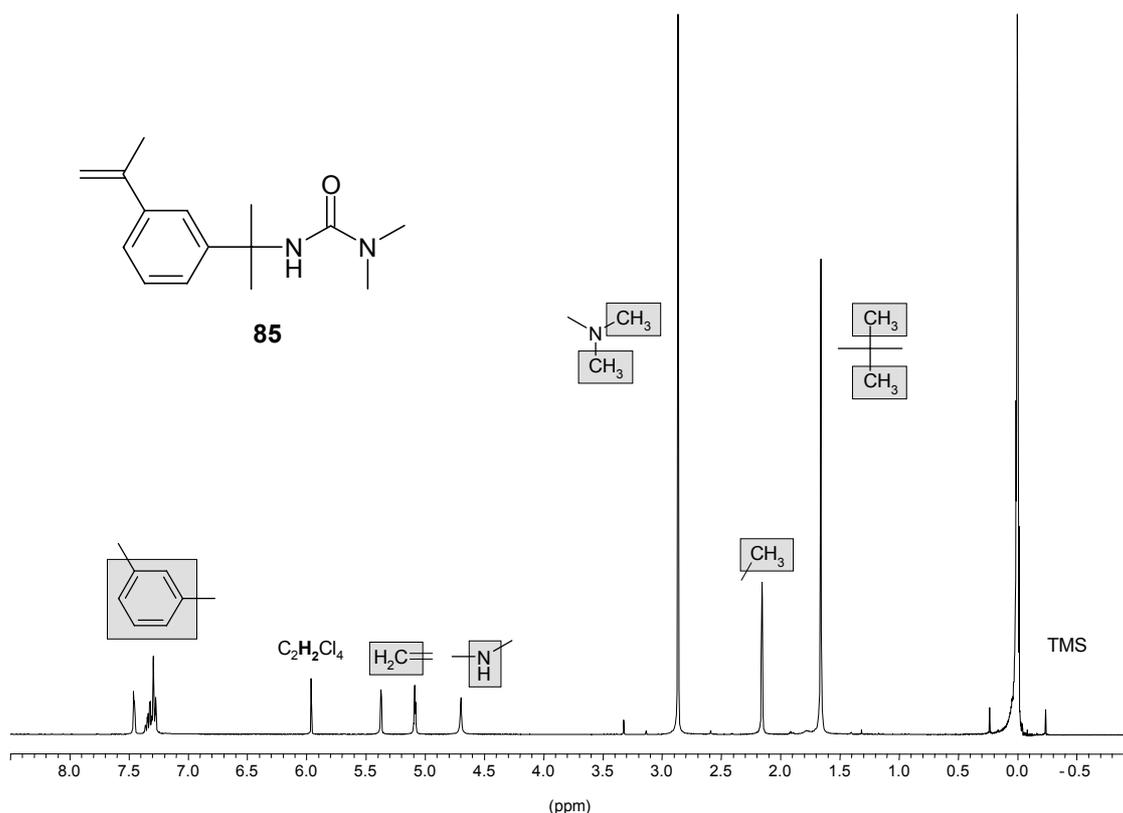


Abb. 5-20. ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz) von **85** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 25 °C.

Bei dem Aufheizen der gelösten Probensubstanz lässt sich anhand der resultierenden NMR-Spektren bereits ab einer Temperatur von 90 °C die Thermolyse von **85** nachweisen. Dies wird besonders bei der Betrachtung des Bereichs zwischen 1.40 ppm und 3.00 ppm deutlich, da hier die intensitätsstarken Signale der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und der $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen liegen. Gemäss Abbildung 5-21 kann sowohl die Bildung von m-TMI als auch die Freisetzung von Dimethylamin anhand der Spektren belegt werden. Es zeigt sich, dass mit steigender Temperatur die Menge an Dissoziationsprodukten zu- und damit verbunden die Menge an eingesetzter Probe abnimmt. Durch Auswertung der Integrale wird deutlich, dass bei 120 °C, also der Temperatur bei der laut Thermo-FT-IR-Spektroskopie die Deblockierung gerade einsetzt, die Probe unter Gleichgewichtsbedingungen in Lösung bereits zu ca. 30 % dissoziiert ist.

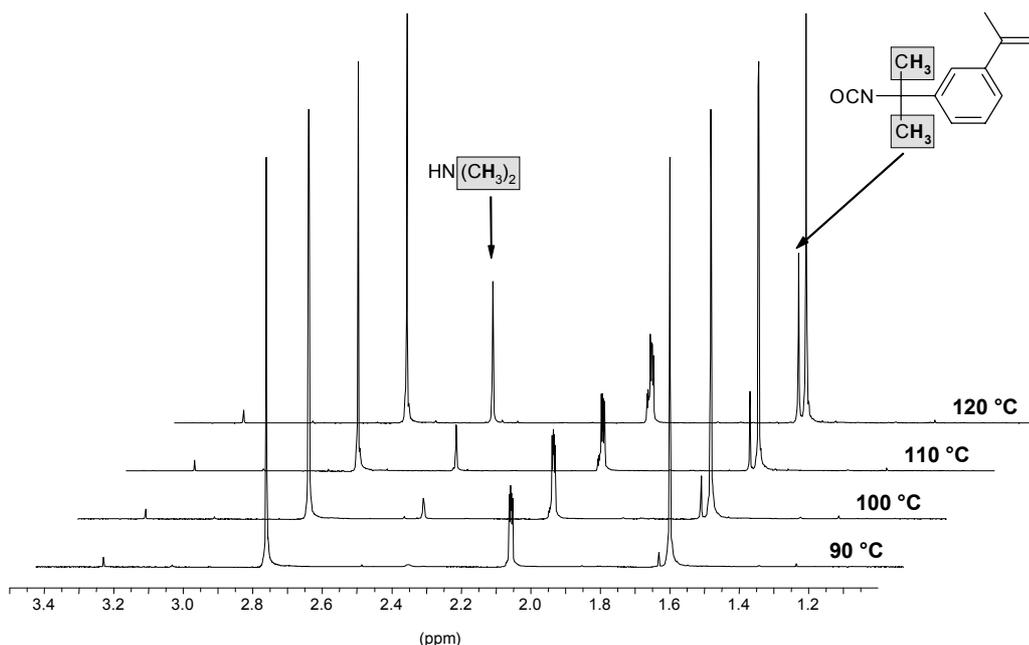


Abb. 5-21. ¹H-NMR-analytischer Nachweis (250 MHz) der Thermolyse von **85** bei erhöhten Temperaturen.

Es kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Thermolyse blockierter Isocyanate in Lösung bei deutlich niedrigeren Temperaturen abläuft als es für die in fester Form vermessenen Substanzen der Fall ist. Hier müssen die Proben erst bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzt werden, bevor eine Dissoziation überhaupt eintreten kann. Somit kann konstatiert werden, dass die Thermolysetemperaturen von den Aggregatzuständen der eingesetzten Proben abhängig sind.

Darüber hinaus zeigt sich, dass das Ausmaß der Dissoziation bei einsetzender Reaktion unter Gleichgewichtsbedingungen klein ist. Dennoch genügt dieser geringe Anteil, gemäss dem Prinzip von LE CHATELIER[§], zur vollständigen Umsetzung der Ausgangsverbindung, wenn offene Systeme verwendet werden, bei denen ein Entweichen der Dissoziationsprodukte möglich ist. Da sowohl die Herstellung als auch die Applikation der polymeren Kupplungsreagenzien mit blockierten Isocyanatfunktionen ausschließlich unter offenen Bedingungen durchgeführt wird, muss auch hier mit einem Umsatz der entsprechenden Reagenzien gerechnet werden.

[§] siehe Lehrbücher der physikalischen Chemie.

5.5 Durchführung der Polymerisation

5.5.1 Anaerobe Bedingungen

Der Begriff *anaerob* für Klebstoffe ist der Biologie entliehen und beschreibt zur Polymerisation fähige Systeme, die in Anwesenheit von Luftsauerstoff aus flüssigen Monomeren bestehen und erst unter Luftausschluss sowie in Gegenwart von Metallionen rasch zu einem Polymer aushärten. Für die Darstellung polymerer Kupplungsreagenzien erscheint die Verwendung eines solchen Systems als gut geeignet, da aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie des anaeroben Härtungsprozesses die Polymerisation in der Regel schnell bei Raumtemperatur und darunter erfolgt^[65], also bei schonenden Bedingungen.

Bei der anaerob durchgeführten Polymerisation wird in der Praxis oft auf Härtungssysteme zurückgegriffen, die auf tertiären Aminen, Sulfimiden und Hydroperoxiden basieren. Das gängigste System hierfür besteht aus Saccharin (**88**), N,N-Dimethyl-p-toluidin (**89**) und Cumolhydroperoxid (**90**).^[66]

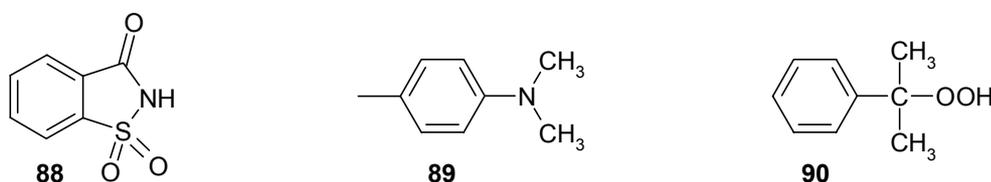


Abb. 5-22. Komponenten des anaeroben Härtungssystems.

Der Mechanismus dieses anaeroben Härtungssystems wurde erst kürzlich durch S. WELLMANN aufgeklärt^[67], wobei die ursprüngliche Annahme^[68] eines radikalischen Härtungsvorgangs mit Cumolhydroperoxid als Radikalstarter bestätigt wurde. Im Initiierungsschritt kann das Cumolhydroperoxid durch Zerfall unter dem Einfluss von Metallionen auf zweierlei Weise Radikale bilden, von denen beide Radikaltypen reaktiv genug sind, um die Polymerisation der Monomere zu starten.^[69]

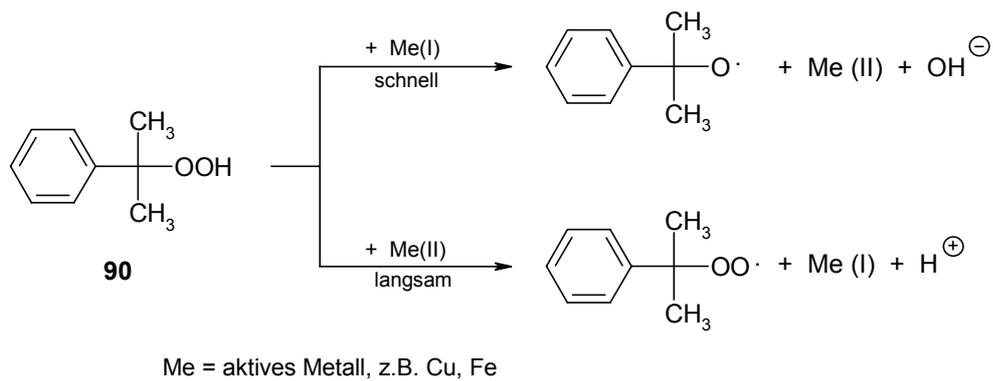


Abb. 5-23. Metallkatalysierter radikalischer Zerfall von Cumolhydroperoxid.

Gemäß den angeführten Überlegungen wird zur anaeroben Darstellung der polyacrylatgebundenen Kupplungsreagenzien ein Härtingssystem bestehend aus Saccharin (**88**), N,N-Dimethyl-p-toluidin (**89**), Cumolhydroperoxid (**90**) und Cu(II)-Acetat eingesetzt und eingangs dessen Wirksamkeit anhand der Polymerisation von Methylacrylat (**59**) überprüft. Es stellt sich heraus, dass bereits bei einer Temperatur von 4 °C innerhalb einer Stunde farbloses Polymethylacrylat (**91**) als „weicher“ Feststoff erhalten wird.

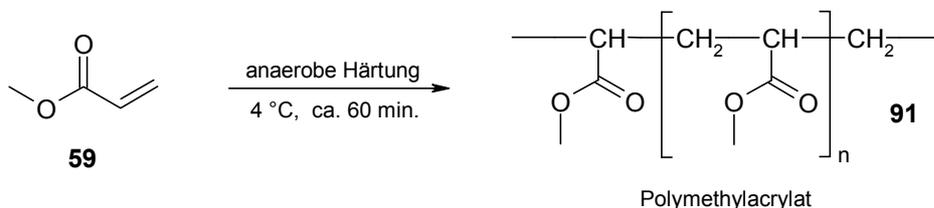


Abb. 5-24. Anaerobe Härting von Methylacrylat (**59**).

Die Darstellung der polymeren Kupplungsreagenzien sollte wie in Abb. 5-3 (s. Seite 46) gezeigt durch Copolymerisation des Methylacrylats (**59**) mit den metall- bzw. polymer-spezifischen Comonomeren möglich sein. Wird jedoch versucht, Methylacrylat mit 10 mol% N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)methacrylamid (**63**) anaerob zu copolymerisieren, bleibt eine Polymerisation des Ansatzes aus. Als Ursache hierfür ist die Komplexbildung zwischen der Salicylsäuregruppe und dem Cu(II)-Kation auszumachen, wodurch das Metallion dem Härtingssystem entzogen wird und somit zur Initiierung des Radikalkettenmechanismus nicht mehr zur Verfügung steht.

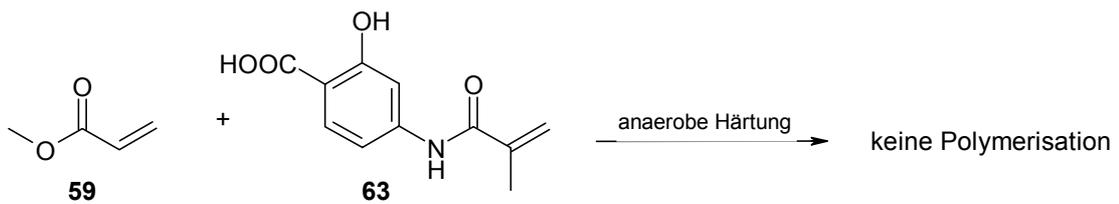


Abb.5-25. Versuch der anaeroben Copolymerisation von Methylacrylat (**59**) mit N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)methacrylamid (**63**).

Aufgrund der Inhibierung der metallkatalysierten Generierung von Primärradikalen und der damit blockierten anaerob verlaufenden Polymerisation wird die Synthese der polyacrylatgebundenen Kupplungsreagenzien unter aeroben Bedingungen mit thermischer Initiierung durchgeführt.

5.5.2 Radikalische Polymerisation mit thermischer Initiierung

Bei der thermisch initiierten Polymerisation werden im allgemeinen thermolabile Verbindung als Radikalstarter verwendet, deren Zerfall durch Einwirkung von Wärmeenergie herbeigeführt wird. Häufig eingesetzte Initiatoren sind beispielsweise Dibenzoylperoxid, Dikaliumpersulfat, Benzpinakol oder Di-tert-butylperoxid, wobei sich im Rahmen der durchgeführten Arbeiten 2,2'-Azobis-(isobutyronitril) (AIBN) (**10**) zur Darstellung der polymeren Kupplungsreagenzien bewährt hat. Der Zerfall des Initiators in Isobutyronitril-Radikale (**11**) verläuft bei 80 °C mit signifikanter Geschwindigkeit, so dass die Polymerisation ebenfalls bei dieser Temperatur durchgeführt wird.

Aufgrund der Tatsache, dass einige der verwendeten Reaktanden als Feststoff vorliegen, erfolgt die Darstellung der Polymere zweckmäßigerweise unter den Bedingungen einer Lösungsmittelpolymerisation. Als Lösungsmittel empfiehlt sich hier ein 1:1-Gemisch aus Ethanol und Ethylacetat, da alle eingesetzten Stoffe in diesem Medium gut löslich sind und somit ein homogener Reaktionsablauf gewährleistet wird.

Demgemäss werden zur Darstellung der polymeren Kupplungsreagenzien die Edukte in dem gewählten Lösungsmittelgemisch aufgenommen und die Polymerisation durch Erwärmung des Ansatzes auf 80 °C eingeleitet. Während der Reaktionsdurchführung kann innerhalb der ersten Stunden eine deutliche Zunahme der Viskosität der Reaktionslösung beobachtet werden. Nach einer Polymerisationsdauer von 24 Stunden ist diesbezüglich keine weitere Veränderung mehr zu erkennen, so dass nach dieser Zeit die Polymerisation beendet wird. Im folgenden sind die angewendeten Reaktionsbedingungen im speziellen aufgeführt.

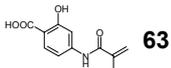
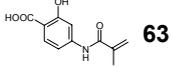
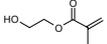
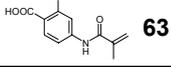
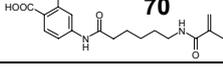
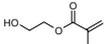
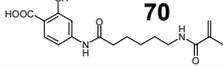
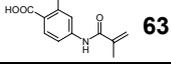
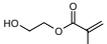
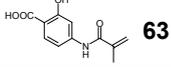
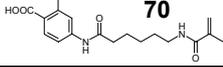
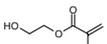
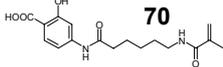
Tabelle 5-2. Angewendete Reaktionsbedingungen zur Darstellung polyacrylatgebundener Kupplungsreagenzien.

<i>Polymerisationsbedingungen</i>	
Menge an AIBN (10)	0.06 mmol
Menge an Polymerbildner	10 mmol
Menge an komplexbildendem Comonomer	1 mmol
Menge an polymerbindendem Comonomer	1 mmol
Lösungsmittel	Ethanol/Ethylacetat (1:1)
Reaktionstemperatur	80 °C
Polymerisationsdauer	24 Stunden

Zur Aufarbeitung wird die viskose Reaktionslösung nach Abkühlen in Ethanol gegeben, wodurch die gewünschten höhermolekularen Copolymerisate ausgefällt werden. Nicht abreagierte Edukte und Polymere mit nur geringem Molekulargewicht verbleiben hingegen in Lösung und werden durch anschließendes Dekantieren des ethanolischen Überstands abgetrennt. Die aufgereinigten höhermolekularen Polymere werden durch intensives Trocknen im Ölpumpenvakuum von Lösungsmittelrückständen befreit und schliesslich als farbloses Feststoffgemisch isoliert.

Nach dieser Methode lassen sich unter Einsatz der Polymerbildner Methylacrylat (**59**) und Triethylenglycoldimethacrylat (**60**) in Kombination mit den polymerbindenden Comonomeren 2-Hydroxyethylmethacrylat (**71**) (2-HEM) und Methacrylsäure (MCS) (**72**) sowie den komplexbildenden Salicylsäurederivaten **63** und **70** verschiedene Copolymerisate herstellen. Im Gegensatz hierzu bleibt bei Verwendung der polymerbindenden Comonomere **73**, **80**, **81**, **82** bzw. **85** die Polymerisation des jeweiligen Ansatzes gänzlich aus, so dass die entsprechenden polymeren Kupplungsreagenzien mit Epoxid-, Amin-, oder blockierten Isocyanatfunktionen als polymerbindende Gruppen auf diese Weise nicht synthetisiert werden können.

Tabelle 5-3. Übersicht über die erfolgreich durchgeführten Polymerisationen.

Polymerbildner	polymerbindendes Comonomer	komplexbildendes Comonomer	Bezeichnung des Copolymers
MA	-	 63	Cop-1
MA	 MCS	 63	Cop-2
MA	 2-HEM	 63	Cop-3
MA	 MCS	 70	Cop-4
MA	 2-HEM	 70	Cop-5
MA/TEGDM	 MCS	 63	Cop-6
MA/TEGDM	 2-HEM	 63	Cop-7
MA/TEGDM	 MCS	 70	Cop-8
MA/TEGDM	 2-HEM	 70	Cop-9

Wie in Tabelle 5-2 gezeigt, erfolgt die Darstellung der Produkte **Cop-2** - **Cop-9** durch Copolymerisation von zehn Teilen Polymerbildner mit einem Teil polymerbindendem Comonomer. Darüber hinaus können ausgehend von **Cop-3** ebenfalls Copolymerisate mit einem erhöhten Anteil an Comonomer synthetisiert werden. Tabelle 5-4 gibt im folgenden einen Überblick über die durchgeführten Variationen.

Tabelle 5-4. Variationen bezüglich des Anteils an 2-Hydroxyethylmethacrylat (2-HEM).

Anteil an Methylacrylat	Anteil an 2-HEM	Anteil an komplexbildendem Comonomer 63	Bezeichnung des Polymers
10 mmol	1 mmol	1 mmol	Cop-3
7 mmol	4 mmol	1 mmol	Cop-10
3 mmol	8 mmol	1 mmol	Cop-11

Durch eine Erhöhung des Anteils an 2-HEM sollten für eine Reaktion mit dem Klebstoffharz mehr polymerbindenden Gruppen zur Verfügung stehen und in Folge dessen, bei einem klebtechnischen Einsatz der Copolymerisate **Cop-10** und **Cop-11**, eine verbesserte Anbindung an das Klebstoffpolymer zu registrieren sein. Andererseits erfolgt jedoch durch eine Vergrößerung der Anzahl an Hydroxyethyl-Gruppen eine Zunahme des hydrophilen Charakters der gebildeten Copolymerisate, so dass bei Klebungen im Bereich der beschichteten Fügeiteiloberflächen mit einem erleichterten Angriff von Wasser gerechnet werden muss. Welcher dieser beiden Effekte sich letztendlich als dominierend herausstellt, wird durch praktische Klebtests, deren Ergebnisse in Kapitel 7 vorgestellt werden, ermittelt.

5.5.3 Struktur und Charakterisierung der Produkte

Bei der Verwendung von Methylacrylat (**59**) als Polymerbildner werden aufgrund seiner Monofunktionalität ausschließlich Copolymerisate mit linearer Struktur erhalten, wobei der Aufbau der kleinsten wiederkehrenden Einheit durch das gewählte Verhältnis des Polymerbildners zu den eingesetzten Comonomeren bestimmt wird. Im Fall der Produkte **Cop-2** bis **Cop-5** sollte eine alternierende Abfolge der unterschiedlichen Bestandteile der Polymerketten zu beobachten sein, bei der gemäss einer statistischen Verteilung je fünf Methylacrylat-Einheiten als Spacer zwischen den komplexbildenden und den polymerbindenden Gruppen liegen. Abbildung 5-26 zeigt einen Ausschnitt aus der Polymerstruktur.

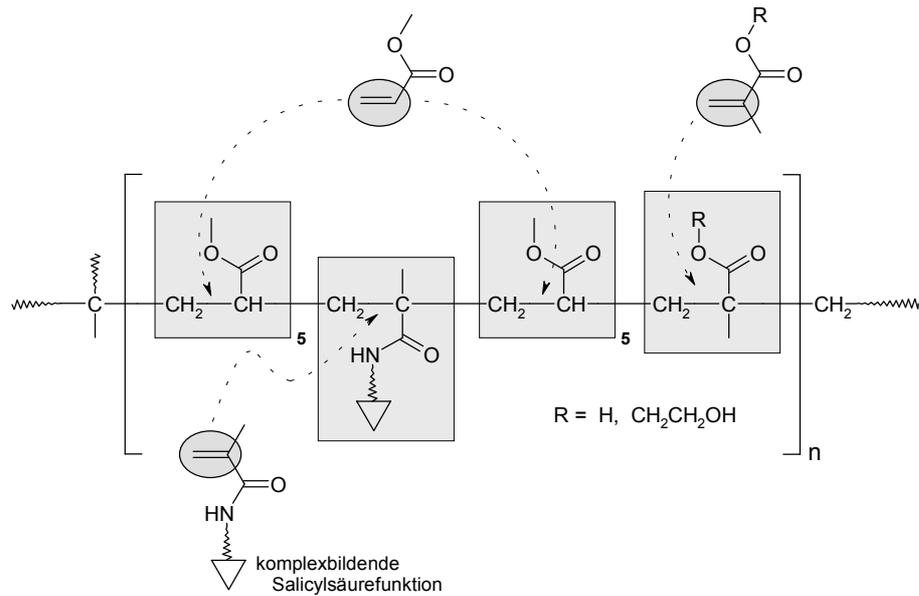


Abb. 5-26. Struktur der Produkte **Cop-2** bis **Cop-5**.

Im Unterschied dazu werden bei Einsatz eines Methylacrylat/TEGDM-Gemisches (80:1) Produkte mit einer netzwerkartigen Struktur erhalten, wie sie in Abbildung 5-27 gezeigt ist. Hier sind lineare, hauptsächlich durch Methylacrylat gebildete Polymerstränge über TEGDM-Einheiten verbunden, wobei aufgrund des Mischungsverhältnisses nach etwa 40 Methylacrylateinheiten eine Quervernetzung erfolgt.

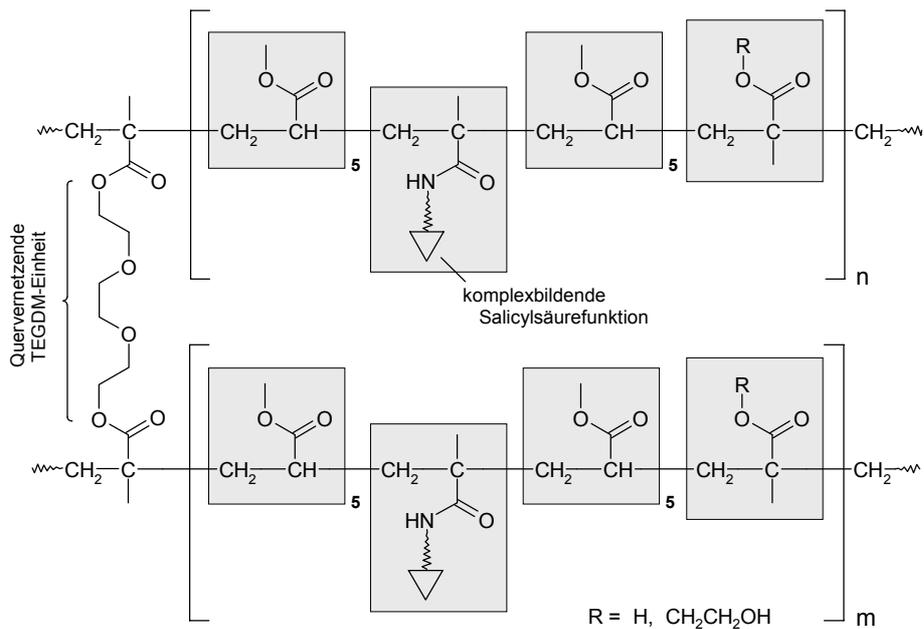


Abb. 5-27. Struktur der Copolymerisate **Cop-6** bis **Cop-9**.

Zur näheren Charakterisierung der hergestellten Polymerisate werden verschiedene Messverfahren angewendet. So lassen sich durch Gelpermeationschromatographie (GPC) die Molekulargewichts-Verteilungen und die Zahlen- bzw. Massenmittel der molaren Massen der Copolymerisate bestimmen, was anhand des Produktes **Cop-1** im folgenden exemplarisch gezeigt ist.

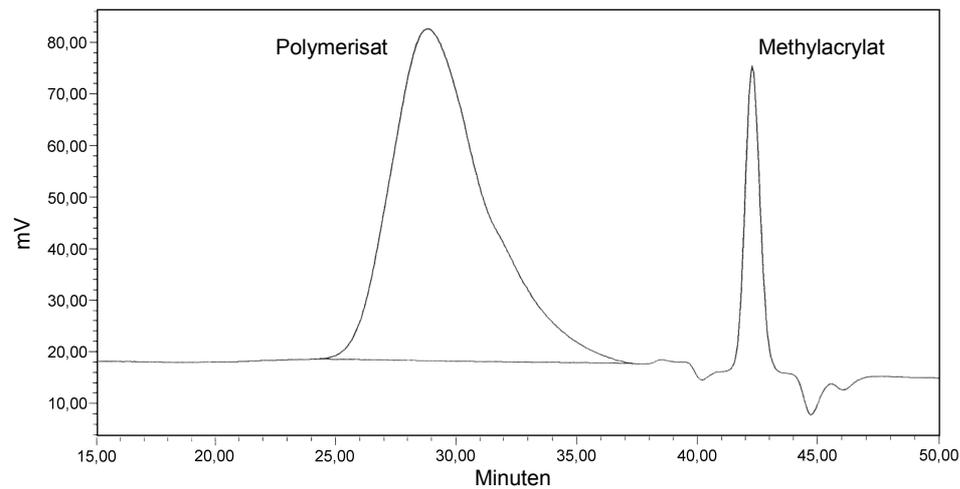


Abb. 5-28. Gelpermeationschromatogramm von **Cop-1**.

Die Betrachtung des Chromatogramms verdeutlicht, dass neben der eigentlichen Polymerfraktion zusätzlich nach etwas längerer Zeit ein weiteres Produkt eluiert wird. Durch vergleichende GPC-Messungen wird dies als Methylacrylat identifiziert. Es ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um nicht umgesetztes Edukt des Polymerisationsansatzes handelt, welches bei der Aufarbeitung nicht vollständig abgetrennt werden konnte und folglich dem Copolymerisat anhaftet.

Die Molekulargewichts-Verteilung von Polymeren lässt sich durch Auswertung des Gelpermeationschromatogramms bestimmen. Dazu wird im ersten Schritt die *INTEGRAL-MOLEKULARGEWICHTS-VERTEILUNG* ermittelt, wobei jede kumulative Gewichtsfraktion⁺ gegen ihre jeweilige molekulare Masse⁺⁺ (oder den Logarithmus der molekularen Masse) aufgetragen wird.

⁺ Die kumulative Gewichtsfraktion bezüglich der Molekularen Masse M_1 ist die Gewichtsfraktion, zu der alle Moleküle mit einer kleineren oder gleichgroßen Masse wie M_1 gehören.

⁺⁺ Die Bestimmung der molekularen Massen erfolgt anhand einer zuvor durchgeführten Kalibrierung.

Durch Differenzierung der resultierenden Funktion ergibt sich die sogenannte *DIFFERENTIAL-MOLEKULARGEWICHTS-VERTEILUNG*. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, für ein Molekül i mit der molekularen Masse M_i seinen Anteil am Polymerisat direkt aus dem entsprechenden Diagramm abzulesen.

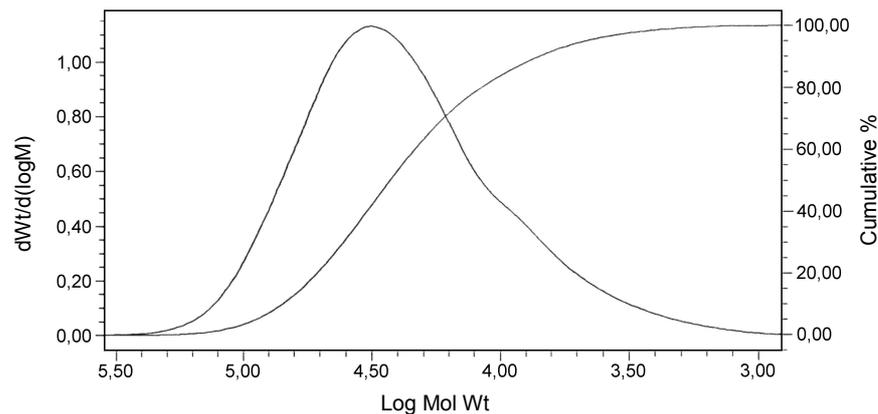


Abb. 5-29. *DIFFERENTIAL-MOLEKULARGEWICHTS-VERTEILUNG* von **Cop-1**.

Da Polymerisate aus einer großen Anzahl von Molekülen mit unterschiedlichen molaren Massen zusammengesetzt sind, wird nicht von *der* molaren Masse eines Polymers gesprochen. Vielmehr werden zur Beschreibung solcher Polymersysteme Größen verwendet, die als Zahlenmittel (\bar{M}_n) bzw. Massenmittel (\bar{M}_w) der molaren Masse eines Polymerisats bezeichnet werden. Sie sind folgendermaßen definiert:^{[70],[71]}

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}$$

mit: n_i = Anzahl der Moleküle mit der Masse M_i .

Aus diesen beiden Größen lässt sich ein Ausdruck für die Polydispersität D eines Polymerisats ableiten:

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad .$$

Die Polydispersität erlaubt eine Aussage über die Breite der Molmassenverteilung innerhalb eines polymeren Systems. Wenn die Polydispersität ungefähr 1 ist, das Zahlenmittel und das Massenmittel also nahezu gleich groß sind, dann liegt eine enge Molmassenverteilung vor, das Polymer ist demnach monodispers.

Für die Klasse der hergestellten polymeren Kupplungsreagenzien sind exemplarisch am Copolymerisat-1 die Werte für Zahlenmittel, Massenmittel und Polydispersität folgendermaßen bestimmt worden.

Copolymerisat	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Polydispersität D
Cop-1	15356	33784	2.20

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Polymerisate ist die NMR-Spektroskopie, mit deren Hilfe sich insbesondere die Strukturen und die Zusammensetzungen der dargestellten polymeren Kupplungsreagenzien näher bestimmen lassen. Repräsentativ sei an dieser Stelle das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts **Cop-2** diskutiert, welches in Abbildung 5-30 gezeigt ist.

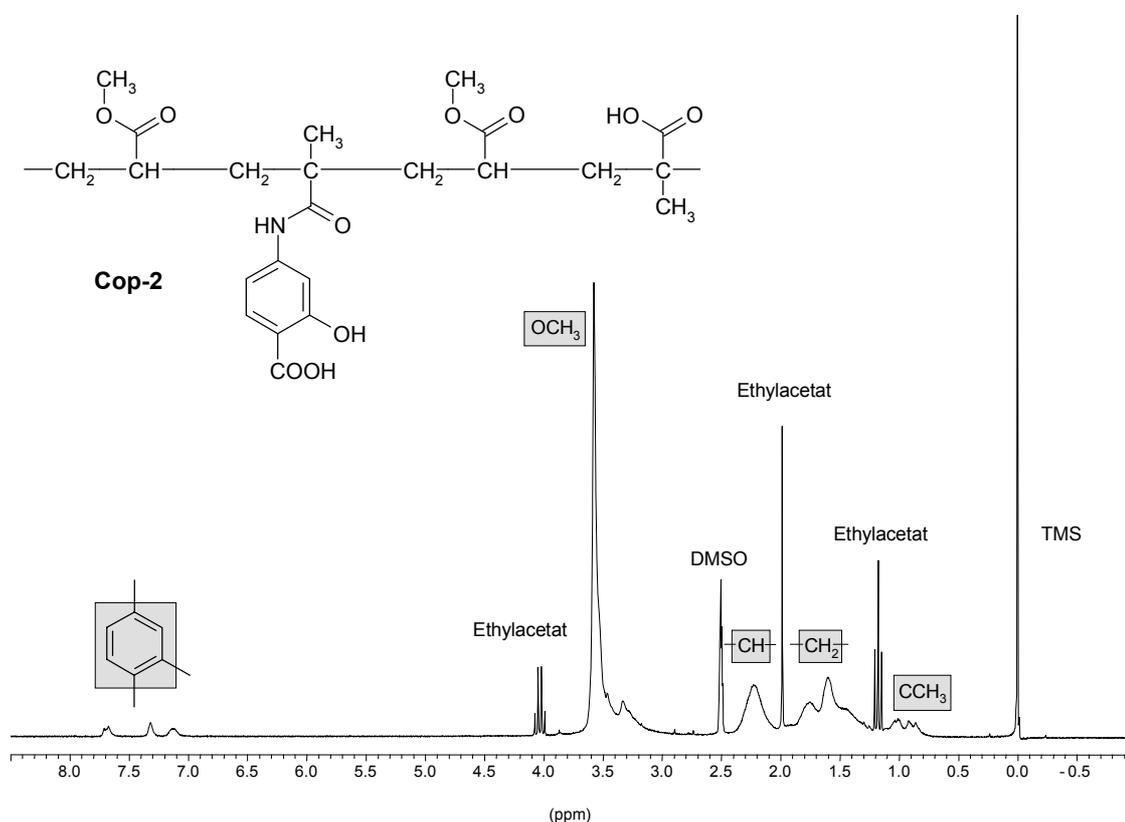


Abb. 5-30. ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz) von **Cop-2** in DMSO-d_6 .

Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestätigt die vermutete Zusammensetzung des synthetisierten Copolymers-2 und zeigt für alle erwarteten Methyl-, Methylen- und Methin-Protonen die entsprechenden Signale in der für Polymere typischen breiten Form. Ebenso sind die Peaks der aromatischen Protonen des komplexbildenden Comonomers im Bereich zwischen 7.00 ppm und 7.80 ppm deutlich zu lokalisieren. Bezüglich der Protonensignale der Amid-, der Carboxy- und der Hydroxy-Funktionen ist davon auszugehen, dass diese aufgrund der Messbedingungen nicht zu beobachten sind oder aber durch andere, verbreiterte Signalgruppen verdeckt werden.

Die Mengen in denen die zur Herstellung von **Cop-2** eingesetzten Monomere tatsächlich copolymerisiert wurden, lassen sich durch Betrachtung der Integrale ermitteln. Zweckmäßigerweise werden hierbei die Signale der CCH_3 -, CH- und Phenylprotonen betrachtet, da diese relativ scharf abgegrenzt sind und somit die Bestimmung ihrer Integrale am genauesten ist. Auf diese Weise ergibt sich, dass Methylacrylat, Methacrylsäure und das komplexbildende Comonomer **63** in einem Verhältnis von 13:1:1 copolymerisiert wurden, was mit dem stöchiometrischen Einsatz von 10:1:1 im Rahmen der Fehlergrenzen gut übereinstimmt.

An diesem Beispiel wird deutlich, dass die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie einen wertvollen Beitrag zur Charakterisierung der erhaltenen Polymere leistet. Mit ihrer Hilfe wird der vermutete strukturelle Aufbau der Produkte verifiziert und die bezüglich der copolymerisierten Edukte postulierte anteilige Zusammensetzung der Produkte bestätigt.

6 Kupplungsreagenzien im praktischen Test

Im folgenden Teil der vorliegenden Arbeit soll überprüft werden, inwieweit sich die synthetisierten niedermolekularen und polymeren Kupplungsreagenzien zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an metallischen Oberflächen eignen. Hierzu werden Klebversuche mit dem Klebstoff durchgeführt, auf den die polymerspezifischen Reste zugeschnitten sind und im Anschluss daran mittels Zugscherversuch die entsprechenden Verbundfestigkeiten bestimmt.

6.1 Durchführung der Klebungen

Aufgrund der großen technischen Relevanz insbesondere in der Automobilindustrie werden zur Überprüfung der Wirksamkeit der dargestellten Beschichtungsreagenzien galvanisch verzinkte Stahlbleche mit der Größe 110 x 24 x 1 mm als Prüfkörper gewählt. Zur Oberflächenbehandlung werden diese lediglich 10 min mit Aceton im Ultraschallbad entfettet und abschließend kurz mit dem selben Lösungsmittel gespült.

Die Beschichtung der Fügeteile erfolgt im Tauchverfahren, wobei die verzinkten Stahlbleche bei Raumtemperatur 10 Sekunden in eine 1 %ige Lösung des jeweiligen Beschichtungsreagenzes getaucht werden. Als Lösungsmittel wird im Fall der niedermolekularen Kupplungsreagenzien Aceton und im Fall der polymeren Kupplungsreagenzien Ethylacetat verwendet.

Bei der Durchführung der Klebversuche wird als Klebstoff das gut untersuchte Epoxidharz-System bestehend aus Diglycidylbisphenol-A-ether (**1**) (DGBAE), Dicyandiamid (**5**) und Monuron (**7**) verwendet (s. Kap. 2.5.2). Die Aushärtung dieses Systems erfolgt bei 140 °C innerhalb von 4 Stunden.

Die hier vorliegenden Versuche richten sich nach dem Zugscherversuch mit der Prüfnorm DIN 53 283 (vgl. Kap. 2.8.1.1) und die ermittelten Festigkeiten der Klebungen sind, bezogen auf die effektive Klebfläche, die maximalen Zugscherfestigkeiten τ :

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

Die Anfangsfestigkeiten der verklebten Füge­teile werden nach dem Abkühlen im Zug­scherversuch ermittelt. Zur Simulierung von Alterungsprozessen und deren Auswirkung auf die Beständigkeit der Klebungen werden die Klebverbunde 14 Tage bei 70 °C in Leitungswasser ausgelagert. Im Anschluss daran werden sie getrocknet und im Zug­scherversuch geprüft.

6.2 Verwendung der niedermolekularen Kupplungsreagenzien

Im folgenden sind zur besseren Übersicht die niedermolekularen Kupplungsreagenzien, die bei den klebtechnischen Untersuchungen mit dem beschriebenen Epoxidharz zum Einsatz kommen, noch einmal zusammenfassend abgebildet.

Tabelle 6-1. Übersicht über die eingesetzten niedermolekularen Kupplungsreagenzien.

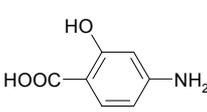
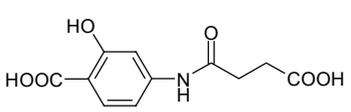
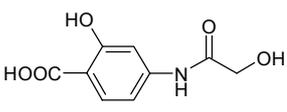
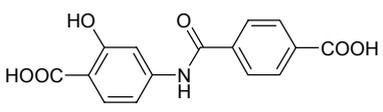
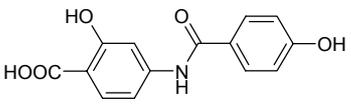
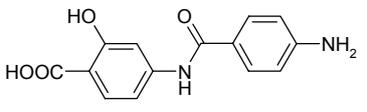
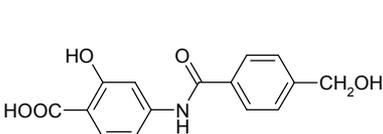
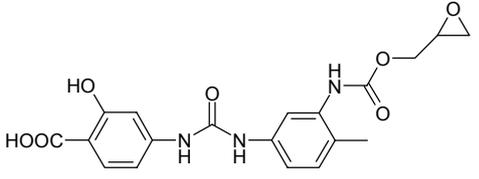
Verbindung	Nr.	Verbindung	Nr.
	16		32
	20		36
	25		40
	30		49

Abbildung 6-1 zeigt die Zug­scherfestigkeiten der Klebverbunde, welche mit Hilfe der Substanzen **16**, **20**, **25** und **30** angefertigt wurden. Als Referenz dienen Klebproben der vorbehandelten Prüfkörper, welche jedoch nicht beschichtet wurden.

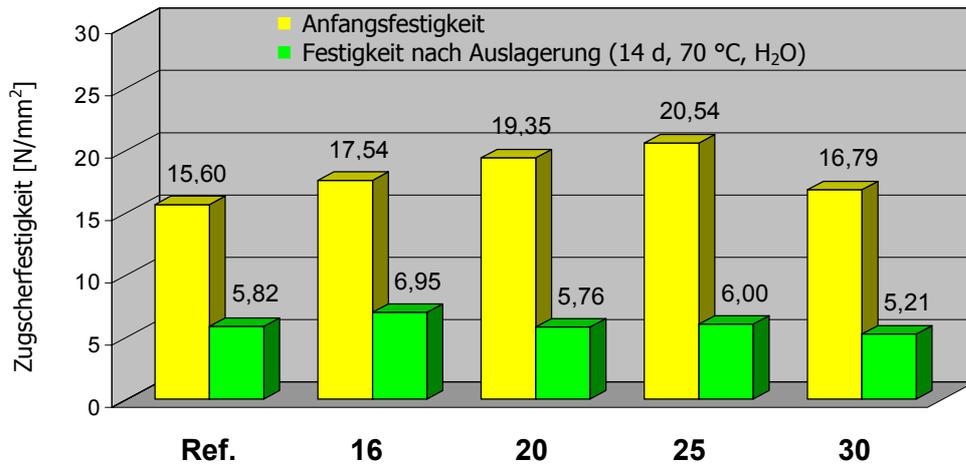


Abb. 6-1. Zugscherfestigkeiten der durch Verwendung von **16**, **20**, **25** und **30** angefertigten Klebverbunde.

Abbildung 6-2 zeigt die Zugscherfestigkeiten der Klebverbunde, welche mit Hilfe der Substanzen **32**, **36**, **40** und **49** angefertigt wurden. Als Referenz werden auch hier verklebte, nicht beschichtete Prüfkörper herangezogen.

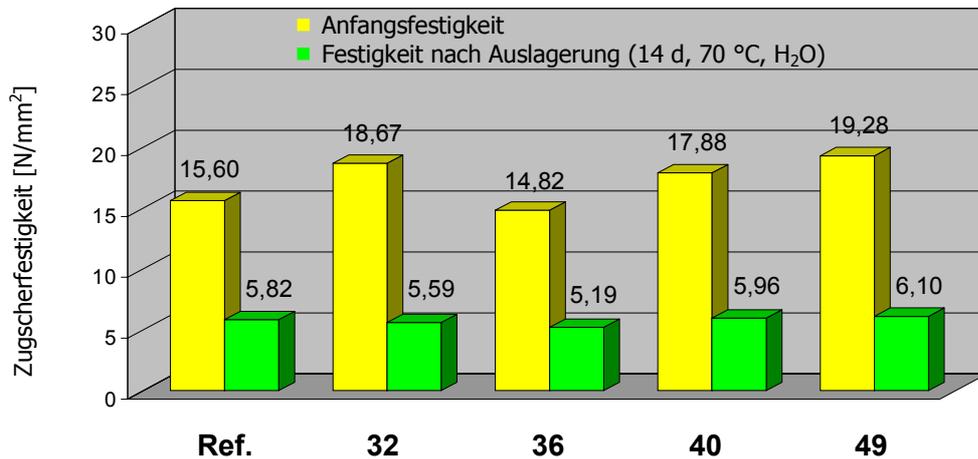


Abb. 6-2. Zugscherfestigkeiten der durch Verwendung von **32**, **36**, **40** und **49** angefertigten Klebverbunde.

Durch Betrachtung der delaminierten Füge­teile, können die Brüche aller untersuchten Klebungen makroskopisch als adhäsiv erkannt werden.

Die gemessenen Zugscherfestigkeiten belegen, dass sich mit Ausnahme von Verbindung **36** die Anfangsfestigkeit der Klebung durch Verwendung aller synthetisierten Kupplungsreagenzien steigern lässt. Besonders deutlich ist dies bei 4-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (**25**) der Fall; die Zugscherfestigkeit wird hier um 32 % erhöht. Zwar wird durch Verwendung von 4-Aminosalicylsäure (**16**) die Verbundfestigkeit auch nach Auslagerung gesteigert, doch ist dieser positive Effekt lediglich auf diese Verbindung beschränkt. Bei Verwendung der übrigen Kupplungsreagenzien sind die Veränderungen nicht signifikant.

Anhand dieser Ergebnisse ist zu erkennen, dass die durch die Beschichtungsreagenzien resultierenden Veränderungen durch den Einfluss von Wasser aufgehoben und somit nivelliert werden. Ausgehend von einer kovalenten Verknüpfung der Beschichtung mit dem Klebstoffharz, die durch Wassereinwirkung nicht tangiert werden sollte, kann vermutet werden, dass insbesondere die Anbindung des Kupplungsreagenzes an die Metalloberfläche unter den Bedingungen der Auslagerung geschwächt wird. Dies sollte deutlich der Fall sein, wenn die aufgetragenen Reagenzien in gestörter Weise auf der Oberfläche angeordnet sind, wie dies bereits von S. MÖLLER für verschiedene niedermolekulare Kupplungsreagenzien postuliert wurde.^[43] Die vergleichsweise geringen Zugscherfestigkeiten liegen zu einem großen Teil mutmaßlich hierin begründet.

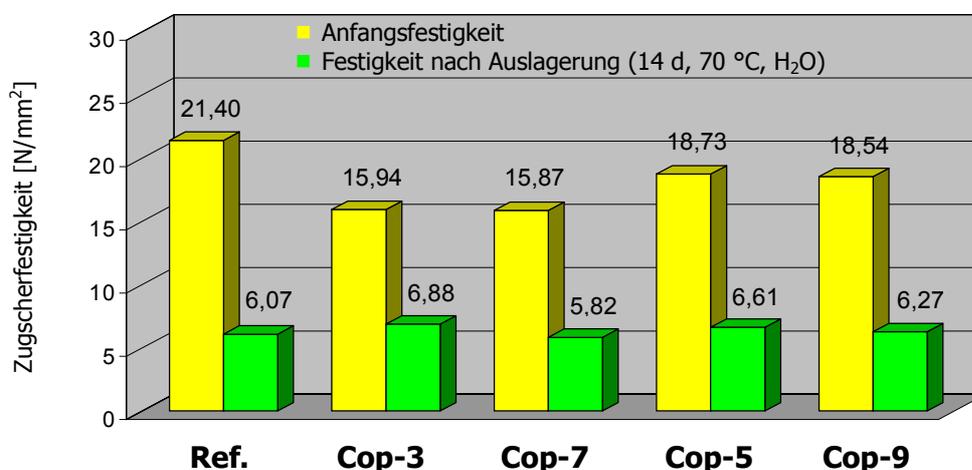
6.3 Verwendung der polymeren Kupplungsreagenzien

Zur Untersuchung der Wirksamkeit der polymergebundenen Kupplungsreagenzien werden die hydroxyfunktionalisierten Polymerisate **Cop-3**, **Cop-5**, **Cop-7** und **Cop-9** eingesetzt, deren genaue Zusammensetzungen an dieser Stelle noch einmal tabellarisch aufgeführt sind.

Tabelle 6-2. Übersicht über die eingesetzten polymeren Kupplungsreagenzien.

Polymerbildner	polymerbindendes Comonomer	komplexbildendes Comonomer	Bezeichnung des Copolymers
MA	2-HEM	63	Cop-3
MA	2-HEM	70	Cop-5
MA/TEGDM	2-HEM	63	Cop-7
MA/TEGDM	2-HEM	70	Cop-9

Abbildung 6-3 zeigt die Zugscherfestigkeiten der Klebverbunde der galvanisch verzinkten Prüfkörper, welche mit Hilfe der polymeren Kupplungsreagenzien angefertigt wurden. Als Referenz dienen Klebproben der vorbehandelten Prüfkörper, welche jedoch nicht beschichtet wurden.

**Abb. 6-3.** Zugscherfestigkeiten der durch Verwendung der Polymerisate **Cop-3**, **Cop-5**, **Cop-7** und **Cop-9** angefertigten Klebverbunde.

Die makroskopische Betrachtung der zerstörten Klebproben lässt durchgehend ein adhäsives Versagen der Klebungen erkennen. Die Auswertung der Zugscherfestigkeiten verdeutlicht, dass die Anfangsfestigkeiten der Verbunde mit beschichteten Fügeteilen merklich unter denen der Referenz liegen. Die aufgetragenen Polymere führen demnach im Hinblick auf die Anbindung des Klebstoffs an die Fügeteiloberfläche zu einer Passivierung.

Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse der Festigkeiten nach Auslagerung, dass dieser passivierende Effekt nicht nur gegenüber dem Klebstoffharz wirksam ist. Die Fügeflächen erhalten durch die Beschichtungen ebenfalls einen wasserabweisenden Charakter, so dass sich der schädigende Einfluss von Wasser in der Klebfuge weniger stark bemerkbar macht. Die gemessenen Zugscherfestigkeiten nach Auslagerung liegen daher im Vergleich zur Referenz tendenziell höher.

Die angeführten Aspekte legen die Frage nahe, ob durch zusätzliche Funktionalisierung der Polymerisate der quasi klebstoffabweisende Effekt verringert werden kann. Zur Beantwortung werden die Polymerisate mit erhöhten Anteilen an **63** herangezogen.

Tabelle 6-3. Eingesetzte Reagenzien mit erhöhten Anteilen an 2-HEM.

Anteil an Methylacrylat	Anteil an 2-HEM	Anteil an komplexbildendem Comonomer 63	Bezeichnung des Polymers
10 mmol	1 mmol	1 mmol	Cop-3
7 mmol	4 mmol	1 mmol	Cop-10
3 mmol	8 mmol	1 mmol	Cop-11

Abbildung 6-4 zeigt die Zugscherfestigkeiten der Klebverbunde, welche mit Hilfe der Polymerisate mit erhöhten Anteilen an 2-HEM angefertigt wurden. Zur Referenz werden Klebverbunde herangezogen, bei denen die Fügeflächen nicht beschichtet wurden.

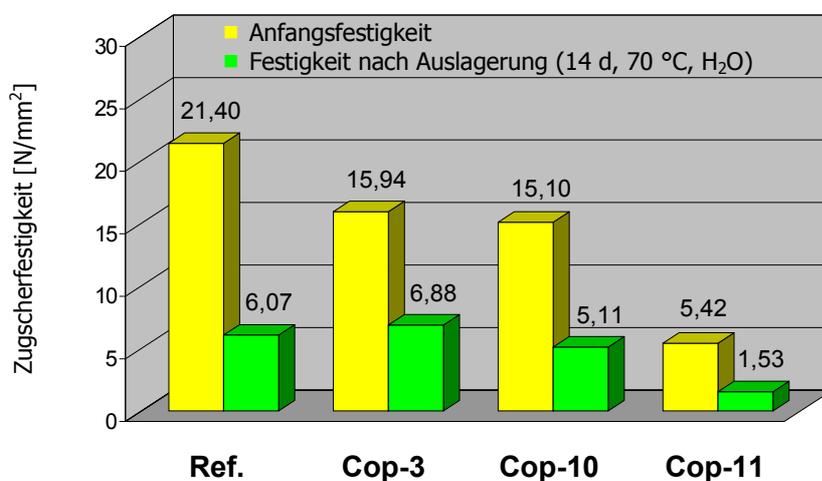


Abb. 6-4. Zugscherfestigkeiten der durch Verwendung der Polymerisate **Cop-3**, **Cop-10** und **Cop-11** angefertigten Klebverbunde.

Die Ergebnisse zeigen eine starke Abnahme der Zugscherfestigkeit bei einer zunehmenden Funktionalisierung der eingesetzten Reagenzien. So liegen beispielsweise die Anfangsfestigkeit wie auch die Festigkeit nach Auslagerung der durch Verwendung von **Cop-11** erhaltenen Klebverbunde bei lediglich 25 % der vergleichbaren Referenzwerte.

Bei der Erklärung dieses Verhaltens ist zu berücksichtigen, dass durch die zunehmende Funktionalisierung des Polymers der Abstand zwischen den funktionellen Gruppen stark reduziert wird. Es ist anzunehmen, dass infolgedessen diese Gruppen in Wechselwirkung treten und ihre Wirksamkeit hierdurch partiell verloren geht.

Darüber hinaus sollten die auftretenden Wechselwirkungen zu einer Faltung bzw. Verknäuelung der Polymerstränge führen, wodurch die polymeren Kupplungsreagenzien eine nicht ideale Konformation einnehmen. Durch Zusammenlagerung mehrerer polarer Gruppen können sich demnach innerhalb der Polymere verstärkt hydrophile Segmente bilden, die bezüglich des Angriffs von Wasser exponierte Positionen darstellen. Weiterhin sollten ebenfalls Segmente auftreten, deren Polarität durch die hydrophoben Eigenschaften des polymeren Rückgrades bestimmt werden. An diesen Stellen sollte der Vernetzungsgrad mit dem Klebstoffharz besonders gering sein.

Unabhängig von diesen Modellvorstellungen ist festzuhalten, dass ganz offensichtlich konformelle Fehlanordnungen der Polymere und ihre nicht ideale Anordnung auf der Metalloberfläche zu dem beobachteten starken Abfall der Zugscherfestigkeiten führen.

7 Metallophile Klebstoffe

7.1 Das Prinzip

Die Ergebnisse der durchgeführten Tests belegen, dass der klebtechnische Einsatz der dargestellten niedermolekularen und polymeren Kupplungsreagenzien nicht zu den erwarteten, verbesserten Verbundfestigkeiten führt. Im wesentlichen kann hierfür eine nicht ideale Anordnung der Beschichtungsreagenzien auf den Fügeflächen verantwortlich gemacht werden (vgl. Kap. 6.2).

Zusammenfassend ist also allgemein zu konstatieren, dass zur Erhöhung der Adhäsion die Einführung einer Schicht zwischen Oberfläche und Klebstoffpolymer mit Problemen verbunden ist und oftmals nicht in der Weise erfolgt, wie es der entsprechenden Modellvorstellung entspricht. Demnach erscheint es vorteilhafter, die Adhäsion zwischen Fügeflächen und Klebstoff durch intrinsische Modifikationen des Ausgangssystems Fügeflächen/Klebstoff zu verbessern. Ein Ansatzpunkt besteht hierbei in der (Vor)behandlung der Fügeflächen, die nach den bereits in Kapitel 2-3 beschriebenen Verfahren erfolgen kann. Außerdem sollte durch eine chemische Modifikation des Klebstoffs, die gezielt die adhäsiven Eigenschaften des Klebstoffharzes verändert, die Adhäsion zwischen Klebstoff und Oberfläche ebenfalls zu verbessern sein.

Betrachtet man das Verkleben von Metallen, so ist die Tendenz des Klebstoffs zur Anbindung an metallische Oberflächen dadurch zu steigern, in dem metallbindende Gruppen in das Klebstoffharz integriert werden. Die resultierenden Systeme werden im folgenden als metallophile Klebstoffe bezeichnet, deren Wirkungsweise in Abbildung 7-1 illustriert ist.

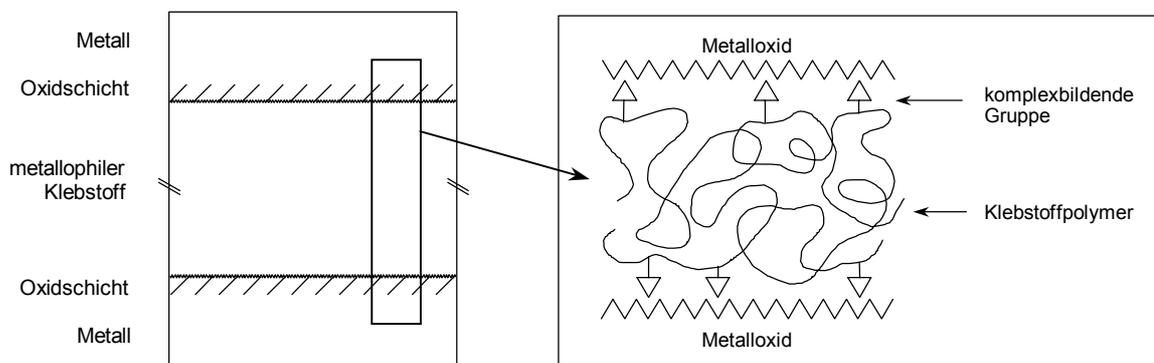


Abb. 7-1. Aufbau und Wirkungsweise metallophiler Klebstoffe.

Ähnlich den Kupplungsreagenzien empfehlen sich auch bei den metallophilen Klebstoffen komplexbildende Funktionen als metallbindende Gruppen, wobei deren Einbindung in das Klebstoffharz zweckmäßigerweise in Form von Comonomeren während der Polymerisation der Klebstoffmonomere erfolgt. Dies ist bei physikalisch abbindenden Systemen bereits bei der Herstellung der Klebstoffbestandteile der Fall, weswegen auch schon zu diesem Zeitpunkt der Zusatz der komplexbildenden Comonomere erfolgen muss. Im Gegensatz hierzu ist bei Reaktivklebstoffen, bei denen die Polymerisation der Monomere erst in der Klebfuge abläuft, die Zugabe der Comonomere kurz vor Verwendung des Klebstoffs durchzuführen.

7.2 Syntheseplanung

Bei der Wahl des Klebstoffsystems und des Comonomers sind zwei Punkte von entscheidender Bedeutung. Zum einen dürfen, damit der metallophile Klebstoff auch als solcher wirken kann, seine kohäsiven Eigenschaften durch den Zusatz nicht verschlechtert werden. Der Aushärtungsvorgang und hier im speziellen die Bildung des Klebstoffpolymers sollte demnach durch Einbindung des Comonomers nicht beeinträchtigt werden. Zum anderen muss jedoch ebenso gewährleistet sein, dass die komplexbildende Gruppe des Comonomers durch die ablaufende Polymerisation nicht verändert bzw. blockiert wird, da nur in diesem Fall der formulierte Klebstoff durch die Modifizierung einen „metallophilen“ Charakter erhält.

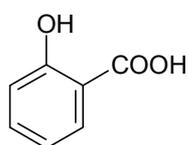
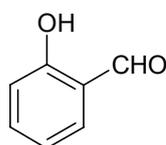
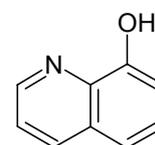
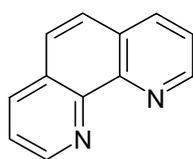
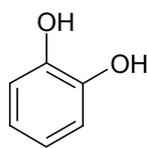
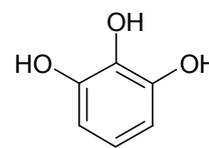
Obwohl die synthetisierten polyacrylatgebundenen Kupplungsreagenzien bezüglich der Verbesserung der Festigkeiten von Klebverbunden hinter den Erwartungen zurückbleiben, lassen sich dennoch anhand der durchgeführten Arbeiten Kenntnisse zur Darstellung metallophiler Klebstoffe gemäss den erwähnten Gesichtspunkten ableiten.

Wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, können komplexbildende Methacrylsäureamide auf Salicylsäurebasis mit Methylacrylat problemlos copolymerisiert werden, wodurch die Wahl von Polyacrylaten als Basisharze für metallophile Klebstoffe nahe liegt. Ausgehend von einem solchen System sollte eine kovalente Einbindung der komplexbildenden Gruppe in Form eines Derivats der (Meth)acrylsäure durch Copolymerisation mit den Klebstoffmonomeren möglich sein.

Da im allgemeinen unterschiedliche Komplexbildner bezüglich eines Metalls verschiedene Komplexbildungskonstanten aufweisen, ist davon auszugehen, dass metallophile Klebstoffe, die in ihren komplexbildenden Comonomeren variieren, unterschiedliche adhäsive Eigenschaften besitzen. Daher sollen neben dem bereits synthetisierten N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)methacrylamid (**63**) weitere komplexbildende Comonomere dargestellt und zur Formulierung mehrerer metallophiler Systeme herangezogen werden.

Zwar sind aus der analytischen Chemie eine ganze Reihe von komplexbildenden organischen Verbindungen bekannt, doch eignen sich vor dem Hintergrund einer gut durchzuführenden Funktionalisierung nur einige von ihnen.

Bei den Substanzen Salicylsäure (**12**), Salicylaldehyd (**92**), 8-Hydroxychinolin (**93**), 1,10-Phenanthrolin (**94**), Brenzcatechin (**95**) und Pyrogallol (**96**) handelt es sich um bekannte Komplexbildner^{[72],[73]}, die sich leicht durch Chlormethylierung bzw. Nitrierung derivatisieren lassen oder bereits als funktionalisierte Derivate erhältlich sind. Damit eignen sie sich in idealer Weise als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von komplexbildenden Comonomeren und somit zur Modifikation von auf Acrylharzen basierenden Klebstoffen.

**12****92****93****94****95****96**

Im folgenden muss es das Ziel sein, diese Verbindungen in copolymerisierbare Methacrylsäure-Derivate zu überführen und sie dann jeweils in ein geeignetes Klebstoffsystem auf Acrylat-Basis einzubinden.

7.3 Synthese komplexbildender Comonomere

Um die durch die Einbindung des Comonomers veränderten Eigenschaften des Klebstoffs ausschließlich auf die Wirkung der komplexbildenden Funktion zurückführen zu können, ist es sinnvoll, ein Referenzsystem zu formulieren und dieses vergleichend heranzuziehen. Es sollte analog aufgebaut sein, jedoch ein Comonomer beinhalten, das keine komplexbildende Gruppe aufweist.

An dieser Stelle soll daher einleitend die Synthese eines nicht metallbindenden Reagenzes vorgestellt werden, welches mit der bereits in Kapitel 5.3 erwähnten Verbindung **63** vergleichbar ist. Die entsprechende Substanz N-Phenylmethacrylamid (**98**) wird durch Umsetzung von Anilin (**97**) mit Methacrylsäurechlorid (**61**) und Triethylamin in trockenem THF in 69 %iger Ausbeute erhalten. Um eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern, wird die Reaktion bei einer Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Zusatz des Radikalinhibitors DBMP ausgeführt.

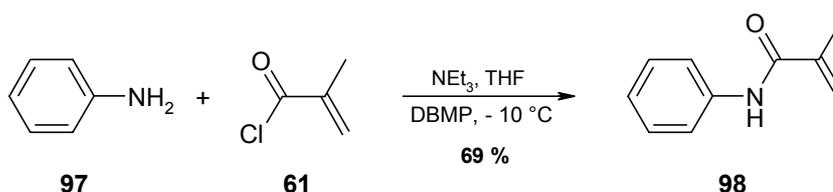


Abb. 7-2. Synthese von N-Phenylmethacrylamid (**98**).

Salicylaldehyd stellt als Komplexbildner eine vielversprechende Ausgangsverbindung dar und wird zur Einführung der Methacryl-Gruppe im ersten Schritt durch Chlormethylierung funktionalisiert. Dies erfolgt durch Umsetzung mit Paraformaldehyd in konzentrierter Salzsäure. Nach 48 Stunden wird das Produkt (**99**) durch Filtration und Waschen mit Diethylether in guter Ausbeute isoliert.

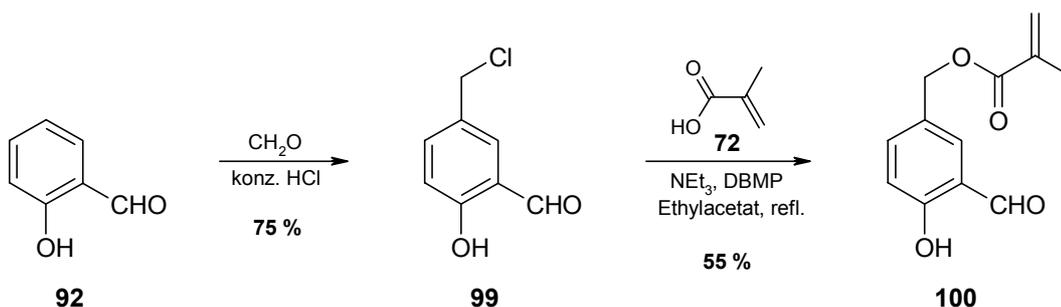


Abb. 7-3. Synthese von 5-(Methacryloyloxymethyl)salicylaldehyd (**100**).

Der 5-(Methacryloyloxymethyl)salicylaldehyd (**100**) ist zwar literaturbekannt^[74], kann jedoch nicht wie dort beschrieben durch Reaktion von 5-Chlormethylsalicylaldehyd (**99**) mit Methacrylsäure und Natriumacetat erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die Darstellung von **100** unter Verwendung von Ethylacetat als Lösungsmittel und durch Zusatz von Triethylamin erreicht wird, wobei der Einsatz von DBMP aufgrund der erhöhten Reaktionstemperatur ratsam ist.

Die beschriebenen Reaktionsbedingungen können auch zur Überführung des 8-Hydroxychinolins (**93**) in den entsprechenden Methacrylsäureester angewendet werden, doch ist dabei die Ausbeute des letzten Reaktionsschrittes deutlich geringer. Als Ursache kann zwar die sehr geringe Löslichkeit des eingesetzten 5-Chlormethyl-8-hydroxychinolin-hydrochlorids (**101**) in Ethylacetat vermutet werden, doch wird bei Durchführung der Reaktion in DMF, das für analoge Umsetzungen oft verwendet wird und bezüglich **101** ein besseres Lösungsmittel darstellt, gar keine Produktbildung beobachtet.

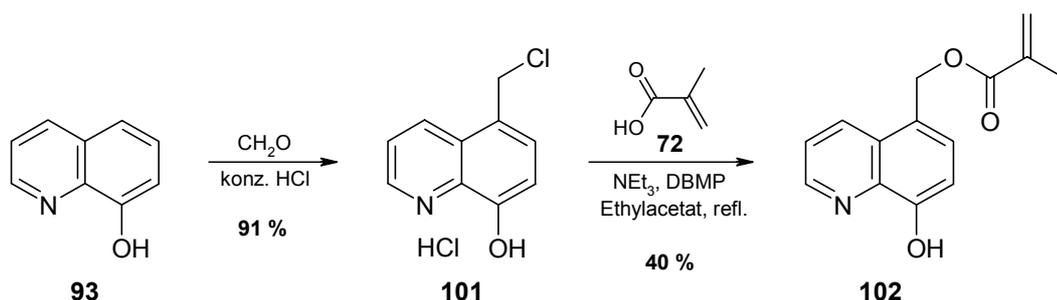


Abb. 7-4. Synthesesequenz zur Darstellung von 5-(Methacryloyloxymethyl)-8-hydroxychinolin (**102**).

Zur Funktionalisierung von 1,10-Phenanthrolin (**94**) sind nur wenige Reaktionen bekannt, von denen sich nicht jede als einleitender Schritt der Synthese des gewünschten Comonomers als günstig erweist. So kann die Überführung von **94** in das 4,7-Dihydroxy-1,10-phenanthrolin zwar leicht durchgeführt werden, doch ist diese Verbindung in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und eine weitere Umwandlung somit nicht möglich. Die Sequenz aus Nitrierung und anschließender Reduktion erscheint hingegen zur Funktionalisierung - speziell in Hinblick auf eine folgende Umsetzung - als einleitender Schritt geeignet.

Da es sich bei **94** um einen vergleichsweise elektronenarmen Aromaten handelt, müssen zur Einführung der Nitrogruppe recht drastische Reaktionsbedingungen angewendet werden. So erfolgt die Bildung von 5-Nitro-1,10-phenanthrolin (**103**) durch Einwirkung eines Gemisches aus 30%igem Oleum und 72 %iger Salpetersäure auf 1,10-Phenanthrolin (**94**) bei Temperaturen oberhalb von 100 °C.^[75]

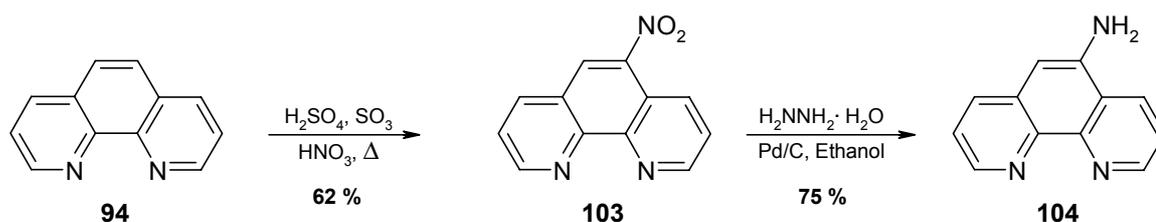


Abb. 7-5. Literaturbekannter Weg zur Darstellung von 5-Amino-1,10-phenanthrolin (**104**).

Die Nitroverbindung wird durch Neutralisieren des Reaktionsansatzes und anschließende Filtration als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 62 % isoliert. Die Reduktion wird darauffolgend nach einer Methode von J. P. LECOMTE ausgeführt, bei der das Edukt mit Hydrazinhydrat und einem Palladium/Kohle-Kontakt in Ethanol umgesetzt wird.^[76]

Das erhaltene Produkt 5-Amino-1,10-phenanthrolin (**104**) wird im abschließenden Schritt durch Reaktion mit Methacrylsäurechlorid (**61**) in das entsprechende Amid überführt, wobei die Ausbeute an **105** unter den in Abbildung 7-6 gezeigten Bedingungen jedoch niedrig ist. Es ist davon auszugehen, dass die Stickstoffatome des Aromaten Einfluss auf die Reaktion nehmen und die Bildung von Nebenprodukten begünstigen. Als Folge dessen fällt das Rohprodukt bei der Aufarbeitung als zähes Öl an, wodurch der Aufreinigungsschritt erschwert und damit die Menge an isoliertem Produkt zusätzlich verringert wird. Durch Variation des Lösungsmittels oder durch Verwendung von Methacrylsäureanhydrid anstelle des Säurechlorids **61** ist es bislang nicht gelungen, die Ausbeute an N-(1,10-Phenanthrolin-5-yl)methacrylamid (**105**) zu erhöhen.

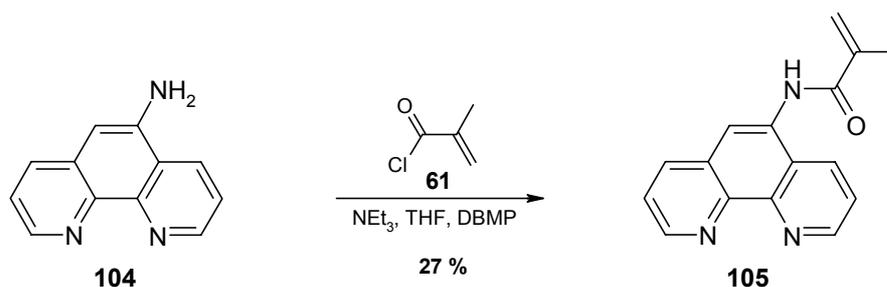


Abb. 7-6. Finaler Schritt der Synthese von N-(1,10-Phenanthroline-5-yl)methacrylamid (**105**).

Bei der Synthese von Comonomeren auf Basis von Brenzcatechin (**95**) und Pyrogallol (**96**) bieten sich 3,4-Dihydroxybenzoesäure (**106**) und Gallussäure (**107**) als Ausgangsverbindungen an, womit die in Abbildung 7-7 gezeigten Diamide als mögliche Produkte in Frage kommen. Ihr Aufbau kann theoretisch über zwei unterschiedliche Syntheserouten erfolgen, doch ist analog der Darstellung des Methacrylsäureamids **70** die Einführung der polymerisationsempfindlichen Methacrylfunktion zweckmäßigerweise am Ende vorzunehmen (Weg **B**).

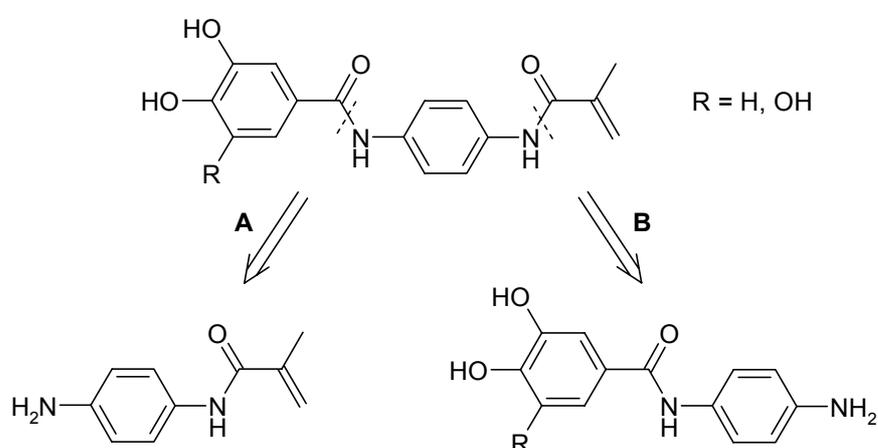


Abb. 7-7. Retrosynthetische Überlegungen zum Aufbau copolymerisierbarer Di- und Trihydroxybenzole.

Gemäss Syntheseweg **B** besteht die Aufgabe der ersten Schritte in der Darstellung eines aminfunktionalisierten Derivats der eingesetzten Säuren **106** und **107**. Diese werden hierzu einleitend mittels Essigsäureanhydrid in ihre acetylgeschützten Analoga **108** bzw. **109** überführt und durch Reaktion mit Thionylchlorid für die weitere Umsetzung aktiviert.

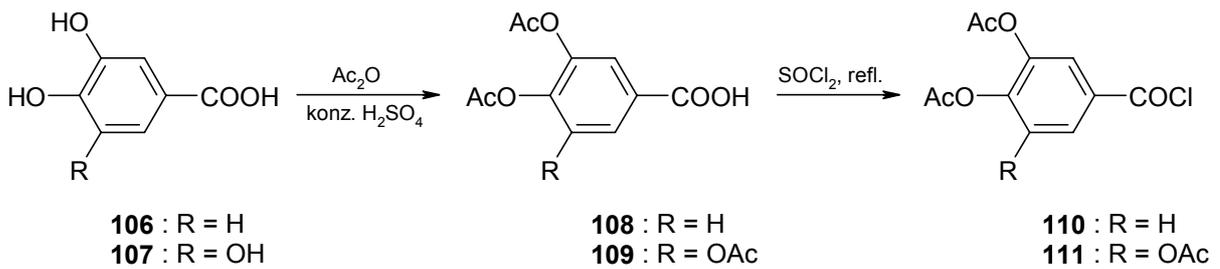


Abb. 7-8. Darstellung der Di- und Triacetyloxybenzoylchloride **110** und **111**.

Im folgenden werden die Säurechloride **110** und **111** im Hinblick auf eine Verknüpfung mit Methacrylsäurechlorid (**61**) zunächst mit 4-Nitroanilin (**112**) gekuppelt und dann zu **115** bzw. **116** reduziert.

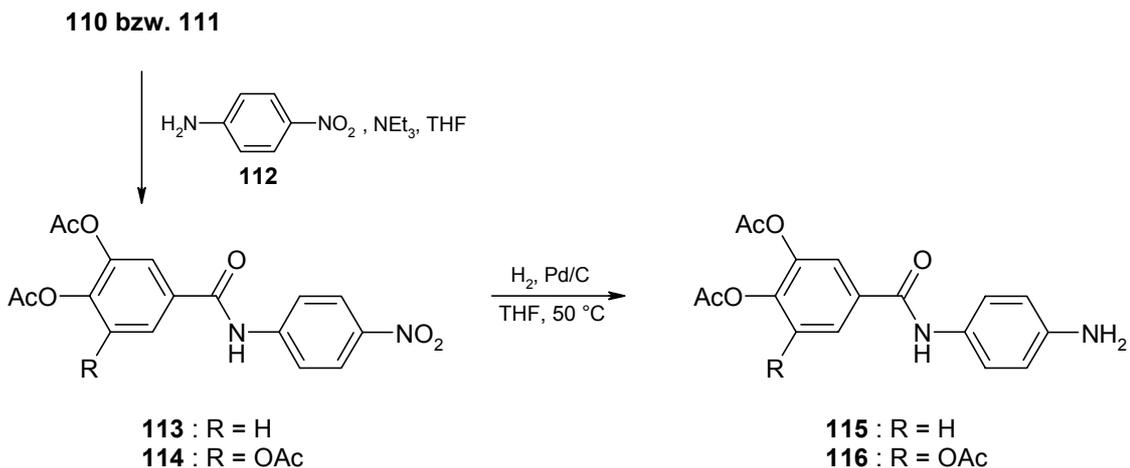


Abb. 7-9. Generierung der Aminofunktion durch indirekte Einführung einer Nitrogruppe und anschließende Reduktion.

Da sich die Nitroverbindungen **113** und **114** selbst bei erhöhten Temperaturen nur in THF hinreichend gut lösen, werden die Hydrierungen bei 50 °C durchgeführt. Der Reaktionsfortschritt kann dabei gut durch das Aufklaren der eingesetzten Suspensionen nachvollzogen und durch DC-Kontrolle in Verbindung mit dem Sprühreagenz Ninhydrin die Bildung der Aminofunktion nachgewiesen werden. Die Umsetzungen sind nach 5 Stunden abgeschlossen, worauf die Produkte **115/116** durch Filtration der Reaktionslösung und Entfernen des Lösungsmittels in reiner Form erhalten werden.

Die Einführung der copolymerisierbaren Gruppe erfolgt im Anschluss daran durch Umsetzung der Amine **115** bzw. **116** mit Methacrylsäurechlorid (**61**), Triethylamin und DBMP als Radikalinhibitor. Die erhaltenen Produkte **117** und **118** werden darauffolgend hydrolysiert und somit von ihren Schutzgruppen befreit. Dabei zeigt sich, dass dieser Schritt, in Analogie zu ähnlichen Di- und Triacetoxyphenyl-Verbindungen^[77], nur unter säurekatalytischen Bedingungen erfolgreich durchzuführen ist. Die Substanzen **117** und **118** werden demnach in einem Gemisch aus Aceton, THF und Wasser suspendiert, auf 50 °C erwärmt und mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 6 Stunden ist mittels DC-Kontrolle kein Edukt mehr nachweisbar, so dass durch Entfernen der leichter flüchtigen Bestandteile des Lösungsmittelgemisches die Produkte **119** und **120** präzipitieren und in reiner Form als farblose Feststoffe isoliert werden können.

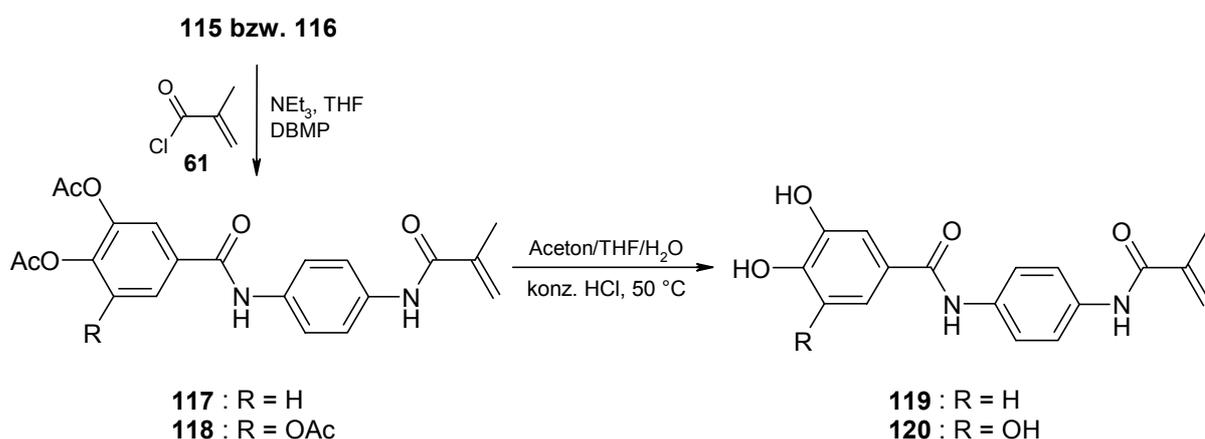


Abb. 7-10. Darstellung der methacrylfunktionalisierten Produkte **119** und **120**.

7.4 Formulierung metallophiler Klebstoffe

7.4.1 Das Klebstoffsystem

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen über polyacrylatgebundene Kupplungsreagenzien wird ein Haftklebstoff auf Acrylat-Basis zur Überprüfung des Prinzips der metallophilen Klebstoffe verwendet. Der Vorteil dieser physikalisch abbindenden Systeme besteht darin, dass die aus den Monomeren gebildeten Klebstoffpolymere in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich sind und die Formulierungen somit analytisch gut charakterisiert werden können.

Unter den oben erwähnten Bedingungen konnten bisher modifizierte Acrylatharze mit den Comonomeren **98**, **63** und **100** hergestellt werden. In der folgenden Tabelle 7-1 sind die Zusammensetzungen der erhaltenen Systeme und deren Bezeichnungen aufgeführt.

Tabelle 7-1. Dargestellte Haftklebstoffe.

Monomere	Comonomer	Name
BA + 2-EHA	-	PSA_{Basis}
BA + 2-EHA	98	PSA-1
BA + 2-EHA	63	PSA-2
BA + 2-EHA	100	PSA-2

7.4.2 Eigenschaften der metallophilen Haftklebstoffe

Um die bei der späteren Verwendung der metallophilen Klebstoffe erzielten Effekte untereinander vergleichen zu können, ist es erforderlich, Polymerisate zu verwenden, die bezüglich ihrer mittleren Molekulargewichte und ihrer Molekulargewichtsverteilungen übereinstimmen. Derartig vergleichbare Produkte werden erhalten, wenn bei der Darstellung die gewählten Polymerisationsbedingungen streng eingehalten werden. Zum Nachweis werden für die hergestellten PSA-Formulierungen Gelpermeationschromatogramme aufgenommen, die in Abbildung 7-12 in einer Grafik zusammengefasst sind.

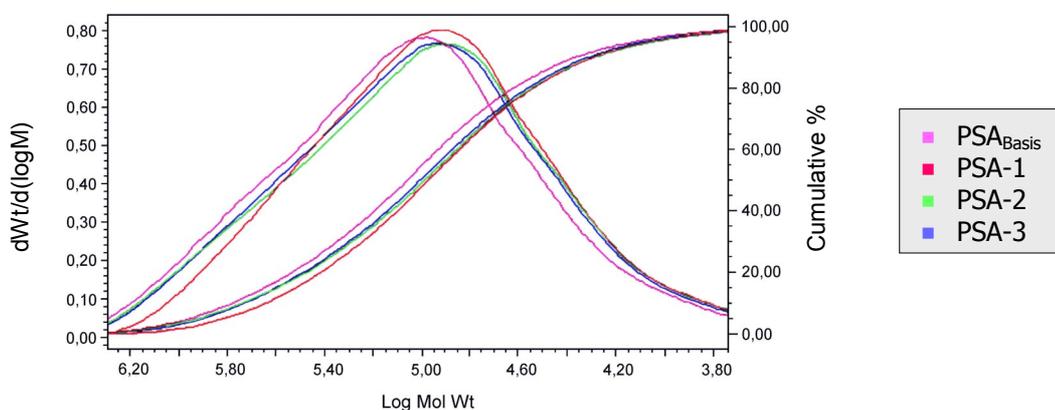


Abb. 7-12. GPC-Ergebnisse der Polymerisate **PSA_{Basis}**, **PSA-1**, **PSA-2** und **PSA-3**.

Abbildung 7-12 verdeutlicht, dass die synthetisierten modifizierten Acrylate in ihren Molekulargewichtsverteilungen und ihren mittleren Molekulargewichten, die ungefähr in einem Bereich von 180000 liegen, übereinstimmen. Eventuell auftretende differierende Klebergebnisse werden somit nicht durch einen abweichenden Harzaufbau, sondern durch die unterschiedlichen zugesetzten Comonomere hervorgerufen.

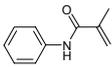
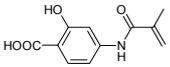
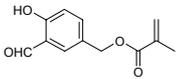
8 Metallophile Klebstoffe im praktischen Test

Im folgenden Teil der vorliegenden Arbeit erfolgt die Beurteilung der modifizierten Haftklebstoffe bezüglich ihrer Wirksamkeit. Dabei werden die Klebstoffeigenschaften der Polymerisate im Schälversuch geprüft.

8.1 Durchführung der Klebungen

Die synthetisierten metallophilen Haftklebstoffe werden in Form von Klebfolien appliziert, die durch gleichmäßigen Auftrag der in Ethylacetat gelösten Polymerisate auf eine Polypropylen-Trägerfolie und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt werden. In Tabelle 8-1 sind die hierzu verwendeten Formulierungen zusammenfassend aufgelistet.

Tabelle 8-1. Übersicht über die getesteten metallophilen Klebstoffe.

eingesetzte Monomere	Comonomer	Name
BA + 2-EHA	-	PSA_{Basis}
BA + 2-EHA		PSA-1
BA + 2-EHA		PSA-2
BA + 2-EHA		PSA-3

Für die Schälversuche werden Stahlbleche als Prüfkörper gewählt, die lediglich durch Abreiben mit Aceton gereinigt werden. Daraufgehend werden bei einer Temperatur von 23 °C 25 mm (1 inch) breite Streifen der Klebfolien aufgebracht, mit einer Rolle unter Aufwendung einer definierten Kraft angedrückt und im Anschluss daran die Schälfestigkeiten (vgl. Kap. 2.8.1.2) bestimmt. Messreihen werden hierbei nach 20 min und nach 24 Stunden aufgenommen. Durch Vergleich der Festigkeitswerte können Aussagen über die Geschwindigkeit des Adhäsionsaufbaus getroffen werden.

Die im folgenden angegebenen Festigkeiten werden bei Verwendung von 25 mm breiten Klebstreifen ermittelt.

8.2 Klebergegebnisse der verwendeten Haftklebstoff

Abbildung 8-1 zeigt die Folienschälfestigkeiten der mit den Polymerisaten **PSA_{Basis}**, **PSA-1**, **PSA-2** und **PSA-3** angefertigten Klebfilme. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass bei Durchführung der Folienschälversuche ein Klebstoffübertrag von Folie auf Prüfkörper makroskopisch nicht zu beobachten ist.

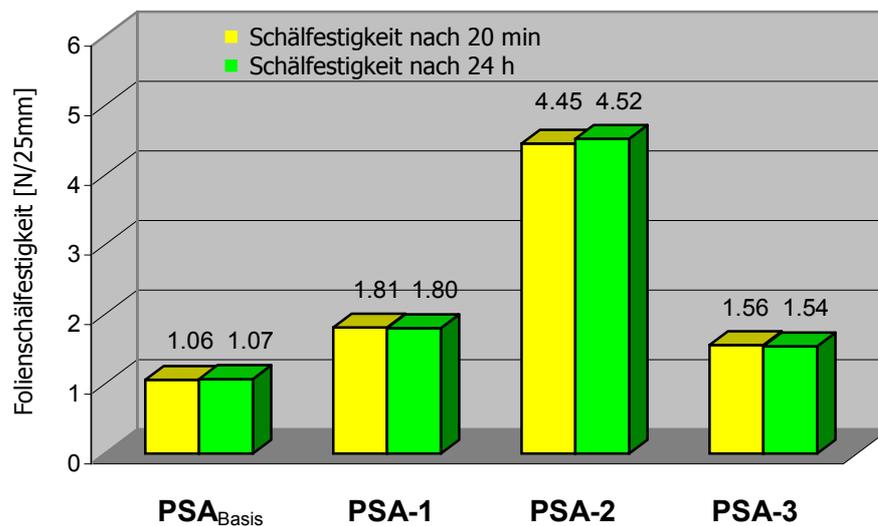


Abb. 8-1. Folienschälfestigkeiten der hergestellten Haftklebstoffe.

Bei Betrachtung der Ergebnisse ist zu erkennen, dass durch alle drei zugesetzten Comonomere die Folienschälfestigkeiten im Vergleich zum nicht modifizierten Basissystem **PSA_{Basis}** deutlich gesteigert werden können. Wie Abbildung 8-1 verdeutlicht liegen die Verbesserungen etwa zwischen 50 und 350 %, wobei die Festigkeiten nach 24-stündiger Wartezeit mit den Anfangsfestigkeiten übereinstimmen. Somit handelt es sich beim Adhäsionsaufbau um einen relativ schnellen Vorgang, der bereits innerhalb der ersten 20 min vollständig abgeschlossen ist.

Ein bemerkenswerter Aspekt der erzielten Ergebnisse ist, dass selbst das Copolymerisat mit N-Phenylmethacrylamid (**98**), einem nicht komplexbildenden Comonomer, eine gegenüber dem PSA-Basissystem gesteigerte Schälfestigkeit zeigt. Hierfür sind vermutlich Wechselwirkungen des π -Elektronensystems des Phenylrings und der Elektronen der Amidbindung mit der Fügeiteiloberfläche verantwortlich.

Darüber hinaus erstaunen die Folienschälfestigkeiten, die bei Verwendung des modifizierten Harzes **PSA-2** erzielt werden. Sie sind erheblich größer als die, die für den Haftklebstoff **PSA-3** gemessen werden. Da **PSA-2** und **PSA-3** ausschließlich in ihren Comonomeren variieren, ist anzunehmen, dass das Auftreten der beobachteten Effekte unmittelbar auf ein unterschiedliches Komplexbildungsverhalten der copolymerisierten Monomere **63** und **100** zurückzuführen ist.

Abbildung 8-2 zeigt für den Salicylaldehyd einen Metallkomplex, der aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Metallkation als Lewisäure und der Salicylaldehydfunktion als Lewisbase resultiert (A). Im Fall der Salicylsäure ist ein Komplex aus Salicylsäureanion und Metallkation zu diskutieren, dessen Bindung einen stark heteropolaren Anteil aufweist (B).



Abb. 8-2. Unterschiedliche Arten der Komplexierung.

Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien der Komplexe sind für A und B unterschiedliche Komplexstabilitäten zu erwarten. Das bedeutet, dass bei Verwendung von Salicylaldehyd- und Salicylsäure-Comonomeren zur Herstellung von Haftklebstoffen Produkte mit unterschiedlichen komplexbildenden und damit verbunden unterschiedlichen adhäsiven Eigenschaften erhalten werden sollten. Die gemessenen Werte bestätigen dies und sind somit ein indirekter Beweis für das Auftreten von Wechselwirkungen, ähnlich den in Abbildung 8-2 gezeigten.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an metallischen Oberflächen drei Methoden ausgearbeitet und ihre Wirksamkeit durch klebtechnische Überprüfungen bewertet. Die hierzu synthetisierten und angewendeten Beschichtungsreagenzien und Polymerisate lassen sich folgendermaßen klassifizieren:

1. Niedermolekulare Kupplungsreagenzien auf Salicylsäurebasis.
2. Polyacrylatgebundene Kupplungsreagenzien auf Salicylsäurebasis.
3. Metallophile Klebstoffe.

Zur Darstellung der niedermolekularen Kupplungsreagenzien hat sich 4-Aminosalicylsäure (**16**) aufgrund der Möglichkeit einfach durchzuführender Modifizierungen als Ausgangsverbindung bewährt. Gemäss Abbildung 9-1 werden Kupplungsreagenzien in Form von Amid-, Harnstoff- und Carbamat-Derivaten der Salicylsäure erhalten.

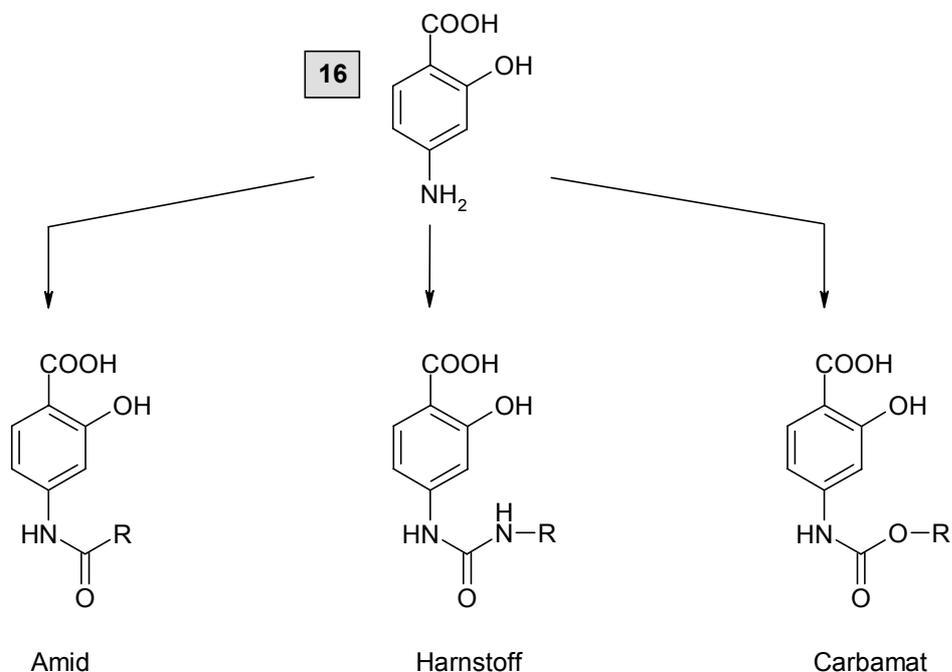


Abb. 9-1. Grundkörper der dargestellten Salicylsäurekupplungsreagenzien.

Basierend auf den Strukturen dieser Grundkörper wurden Kupplungsreagenzien mit verschiedenartig polymerbindenden Funktionen synthetisiert, die im folgenden schematisch gezeigt sind.

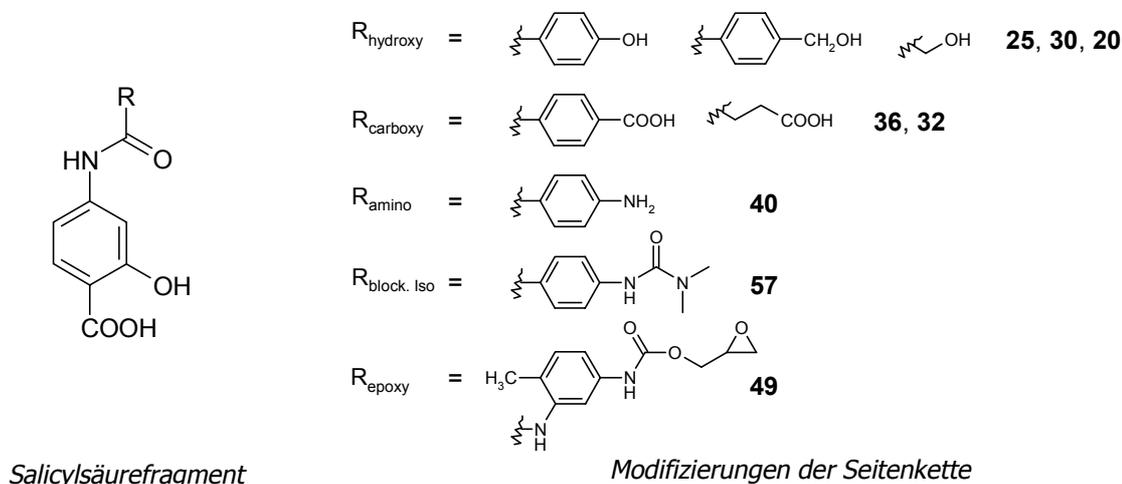


Abb. 9-2. Synthetisierte Kupplungsreagenzien auf Basis von Salicylsäure.

Neben diesen als niedermolekular zu bezeichnenden Kupplungsreagenzien wurden Verbindungen dargestellt, die dem neu entwickelten Konzept der polymeren Kupplungsreagenzien zuzuordnen sind. Bei diesen Verbindungen sind *viele* komplexbildende und polymerbindende Gruppen an eine polymere Matrix gebunden, so dass es sich hierbei um multifunktionelle Substanzen handelt. Es hat sich gezeigt, dass ihre Darstellung erfolgreich durch Copolymerisation des Matrixbildners mit den entsprechend funktionalisierten polymerbindenden und komplexbildenden Gruppen realisiert werden kann. Das angewendete Syntheseprinzip wird durch Abbildung 9-3 verdeutlicht.

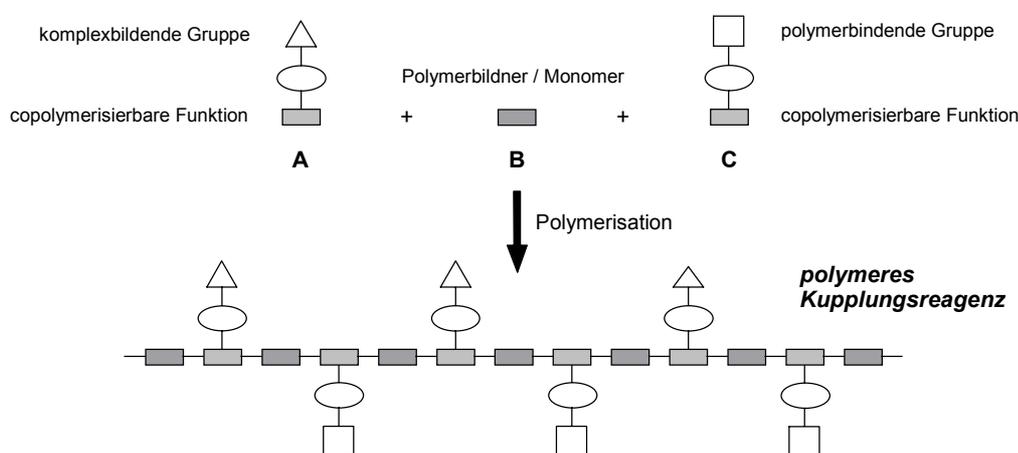


Abb. 9-3. Schema zur Darstellung polymerer Kupplungsreagenzien.

Nach diesem Schema konnten verschiedene polymere Kupplungsreagenzien auf Polyacrylatbasis unter Verwendung von Methylacrylat (**59**) als Matrixbildner hergestellt werden.

Dabei kamen neben den komplexbildenden Comonomeren **63** und **70** als copolymerisierbare polymerbindende Zusätze 2-Hydroxyethylmethacrylat (**71**) und Methacrylsäure (**72**) zum Einsatz. Unter den

Bedingungen einer radikalischen Polymerisation mit AIBN (**10**) als Radikalstarter wurden bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C Produkte erhalten, die durch die in Abbildung 9-4 gezeigte Struktur zu charakterisieren sind. Darüber hinaus wurden durch Verwendung des difunktionellen Triethylenglycoldimethacrylates (**60**) Polymere mit einem netzwerkartigen Aufbau erhalten.

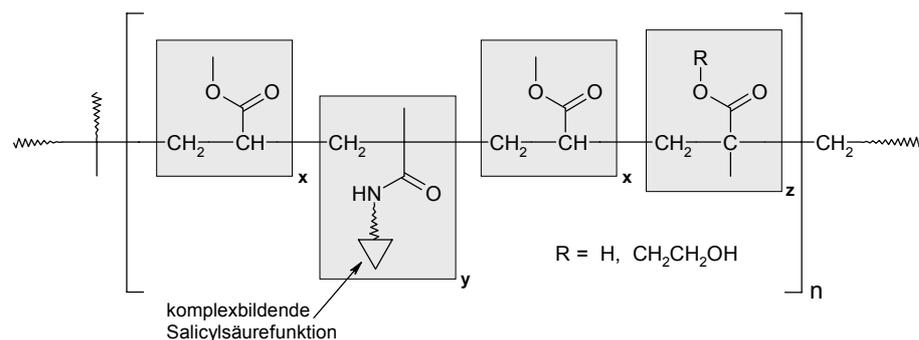
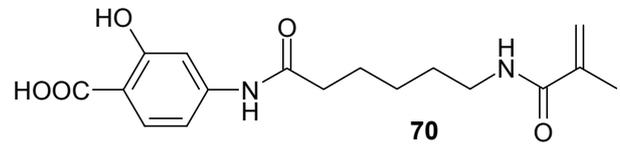
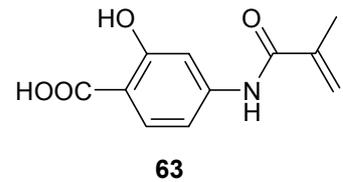


Abb. 9-4. Allgemeine Strukturen der erhaltenen polymeren Kupplungsreagenzien.

Zur Bewertung der Wirksamkeit sowohl der niedermolekularen wie auch der polymeren Kupplungsreagenzien wurden die synthetisierten Substanzen bei der Verklebung von galvanisch verzinkten Stahlblechen eingesetzt. Als Klebstoff wurde hier ein Epoxidharz-Modellsystem bestehend aus dem Diglycidylbisphenol-A-ether (**1**), Dicyandiamid (**5**) und Monuron (**7**) verwendet. Die ermittelten Werte der Zugscherfestigkeit belegen, dass die untersuchten Verbindungen bezüglich ihrer Wirksamkeit hinter den Erwartungen zurück bleiben. Signifikante Verbesserungen der Zugscherfestigkeit vor Auslagerung werden lediglich durch Anwendung von 4-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (**25**, +32 %) erzielt. Im Fall der Klebfestigkeiten nach Auslagerung erweist sich nur 4-Aminosalicylsäure (**16**, +19 %) als wirkungsvolles Beschichtungsreagenz.



Abb. 9-6. Zur Formulierung metallophiler Klebstoffe eingesetzte Comonomere.

Die dargestellten Polymerisate wurden anschließend zu Klebfolien verarbeitet und ihre Folienschälfestigkeiten auf Stahlprüfkörpern ermittelt. Es wird deutlich, dass sich im Vergleich zum nicht funktionalisierten Basissystem die Werte der Schälfestigkeiten mit den modifizierten Acrylaten um bis zu 350 % steigern lassen. Das Konzept der metallophilen Klebstoffe hat sich somit in eindrucksvoller Weise als wirksam erwiesen.

Zur Weiterentwicklung der in diesem Zusammenhang gewonnenen Erkenntnisse wurden darüber hinaus Syntheserouten für neue Comonomere entwickelt und die entsprechenden komplexbildenden Reagenzien **102**, **119** und **120** in hinreichenden Mengen dargestellt.

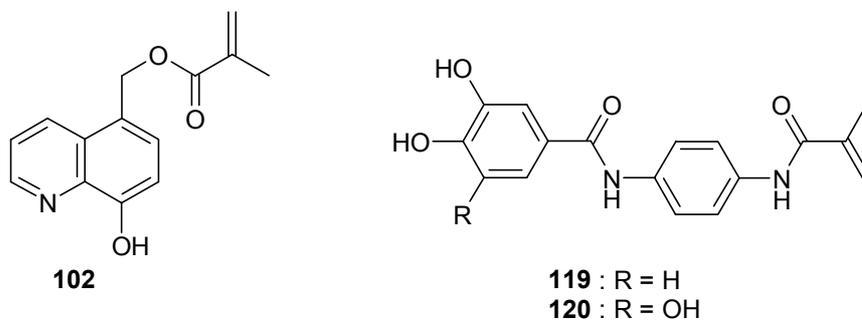


Abb. 9-7. Synthetisierte, jedoch noch nicht getestete Comonomere.

Das Ziel künftiger Arbeiten wird es sein, mit Hilfe dieser Verbindungen weitere Polymere herzustellen und diese bezüglich ihrer Wirksamkeit zu überprüfen. Manifestieren sich die bisher beobachteten Ergebnisse, so ist die Übertragung des Konzeptes der metallophilen Haftklebstoffe auf Acrylatbasis auch auf Klebstoffe anderer Basissysteme sinnvoll. Damit verbunden könnten weitere neuartige Klebstoffformulierungen entwickelt werden, denen sich möglicherweise, aufgrund ihrer speziellen adhäsiven Eigenschaften, ein breites industrielles Anwendungsspektrum bietet.

II Experimental Teil

10 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. Wurden Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt, so diente gereinigtes, wasserfreies Argon als Inertgas.

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 beschichtete Aluminiumfolien (Schichtdicke 0.2 mm) mit Fluoreszenzindikator F₂₆₄ der Firma Merck verwendet.

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

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

Zur Messung der Thermo-FT-IR-Spektren von Feststoffen und Flüssigkeiten wurde eine KBr-Verreibung eingesetzt und ein spannungsgeregelter 15 W GleichstromlötKolben der Firma Cooper Tools (England) verwendet. Auf diesen wurde ein Probenpfännchen mit Einlass für einen Temperaturfühler (Abstand zur Oberfläche 0.5 mm) gesteckt. Die Temperaturmessung während der Aufnahme der Thermo-FT-IR-Spektren erfolgte mit einem NiCr-Ni-Thermofühler mit einem GTH 1150 Digitalthermometer der Firma Greisinger Electronic.

^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an einem FT-Multikern-Spektrometer AC 250-P der Firma Bruker aufgenommen. Als deuterierte Lösungsmittel dienten CDCl_3 , DMSO-d_6 , D_2O und 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 der Firmen Merck und Deutero. Tetramethylsilan (TMS) diente jeweils als interner Standard. Die im folgenden angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Sind Signale mit * gekennzeichnet, so ist deren Zuordnung nicht gesichert.

Massenspektrometrische Untersuchungen erfolgten an dem Massenspektrometer VG Autospec X der Firma Micromass nach der EI- oder CI-Methode. Die Messungen der ESI-Spektren erfolgte an dem Gerät Esquire 3000 der Firma Bruker-Daltonics. MALDI-Untersuchungen wurden mit dem Gerät Voyager DE der Firma PE Biosystems durchgeführt. Die genauen Bedingungen sind jeweils angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung des Fragmentes. Molekülonen brom- bzw. chlorhaltiger Verbindungen beziehen sich auf die Isotope ^{79}Br bzw. ^{35}Cl .

Die Messung der Zugscherfestigkeiten erfolgte an einer Universal-Prüfmaschine für große Lasten der Firma Losenhausen, die der peel-Festigkeiten an einer Prüfmaschine der Firma Instron Corporation, Mod. Series IX Automated Materials Testing Systems 7.51.00.

11 Spezieller Teil

11.1 Niedermolekulare Kupplungsreagenzien

11.1.1 Allgemeine Methoden

Methode A: *Synthese der verwendeten Säurechloride*

10.0 mmol der verwendeten Säure werden in 80.0 mmol Thionylchlorid suspendiert und 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Die resultierende klare Lösung wird nach Abkühlen im Ölpumpenvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit.

Methode B: *Verknüpfung von Salicylsäurederivat und Säurechlorid*

10.0 mmol des Salicylsäurederivats und 10.0 mmol des Säurefängers werden zusammen in 75 mL trockenem THF gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluss mit einer Lösung aus 10.0 mmol des Säurechlorids in 25 mL trockenem THF tropfenweise versetzt. Nach Ende der Zugabe wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der resultierende Niederschlag abfiltriert. Die klare Lösung wird bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand zur Aufreinigung wahlweise mit Lösungsmittel gewaschen oder kristallisiert.

Methode C: *Durchgeführte Esterspaltungen*

Variation 1:

10.0 mmol des eingesetzten Esters werden in 50 mL einer 10 %igen, wässrigen NaOH-Lösung gelöst und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird unter Eiskühlung mit verdünnter HCl ein pH-Wert von 4 eingestellt. Der resultierende Niederschlag wird isoliert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Variation 2:

10.0 mmol des eingesetzten Esters werden in 100 mL Ethanol suspendiert und durch Zugabe von 40 mL einer 25 %igen, wässr. KOH-Lösung aufgelöst. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit 100 mL Wasser verdünnt und anschließend das Reaktionsgemisch mit verd. HCl auf pH 4 angesäuert, wodurch sich das Produkt als Feststoff abscheidet. Dieser wird isoliert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Blaugel getrocknet.

11.1.2 2-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)ethylamid (20)*Synthese von Acetoxyacetylchlorid (18)* ^[44]

15.20 g (200.0 mmol) Glycolsäure (**17**) werden mit 30.22 g (385.0 mmol) Acetylchlorid versetzt und bei nachlassender Gasentwicklung auf Siedetemperatur erhitzt. Es wird 3 Stunden refluxiert und anschließend das überschüssige Acetylchlorid bei vermindertem Druck entfernt. Man fügt 31.70 g (266.4 mmol) Thionylchlorid zu dem Rückstand hinzu und erhitzt das Gemisch 3 Stunden zum Sieden. Bei Normaldruck werden die leichter flüchtigen Bestandteile überdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum mit vorgeschalteter KOH-Trockenwaschflasche fraktioniert destilliert.

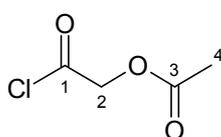
Ausbeute: 19.13 g (140.1 mmol, 70 %) als schwach gelbe Flüssigkeit.

Sdp.: 63 °C/25 mbar

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2998 cm^{-1} , 2947, 1832, 1804, 1407, 1370, 1267, 1228, 1086, 1048, 988, 965, 833, 787.

¹H-NMR (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 2.18 (s, 3H, CH_3), 4.90 (s, 2H, CH_2).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 20.11 (prim., C^4), 67.18 (sek., C^2), 169.00 (quart., C^3)*, 169.59 (quart., C^1)*.



$\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_3$ (136.54)

*Synthese von 2-Acetoxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)ethylamid (19)*Darstellung nach Methode B:

Ansatz: 1.53 g (10.0 mmol) 4-Aminosalicylsäure (**16**)
0.79 g (10.0 mmol) Pyridin
1.37 g (10.0 mmol) Acetoxyacetylchlorid (**18**)

Zur Aufarbeitung wird der Rückstand aus einem H₂O/Ethanol-Gemisch (5:1) kristallisiert.

Ausbeute: 1.44 g (5.7 mmol, 57 %) als farblose Kristalle.

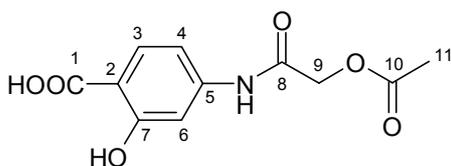
Schmp.: 196 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3408 cm⁻¹, 3326, 3236, 2995, 2946, 2878, 1758, 1704, 1666, 1613, 1592, 1529, 1441, 1372, 1292, 1250, 1232, 1162, 1072, 1056, 990, 924, 875, 781, 711, 663.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 2.13 (s, 3H, CH₃), 4.68 (s, 2H, CH₂), 7.06 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C⁴-H), 7.33 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C⁶-H), 7.74 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C³-H), 10.36 (s, 1H, NHCO)*.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ = 20.33 (prim., C¹¹), 62.50 (sek., C⁹), 106.06 (tert., C⁶), 107.92 (quart., C²), 110.20 (tert., C⁴), 131.06 (tert., C³), 144.67 (quart., C⁵), 162.01 (quart., C⁷), 166.11 (quart., C¹⁰), 169.95 (quart., C⁸), 171.45 (quart., C¹).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 254 [M+H]⁺, 215, 127; **MS/MS** (254): m/z = 254, 212, 136.



C₁₁H₁₁NO₆ (253.21)

*Synthese von 2-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)ethylamid (20)*Darstellung nach Methode C-V.1:

Ansatz: 1.01 g (4.0 mmol) 2-Acetoxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)ethylamid (**19**)
20 mL wässr. NaOH-Lösung

Ausbeute: 0.49 g (2.3 mmol, 58 %) als farbloser Feststoff.

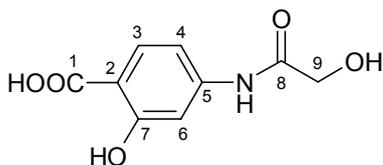
Schmp.: 205 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3515 \text{ cm}^{-1}$, 3316, 2957, 2846, 1666, 1609, 1542, 1511, 1417, 1357, 1275, 1225, 1176, 1066, 1002, 975, 940, 851, 785, 706.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 4.03$ (s, 2H, CH₂), 7.24 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C³-H), 7.48 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, C⁵-H), 7.72 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C²-H), 10.04 (s, 1H, NHCO)*, 11.40 (s, 1H, C⁶-OH)*.

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 61.94$ (sek., C⁹), 106.24 (tert., C⁶), 107.71 (quart., C²), 110.50 (tert., C⁴), 130.79 (tert., C³), 144.86 (quart., C⁵), 161.94 (quart., C⁷), 171.50 (quart., C⁸), 171.66 (quart., C¹).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 234$ [M+Na]⁺, 212 [M+H]⁺, 110; **MS/MS** (212): $m/z = 212$, 200, 194, 167, 154, 136.



C₉H₉NO₅ (211.18)

11.1.3 4-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (25)

Synthese von 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylester (23) ^[45]

15.30 g (100.0 mmol) 4-Amino-2-hydroxybenzoesäure (**16**) werden in 400 mL trockenem Methanol gelöst und mit 26 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Anschließend wird 20 Stunden bei Siedehitze unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt und die Lösung nach Abkühlen auf 50 mL eingengt. Nach Zugabe von 150 mL Wasser neutralisiert man mit festem NaHCO₃, wodurch sich ein Feststoff aus der Lösung abscheidet. Dieser wird isoliert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

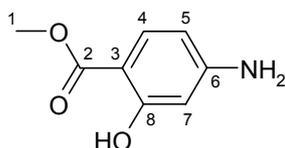
Ausbeute: 14.51 g (86.8 mmol, 87 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 120 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3476 cm^{-1} , 3382, 3252, 3054, 3005, 2954, 1657, 1641, 1623, 1579, 1517, 1440, 1356, 1283, 1226, 1198, 1155, 1110, 1081, 956, 842, 778, 751, 700, 621.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ = 3.79 (s, 3H, OCH_3), 6.02 (d, 4J = 2.1 Hz, 1H, $\text{C}^7\text{-H}$), 6.09 (s, 2H, NH_2), 6.13 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.1 Hz, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 7.46 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$), 10.76 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ = 51.44 (prim., C^1), 98.55 (tert., C^7), 99.57 (quart., C^3), 106.59 (tert., C^5), 130.98 (tert., C^4), 155.97 (quart., C^6), 162.82 (quart., C^8), 169.87 (quart., C^2).



$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$ (167.17)

Synthese von 4-Acetoxybenzoylchlorid (**22**)

Darstellung nach Methode A:

Ansatz: 1.80 g (10.0 mmol) 4-Acetoxybenzoesäure (**21**)

9.52 g (80.0 mmol) Thionylchlorid

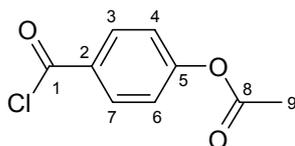
Ausbeute: 1.83 g (9.2 mmol, 92 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 32 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3156 cm^{-1} , 3034, 2983, 1780, 1760, 1678, 1569, 1517, 1499, 1326, 1277, 1116, 920, 815, 777, 724.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 2.34 (s, 3H, CH_3), 7.28 - 8.18 (AA'BB', 4H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 21.13 (prim., C^9), 122.24 (tert., $\text{C}^{4/6}$), 130.63 (quart., C^2), 133.09 (tert., $\text{C}^{3/7}$), 156.24 (quart., C^5), 167.31 (quart., C^1)*, 168.37 (quart., C^8)*.



$C_9H_7ClO_3$ (198.61)

Synthese von 4-Acetoxy-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (24)

Darstellung nach Methode B:

Ansatz: 1.67 g (10.0 mmol) 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylester (**23**)
 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin
 1.99 g (10.0 mmol) 4-Acetoxybenzoylchlorid (**22**)

Ausbeute: 3.11 g (9.4 mmol, 94 %) als farbloser Feststoff.

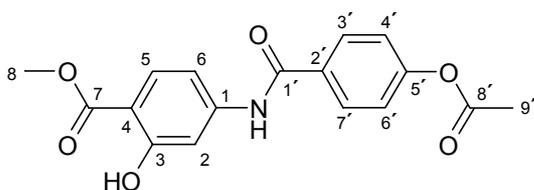
Schmp.: 203 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3371\text{ cm}^{-1}$, 3209, 3112, 2994, 2951, 1750, 1677, 1596, 1530, 1504, 1442, 1368, 1336, 1291, 1248, 1200, 1090, 1017, 959, 922, 880, 786, 701, 657.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 2.32$ (s, 3H, CH_3), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 7.30 - 8.03 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.37 (dd, $^3J = 8.8\text{ Hz}$, $^4J = 2.0\text{ Hz}$, 1H, $C^6\text{-H}$), 7.58 (d, $^4J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, $C^2\text{-H}$), 7.78 (d, $^3J = 8.8\text{ Hz}$, 1H, $C^5\text{-H}$), 10.50 (s, 1H, $NHCO$), 10.64 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 20.80$ (prim., $C^{9'}$), 52.16 (prim., C^8), 107.12 (tert., C^2), 107.76 (quart., C^4), 111.34 (tert., C^6), 121.84 (tert., $C^{4'}/6'$), 129.35 (tert., $C^{3'}/7'$), 130.53 (tert., C^5), 132.01 (quart., $C^{2'}$), 145.64 (quart., C^1), 153.15 (quart., $C^{5'}$), 161.93 (quart., C^3), 165.36 (quart., $C^{1'}$), 168.86 (quart., C^7), 169.03 (quart., $C^{8'}$).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 352$ $[M+Na]^+$, 330 $[M+H]^+$; **MS/MS** (330): $m/z = 316$, 298, 288, 163, 136, 121.



$C_{17}H_{15}NO_6$ (329.31)

*Synthese von 4-Hydroxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (25)*Darstellung nach Methode C-V.2:

Ansatz: 2.30 g (7.0 mmol) 4-Acetoxy-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (**24**)

28 mL wässr. KOH-Lösung

Ausbeute: 1.66 g (6.1 mmol, 87 %) als farbloser Feststoff.

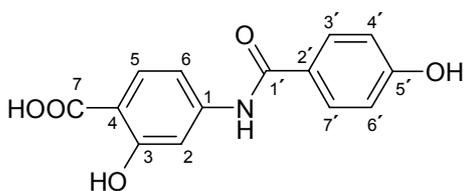
Schmp.: 264 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3380 cm^{-1} , 3096, 2821, 2716, 1668, 1598, 1511, 1406, 1343, 1263, 1226, 1190, 1085, 967, 904, 855, 802, 756, 685, 656, 610.

¹H-NMR (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ = 6.87 - 7.89 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.35 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.0 Hz, 1H, C⁶-H), 7.54 (d, 4J = 1.9 Hz, 1H, C²-H), 7.76 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, C⁵-H), 10.19 (s, 1H, NHCO).

¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ = 106.70 (tert., C²), 107.55 (quart., C⁴), 111.03 (tert., C⁶), 114.95 (tert., C^{4'/6'}), 124.96 (quart., C^{2'}), 129.91 (tert., C^{3'/7'}), 130.68 (tert., C⁵), 145.97 (quart., C¹), 160.86 (quart., C^{5'})*, 161.93 (quart., C^{3'})*, 165.56 (quart., C^{1'}), 171.58 (quart., C⁷).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 296 [M+Na]⁺, 274 [M+H]⁺, 205, 143; **MS/MS** (274): m/z = 273, 256, 136, 121.



C₁₄H₁₁NO₅ (273.25)

11.1.4 4-Hydroxymethyl-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (30)

Synthese von 4-Formylbenzoylchlorid (27)

Darstellung nach Methode A:

Ansatz: 4.50 g (30.0 mmol) 4-Formylbenzoesäure (**26**)
28.55 g (240.0 mmol) Thionylchlorid

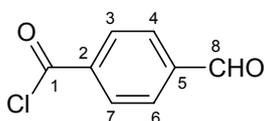
Ausbeute: 4.37 g (25.9 mmol, 87 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 38 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3150 cm^{-1} , 3027, 1780, 1750, 1715, 1679, 1611, 1534, 1519, 1432, 1356, 1299, 1237, 1179, 1086, 944, 877, 801, 713.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 8.02 - 8.30 (AA'BB', 4H, arom. H), 10.15 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 62.9 MHz): δ = 129.47 (tert., $\text{C}^{4/6}$), 129.97 (tert., $\text{C}^{3/7}$), 135.67 (quart., C^2), 138.97 (quart., C^5), 166.44 (quart., C^1), 192.76 (tert., C^8).



$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClO}_2$ (168.58)

Synthese von 4-Formyl-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (28)

Darstellung nach Methode B:

Ansatz: 4.18 g (25.0 mmol) 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylester (**23**)
2.53 g (25.0 mmol) Triethylamin
4.20 g (25.0 mmol) 4-Formylbenzoylchlorid (**27**)

Als Variation zur allgemein beschriebenen Vorgehensweise, wird in diesem Fall das Säurechlorid portionsweise und ohne Lösungsmittel hinzugegeben. Das Rohprodukt wird aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 6.06 g (20.2 mmol, 81 %) als farblose Kristalle.

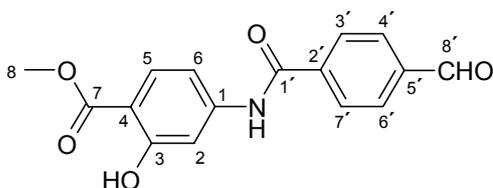
Schmp.: 177 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3360 \text{ cm}^{-1}$, 3100, 3002, 2958, 2846, 1691, 1666, 1603, 1534, 1511, 1444, 1359, 1294, 1232, 1191, 1151, 1118, 1015, 974, 896, 835, 778, 754, 695.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 3.89$ (s, 3H, OCH₃), 7.37 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C⁶-H), 7.59 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C²-H), 7.79 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C⁵-H), 8.05 - 8.15 (AA'BB', 4H, arom. H), 10.13 (s, 1H, NHCO), 10.63 (s, 1H, OH), 10.66 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 52.17$ (prim., C⁸), 107.29 (tert., C²), 108.08 (quart., C⁴), 111.40 (tert., C⁶), 128.49 (tert., C³/7')*, 129.34 (tert., C⁴/6')*, 130.58 (tert., C⁵), 138.13 (quart., C²'), 139.40 (quart., C⁵'), 145.28 (quart., C¹), 160.96 (quart., C³), 165.28 (quart., C⁷), 168.92 (quart., C¹'), 192.77 (tert., C⁸').

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 322$ [M+Na]⁺, 197, 143; **MS/MS** (301): $m/z = 299$, 286, 268, 133.



C₁₆H₁₃NO₅ (299.29)

Synthese von 4-Hydroxymethyl-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (**29**)

2.99 g (10.0 mmol) 4-Formyl-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (**28**) werden in 250 mL Ethanol suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur 0.19 g (5.0 mmol) Natriumborhydrid portionsweise hinzugefügt. Nach 1.5 Stunden Rühren bildet sich eine klare Lösung, die daraufhin mit verd. HCl neutralisiert wird. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der resultierende Rückstand intensiv mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

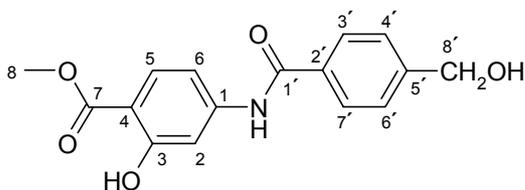
Ausbeute: : 2.61 g (9.1 mmol, 91 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 173 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3305 \text{ cm}^{-1}$, 3035, 2956, 2872, 1677, 1652, 1595, 1530, 1504, 1442, 1345, 1294, 1253, 1178, 1093, 1013, 898, 851, 782, 744, 696, 628.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 3.89$ (s, 3H, OCH_3), 4.60 (d, $^3J = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, CH_2OH), 5.34 (t, $^3J = 5.7 \text{ Hz}$, 1H, CH_2OH), 7.38 (dd, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, $^4J = 2.0 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$), 7.47 - 7.96 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.60 (d, $^4J = 1.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^2\text{-H}$), 7.77 (d, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 10.42 (s, 1H, NHCO), 10.63 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 52.14$ (prim., C^8), 62.40 (sek., $\text{C}^{8'}$), 107.09 (tert., C^2), 107.61 (quart., C^4), 111.35 (tert., C^6), 126.03 (tert., $\text{C}^{4'}/6'$), 127.67 (tert., $\text{C}^{3'}/7'$), 130.47 (tert., C^5), 132.71 (quart., C^2'), 145.77 (quart., C^1)*, 146.80 (quart., C^5')*, 161.06 (quart., C^3), 165.93 (quart., C^1'), 169.04 (quart., C^7).



$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}_4$ (286.30)

Synthese von 4-Hydroxymethyl-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (30)

Darstellung nach Methode C-V.2:

Ansatz: 1.81 g (6.0 mmol) 4-Hydroxymethyl-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)-benzamid (**29**)
24 mL wässr. KOH-Lösung

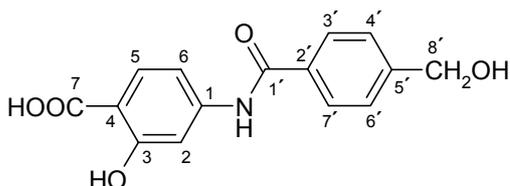
Ausbeute: 1.58 g (5.8 mmol, 97 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 244 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3386 \text{ cm}^{-1}$, 3009, 2873, 1676, 1642, 1595, 1535, 1464, 1388, 1313, 1248, 1165, 1108, 1046, 1016, 983, 871, 777, 688.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 4.60$ (s, 2H, CH_2OH), 7.37 (dd, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, $^4J = 1.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$), 7.46 - 7.97 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.57 (d, $^4J = 1.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^2\text{-H}$), 7.76 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 10.43 (s, 1H, NHCO).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ = 62.34 (sek., C^{8'}), 106.88 (tert., C²), 107.87 (quart., C⁴), 111.10 (tert., C⁶), 125.99 (tert., C^{4'/6'}), 127.66 (tert., C^{3'/7'}), 130.67 (tert., C⁵), 132.69 (quart., C^{2'}), 145.64 (quart., C¹)*, 146.74 (quart., C^{5'})*, 161.85 (quart., C³), 165.86 (quart., C^{1'}), 171.48 (quart., C⁷).



C₁₅H₁₃NO₄ (271.28)

11.1.5 4-Carboxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)butyramid (**32**) ^[46]

Eine Lösung aus 3.00 g (19.6 mmol) 4-Aminosalicylsäure (**16**) in 60 mL Aceton wird mit 2.60 g (26.0 mmol) Bernsteinsäureanhydrid (**31**) versetzt und 1.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand aus H₂O/Ethanol (1:1) kristallisiert.

Ausbeute: 3.62 g (14.3 mmol, 73 %) als farblose Kristalle.

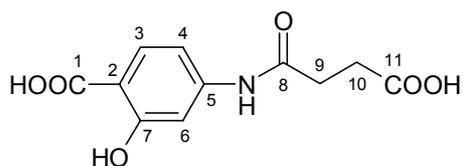
Schmp.: 221 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3482 cm⁻¹, 3332, 2929, 2642, 2556, 1711, 1690, 1607, 1542, 1441, 1330, 1282, 1244, 1197, 1165, 966, 869, 789, 664.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 2.51 - 2.60 (m, 4H, CH₂CH₂), 7.05 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C⁴-H), 7.36 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, C⁶-H), 7.71 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C³-H), 10.25 (s, 1H, NHCO).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ = 28.53 (sek., C⁹), 31.19 (sek., C¹⁰), 105.62 (tert., C⁶), 107.30 (quart., C²), 109.94 (tert., C⁴), 130.91 (tert., C³), 145.52 (quart., C⁵), 162.09 (quart., C⁷), 170.83 (quart., C⁸), 171.53 (quart., C¹), 173.66 (quart., C¹¹).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 254 [M+H]⁺; **MS/MS** (254): m/z = 254, 236, 154, 136.



$C_{11}H_{11}NO_6$ (253.21)

11.1.6 4-Carboxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (36)

Synthese von 4-Methoxycarbonylbenzoylchlorid (34)

Darstellung nach Methode A:

Ansatz: 3.60 g (20.0 mmol) Terephthalsäuremonomethylester (**33**)

19.03 g (160.0 mmol) Thionylchlorid

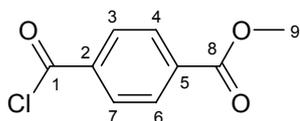
Ausbeute: 3.82 g (19.2 mmol, 96 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 51 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3107\text{ cm}^{-1}$, 3010, 2957, 1767, 1723, 1495, 1433, 1406, 1317, 1282, 1198, 1108, 1015, 960, 877, 820, 776, 731, 696, 642.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 3.98$ (s, 3H, OCH_3), 8.17 (m, 4H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): $\delta = 52.73$ (prim., C^9), 130.02 (tert., $\text{C}^{4/6}$), 131.20 (tert., $\text{C}^{3/7}$), 135.93 (quart., C^5), 136.65 (quart., C^2)*, 165.63 (quart., C^1)*, 167.92 (quart., C^8)*.



$C_9H_7ClO_3$ (198.61)

Synthese von 4-Methoxycarbonyl-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (**35**)Darstellung nach Methode B:

Ansatz: 1.34 g (8.0 mmol) 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylester (**23**)
 0.81 g (8.0 mmol) Triethylamin
 1.59 g (8.0 mmol) 4-Methoxycarbonylbenzoylchlorid (**34**)

In Abwandlung zur allgemein beschriebenen Vorgehensweise erfolgt die Zugabe des Säurechlorids bei einer Temperatur von 0 °C. Das erhaltene Rohprodukt wird abschließend mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.74 g (5.3 mmol, 66 %) als farbloser Feststoff.

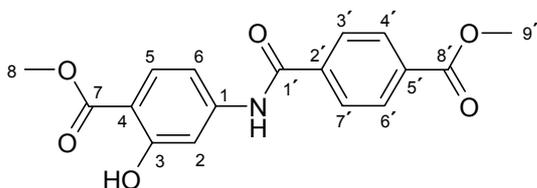
Schmp.: 211 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3397 cm^{-1} , 3361, 3167, 3004, 2958, 2852, 1716, 1673, 1599, 1530, 1441, 1286, 1223, 1190, 1114, 1020, 958, 867, 824, 784, 727.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): δ = 3.89 (s, 3H, C⁷-OCH₃), 3.91 (s, 3H, C^{8'}-OCH₃), 7.38 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, C⁶-H), 7.60 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, C²-H), 7.78 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C⁵-H), 8.09 (m, 4H, C^{2'/3'/5'/6'}-H), 10.67 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): δ = 52.19 (prim., C⁸), 52.37 (prim., C^{9'}), 107.29 (tert., C²), 107.97 (quart., C⁴), 111.41 (tert., C⁶), 128.18 (tert., C^{3'/7'}), 129.14 (tert., C^{4'/6'}), 130.55 (tert., C⁵), 132.29 (quart., C^{5'}), 138.50 (quart., C^{2'}), 145.39 (quart., C¹), 161.07 (quart., C³), 165.24 (quart., C⁷), 165.58 (quart., C⁸), 169.03 (quart., C^{1'}).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 330 [M+H]⁺; **MS/MS** (330): m/z = 330, 316, 298, 163.



C₁₇H₁₅NO₆ (329.31)

*Synthese von 4-Carboxy-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (36)*Darstellung nach Methode C-V.1:

Ansatz: 1.65 g (5.0 mmol) 4-Methoxycarbonyl-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (**35**)
50 mL wässr. NaOH-Lösung

Da es sich bei der Ausgangssubstanz um einen Diester handelt, wird in diesem Fall die doppelte Menge an Natronlauge verwendet.

Ausbeute: 1.17 g (3.9 mmol, 78 %) als farbloser Feststoff.

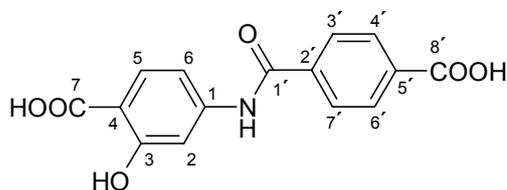
Schmp.: 278 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3328 cm^{-1} , 3069, 3005, 2884, 2673, 2561, 1661, 1597, 1530, 1429, 1292, 1244, 1182, 1158, 1017, 874, 779, 726.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): δ = 7.39 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, C⁶-H), 7.58 (s, 1H, C²-H), 7.79 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, C⁵-H), 8.10 (m, 4H, C³/⁴/⁶/⁷-H), 10.76 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): δ = 107.12 (tert., C²), 109.08 (quart., C⁴), 110.99 (tert., C⁶), 128.09 (tert., C³/⁷), 129.18 (tert., C⁴/⁶), 130.68 (tert., C⁵), 133.52 (quart., C⁵), 138.20 (quart., C²), 144.96 (quart., C¹), 161.91 (quart., C³), 165.33 (quart., C⁷), 166.62 (quart., C⁸), 171.58 (quart., C¹).

MS (ESI, neg. Ionen): m/z = 300 [M-H]⁻; **MS/MS** (300): m/z = 300, 282, 256, 212.



C₁₅H₁₁NO₆ (301.26)

11.1.7 4-Amino-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (40)

Synthese von 4-Nitro-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (38)

Darstellung nach Methode B:

Ansatz: 3.34 g (20.0 mmol) 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylester (23)
 2.02 g (20.0 mmol) Triethylamin
 3.70 g (20.0 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid (37)

Als Variation zur allgemein beschriebenen Vorgehensweise, wird in diesem Fall das Säurechlorid portionsweise und ohne Lösungsmittel hinzugegeben. Das Rohprodukt wird aus THF kristallisiert.

Ausbeute: 4.77 g (15.1 mmol, 75 %) als gelbe Kristalle.

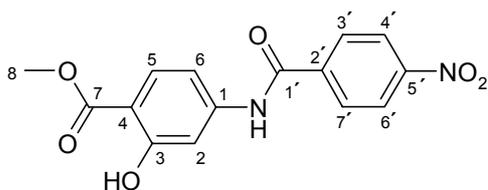
Schmp.: 213 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3383 \text{ cm}^{-1}$, 3110, 2962, 1696, 1666, 1606, 1525, 1438, 1412, 1352, 1307, 1254, 1190, 1158, 1111, 1090, 990, 955, 868, 850, 783, 711.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): $\delta = 3.89$ (s, 3H, OCH₃), 7.36 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.9, 1H, C⁶-H), 7.58 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C²-H), 7.79 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C⁵-H), 8.17 - 8.39 (AA'BB', 4H, arom. H), 10.63 (s, 1H, OH), 10.78 (s, 1H, NHCO).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): $\delta = 52.19$ (prim., C⁸), 107.40 (tert., C²), 108.26 (quart., C⁴), 111.44 (tert., C⁶), 123.46 (tert., C^{4'/6'}), 129.32 (tert., C^{3'/7'}), 130.61 (tert., C⁵), 140.04 (quart., C^{2'}), 145.09 (quart., C¹), 149.27 (quart., C^{5'}), 160.93 (quart., C³), 164.43 (quart., C^{1'}), 168.88 (quart., C⁷).

MS (ESI, neg. Ionen): $m/z = 315$ [M-H]⁻, 283; **MS/MS** (315): $m/z = 315$, 301, 283.



C₁₅H₁₂N₂O₆ (316.27)

Synthese von 4-Amino-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (39)

3.16 g (10.0 mmol) 4-Nitro-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (**28**) werden in 200 mL THF gelöst und mit 80 mg Pd/C-Katalysator (10 %ig) versetzt. Daraufgehend hydriert man 20 Stunden in der PARR-Apparatur bei Raumtemperatur und einem Druck von 2 bar. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 2.78 g (9.7 mmol, 97 %) als farbloser Feststoff.

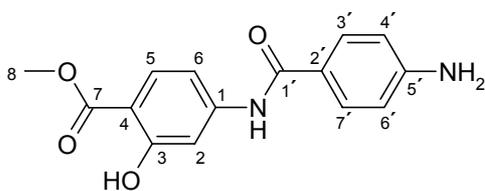
Schmp.: 217 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3421 \text{ cm}^{-1}$, 3370, 3226, 3103, 2960, 1681, 1602, 1516, 1444, 1402, 1352, 1298, 1245, 1200, 1159, 1080, 958, 838, 775, 694.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 3.88$ (s, 3H, OCH₃), 5.82 (s, 2H, NH₂), 6.61 - 7.75 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.35 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.9, 1H, C⁶-H), 7.58 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C²-H), 7.74 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C⁵-H), 9.99 (s, 1H, NHCO), 10.62 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 52.07$ (prim., C⁸), 106.59 (tert., C²), 106.79 (quart., C⁴), 111.17 (tert., C⁶), 112.50 (tert., C^{4'/6'}), 120.41 (quart., C^{2'}), 129.61 (tert., C^{3'/7'}), 130.29 (tert., C⁵), 146.49 (quart., C¹), 152.52 (quart., C^{5'}), 161.14 (quart., C³), 165.68 (quart., C^{1'}), 169.16 (quart., C⁷).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 287$ [M+H]⁺; **MS/MS** (287): $m/z = 287, 255, 120$.



C₁₅H₁₄N₂O₄ (286.29)

*Synthese von 4-Amino-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (40)*Darstellung nach Methode C-V.2:

Ansatz: 2.86 g (10.0 mmol) 4-Amino-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (**39**)

40 mL wässr. KOH-Lösung

Um eine vollständige Ausfällung des Produktes zu erzielen, wird das Reaktionsgemisch vor dem Ansäuern mit 150 mL Wasser verdünnt. Nach dem Einstellen des pH-Werts setzt dann der Präzipitationsvorgang ein, der nach ca. 12 Stunden abgeschlossen ist.

Ausbeute: 1.93 g (7.1 mmol, 71 %) als beigefarbener Feststoff.

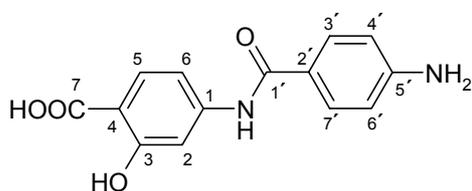
Schmp.: 231 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3370 \text{ cm}^{-1}$, 3072, 1666, 1606, 1548, 1494, 1433, 1390, 1280, 1249, 1161, 891, 847, 789, 760, 696.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): $\delta = 6.61 - 7.76$ (AA'BB', 4H, arom. H), 7.33 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.9, 1H, C⁶-H), 7.54 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, C²-H), 7.73 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, C⁵-H), 9.97 (s, 1H, NHCO).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): $\delta = 106.43$ (tert., C²), 107.15 (quart., C⁴), 110.91 (tert., C⁶), 112.53 (tert., C^{4'/6'}), 120.53 (quart., C^{2'}), 129.59 (tert., C^{3'/7'}), 130.58 (tert., C⁵), 146.34 (quart., C¹), 152.44 (quart., C^{5'}), 161.94 (quart., C³), 165.65 (quart., C^{1'}), 171.60 (quart., C⁷).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 273$ [M+H]⁺, 120; **MS/MS** (273): $m/z = 273$, 255, 120.



C₁₄H₁₂N₂O₄ (272.26)

11.1.8 N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)-N'-(2-methyl-5-(2,3-epoxypropoxycarbonylamino)phenyl)harnstoff (49)

Synthese von N-(3-Isocyanato-4-methylphenyl)-2,3-epoxypropylcarbammat (48)

3.48 g (20.0 mmol) TDI (47) werden unter Schutzgasatmosphäre in 40 mL trockenem THF vorgelegt und im Eis-Kochsalz-Bad auf -10 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 1.48 g (20.0 mmol) Glycidol (43) in 20 mL trockenem THF langsam hinzugegeben und der Ansatz über Nacht gerührt. Darauffolgend entfernt man im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile und lässt den Rückstand zum Erstarren einige Zeit stehen. Der resultierende Feststoff wird mit wenig eiskaltem, trockenem Toluol gewaschen und abschließend getrocknet.

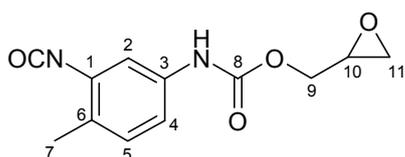
Ausbeute: 1.42 g (5.7 mmol, 29 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 106 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3290 \text{ cm}^{-1}$, 3200, 3137, 3083, 2956, 2925, 2287, 1733, 1607, 1551, 1467, 1387, 1317, 1278, 1233, 1158, 1085, 1064, 947, 903, 860, 812, 766.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 2.27$ (s, 3H, CH₃), 2.70 (ABX, ²J = 4.8 Hz, ³J = 2.6 Hz, 1H, C¹¹H_AH_B), 2.81 (ABX, ²J = 4.3 Hz, 1H, C¹¹H_AH_B), 3.24 - 3.30 (m, 1H, C¹⁰-H), 3.96 (ABX, ²J = 12.3 Hz, ³J = 6.6 Hz, 1H, C⁹H_AH_B), 4.55 (ABX, ²J = 12.2 Hz, ³J = 2.7 Hz, 1H, C⁹H_AH_B), 6.85 (s, 1H, NHCO), 7.01 - 7.12 (m, 2H, C^{2/4}-H), 7.25 (d, ³J = 5.8 Hz, C⁵-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): $\delta = 17.69$ (prim., C⁷), 44.66 (sek., C¹¹), 49.63 (tert., C¹⁰), 65.86 (sek., C⁹), 115.49 (tert., C²)*, 116.28 (tert., C⁴)*, 128.11 (quart., C⁶), 130.94 (tert., C⁵), 132.80 (quart., C¹), 136.48 (quart., C³), 152.98 (quart., C⁸).^ψ



C₁₂H₁₂N₂O₄ (248.24)

^ψ Im ¹³C-NMR-Spektrum wird ein Signal für das Isocyanat-Kohlenstoffatom nicht beobachtet. Der Nachweis der Isocyanat-Gruppe erfolgt mittels IR-Spektroskopie. Hier findet sich eine intensive Isocyanatbande bei 2287 cm⁻¹.

Synthese von N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)-N'-(2-methyl-5-(2,3-epoxypropoxycarbonyl-amino)phenyl)harnstoff (49)

0.46 g (3.0 mmol) 4-Aminosalicylsäure (**16**) und 0.74 g (3.0 mmol) N-(3-Isocyanato-4-methylphenyl)-2,3-epoxypropylcarbammat (**48**) werden in 30 mL trockenem Dioxan unter Schutzgasatmosphäre 15 Stunden auf 80 °C erwärmt, worauf im FT-IR-Spektrum der Reaktionslösung die NCO-Schwingungsbande nicht mehr zu erkennen ist. Der resultierende Niederschlag wird isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.84 g (2.1 mmol, 70 %) als farbloser Feststoff.

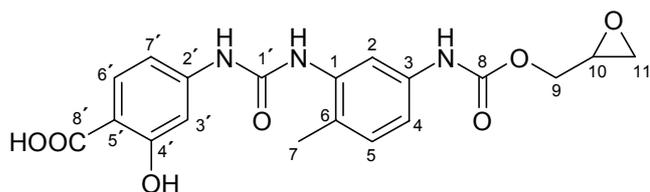
Schmp.: 263 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3301 \text{ cm}^{-1}$, 3074, 2976, 2866, 1729, 1650, 1605, 1552, 1451, 1421, 1347, 1258, 1235, 1197, 1115, 1063, 970, 867, 811, 768, 696.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): $\delta = 2.18$ (s, 3H, CH₃), 2.69 (ABX, ²J = 5.1 Hz, ³J = 2.6 Hz, 1H, C¹¹H_AH_B), 2.81 (ABX, ²J = 5.0 Hz, 1H, C¹¹H_AH_B), 3.21 - 3.28 (m, 1H, C¹⁰-H), 3.85 (ABX, ²J = 12.3 Hz, ³J = 6.6 Hz, 1H, C⁹H_AH_B), 4.46 (ABX, ²J = 12.3 Hz, ³J = 2.7 Hz, 1H, C⁹H_AH_B), 6.86 - 6.91 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C^{7'}-H), 7.06 - 7.15 (m, 2H, C^{4/5}-H), 7.25 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C²-H)*, 7.70 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C^{6'}-H), 7.96 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, C^{3'}-H)*, 8.04 (s, 1H, C³NH)*, 9.35 (s, 1H, NHCONH)*, 9.70 (s, 1H, NHCONH)*.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): $\delta = 17.17$ (prim., C⁷), 43.76 (sek., C¹¹), 49.27 (tert., C¹⁰), 64.89 (sek., C⁹), 104.18 (tert., C^{3'}), 106.09 (quart., C^{5'}), 109.08 (tert., C^{7'}), 112.10 (tert., C²), 113.54 (tert., C⁴), 122.27 (quart., C⁶), 130.09 (tert., C^{6'})*, 131.03 (tert., C⁵)*, 136.90 (quart., C³), 137.06 (quart., C^{2'}), 146.49 (quart., C¹), 152.01 (quart., C^{4'}), 153.08 (quart., C⁸), 162.36 (quart., C^{1'}), 171.65 (quart., C^{8'}).

MS (ESI, neg. Ionen): $m/z = 400$ [M-H]⁻; **MS/MS** (400): $m/z = 400, 326, 152$.



C₁₉H₁₉N₃O₇ (401.38)

11.1.9 N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)phenylcarbammat (50)**I. Synthese von Natrium-(2-hydroxy-4-amino)benzoat (16 b)**

10.71 g (70.0 mmol) 4-Aminosalicylsäure (**16**) werden in 25 mL Wasser suspendiert und mit einer Lösung aus 2.80 g (70.0 mmol) NaOH in 25 mL Wasser versetzt. Die resultierende klare Lösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und das Produkt im Exsikkator getrocknet.

II. Synthese von N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)phenylcarbammat (50)

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 2.19 g (12.5 mmol) Natrium-(2-hydroxy-4-amino)benzoat (**16 b**) in 20 mL Wasser vorgelegt und auf 50 °C erwärmt. Es werden 1.96 g (12.5 mmol) Chlorameisensäurephenylester rasch hinzugegossen und das Gemisch 4 Stunden gerührt. Man lässt abkühlen und rührt weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur. Der gebildete Feststoff wird isoliert und aus Ethanol/Wasser (2:1) kristallisiert.

Ausbeute: 1.80 g (6.6 mmol, 53 %) als farblose Kristalle.

Schmp.: 212 °C

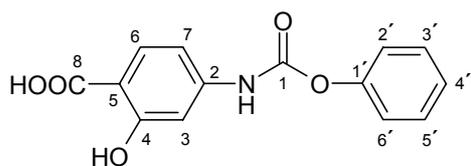
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3314 \text{ cm}^{-1}$, 3103, 3043, 2881, 1722, 1642, 1534, 1491, 1385, 1305, 1217, 1161, 1099, 1030, 962, 892, 776, 722, 686.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 7.06$ (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.0, 1H, C⁷-H), 7.20 - 7.48 (m, 6H, C^{3/2'/3'/4'/5'/6'}-H), 7.75 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C⁶-H), 10.59 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 105.08$ (tert., C³), 107.40 (quart., C⁵), 109.44 (tert., C⁷), 121.83 (tert., C^{2'/6'}), 125.59 (tert., C^{4'}), 129.40 (tert., C^{3'/5'}), 131.13 (tert., C⁶), 145.19 (quart., C²), 150.18 (quart., C^{1'}), 151.37 (quart., C⁴), 162.11 (quart., C¹), 171.54 (quart., C⁸).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 296$ [M+Na]⁺, 274 [M+H]⁺; **MS/MS** (274): $m/z = 274$, 256, 180, 162, 95.

MS (ESI, neg. Ionen): $m/z = 272$ [M-H]⁻, 178; **MS/MS** (272): $m/z = 272$, 178, 134.



$C_{14}H_{11}NO_5$ (273.25)

11.1.10 4-(N,N-Dimethylcarbamoylamino)-N'-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (**57**)

*Synthese von N,N-Dimethyl-N'-(4-ethoxycarbonylphenyl)harnstoff (**53**)*

14.85 g einer 20 %igen toluolischen Phosgenlösung (30.0 mmol) werden unter Schutzgasatmosphäre mit 30 mL trockenem THF versetzt und auf 4 °C abgekühlt. Unter Rühren wird eine Lösung aus 3.30 g (20.0 mmol) 4-Aminobenzoesäureethylester (**52**) und 2.02 g (20.0 mmol) Triethylamin in 40 mL trockenem THF langsam hinzugegeben. Es wird 2 Stunden bei RT gerührt und anschließend der resultierende Niederschlag mit Hilfe einer Umkehrfritte entfernt.

Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle einkondensiert und der farblose, feste Rückstand in 50 mL trockenem THF aufgenommen. Die klare Lösung wird auf 4 °C abgekühlt und unter Inertgasatmosphäre bei gleichbleibender Temperatur 30 min ein konstanter Gasstrom an Dimethylamin hindurchgeleitet. Darauf folgend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 70 mL Chloroform versetzt und die entstehende Suspension mit 50 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wird isoliert, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Toluol kristallisiert.

Ausbeute: 3.60 g (15.2 mmol, 76 %) als farblose Kristalle.

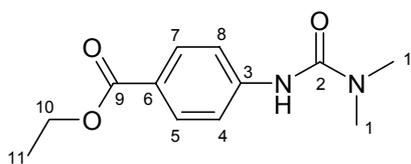
Schmp.: 132 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3339\text{ cm}^{-1}$, 3068, 2985, 2941, 1712, 1660, 1595, 1529, 1413, 1370, 1283, 1253, 1176, 1113, 1023, 960, 895, 851, 770, 751, 697, 673.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 1.31 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.95 (s, 6H, N(CH₃)₂), 4.27 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH₃), 7.62 - 7.86 (AA'BB', 4H, arom. H), 8.64 (s, 1H, NHCON).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ = 14.19 (prim., C¹¹), 36.22 (prim., C¹), 60.11 (sek., C¹⁰), 118.29 (tert., C^{4/8}), 122.34 (quart., C⁶), 129.76 (tert., C^{5/7}), 145.46 (quart., C³), 155.18 (quart., C²), 165.51 (quart., C⁹).

MS (CI, 70 eV, NH₃): m/z (%) = 237 (100, [M+H]⁺), 191 (9), 163 (5), 146 (11), 72 (32).



C₁₂H₁₆N₂O₃ (236.27)

Synthese von *N,N*-Dimethyl-*N'*-(4-carboxyphenyl)harnstoff (**54**)

3.54 g (15.0 mmol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-(4-ethoxycarbonylphenyl)harnstoff (**53**) werden in 70 mL 10 %iger wässr. KOH-Lösung suspendiert und durch Zugabe von 15 mL Ethanol in Lösung gebracht. Es wird anschließend 5 Stunden gerührt, von Unlöslichem abfiltriert und das klare Filtrat mit verd. HCl auf pH 5 angesäuert. Der entstehende Niederschlag wird isoliert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 2.42 g (11.6 mmol, 77 %) als farbloser Feststoff.

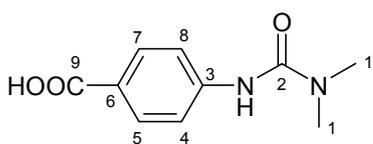
Schmp.: 218 °C/ Lit.^[78]: 214 - 216 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3391 cm⁻¹, 2950, 2665, 1679, 1660, 1595, 1531, 1415, 1371, 1290, 1248, 1175, 1124, 1020, 943, 851, 773, 749, 697, 666.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 2.94 (s, 6H, N(CH₃)₂), 7.59 - 7.83 (AA'BB', 4H, arom. H), 8.61 (s, 1H, NHCON), 12.45 (s, 1H, COOH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ = 36.20 (prim., C¹), 118.21 (tert., C^{4/8}), 123.17 (quart., C⁶), 129.88 (tert., C^{5/7}), 145.08 (quart., C³), 155.20 (quart., C²), 167.04 (quart., C⁹).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 231 [M+Na]⁺, 209 [M+H]⁺; **MS/MS** (209): m/z = 209, 120.



$C_{10}H_{12}N_2O_3$ (208.22)

Synthese von 4-(N,N-Dimethylcarbamoylamino)-N'-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)-benzamid (56)

0.42 g (2.0 mmol) N,N-Dimethyl-N'-(4-carboxyphenyl)harnstoff (**54**) werden in 25 mL trockenem THF vorgelegt, mit 0.20 g (2.0 mmol) Triethylamin versetzt und der Ansatz auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 0.22 g (2.0 mmol) Chlorameisensäureethylester langsam hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluss 1.5 Stunden gerührt. Der resultierende Niederschlag wird entfernt und zu der entstehenden klaren Lösung 0.33 g (2.0 mmol) 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylester (**23**) gegeben. Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird von Unlöslichem abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Die organische Phase wird mit verd. HCl extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der zurückbleibende Feststoff abschließend mit wenig Ethanol gewaschen.

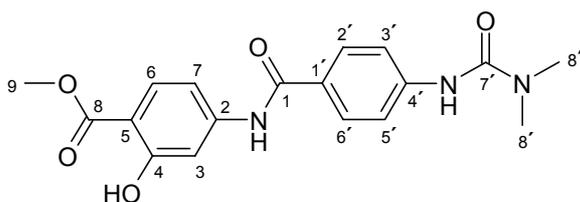
Ausbeute: 0.21 g (0.6 mmol, 30 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: $229\text{ }^{\circ}\text{C}$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3332\text{ cm}^{-1}$, 3233, 3103, 2955, 1681, 1650, 1599, 1530, 1503, 1442, 1409, 1370, 1310, 1260, 1176, 1147, 1089, 866, 776, 693.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 2.96$ (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 7.36 (d, $^3\text{J} = 8.8\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^7\text{-H}$), 7.58 (d, $^4\text{J} = 1.5\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^3\text{-H}$), 7.63 - 7.89 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.76 (d, $^3\text{J} = 8.8\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$), 8.60 (s, 1H, NHCON), 10.26 (s, 1H, NHCO), 10.62 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 36.22$ (prim., C^8), 52.15 (prim., C^9), 106.91 (tert., C^3), 107.37 (quart., C^5), 111.29 (tert., C^7), 118.22 (tert., $\text{C}^{3'5'}$), 126.75 (quart., C^1), 128.40 (tert., $\text{C}^{2'6'}$), 130.44 (tert., C^6), 144.42 (quart., C^4), 145.98 (quart., C^2), 155.27 (quart., C^4), 161.05 (quart., C^7), 165.54 (quart., C^1), 169.05 (quart., C^8).



$C_{18}H_{19}N_3O_5$ (357.37)

Synthese von 4-(N,N-Dimethylcarbamoylamino)-N'-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)benzamid (57)

Darstellung nach Methode C-V.2:

Ansatz: 0.18 g (0.5 mmol) 4-(N,N-Dimethylcarbamoylamino)-N'-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)benzamid (**56**)
2 mL wässr. KOH-Lösung

Um eine bessere Löslichkeit des Eduktes zu erreichen, werden dem Ansatz 5 mL Ethanol zugegeben.

Ausbeute: 0.14 g (0.4 mmol, 80 %) als farbloser Feststoff.

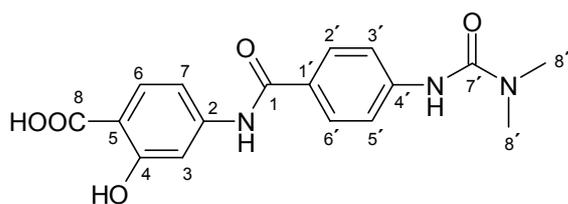
Schmp.: 225 °C (Zersetzung)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3398\text{ cm}^{-1}$, 2979, 2906, 1667, 1592, 1462, 1411, 1382, 1310, 1242, 1198, 1167, 1108, 1089, 1019, 983, 905, 780, 758, 680.

¹H-NMR (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 2.96$ (s, 6H, N(CH₃)₂), 7.36 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C⁷-H), 7.57 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C³-H), 7.65 - 7.92 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.75 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C⁶-H), 8.67 (s, 1H, NHCON), 10.29 (s, 1H, NHCO), 11.35 (s, 1H, COOH).

¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 36.19$ (prim., C^{8'}), 106.88 (tert., C³), 107.32 (quart., C⁵), 111.25 (tert., C⁷), 118.18 (tert., C^{3'/5'}), 126.78 (quart., C^{1'}), 128.37 (tert., C^{2'/6'}), 130.39 (tert., C⁶) 144.39 (quart., C^{4'}), 145.97 (quart., C²), 155.23 (quart., C⁴), 161.03 (quart., C^{7'}), 165.50 (quart., C¹), 169.03 (quart., C⁸).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 382$ [M+K]⁺, 344 [M+H]⁺; **MS/MS** (344): $m/z = 344$, 326, 299, 281, 191, 146.



$C_{17}H_{17}N_3O_5$ (343.34)

11.2 Polymere Kupplungsreagenzien

11.2.1 N-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)methacrylamid (**63**)

*Synthese von N-(3-Hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)methacrylamid (**62**)*

3.34 g (20.0 mmol) 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylester (**23**) und 2.02 g (20.0 mmol) Triethylamin werden in 100 mL trockenem THF vorgelegt und tropfenweise mit 2.10 g (20.0 mmol) Methacrylsäurechlorid (**61**) versetzt. Anschließend wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der resultierende Niederschlag abfiltriert. Im Ölpumpenvakuum befreit man das Filtrat bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol.

Ausbeute: 2.70 g (11.5 mmol, 57 %) als farblose Kristalle.

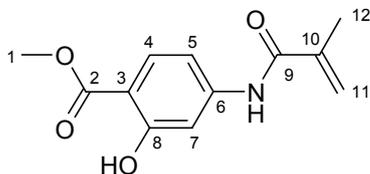
Schmp.: 112 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3305 cm^{-1} , 3099, 2957, 2853, 1691, 1676, 1627, 1599, 1501, 1446, 1343, 1283, 1256, 1221, 1198, 1155, 1097, 1015, 962, 900, 869, 824, 804, 779, 731, 702, 669, 604.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ = 1.96 (s, 3H, CH_3), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 5.58 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}_A\text{H}_B$), 5.85 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}_A\text{H}_B$), 7.28 (m, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 7.50 (d, ^4J = 1.9 Hz, 1H, $\text{C}^7\text{-H}$), 7.73 (d, ^3J = 8.8 Hz, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$), 10.01 (s, 1H, NH), 10.61 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ = 18.54 (prim., C^{12}), 52.15 (prim., C^1), 106.91 (tert., C^7), 107.47 (quart., C^3), 111.22 (tert., C^5), 120.73 (sek., C^{11}), 130.41 (tert., C^4), 140.09 (quart., C^{10}), 145.64 (quart., C^6), 161.11 (quart., C^8), 167.33 (quart., C^2), 169.11 (quart., C^9).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 258 [M+Na]^+$, $236 [M+H]^+$; **MS/MS** (236): $m/z = 236, 222, 204$.



$C_{12}H_{13}NO_4$ (235.24)

Synthese von *N*-(3-Hydroxy-4-carboxyphenyl)methacrylamid (**63**)

1.88 g (8.0 mmol) *N*-(3-Hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)methacrylamid (**62**) werden in 80 ml Ethanol suspendiert und mit 32 g einer 25 %igen, wässr. KOH-Lösung versetzt. Die resultierende klare Lösung wird 7 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und darauffolgend mit 150 mL Wasser versetzt. Anschließend säuert man mit verd. HCl auf pH 3 an und lässt die Reaktionslösung über Nacht stehen. Der resultierende Feststoff wird isoliert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 1.49 g (6.7 mmol, 84 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 214 °C

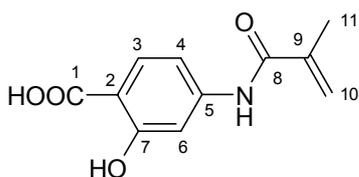
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3368 \text{ cm}^{-1}$, 2964, 1688, 1599, 1536, 1495, 1414, 1374, 1297, 1229, 1161, 1094, 1009, 983, 950, 896, 866, 784, 693, 653, 634.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 1.95$ (s, 3H, CH_3), 5.57 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}_A\text{H}_B$), 5.83 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}_A\text{H}_B$), 7.24 (m, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$), 7.44 (d, $^4J = 2.0 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$), 7.72 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^3\text{-H}$), 9.99 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 18.50$ (prim., C^{11}), 106.66 (tert., C^6), 107.72 (quart., C^2), 110.92 (tert., C^4), 120.62 (sek., C^{10}), 130.64 (tert., C^3), 140.04 (quart., C^9), 145.44 (quart., C^5), 161.84 (quart., C^7), 167.25 (quart., C^1), 171.49 (quart., C^8).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 222 [M+H]^+$; **MS/MS** (222): $m/z = 223, 204, 195$.

MS (ESI, neg. Ionen): $m/z = 220 [M-H]^-$.



$C_{11}H_{11}NO_4$ (221.21)

11.2.2 6-Methacrylamino-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)hexylamid (70)

Synthese von 6-Bromcapronsäurechlorid (65)

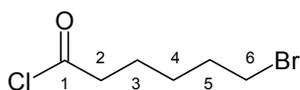
13.65 g (70.0 mmol) 6-Bromcapronsäure (**64**) werden in 66.64 g (560.0 mmol) Thionylchlorid gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluss 3.5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen werden im Ölpumpenvakuum alle flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle kondensiert.

Ausbeute: 14.24 g (66.7 mmol, 95 %) als gelbliche Flüssigkeit.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2942\text{ cm}^{-1}$, 2865, 1817, 1788, 1708, 1460, 1402, 1267, 1251, 1222, 1139, 1048, 949, 731, 681, 643.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 1.46 - 1.58$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.65 - 1.94 (m, 4H, $\text{C}^2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.92 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, ClOCCH_2), 3.41 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, CH_2Br).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): $\delta = 24.25$ (sek., C^4), 27.00 (sek., C^3), 32.15 (sek., C^5), 33.34 (sek., C^6), 46.85 (sek., C^2), 173.49 (quart., C^1).



$C_6H_{10}BrClO$ (213.50)

Synthese von 6-Brom-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)hexylamid (66)

10.02 g (60.0 mmol) 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylester (**23**) werden in 250 mL trockenem THF gelöst und mit 6.06 g (60.0 mmol) Triethylamin versetzt. Der Reaktionsansatz wird in einem Eisbad auf 5 °C abgekühlt und unter Feuchtigkeitsausschluss werden 12.78 g (60.0 mmol) 6-Bromcapronsäurechlorid (**65**) langsam hinzugegeben. Daraufhin lässt man 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und das klare Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 11.81 g (34.3 mmol, 57 %) als farbloser Feststoff.

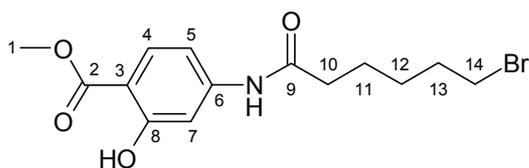
Schmp.: 93 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3332 \text{ cm}^{-1}$, 3189, 2947, 2860, 1680, 1620, 1589, 1517, 1502, 1443, 1414, 1344, 1285, 1253, 1153, 1095, 1026, 985, 961, 869, 829, 787, 747, 696, 633.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 1.36 - 1.48$ (m, 2H, NHCOCH₂CH₂), 1.56 - 1.68 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂Br), 1.73 - 1.89 (m, 2H, CH₂CH₂Br), 2.35 (t, ³J = 7.4 Hz, 2H, NHCOCH₂), 3.53 (t, ³J = 6.7 Hz, 2H, CH₂Br), 3.87 (s, 3H, OCH₃), 7.08 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C⁵-H), 7.40 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C⁷-H), 7.71 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C⁴-H), 10.14 (s, 1H, NHCO), 10.61 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 23.97$ (sek., C¹²), 27.13 (sek., C¹¹), 31.97 (sek., C¹⁰), 34.85 (sek., C¹³), 36.31 (sek., C¹⁴), 52.09 (prim., C¹), 105.92 (tert., C⁷), 107.05 (quart., C³), 110.32 (tert., C⁵), 130.58 (tert., C⁴), 145.70 (quart., C⁶), 161.25 (quart., C⁸), 169.05 (quart., C⁹), 171.84 (quart., C²).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 366$ [M+Na]⁺, 344 [M+H]⁺; **MS/MS** (344): $m/z = 344$, 330, 312, 136.



C₁₄H₁₈BrNO₄ (344.21)

Synthese von 6-Azido-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)hexylamid (67)

8.28 g (24.1 mmol) 6-Brom-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)hexylamid (**66**) werden in 200 mL DMSO gelöst und mit einer Lösung aus 1.76 g (27.0 mmol) NaN₃ in 10 mL Wasser versetzt. Es wird 48 Stunden gerührt und anschließend der Ansatz in 1 L Wasser gegeben. Der entstehende Niederschlag wird isoliert, mit viel Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 7.00 g (22.9 mmol, 95 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 63 °C

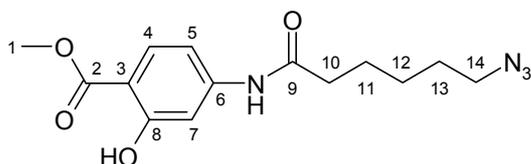
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3317 \text{ cm}^{-1}$, 3104, 3020, 2946, 2857, 2098, 1666, 1599, 1524, 1514, 1441, 1356, 1271, 1224, 1194, 1149, 1098, 1063, 939, 858, 839, 784, 742, 695.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): $\delta = 1.30 - 1.41$ (m, 2H, NHCOCH₂CH₂), 1.50 – 1.67 (m, 4H, C¹⁰H₂C¹¹H₂), 2.34 (t, ³J = 7.4 Hz, 2H, NHCOCH₂), 3.33 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH₂N₃), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 7.08 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C³-H), 7.39 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C⁵-H), 7.71 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C²-H), 10.13 (s, 1H, NHCO), 10.59 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): $\delta = 24.31$ (sek., C¹²), 25.69 (sek., C¹¹), 27.94 (sek., C¹⁰), 36.30 (sek., C¹³), 50.45 (sek., C¹⁴), 52.08 (prim., C¹), 105.89 (tert., C⁷), 107.08 (quart., C³), 110.29 (tert., C⁵), 130.60 (tert., C⁴), 145.64 (quart., C⁶), 161.19 (quart., C⁸), 168.98 (quart., C⁹), 171.82 (quart., C²).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 329$ [M+Na]⁺; **MS/MS** (329): $m/z = 329, 297, 269$.

MS (ESI, neg. Ionen): $m/z = 305$ [M-H]⁻; **MS/MS** (305): $m/z = 305, 291, 273, 262, 245, 230, 166, 152, 134$.



C₁₄H₁₈N₄O₄ (306.32)

Synthese von 6-Amino-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)hexylamid (68)

5.64 g (18.4 mmol) 6-Azido-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)hexylamid (**67**) werden in 200 mL THF gelöst und mit 0.25 g Pd/BaSO₄ versetzt. Es wird daraufhin in der PARR-Apparatur 2.5 Stunden bei einem Druck von 2 bar hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird das Filtrat bei Raumtemperatur bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in 100 mL Methanol aufgenommen. Man filtriert von Unlöslichem ab und befreit das Filtrat vom Lösungsmittel.

Ausbeute: 5.01 g (17.9 mmol, 99 %) als farbloser Feststoff.

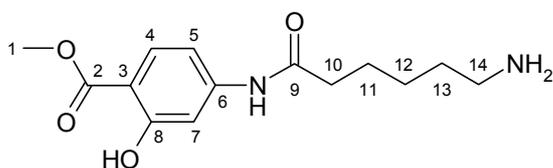
Schmp.: 79 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3556 cm⁻¹, 3104, 2942, 1693, 1666, 1605, 1567, 1514, 1437, 1402, 1256, 1185, 1154, 1082, 946, 857, 769.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 1.31 - 1.39 (m, 4H, C¹¹CH₂CH₂), 1.56 - 1.65 (m, 2H, C¹⁰CH₂), 2.25 - 2.37 (m, 2H, NHCOCH₂), 2.51 - 2.55 (m, 2H, CH₂NH₂), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 4.81 (s, 2H, NH₂), 7.08 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C⁵-H), 7.40 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C⁷-H), 7.70 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C⁴-H), 10.21 (s, 1H, NHCO).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ = 24.81 (sek., C^{11/12}), 26.03 (sek., C^{10/13}), 36.58 (sek., C¹⁴), 52.03 (prim., C¹), 106.10 (tert., C⁷), 107.19 (quart., C³), 110.18 (tert., C⁵), 130.62 (tert., C⁴), 145.75 (quart., C⁶), 161.54 (quart., C⁸), 169.04 (quart., C⁹), 172.04 (quart., C²).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 281 [M+H]⁺; **MS/MS** (281): m/z = 281, 264, 168, 114.



C₁₄H₂₀N₂O₄ (280.33)

Synthese von 6-Methacryloylamino-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)hexylamid (69)

4.55 g (16.3 mmol) 6-Amino-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)hexylamid (**68**) werden in 100 ml trockenem THF gelöst und mit 1.65 g (16.3 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird unter Feuchtigkeitsausschluss eine Lösung aus 1.71 g (16.3 mmol) Methacrylsäurechlorid (**61**) in 20 mL trockenem THF langsam hinzugegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird mit wenig eiskaltem THF gewaschen und abschließend getrocknet.

Ausbeute: 3.00 g (8.6 mmol, 54 %) als farbloser Feststoff.

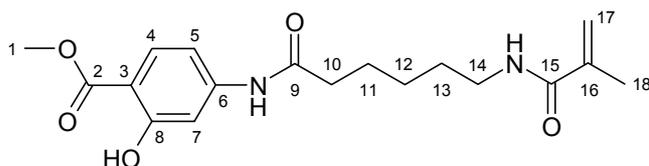
Schmp.: 144 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3380 \text{ cm}^{-1}$, 3247, 3107, 2936, 2864, 1675, 1603, 1518, 1445, 1349, 1274, 1194, 1148, 1097, 929, 871, 786, 734, 700.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 1.26 - 1.67$ (m, 6H, C¹⁰CH₂CH₂CH₂), 1.85 (s, 3H, CH₃), 2.34 (t, ³J = 7.4 Hz, 2H, NHCOCH₂), 3.07 - 3.16 (m, 2H, CH₂NHCO), 3.87 (s, 3H, OCH₃), 5.28 (m, 1H, C=CH_AH_B), 5.63 (s, 1H, C=CH_AH_B), 7.10 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C⁵-H), 7.41 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, C⁷-H), 7.71 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C⁴-H), 7.87 (m, 1H, CH₂NH), 10.18 (s, 1H, NHCO), 10.61 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 18.61$ (prim., C¹⁸), 24.61 (sek., C¹²), 26.04 (sek., C¹¹), 28.84 (sek., C¹³), 36.47 (sek., C¹⁰), 38.67 (sek., C¹⁴), 52.06 (prim., C¹), 105.93 (tert., C⁷), 107.03 (quart., C³), 110.34 (tert., C⁵), 118.50 (sek., C¹⁷), 130.58 (tert., C⁴), 140.14 (quart., C¹⁶), 145.77 (quart., C⁶), 161.28 (quart., C⁸), 167.34 (quart., C¹⁵), 169.08 (quart., C⁹), 171.99 (quart., C²).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 371$ [M+Na]⁺, 349 [M+H]⁺; **MS/MS** (349): $m/z = 349$, 317, 182.



C₁₈H₂₄N₂O₅ (348.40)

Synthese von 6-Methacryloylamino-N-(3-hydroxy-4-carboxyphenyl)hexylamid (70)

2.44 g (7.0 mmol) 6-Methacryloylamino-N-(3-hydroxy-4-methoxycarbonylphenyl)hexylamid (**69**) werden in 70 mL Ethanol suspendiert und unter Rühren mit 28 g einer 25 %igen, wässr. KOH-Lösung versetzt. Nach 48 Stunden wird mit verd. HCl neutralisiert und der resultierende Niederschlag isoliert. Aus der Mutterlauge fällt nach längerem Warten weiteres Produkt aus. Die Fraktionen werden gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 1.88 g (5.6 mmol, 80 %) als farbloser Feststoff.

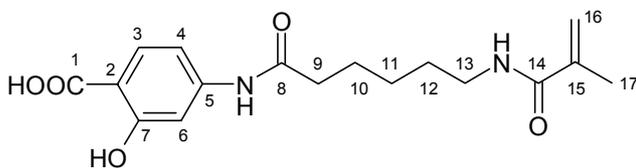
Schmp.: 155 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3379 \text{ cm}^{-1}$, 3275, 3113, 2943, 2864, 1658, 1603, 1531, 1460, 1430, 1379, 1266, 1245, 1197, 1155, 1099, 929, 873, 783, 730, 640.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 1.29 - 1.66$ (m, 6H, C⁹CH₂CH₂CH₂), 1.84 (s, 3H, CH₃), 2.33 (t, ³J = 7.3 Hz, 2H, NHCOCH₂), 3.07 - 3.15 (m, 2H, CH₂NHCO), 5.28 (m, 1H, C=CH_AH_B), 5.62 (s, 1H, C=CH_AH_B), 7.05 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, C⁴-H), 7.36 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, C⁶-H), 7.70 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, C³-H), 7.85 (m, 1H, CH₂NH), 10.10 (s, 1H, NHCO).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 18.59$ (prim., C¹⁷), 24.58 (sek., C¹¹), 26.01 (sek., C¹⁰), 28.80 (sek., C¹¹), 36.43 (sek., C⁹), 38.63 (sek., C¹³), 105.70 (tert., C⁶), 107.32 (quart., C²), 110.03 (tert., C⁴), 118.48 (sek., C¹⁶), 130.84 (tert., C³), 140.11 (quart., C¹⁵), 145.58 (quart., C⁵), 162.06 (quart., C⁷), 167.30 (quart., C⁸), 171.51 (quart., C¹⁴)*, 171.88 (quart., C¹)*.

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 357$ [M+Na]⁺, 335 [M+H]⁺; **MS/MS** (335): $m/z = 317$, 291, 182, 165, 136.



C₁₇H₂₂N₂O₅ (334.38)

11.2.3 1-(1-Amino-1-methylethyl)-3-(1-methylvinyl)benzol (80) [63]

In einem 250 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 66 mL trockenes Methanol vorgelegt und eine Spatelspitze DABCO hinzugefügt. Anschließend werden bei einer Temperatur von 50 °C 20.14 g (100.0 mmol) 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylvinyl)benzol (m-TMI) (**78**) langsam hinzugetropft und die Lösung 4 Stunden unter Rückfluß gerührt. Im FT-IR-Spektrum ist daraufhin keine Isocyanatbande mehr zu erkennen.

Nach Abkühlen werden 150.00 g einer 50 %igen wässr. KOH-Lösung hinzugefügt und das Gemisch 8 Tage bei Siedehitze gerührt. Danach wird soviel Wasser hinzugegeben, bis sich der niedergeschlagene Feststoff vollständig auflöst. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige vier mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktioniert destilliert.

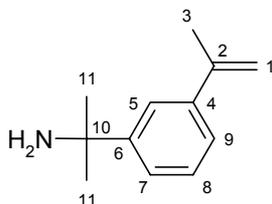
Ausbeute: 14.10 g (80.4 mmol, 80 %) als farbloses Öl.

Sdp.: 110 °C/1 mbar

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3363 \text{ cm}^{-1}$, 3084, 2965, 2866, 1629, 1598, 1578, 1483, 1440, 1375, 1360, 1293, 1222, 889, 847, 800, 724, 697.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 1.49$ (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.58 (s, 2H, NH₂), 2.15 (dd, ⁴J = 1.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 3H, CH₃), 5.06 - 5.08 (m, 1H, C=CH_AH_B), 5.35 (d, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, C=CH_AH_B), 7.23 - 7.42 (m, 3H, C^{7/8/9}-H), 7.62 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H, C⁵-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): $\delta = 21.96$ (prim., C³), 32.91 (prim., C¹¹), 52.40 (quart., C¹⁰), 112.41 (sek., C¹), 121.88 (tert., C⁵), 123.47 (tert., C⁷), 123.90 (tert., C⁹), 128.05 (tert., C⁸), 141.24 (quart., C²), 143.69 (quart., C⁶), 150.28 (quart., C⁴).



C₁₂H₁₇N (175.28)

11.2.4 Blockierte Isocyanate auf m-TMI-Basis

Synthese von 1-(3-(1-Methylvinyl)phenyl)-1-methylethyl-carbaminsäure-tert-butylester (**81**)

Die Synthese erfolgt nach einer allgemeinen Vorschrift von M. E. Duggan^[75].

3.70 g (50.0 mmol) trockenes tert-Butanol und 0.99 g (10.0 mmol) wasserfreies CuCl werden in 50 mL trockenem DMF unter Feuchtigkeitsausschluss vorgelegt und 2.01 g (10.0 mmol) m-TMI (**78**) hinzugefügt. Es wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und darauffolgend das Gemisch mit 200 mL Diethylether verdünnt. Man extrahiert mit 100 mL Wasser und 50 mL NaCl-Lösung und trennt danach die organische Phase ab. Diese wird über Na₂SO₄ getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Der resultierende Feststoff wird in Methanol aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Wasser ausgefällt.

Ausbeute: 1.49 g (5.4 mmol, 54 %) als farbloser Feststoff.

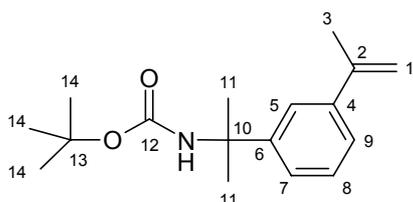
Schmp.: 53 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3361 cm⁻¹, 3269, 3141, 3065, 2977, 2930, 1698, 1477, 1454, 1388, 1363, 1246, 1163, 1072, 958, 896, 849, 794, 781, 722.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 1.32 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.50 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2.10 (s, 3H, CH₃), 5.07 (t, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, C=CH_AH_B), 5.35 (s, 1H, C=CH_AH_B), 7.11 - 7.32 (m, 3H, C^{7/8/9}-H), 7.44 (d, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, C⁵-H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ = 21.49 (prim., C¹⁴), 28.14 (prim., C³), 29.72 (prim., C¹¹), 54.28 (quart., C¹⁰), 77.26 (quart., C¹³), 112.04 (sek., C¹), 121.57 (tert., C⁵), 122.71 (tert., C⁷), 124.06 (tert., C⁹), 127.74 (tert., C⁸), 139.92 (quart., C²), 143.04 (quart., C⁶), 148.49 (quart., C⁴), 154.16 (quart., C¹²).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 314 [M+K]⁺, 298 [M+Na]⁺; **MS/MS** (298): m/z = 298, 242.



C₁₇H₂₅NO₂ (275.39)

Synthese von 1-(3-(1-Methylvinyl)phenyl)-1-methylethyl-carbaminsäurephenylester (82)

In einer ausgeheizten Apparatur bestehend aus einem 100 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden unter Inertgasatmosphäre 18.80 g (200.0 mmol) Phenol aufgeschmolzen und eine Spatelspitze NaH hinzugefügt. Man lässt 5 min rühren, tropft 4.02 g (20.0 mmol) m-TMI (**78**) langsam hinzu und erwärmt die Lösung 24 Stunden auf 60 °C. Nach Abkühlen wird der Ansatz dann in 150 mL Wasser gegeben und 4 Stunden gerührt. Daraufhin wird die organische Phase isoliert und erneut mit 150 mL Wasser versetzt, 4 Stunden gerührt und abgetrennt. Nach einem weiteren, analogen Waschvorgang wird das Produkt als Feststoff erhalten, der abfiltriert und im Exsikkator getrocknet wird.

Ausbeute: 4.85 g (16.4 mmol, 82 %) als farbloser Feststoff.

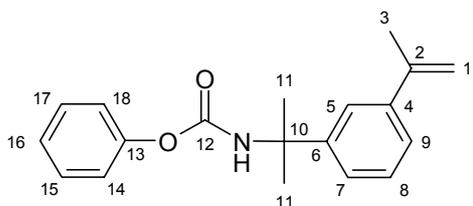
Schmp.: 87 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3298 \text{ cm}^{-1}$, 3043, 2983, 2945, 1745, 1714, 1685, 1536, 1491, 1457, 1269, 1213, 1177, 1035, 941, 889, 803, 783, 719, 692, 640.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 1.62$ (s, 6H, C(CH₃)₂), 2.13 (s, 3H, CH₃), 5.10 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, C=CH_AH_B), 5.39 (d, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, C=CH_AH_B), 7.01 - 7.37 (m, 8H, C^{7/8/9}-H, C^{14/15/16/17/18}-H), 7.53 (s, 1H, C⁵-H), 8.20 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 21.49$ (prim., C¹¹), 29.30 (prim., C³), 54.84 (quart., C¹⁰), 112.30 (sek., C¹), 121.56 (tert., C⁵), 121.59 (tert., C^{14/18}), 123.10 (tert., C⁷), 124.06 (tert., C⁹), 124.67 (tert., C¹⁶), 128.00 (tert., C⁸), 129.10 (tert., C^{15/17}), 140.14 (quart., C²), 142.91 (quart., C⁶), 147.62 (quart., C⁴), 150.92 (quart., C¹³), 152.58 (quart., C¹²).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 318$ [M+Na]⁺, 296 [M+H]⁺; **MS/MS** (318): $m/z = 318$, 302, 287, 160, 117.



C₁₉H₂₁NO₂ (295.38)

Synthese von *O*-(*N*-(1-(3-(1-Methylvinyl)phenyl))-1-methylethylcarbamoyl)-2-butanonoxim (**84**)

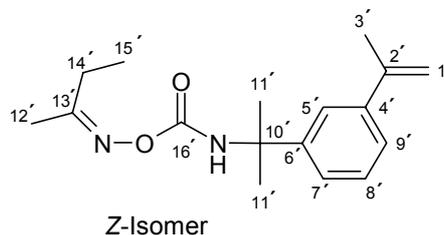
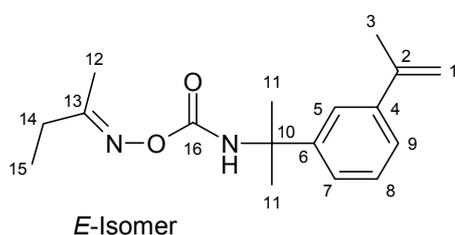
In einer ausgeheizten Apparatur bestehend aus einem 250 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 4.02 g (20.0 mmol) *m*-TMI (**78**) in 50 mL trockenem THF vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Darauffolgend wird eine Lösung aus 1.74 g (20.0 mmol) 2-Butanonoxim (**83**) in 50 mL trockenem THF langsam hinzuge tropft und der Ansatz 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird das Produkt als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 4.84 g (16.8 mmol, 84.0 %) als farbloses Öl.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3400 cm^{-1} , 3320, 3083, 2975, 2940, 2879, 1745, 1690, 1493, 1461, 1382, 1247, 1034, 944, 889, 799, 762, 696.

¹H-NMR (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 1.12 (t, 3J = 7.5 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.75 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.99 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.15 (s, 3H, C^2CH_3), 2.29 (q, 3J = 7.5 Hz, 2H, CH_2CH_3), 5.07 (t, 4J = 1.3 Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 5.34 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 6.71 (s, 1H, NH), 7.25 - 7.37 (m, 3H, $\text{C}^{7/8/9}\text{-H}$) 7.51 (s, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz):^Φ δ = 10.10 (prim., $\text{C}^{15'}$), 10.49 (prim., C^{15}), 15.21 (prim., C^{12}), 19.47 (prim., $\text{C}^{12'}$), 21.92 (prim., $\text{C}^{11/11'}$), 23.65 (sek., $\text{C}^{14'}$), 29.16 (prim., $\text{C}^{3/3'}$), 29.34 (sek., C^{14}), 55.72 (quart., $\text{C}^{10/10'}$), 112.54 (sek., $\text{C}^{1/1'}$), 122.05 (tert., $\text{C}^{5/5'}$), 123.95 (tert., $\text{C}^{7/7'}$), 124.07 (tert., $\text{C}^{9/9'}$), 128.32 (tert., $\text{C}^{8/8'}$), 141.49 (quart., $\text{C}^{2/2'}$), 143.59 (quart., $\text{C}^{6/6'}$), 146.87 (quart., $\text{C}^{4/4'}$), 153.63 (quart., $\text{C}^{16/16'}$), 164.04 (quart., $\text{C}^{13/13'}$).



$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (288.39)

^Φ Im ¹³C-NMR-Spektrum lässt sich das Auftreten von *E*-*Z*-Isomeren deutlich daran erkennen, dass für die aliphatischen Kohlenstoffatome C^{12} , C^{14} und C^{15} doppelte Signalsätze beobachtet werden.

Synthese von *N,N*-Dimethyl-*N'*-(1-(3-(1-methylvinyl)phenyl)-1-methylethylharnstoff (**85**)

In einer ausgeheizten Apparatur bestehend aus einem 100 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr werden 4.02 g (20.0 mmol) m-TMI (**78**) in 50 mL trockenem Diethylether vorgelegt und die Mischung auf 0 °C abgekühlt. Durch diese Lösung wird 40 min lang ein konstanter Gasstrom an trockenem Dimethylamin hindurchgeleitet. Der resultierende Niederschlag wird isoliert, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.88 g (15.7 mmol, 79 %) als farbloser Feststoff.

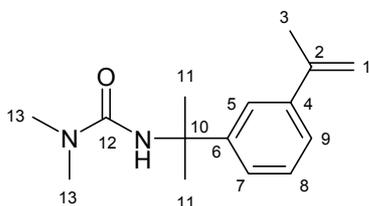
Schmp.: 78 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3321 \text{ cm}^{-1}$, 3054, 3003, 2977, 2923, 2868, 1631, 1536, 1372, 1246, 1224, 1165, 1045, 916, 894, 883, 801, 770, 726, 694.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 1.56$ (s, 6H, C(CH₃)₂), 2.10 (s, 3H, CH₃), 2.79 (s, 6H, N(CH₃)₂), 5.07 (s, 1H, C=CH_AH_B), 5.35 (s, 1H, C=CH_AH_B), 6.11 (s, 1H, NH), 7.19 - 7.29 (m, 3H, C^{7/8/9}-H), 7.44 (s, 1H, C⁵-H).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 21.49$ (prim., C³), 30.00 (prim., C¹¹), 36.01 (prim., C¹³), 54.55 (quart., C¹⁰), 111.97 (sek., C¹), 121.61 (tert., C⁵), 122.39 (tert., C⁷), 124.12 (tert., C⁹), 127.56 (tert., C⁸), 139.72 (quart., C²), 143.05 (quart., C⁶), 149.27 (quart., C⁴), 157.10 (quart., C¹²).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 269$ [M+Na]⁺, 247 [M+H]⁺; **MS/MS** (247): $m/z = 247$, 159, 89, 72.



C₁₅H₂₂N₂O (246.36)

Synthese von 1-(N-(1-(3-(1-Methylvinyl)phenyl))-1-methylethylcarbamoyl)-3,5-dimethylpyrazol (87)

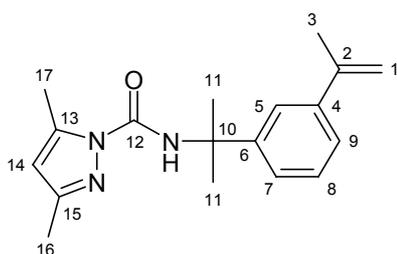
Unter Argonatmosphäre werden in einem ausgeheizten 250 mL Kolben 4.02 g (20.0 mmol) m-TMI (**78**) in 50 mL trockenem Diethylether vorgelegt und unter Rühren 1.92 g (20.0 mmol) Dimethylpyrazol (**86**), gelöst in 50 mL trockenem Diethylether, innerhalb 45 min hinzugegeben. Im Anschluss wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und abschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 5.17 g (17.4 mmol, 87 %) als farbloses Öl.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3384 \text{ cm}^{-1}$, 3084, 2975, 2929, 2869, 1729, 1690, 1572, 1511, 1503, 1345, 1260, 1171, 1115, 1029, 969, 890, 859, 798, 756, 724, 695.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 1.80$ (s, 6H, C(CH₃)₂), 2.14 (s, 3H, C²-CH₃), 2.21 (s, 3H, C¹³-CH₃), 2.48 (s, 3H, C¹⁵-CH₃), 5.06 (t, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, C=CH_AH_B), 5.33 (d, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, C=CH_AH_B), 5.87 (s, 1H, NH), 7.23 - 7.40 (m, 3H, C^{7/8/9}-H), 7.54 (s, 1H, C⁵-H), 7.72 (s, 1H, C¹⁴-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): $\delta = 13.56$ (prim., C¹⁷), 13.99 (prim., C¹⁶), 21.91 (prim., C³), 29.42 (prim., C¹¹), 55.80 (quart., C¹⁰), 109.63 (tert., C¹⁴), 112.52 (sek., C¹), 122.02 (tert., C⁵), 123.98 (tert., C⁷), 124.08 (tert., C⁹), 128.34 (tert., C⁸), 141.48 (quart., C²), 143.42 (quart., C⁶), 143.56 (quart., C¹⁵), 146.70 (quart., C⁴), 149.62 (quart., C¹²), 149.85 (quart., C¹³).



C₁₈H₂₃N₃O (297.40)

11.2.5 Durchführung der Polymerisationen

Allgemeine Vorschrift:

1 mmol des metallspezifischen Salicylsäure-Comonomers wird mit dem Polymerbildner Methylacrylat (MA) / Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDM), AIBN und dem polymerspezifischen Comonomer in einem Gemisch aus Ethanol/Ethylacetat (1:1) derart gelöst, dass pro Gramm eingesetzter Edukte 3.00 g des Lösungsmittelgemisches verwendet werden. Die Menge an AIBN wird so dosiert, dass pro 10.0 mmol an polymerisierbaren Gruppen 0.05 mmol (8.2 mg) AIBN eingesetzt werden.

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

Ansatzgrößen der Polymerisationen:

	MA	TEGDM	metallspez. Comonomer		polymerspez. Comonomer		AIBN	Ethanol/Ethylacetat (1:1)
	[g]	[g]	Nr.	[g]	Verbindung	[g]	[g]	[g]
Cop-1	0.860	-	63	0.221	-	-	0.009	3.243
Cop-2	0.860	-	63	0.221	MCS	0.086	0.010	3.561
Cop-3	0.860	-	63	0.221	2-HEM	0.130	0.010	3.693
Cop-4	0.860	-	70	0.334	MCS	0.086	0.010	3.880
Cop-5	0.860	-	70	0.334	2-HEM	0.130	0.010	4.000
Cop-6	0.860	0.036	63	0.221	MCS	0.086	0.010	3.638
Cop-7	0.860	0.036	63	0.221	2-HEM	0.130	0.010	3.770
Cop-8	0.860	0.036	70	0.334	MCS	0.086	0.010	3.980
Cop-9	0.860	0.036	70	0.334	2-HEM	0.130	0.010	4.110
Cop-10	0.600	-	63	0.221	2-HEM	0.520	0.010	4.053
Cop-11	0.258	-	63	0.221	2-HEM	1.040	0.010	4.587

11.3 Metallophile Klebstoffe

11.3.1 N-Phenylmethacrylamid (98)

27.90 g (300.0 mmol) frisch destilliertes Anilin (**97**) werden zusammen mit 30.30 g (300.0 mmol) Triethylamin in 200 mL trockenem THF gelöst und mit 100 mg 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol versetzt. Nach Abkühlen auf -10 °C in einer Eis/Kochsalz-Mischung werden 31.50 g (300.0 mmol) Methacrylsäurechlorid (**61**) in 100 mL trockenem THF langsam hinzugegeben. Es wird 2.5 Stunden gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das klare Filtrat wird bis zur Trockene eingedunstet und der zähe, farblose Rückstand intensiv mit n-Hexan gewaschen. Der verbleibende Feststoff wird isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 33.40 g (207.2 mmol, 69 %) als farbloser Feststoff.

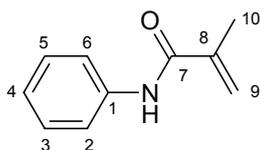
Schmp.: 69 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3294 \text{ cm}^{-1}$, 3058, 2986, 2961, 2929, 1876, 1661, 1596, 1530, 1493, 1440, 1333, 1245, 1170, 1078, 1028, 1009, 937, 892, 797, 758, 696, 654.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 2.02$ (d, ⁴J = 1.0 Hz, 3H, CH₃), 5.41 (d, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, C=CH_AH_B), 5.76 (s, 1H, C=CH_AH_B), 7.06 - 7.12 (m, 1H, C⁴-H), 7.25 - 7.35 (m, 2H, C^{3/5}-H), 7.53 - 7.58 (m, 2H, C^{2/6}-H), 7.81 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): $\delta = 18.75$ (prim., C¹⁰), 119.87 (sek., C⁹), 120.29 (tert., C^{2/6}), 124.41 (tert., C⁴), 129.05 (tert., C^{3/5}), 137.88 (quart., C⁸), 140.88 (quart., C¹), 166.91 (quart., C⁷).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 161 (63, M⁺), 146 (21), 77 (18), 71 (20), 69 (88), 41 (100), 39 (55).



C₁₀H₁₁NO (161.21)

11.3.2 5-(Methacryloyloxymethyl)salicylaldehyd (**100**)

Synthese von 5-Chlormethylsalicylaldehyd (**99**) ^{[79],[80]}

61.00 g (500.0 mmol) frisch destillierter Salicylaldehyd (**92**), 27.00 g (300.0 mmol) Paraformaldehyd und 300 mL konzentrierte Salzsäure werden bei Raumtemperatur 48 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Eiswasser gewaschen und aus Diethylether kristallisiert.

Ausbeute: 63.72 g (373.5 mmol, 75 %) als farblose Kristalle.

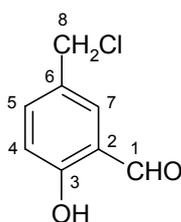
Schmp.: 72 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3238 cm^{-1} , 2966, 2878, 1722, 1654, 1582, 1484, 1380, 1283, 1244, 1193, 1152, 1118, 949, 915, 849, 800, 770, 723, 689.

¹H-NMR (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 4.58 (s, 2H, CH_2Cl), 6.98 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$), 7.52 - 7.58 (m, 2H, $\text{C}^{5/7}\text{-H}$), 9.88 (s, 1H, OH), 11.04 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 45.23 (sek., C^8), 118.31 (tert., C^4), 120.38 (quart., C^2), 129.23 (quart., C^6), 133.61 (tert., C^7), 137.29 (tert., C^5), 161.62 (quart., C^3), 196.15 (tert., C^1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 170 (32, M^{+}), 135 (100), 105 (16), 77 (35), 51 (31), 39 (14).



$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_2$ (170.60)

Synthese von 5-(Methacryloyloxymethyl)salicylaldehyd (**100**)

12.83 g (75.0 mmol) 5-Chlormethylsalicylaldehyd (**99**) und 6.45 g (75.0 mmol) Methacrylsäure (**72**) werden in 150 mL Ethylacetat gelöst und mit 7.58 g (75.0 mmol) Triethylamin versetzt. Nach Zugabe von 30 mg 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol wird das Gemisch zur Homogenisierung 5 min mit Ultraschall behandelt und anschließend 15 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden erhitzt.

Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung in einen 1 L Scheidetrichter überführt und mit 150 mL Wasser versetzt. Es wird 4 mal mit je 400 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird abschließend mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 9.13 g (41.5 mmol, 55 %) als farbloser Feststoff.

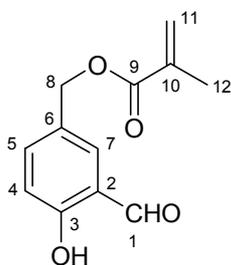
Schmp.: 77 °C/ Lit.^[74]: 77 - 80 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 cm⁻¹, 2982, 2962, 2929, 2874, 1719, 1710, 1665, 1631, 1595, 1490, 1453, 1379, 1319, 1286, 1255, 1218, 1155, 1010, 969, 908, 830, 743, 680.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.96 (m, 3H, CH₃), 5.16 (s, 2H, CH₂O), 5.59 (m, 1H, C=CH_AH_B), 6.14 (m, 1H, C=CH_AH_B), 6.99 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, C⁴-H), 7.27 - 7.61 (m, 2H, C^{5/7}-H), 9.90 (s, 1H, OH), 11.03 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 18.30 (prim., C¹²), 65.43 (sek., C⁸), 118.06 (tert., C⁴), 120.39 (quart., C²), 126.03 (sek., C¹¹), 127.90 (quart., C⁶), 133.83 (tert., C⁷), 136.14 (quart., C¹⁰), 137.35 (tert., C⁵), 161.64 (quart., C³), 167.18 (quart., C⁹), 196.37 (tert., C¹).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 243 [M+Na]⁺; **MS/MS** (243): m/z = 215, 157, 130.



C₁₂H₁₂O₄ (220.23)

11.3.3 5-(Methacryloyloxymethyl)-8-hydroxyquinolin (102)

Synthese von 5-Chlormethyl-8-hydroxyquinolin-hydrochlorid (101)

Zu einer Lösung aus 15.00 g (100.0 mmol) 8-Hydroxyquinolin (**93**) in 38 mL konzentrierter Salzsäure werden 38.00 g (450.0 mmol) einer 37 %igen wässr. Formaldehydlösung gegeben. In die gelbe Lösung wird 2 Stunden unter Rühren HCl-Gas eingeleitet. Aus der Reaktionslösung fallen beim Stehenlassen über Nacht gelbe Kristalle aus, die abfiltriert und mit Diethylether gewaschen werden.

Ausbeute: 20.96 g (91.1 mmol, 91 %) als gelbe Kristalle

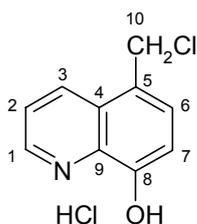
Schmp.: 276 °C (Zersetzung)/ Lit.^[81]: 281 °C (Zersetzung)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2807 \text{ cm}^{-1}$, 2440, 2021, 1927, 1828, 1732, 1622, 1597, 1551, 1495, 1389, 1308, 1240, 1155, 1030, 1016, 918, 868, 814, 787, 694.

¹H-NMR (D₂O, 250 MHz): $\delta = 4.98$ (s, 2H, CH₂Cl), 7.20 - 7.58 (AA'BB', 2H, C^{6/7}-H), 8.06 (m, 1H, C²-H), 8.95 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, C³-H), 9.14 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, C¹-H).

¹³C-NMR (D₂O, 62.9 MHz): $\delta = 63.16$ (sek., C¹⁰), 118.60 (tert., C⁷), 124.96 (tert., C³), 130.76 (quart., C⁴), 130.87 (quart., C⁹), 131.60 (quart., C⁵), 133.43 (tert., C²), 145.20 (tert., C⁶), 146.48 (tert., C¹), 149.46 (quart., C⁸).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 193 (18, M⁺), 158 (100), 129 (35), 102 (21), 76 (12).



C₁₀H₈ClNO (193.63) · HCl

Synthese von 5-(Methacryloyloxymethyl)-8-hydroxychinolin (**102**)

23.01 g (100.0 mmol) 5-Chlormethyl-8-hydroxychinolin-hydrochlorid (**101**), 8.60 g (100.0 mmol) Methacrylsäure (**72**) und 10.10 g (100.0 mmol) Triethylamin werden in 300 mL Ethylacetat vorgelegt und mit 50 mg DBMP versetzt. Es wird 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen mit 300 mL Chloroform verdünnt. Daraufgehend wird von Unlöslichem abfiltriert und das Filtrat bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 500 mL Chloroform aufgenommen und mit 300 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wird isoliert, über Na₂SO₄ getrocknet und abschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 9.73 g (40.0 mmol, 40 %) als leicht gelblicher Feststoff.

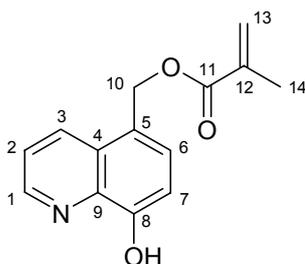
Schmp.: 117 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3097 \text{ cm}^{-1}$, 2959, 2927, 1720, 1635, 1581, 1510, 1480, 1426, 1379, 1326, 1282, 1241, 1183, 1010, 943, 928, 884, 836, 816, 783, 704, 654.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 1.86$ (s, 3H, CH_3), 5.54 (s, 2H, CH_2O), 5.64 (t, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 5.98 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 7.06 - 7.58 (AA'BB', 2H, $\text{C}^{6/7}\text{-H}$), 7.64 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, $\text{C}^2\text{-H}$), 8.49 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, $\text{C}^3\text{-H}$), 8.90 (dd, $^3J = 4.1$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, $\text{C}^1\text{-H}$), 9.96 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 17.88$ (prim., C^{14}), 63.73 (sek., C^{10}), 110.18 (tert., C^7), 121.73 (quart., C^5), 122.15 (tert., C^3), 125.79 (sek., C^{13}), 127.31 (quart., C^4), 129.65 (tert., C^2), 132.61 (tert., C^6), 135.81 (quart., C^{12}), 138.58 (quart., C^9), 148.04 (tert., C^1), 153.96 (quart., C^8), 166.34 (quart., C^{11}).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 266$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 244 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 190, 180, 158.



$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (243.26)

11.3.4 N-(1,10-Phenanthrolin-5-yl)methacrylamid (105)

Synthese von 5-Nitro-1,10-phenanthrolin (103) ^[82]

In einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Innenthermometer werden 23.47 g (100.0 mmol) Phenanthrolinhydrochlorid·Monohydrat (**94**) in 100 mL Oleum (30 % SO_3) vorgelegt und unter Rühren 55 mL 72 %ige HNO_3 so schnell hinzugegossen, dass die Temperatur nicht über 170 °C ansteigt. Danach wird das Reaktionsgemisch 30 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der Ansatz auf 1.5 kg Eis gegossen und mit 25 %iger NaOH neutralisiert. Der resultierende Niederschlag wird isoliert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 13.95 g (61.9 mmol, 62 %) als gelber Feststoff.

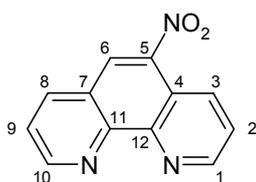
Schmp.: 192 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm^{-1} , 3085, 1619, 1590, 1518, 1504, 1446, 1419, 1346, 1306, 1147, 1106, 984, 908, 831, 806, 733, 618.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ = 7.91 - 7.99 (m, 2H, $\text{C}^{2/9}\text{-H}$), 8.77 - 8.88 (m, 2H, $\text{C}^{3/8}\text{-H}$), 9.02 (s, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$), 9.23 - 9.30 (m, 2H, $\text{C}^{1/10}\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz):^x δ = 120.29 (quart.), 124.38 (tert.), 124.46 (tert.), 125.49 (quart.), 125.87 (tert.), 131.97 (tert.), 138.37 (tert.), 143.80 (quart.), 145.41 (quart.), 146.76 (quart.), 151.09 (tert.), 153.26 (tert.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 (24), 135 (100), 77 (30), 45 (81).



$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ (225.21)

Synthese von 5-Amino-1,10-phenanthrolin (**104**)^[76]

19.13 g (85.0 mmol) fein gemörsertes 5-Nitro-1,10-phenanthrolin (**103**) werden in 1.2 L Ethanol vorgelegt und mit 4.00 g Pd/C-Katalysator (5 %ig) versetzt. Über einen Zeitraum von 45 min wird eine Lösung aus 19.13 g Hydrazinhydrat (100 %ig) in 250 mL Ethanol hinzuge tropft und darauffolgend der Reaktionsansatz 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der Katalysator abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer auf 200 mL eingengt und das Produkt durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Es wird isoliert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 12.48 g (63.9 mmol, 75 %) als gelben Feststoff.

Schmp.: 234 °C

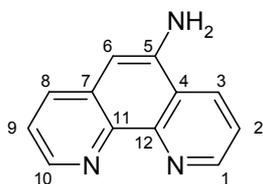
^x Aufgrund der problematischen Auswertung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von 1,10-Phenanthrolin-Derivaten soll im Rahmen dieser Arbeit auf eine konkrete Zuordnung der erhaltenen Signale verzichtet werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3438 cm^{-1} , 3344, 3230, 1639, 1614, 1563, 1490, 1455, 1429, 1409, 1342, 1302, 1220, 1067, 862, 802, 739.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz):[∞] δ = 6.17 (s, 2H, NH_2), 6.90 (s, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$), 7.49 - 7.54 (m, 1H), 7.72 - 7.77 (m, 1H), 8.08 - 8.08 (m, 1H), 8.68 - 8.74 (m, 2H), 9.06 - 9.08 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ = 101.73 (tert.), 121.78 (quart.), 121.99 (tert.), 123.23 (tert.), 130.51 (quart.), 130.81 (tert.), 132.67 (tert.), 140.42 (quart.), 142.63 (quart.), 144.75 (tert.), 146.09 (quart.), 149.27 (tert.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 195 (100, M^{+}), 168 (9), 141 (17), 115 (15), 77 (30).



$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ (195.23)

Synthese von *N*-(1,10-Phenanthrolin-5-yl)methacrylamid (**105**)

0.98 g (5.0 mmol) 5-Amino-1,10-phenanthrolin (**104**) werden in 30 mL trockenem THF suspendiert und mit 0.51 g (5.0 mmol) Triethylamin versetzt. Nach Hinzugabe von 5 mg DBMP werden unter Feuchtigkeitsausschluss 0.53 g (5.0 mmol) Methacrylsäurechlorid (**61**) langsam zugetropft und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufgehend wird von Unlöslichem abfiltriert und das klare Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit wässr. verd. K_2CO_3 -Lösung extrahiert. Die organische Phase wird vom Lösungsmittel befreit und erneut in Dichlormethan suspendiert. Der resultierende Feststoff wird im Anschluss daran isoliert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.36 g (1.4 mmol, 27 %) als rosafarbener Feststoff.

Schmp.: 105 °C

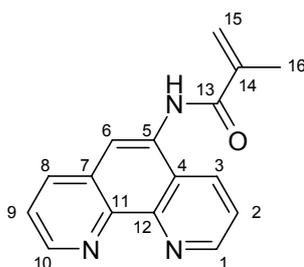
[∞] Da sich in der Literatur keine genaue Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des 5-Amino-1,10-phenanthrolins finden lässt, wird auch an dieser Stelle eine exaktere Auswertung des Spektrums nicht vorgenommen.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3352 \text{ cm}^{-1}$, 3219, 3188, 3047, 1668, 1622, 1536, 1510, 1479, 1422, 1383, 1322, 1185, 1150, 1010, 932, 896, 883, 796, 739, 691, 630.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz):^ζ $\delta = 2.07$ (s, 3H, CH_3), 5.64 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 6.06 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 7.73 - 7.83 (m, 2H, $\text{C}^{2/9}\text{-H}$), 8.04 (s, 1H, $\text{C}_6\text{-H}$), 8.42 - 8.49 (m, 2H, $\text{C}^{3/8}\text{-H}$), 9.06 - 9.14 (m, 2H, $\text{C}^{1/10}\text{-H}$), 10.16 (s, 1H, NHCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 18.69$ (prim., C^{16}), 120.72 (sek., C^{15}), 122.42 (tert.), 122.78 (tert.), 123.43 (tert.), 125.61 (quart.), 127.84 (quart.), 131.96 (quart.), 132.15 (tert.), 135.78 (tert.), 139.68 (quart.), 144.21 (quart.), 145.78 (quart.), 149.54 (tert.), 149.78 (tert.), 167.70 (quart., C^{13}).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 286$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 264 $[\text{M}+\text{H}]^+$; **MS/MS** (264): $m/z = 264$, 249, 236, 222, 208, 197, 169.



$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (263.30)

11.3.5 Hydroxyphenyl-Methacrylate

Darstellung der Acetoxybenzoesäuren:

Allgemeine Vorschrift zur Acetylierung von Hydroxybenzoesäuren:

10 mmol der Hydroxyverbindung werden in 15 mL Essigsäureanhydrid suspendiert und 0.15 mL konz. H_2SO_4 hinzugefügt. Es wird darauffolgend 3.5 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur gerührt und der Ansatz anschließend in 100 mL Wasser gegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wird der ausgefallene Feststoff isoliert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

^ζ Die vorgenommene Zuordnung richtet sich nach Literaturdaten^[76], die für ein vergleichbares Amidderivat des 1,10-Phenanthrolins erhalten wurden.

3,4-Diacetoxybenzoesäure (108)

Ansatz: 23.10 g (150.0 mmol) 3,4-Dihydroxybenzoesäure (**106**)
225 mL Essigsäureanhydrid, 2 mL konz. H₂SO₄, 1.5 L H₂O

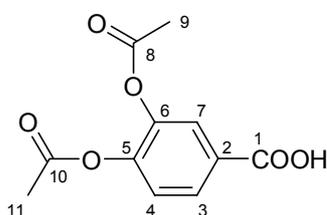
Ausbeute: 28.47 g (119.5 mmol, 80 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 144 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3524 cm⁻¹, 3069, 2841, 1774, 1689, 1611, 1588, 1503, 1438, 1372, 1296, 1262, 1201, 1168, 1125, 1092, 1016, 954, 913, 868, 763, 729, 671.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2.31 (s, 6H, C^{8/10}-CH₃), 7.32 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, C⁴-H), 7.94 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C⁷-H), 8.02 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C³-H), 10.74 (s, 1H, COOH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 20.54 (prim., C⁹)*, 20.66 (prim., C¹¹)*, 123.69 (tert., C⁴), 125.74 (tert., C⁷), 127.85 (quart., C²), 128.74 (tert., C³), 142.18 (quart., C⁶), 146.80 (quart., C⁵), 167.60 (quart., C⁸)*, 167.98 (quart., C¹⁰)*, 170.43 (quart., C¹).



C₁₁H₁₀O₆ (238.20)

3,4,5-Triacetoxybenzoesäure (109)

Ansatz: 34.00 g (200.0 mmol) 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (**107**)
300 mL Essigsäureanhydrid, 3 mL konz. H₂SO₄, 2.0 L H₂O

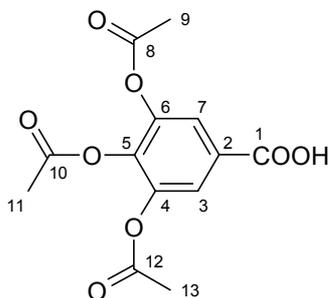
Ausbeute: 37.44 g (126.4 mmol, 63 %) als farbloser Feststoff.

Schmp.: 161 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3544 \text{ cm}^{-1}$, 3086, 2988, 1790, 1769, 1694, 1594, 1499, 1431, 1373, 1320, 1263, 1203, 1167, 1052, 1012, 895, 869, 817, 777, 755, 699, 617.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 2.29$ (s, 6H, $\text{C}^{8/12}\text{-CH}_3$), 2.30 (s, 3H, $\text{C}^{10}\text{-CH}_3$), 7.86 (s, 2H, $\text{C}^{7/3}\text{-H}$), 8.86 (s, 1H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 19.76$ (prim., C^{11}), 20.29 (prim., C^{13}), 121.85 (tert., $\text{C}^{3/7}$), 128.86 (quart., C^2), 138.23 (quart., C^5), 143.16 (quart., $\text{C}^{4/6}$), 165.30 (quart., C^1)*, 166.83 (quart., C^{10})*, 167.91 (quart., $\text{C}^{8/12}$).



$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (296.24)

Darstellung der Acetoxybenzoylchloride:

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Chlorierungen:

10 mmol der Acetoxysäure werden in 10 mL Thionylchlorid suspendiert und unter Feuchtigkeitsausschluss 3.5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Ansatzes wird das überschüssige SOCl_2 im Vakuum entfernt und der Rückstand wie im folgenden beschrieben aufgearbeitet.

3,4-Diacetoxybenzoylchlorid (110)

Ansatz: 23.80 g (100.0 mmol) 3,4-Diacetoxybenzoesäure (**108**)
100 mL Thionylchlorid

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird zur Aufreinigung fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 20.76 g (80.9 mmol, 81 %) als farbloses Öl.

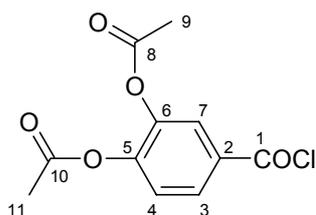
Schmp.: 54 °C/ Lit.^[83]: 53 °C

Sdp.: 151 °C/0.1 mbar/ Lit.^[84]: 145 °C/0.001 Torr

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3514 cm^{-1} , 3465, 3109, 3083, 2943, 1745, 1603, 1499, 1414, 1368, 1257, 1210, 1178, 1112, 1013, 985, 928, 909, 873, 845, 805, 722, 684, 647.

¹H-NMR (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 2.31 (s, 3H, $\text{C}^8\text{-CH}_3$)*, 2.32 (s, 3H, $\text{C}^{10}\text{-CH}_3$)*, 7.38 (d, 3J = 8.6 Hz, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$), 7.96 (d, 4J = 2.2 Hz, $\text{C}^7\text{-H}$), 8.03 (dd, 3J = 2.2 Hz, 4J = 8.6 Hz, 1H, $\text{C}^3\text{-H}$).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 20.50 (prim., C^9)*, 20.65 (prim., C^{11})*, 124.08 (tert., C^4), 126.75 (tert., C^7), 129.79 (tert., C^3), 131.48 (quart., C^2), 142.45 (quart., C^6), 148.06 (quart., C^5), 166.68 (quart., C^8)*, 167.23 (quart., C^{10})*, 167.70 (quart., C^1).



$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}_5$ (256.64)

3,4,5-Triacetoxybenzoylchlorid (**111**)^[85]

Ansatz: 29.60 g (100.0 mmol) 3,4,5-Triacetoxybenzoesäure (**109**)
100 mL Thionylchlorid

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird zur Aufreinigung aus Tetrachlorkohlenstoff kristallisiert.

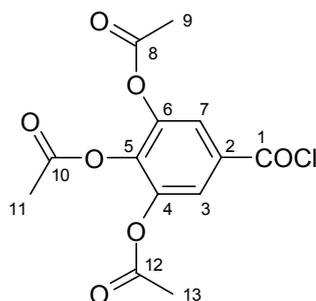
Ausbeute: 29.88 g (95.0 mmol, 95 %) als farblose Kristalle.

Schmp.: 106 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3537 cm^{-1} , 3492, 3094, 3028, 2942, 1781, 1604, 1583, 1487, 1426, 1375, 1316, 1217, 1180, 1123, 1063, 997, 908, 873, 822, 772, 744, 699.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2.31 (s, 6H, C^{8/12}-CH₃), 2.32 (s, 3H, C¹⁰-CH₃), 7.89 (s, 2H, C^{7/3}-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 20.14 (prim., C¹¹), 20.54 (prim., C^{9/13}), 123.78 (tert., C^{3/7}), 131.08 (quart., C²), 140.73 (quart., C⁵), 143.85 (quart., C^{4/6}), 166.01 (quart., C¹⁰), 166.26 (quart., C^{8/12}), 167.34 (quart., C¹).



C₁₃H₁₁ClO₇ (314.68)

Darstellung der Acetoxy-nitro-amide:

Allgemeine Vorschrift zur Kupplung der Säurechloride mit 4-Nitroanilin:

10 mmol 4-Nitroanilin (**112**) werden mit 10 mmol Triethylamin in 25 mL trockenem THF vorgelegt und unter Rühren 10 mmol des in 7.5 mL trockenem THF gelösten Acetoxybenzoylchlorids langsam hinzugegeben. Es wird 5 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene Niederschlag isoliert und mit Wasser gewaschen. Zur Aufreinigung wird das Rohprodukt kristallisiert.

*N-(4-Nitrophenyl)-3,4-diacetoxybenzamid (**113**)*

Ansatz: 19.28 g (75.0 mmol) 3,4-Diacetoxybenzoylchlorid (**110**)
 10.35 g (75.0 mmol) 4-Nitroanilin (**112**)
 7.58 g (75.0 mmol) Triethylamin

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird zur Aufreinigung aus Ethanol/Dioxan (4:1) kristallisiert.

Ausbeute: 22.19 g (61.9 mmol, 82 %) als farblose Kristalle.

Schmp.: 175 °C

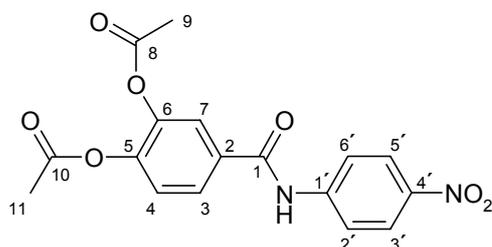
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3347 \text{ cm}^{-1}$, 3099, 3051, 1770, 1748, 1688, 1614, 1596, 1549, 1502, 1408, 1374, 1333, 1303, 1223, 1171, 1113, 1021, 906, 855, 806, 752.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 2.33$ (s, 3H, C⁹-CH₃)*, 2.34 (s, 3H, C¹⁰-CH₃)*, 7.49 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, C⁴-H), 7.90 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C⁷-H), 7.95 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, C³-H), 8.03 - 8.30 (AA'BB', 4 H, arom. H), 10.84 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 20.22$ (prim., C¹¹)*, 20.30 (prim., C⁹)*, 119.89 (tert., C²/⁶'), 123.40 (tert., C⁴), 123.82 (tert., C³/⁵'), 124.70 (tert., C⁷), 126.42 (tert., C³), 132.62 (quart., C²), 141.88 (quart., C⁴'), 142.59 (quart., C⁶), 145.01 (quart., C¹)*, 145.17 (quart., C⁵)*, 164.57 (quart., C¹), 167.88 (quart., C¹⁰)*, 168.11 (quart., C⁸)*.

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 381$ [M+Na]⁺.

MS (ESI, neg. Ionen): $m/z = 357$ [M-H]⁻; **MS/MS** (357): $m/z = 357, 315, 273, 177, 137$.



C₁₇H₁₄N₂O₇ (358.31)

N-(4-Nitrophenyl)-3,4,5-triacetoxybenzamid (**114**)

Ansatz: 25.20 g (80.0 mmol) 3,4,5-Triacetoxybenzoylchlorid (**111**)

11.04 g (80.0 mmol) 4-Nitroanilin (**112**)

8.08 g (80.0 mmol) Triethylamin

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird zur Aufreinigung aus Dioxan kristallisiert.

Ausbeute: 26.87 g (64.5 mmol, 81 %) als farblose Kristalle.

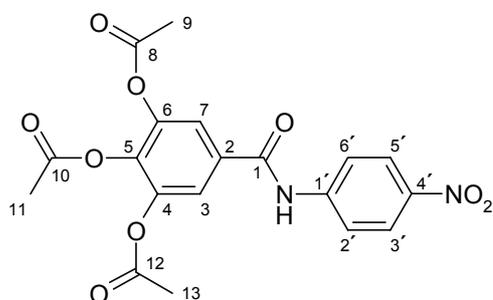
Schmp.: 247 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3352 \text{ cm}^{-1}$, 3133, 3072, 2939, 1785, 1746, 1689, 1597, 1551, 1499, 1375, 1335, 1324, 1227, 1111, 1056, 1020, 902, 872, 784, 754, 692.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 2.34$ (s, 6H, $\text{C}^{8/12}\text{-CH}_3$), 2.36 (s, 3H, $\text{C}^{10}\text{-CH}_3$), 7.86 (s, 2H, $\text{C}^{3/7}\text{-H}$), 8.02 - 8.30 (AA'BB', 4 H, arom. H), 10.86 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 19.77$ (prim., C^{11}), 20.21 (prim., $\text{C}^{9/13}$), 119.99 (tert., $\text{C}^{2'/6'}$), 120.75 (tert., $\text{C}^{3/7}$), 124.70 (tert., $\text{C}^{3'/5'}$), 132.13 (quart., C^2), 137.70 (quart., $\text{C}^{4'}$), 142.70 (quart., C^5), 143.14 (quart., $\text{C}^{4/6}$), 144.94 (quart., $\text{C}^{1'}$), 163.80 (quart., C^1), 166.82 (quart., C^{10}), 167.88 (quart., $\text{C}^{8/12}$).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 439$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$; **MS/MS** (439): $m/z = 439, 397$.



$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_9$ (416.35)

Darstellung der Acetoxy-amino-amide:

Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der Acetoxy-nitro-amide:

10 mmol der Nitroverbindung werden in 40 mL THF suspendiert und mit 0.20 g Pd/C-Katalysator versetzt. In der PARR-Apparatur wird der Ansatz auf 50 °C erwärmt und die Hydrierung bei einem H_2 -Druck von 2.5 bar durchgeführt. Nach 5 Stunden wird vom Katalysator abfiltriert und das klare Filtrat vom Lösungsmittel befreit.

N-(4-Aminophenyl)-3,4-diacetoxybenzamid (**115**)

Ansatz: 21.48 g (60.0 mmol) *N*-(4-Nitrophenyl)-3,4-diacetoxybenzamid (**113**)
1.20 g Pd/C-Katalysator (10 %ig)

Ausbeute: 19.09 g (58.1 mmol, 97 %) als farbloser Feststoff.

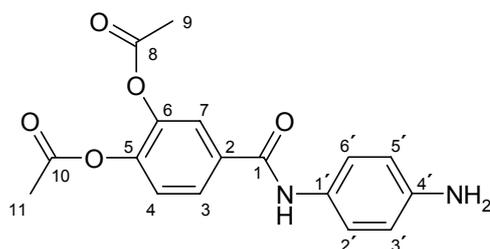
Schmp.: 148 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3486 \text{ cm}^{-1}$, 3410, 3329, 3289, 3062, 2937, 1765, 1642, 1519, 1432, 1373, 1264, 1224, 1175, 1125, 1014, 908, 823.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 2.30$ (s, 3H, C⁸-CH₃)*, 2.31 (s, 3H, C¹⁰-CH₃)*, 4.93 (s, 2H, NH₂), 6.54 - 7.45 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.35 - 7.45 (m, 1H, C⁴-H), 7.82 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C⁷-H), 7.88 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, C³-H), 9.92 (s, 1H, NHCO).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 20.20$ (prim., C⁹), 20.27 (prim., C¹¹), 113.62 (tert., C^{3'/5'}), 122.17 (tert., C^{2'/6'}), 122.84 (tert., C⁴), 123.46 (tert., C⁷), 125.74 (tert., C³), 127.79 (quart., C^{1'}), 133.73 (quart., C²), 141.71 (quart., C^{4'}), 144.14 (quart., C⁶), 145.26 (quart., C⁵), 162.91 (quart., C¹), 167.93 (quart., C⁸)*, 168.11 (quart., C¹⁰)*.

MS (MALDI-TOF, Matrix: THAP, Kationen): $m/z = 367$ [M+K]⁺, 351 [M+Na]⁺, 329 [M+H]⁺, 328 [M]⁺.



C₁₇H₁₆N₂O₅ (328.33)

N-(4-Aminophenyl)-3,4,5-triacetoxymethylbenzamid (**116**)

Ansatz: 20.80 g (50.0 mmol) *N*-(4-Nitrophenyl)-3,4,5-triacetoxymethylbenzamid (**114**)
0.94 g Pd/C-Katalysator (10 %ig)

Ausbeute: 18.14 g (47.0 mmol, 94 %) als farbloser Feststoff.

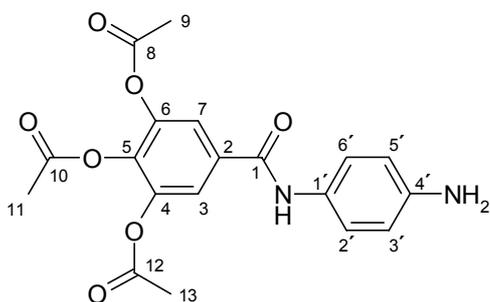
Schmp.: 104 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3440 \text{ cm}^{-1}$, 3357, 3060, 2987, 2937, 1769, 1644, 1531, 1431, 1375, 1333, 1208, 1058, 1016, 896, 821.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 2.31 (s, 3H, C^{8/12}-CH₃), 2.32 (s, 3H, C¹⁰-CH₃), 4.95 (s, 2H, NH₂), 6.53 - 7.37 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.78 (s, 2H, C^{3/7}-H), 9.96 (s, 1H, NHCO).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ = 19.76 (prim., C¹¹), 20.21 (prim., C^{9/13}), 113.60 (tert., C^{3'/5'}), 120.16 (tert., C^{2'/6'}), 122.19 (tert., C^{3/7}), 127.58 (quart., C^{1'}), 133.19 (quart., C²), 136.83 (quart., C^{4'}), 142.96 (quart., C⁵), 145.40 (quart., C^{4/6}), 162.08 (quart., C¹), 166.89 (quart., C¹⁰), 167.91 (quart., C^{8/12}).

MS (MALDI-TOF, Matrix: THAP, Kationen): m/z = 425 [M+K]⁺, 409 [M+Na]⁺, 387 [M+H]⁺.



C₁₉H₁₈N₂O₇ (386.36)

Darstellung der Acetoxyphehyl-Methacrylate:

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Acetoxy-amino-amide mit Methacrylsäurechlorid:

10 mmol des betreffenden Amins werden in 40 mL trockenem THF gelöst und mit 10 mmol Triethylamin versetzt. Nach Zugabe von 10 mg DBMP wird langsam eine Lösung aus 10 mmol Methacrylsäurechlorid (**61**) in 20 mL trockenem THF hinzuge tropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird der resultierende Niederschlag isoliert, intensiv mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

N-(4-Methacryloylaminophenyl)-3,4-diacetoxybenzamid (**117**)

Ansatz: 16.40 g (50.0 mmol) N-(4-Aminophenyl)-3,4-diacetoxybenzamid (**115**)
 5.25 g (50.0 mmol) Methacrylsäurechlorid (**61**)
 5.05 g (50.0 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 11.65 g (29.4 mmol, 59 %) als farbloser Feststoff.

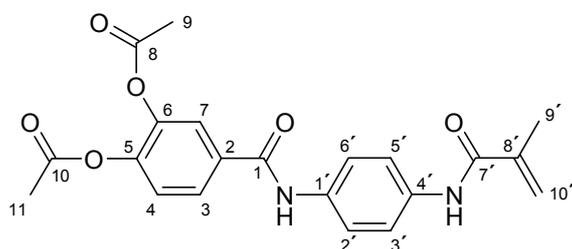
Schmp.: 241 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3327 \text{ cm}^{-1}$, 3152, 2983, 2928, 1777, 1663, 1646, 1546, 1521, 1403, 1367, 1323, 1265, 1216, 1178, 1127, 1013, 905, 848, 825, 760, 685.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): $\delta = 1.96$ (s, 3H, C^{8'}-CH₃), 2.31 (s, 3H, C⁸-CH₃)*, 2.32 (s, 3H, C¹⁰-CH₃)*, 5.50 (s, 1H, C=CH_AH_B), 5.80 (s, 1H, C=CH_AH_B), 7.44 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, C⁴-H), 7.64 - 7.72 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.85 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, C⁷-H), 7.91 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, C³-H), 9.74 (s, 1H, NHC^{7'}O), 10.25 (s, 1H, NHC¹O).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): $\delta = 18.66$ (prim., C^{9'}), 20.22 (prim., C⁹)*, 20.29 (prim., C¹¹)*, 119.65 (sek., C₁₀'), 120.39 (tert., C^{2'/6'})*, 120.56 (tert., C^{3'/5'}), 123.03 (tert., C⁷), 123.60 (tert., C⁴), 125.97 (tert., C³), 133.37 (quart., C²), 134.44 (quart., C₁)*, 134.95 (quart., C₄)*, 140.35 (quart., C⁶)*, 141.77 (quart., C⁵)*, 144.44 (quart., C^{8'}), 163.52 (quart., C¹), 166.48 (quart., C^{7'}), 167.90 (quart., C⁸), 168.09 (quart., C¹⁰).

MS (MALDI-TOF, Matrix: THAP, Kationen): $m/z = 435$ [M+K]⁺, 419 [M+Na]⁺, 397 [M+H]⁺.



C₂₁H₂₀N₂O₆ (396.40)

N-(4-Methacryloylamino-phenyl)-3,4,5-triacetoxybenzamid (**118**)

Ansatz: 17.37 g (45.0 mmol) *N*-(4-Aminophenyl)-3,4,5-triacetoxybenzamid (**116**)

4.73 g (45.0 mmol) Methacrylsäurechlorid (**61**)

4.55 g (45.0 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 12.50 g (27.5 mmol, 61 %) als farbloser Feststoff.

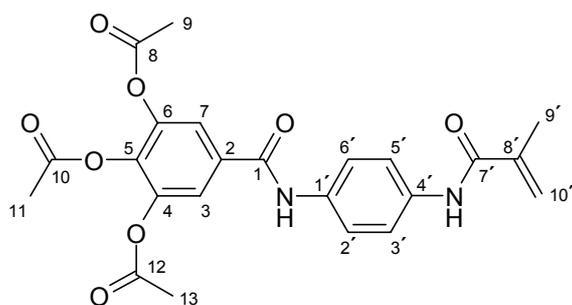
Schmp.: 224 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3297 \text{ cm}^{-1}$, 3146, 3046, 2938, 1765, 1653, 1623, 1545, 1403, 1375, 1332, 1227, 1202, 1055, 1017, 940, 896, 853, 821, 716, 670.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 1.96$ (s, 3H, $\text{C}^{8'}$ - CH_3), 2.33 (s, 6H, $\text{C}^{8/12}$ - CH_3), 2.34 (s, 3H, C^{10} - CH_3), 5.50 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 5.80 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 7.67 (s, 4H, arom. H), 7.82 (s, 2H, $\text{C}^{3/7}$ -H), 9.75 (s, 1H, NHC_7O), 10.29 (s, 1H, NHC_1O).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 18.65$ (prim., $\text{C}^{9'}$), 19.77 (prim., C^{11}), 20.22 (prim., $\text{C}^{9/13}$), 119.67 (sek., $\text{C}^{10'}$), 120.39 (tert., $\text{C}^{2'/3'/5'/6'}$), 120.63 (tert., $\text{C}^{3/7}$), 132.84 (quart., C^5), 134.23 (quart., $\text{C}^{1'}$), 135.10 (quart., $\text{C}^{4'}$), 137.14 (quart., C^2), 140.34 (quart., $\text{C}^{8'}$), 143.04 (quart., $\text{C}^{4/6}$), 162.73 (quart., C^1), 166.49 (quart., $\text{C}^{7'}$), 166.85 (quart., C^{10}), 167.90 (quart., $\text{C}^{8/12}$).

MS (MALDI-TOF, Matrix: THAP, Kationen): $m/z = 493$ $[\text{M}+\text{K}]^+$, 477 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 455 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8$ (454.44)

Darstellung der Hydroxyphenyl-Methacrylate:

Allgemeine Vorschrift zur Abspaltung der Schutzgruppen:

10 mmol der Acetoxy-Verbindung werden in 300 mL eines Gemisches aus Aceton/THF/Wasser (3:1:1) suspendiert und mit 25 mL konz. Salzsäure versetzt. Es wird anschließend auf 50 °C erwärmt und 6 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wird ein Großteil des Acetons und THF im Vakuum entfernt und der resultierende Niederschlag isoliert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

N-(4-Methacryloylaminophenyl)-3,4-dihydroxybenzamid (**119**)

Ansatz: 11.09 g (28.0 mmol) *N*-(4-Methacryloylaminophenyl)-3,4-diacetoxybenzamid (**117**)
70 mL konz. HCL

Ausbeute: 7.98 g (25.5 mmol, 91 %) als farbloser Feststoff.

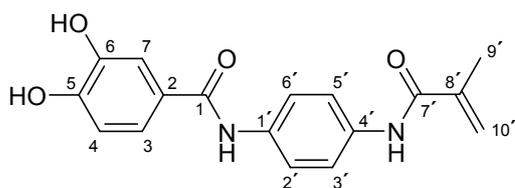
Schmp.: 259 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3353 \text{ cm}^{-1}$, 3301, 1646, 1603, 1555, 1529, 1503, 1439, 1408, 1324, 1291, 1251, 1207, 1128, 929, 883, 824, 773, 754, 688.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 1.96$ (s, 3H, CH₃), 5.49 (s, 1H, C=CH_AH_B), 5.80 (s, 1H, C=CH_AH_B), 6.82 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, C⁴-H), 7.32 - 7.40 (m, 2H, C^{3/7}-H), 7.59 - 7.70 (AA'BB', 4H, arom. H), 9.18 (s, 1H, C⁵-OH), 9.52 (s, 1H, C⁶-OH), 9.70 (s, 1H, NHC⁷O), 9.87 (s, 1H, NHC¹O).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 18.66$ (prim., C^{9'}), 114.80 (tert., C⁴), 115.33 (tert., C⁷), 119.46 (tert., C³), 119.58 (sek., C^{10'}), 120.32 (tert., C^{2'/6'})*, 120.36 (tert., C^{3'/5'})*, 125.93 (quart., C²), 134.33 (quart., C^{1'})*, 135.11 (quart., C^{4'})*, 140.36 (quart., C⁶), 144.84 (quart., C^{8'}), 148.67 (quart., C⁵), 164.94 (quart., C¹), 166.41 (quart., C^{7'}).

MS (MALDI-TOF, Matrix: THAP, Kationen): $m/z = 351$ [M+K]⁺, 335 [M+Na]⁺, 313 [M+H]⁺, 196.



C₁₇H₁₆N₂O₄ (312.33)

N-(4-Methacryloylaminophenyl)-3,4,5-trihydroxybenzamid (**120**)

Ansatz: 10.73 g (24.5 mmol) *N*-(4-Methacryloylaminophenyl)-3,4-diacetoxybenzamid (**118**)
61 mL konz. HCl

Ausbeute: 6.97 g (21.2 mmol, 87 %) als farbloser Feststoff.

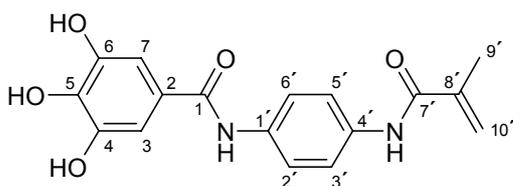
Schmp.: 256 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3518 \text{ cm}^{-1}$, 3330, 3302, 1657, 1602, 1558, 1526, 1448, 1356, 1301, 1240, 1171, 1044, 919, 866, 823, 757, 707.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz): $\delta = 2.00$ (s, 3H, CH₃), 5.54 (s, 1H, C=CH_AH_B), 5.84 (s, 1H, C=CH_AH_B), 7.00 (s, 2H, C^{3/7}-H), 7.63 - 7.74 (AA'BB', 4H, arom. H), 8.79 (s, 1H, C⁵-OH), 9.14 (s, 2H, C^{4/6}-OH), 9.74 (s, 1H, NHC^{7'}O), 9.88 (s, 1H, NHC¹O).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 62.9 MHz): $\delta = 18.51$ (prim., C^{9'}), 106.93 (tert., C^{3/7}), 119.43 (sek., C^{10'}), 120.08 (tert., C^{2'/6'})*, 120.20 (tert., C^{3'/5'})*, 124.86 (quart., C²), 134.09 (quart., C^{1'}), 135.03 (quart., C^{4'}), 136.44 (quart., C⁵), 140.20 (quart., C^{8'}), 145.23 (quart., C^{4/6}), 165.09 (quart., C¹), 166.26 (quart., C^{7'}).

MS (MALDI-TOF, Matrix: THAP, Kationen): $m/z = 351$ [M+Na]⁺, 329 [M+H]⁺, 196.



C₁₇H₁₆N₂O₅ (328.33)

11.3.6 Herstellung der Copolymerisate

Die Darstellung der Copolymerisate erfolgt in einem computergesteuerten 5 L-Reaktor, welcher mit Rührwerk, Heizvorrichtung, Temperaturfühler und zwei Zuläufen für das Hinzufügen der Edukte ausgerüstet ist. Die Polymerisationen werden bei einer Temperatur von ca. 80 °C mit Ethylacetat als Lösungsmittel durchgeführt, wobei gegebenenfalls zur besseren Löslichkeit der Comonomere ein Gemisch aus Ethanol und Methanol (1:9) zugesetzt wird. Die anteilige Zusammensetzung der Polymerisate ist im folgenden wiedergegeben.

Tabelle 11-1. Ansatzgrößen der Polymerisationen.

		PSA_{Basis}	PSA-1	PSA-2	PSA-3
Comonomere	<i>Nr.</i>	-	98	63	100
	Menge		5 g	5 g	5 g
2-EHA		250 g	250 g	250 g	250 g
BA		250 g	250 g	250 g	250 g
AIBN		60 g	60 g	60 g	60 g
Ethylacetat		420 g	420 g	420 g	420 g
EtOH/MeOH (1:9)		15 g	15 g	15 g	15 g

Präparativ wird derart vorgegangen, dass der Reaktor bei 22 °C beschickt und die Polymerisation durch Aufheizen der Apparatur initiiert wird. Im Anschluss daran wird dem Reaktionsansatz weiteres Ausgangsmaterial in gelöster Form durch die Zuläufe mit Hilfe von Dosierpumpen zugegeben. Dabei ist zu beachten, dass ein Dosiersystem für die AIBN-Lösung verwendet wird und ein weiteres für die übrigen, eingesetzten Monomere. Die genauen Mengen und Zugabezeiten sind der folgenden Tabelle 11-2 zu entnehmen.

Tabelle 11-2. Verlaufsprotokoll der Polymerisationen.

Reaktionszeit [min]	Zugabe	Temperatur	Kommentar
0	75 g 2-EHA 75 g BA 5 g AIBN 160 g Ethylacetat	22 °C	Beschickung des Reaktors
0 - 60	-	22 – 80 °C	Aufheizen des Reaktors Initiierung der Polymerisation
60 - 150	100 g 2-EHA 100 g BA 5 g Comonomer 120 g Ethylacetat 15 g EtOH/MeOH	80 °C	Polymerisation
150 - 240	75 g 2-EHA 75 g BA 90 g Ethylacetat ----- 55 g AIBN 50 g Ethylacetat	80 °C	Polymerisation
240 - 420	-	75 °C	Polymerisation
420	-	75 – 22 °C	Polymerisationsende Kühlen

Nach Polymerisationsende wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymerisat an einem Auslasshahn entnommen. Das Produkt ist in der erhaltenen Form direkt zur weiteren Verarbeitung geeignet.

11.4 Durchführung der Verklebungen

11.4.1 Niedermolekulare und polymere Kupplungsreagenzien

Prüfkörper

Für die Klebversuche werden galvanisch verzinkte Stahlbleche mit der Größe 110 x 24 x 1 mm entsprechend DIN 53 283 eingesetzt. Die Prüfkörper werden zur Reinigung 10 min im Ultraschallbad mit Aceton entfettet, anschließend mit ca. 20 mL Aceton gespült und bis zu ihrer Verwendung im Exsikkator getrocknet und gelagert.

Herstellung der Haftvermittlerlösungen

Die synthetisierten Verbindungen werden in Form 1 Gew. %iger Lösungen appliziert, wobei im Fall der niedermolekularen Kupplungsreagenzien Aceton und im Fall der polymeren Kupplungsreagenzien Ethylacetat als Lösungsmittel verwendet wird.

Darstellung des Epoxidharzes

Zur Darstellung des Klebstoffharzes werden 5.00 g DGBAE (**1**), 0.06 g Dicyandiamid (**5**) und 0.15 g Monuron (**7**) bei 45 °C zusammengegeben und solange gerührt, bis eine homogene Mischung entsteht. Der Klebstoff wird bei 5 °C gelagert und im Falle seiner Verwendung erneut aufgeschmolzen.

Ausführung der Klebungen

1. Die gereinigten und entfetteten Prüfkörper werden bei Raumtemperatur durch Tauchverfahren mit den Haftvermittlerlösungen beschichtet, wobei die Tauchzeit 10 sec beträgt. Im Anschluss daran werden die Bleche 15 min bei Raumtemperatur getrocknet.

2. Je zwei zu verklebende Prüfkörper werden auf einer Fläche von 12 x 24 mm dünn mit dem aufgeschmolzenen Epoxidharz bestrichen und mittels Klebvorrichtung (s. Abb. 11-1) arretiert. Nach Beschweren der Prüfkörper mit 545 g schweren Metallgewichten wird der Klebstoff durch 4-stündiges Erwärmen auf 140 °C ausgehärtet. Die Proben verbleiben bis zum ihrem vollständigen Erkalten in der Klebvorrichtung.

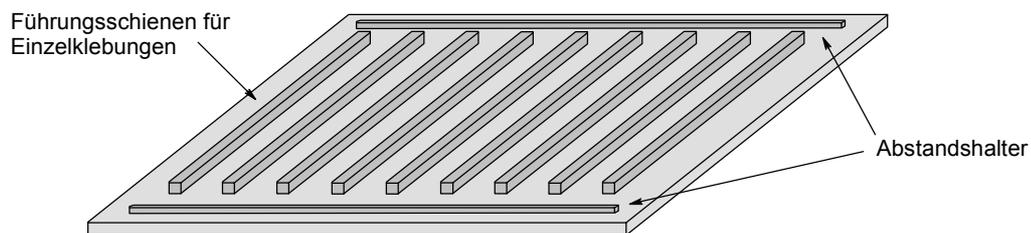


Abb. 11-1. Klebvorrichtung.

Auslagerungen

Um die Festigkeit der Klebung unter Umwelteinflüssen zu untersuchen, werden die betreffenden Proben 14 d bei 70 °C in Leitungswasser ausgelagert. Im Anschluss daran werden die Bleche abgetrocknet und eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert.

Überprüfung der Endfestigkeiten der Klebungen

Die Endfestigkeiten der Klebungen werden mittels Zugscherversuch nach DIN 53 283 ermittelt, wonach die einschnittig überlappten Klebverbunde einer senkrecht einwirkenden Kraft ausgesetzt werden. Das beim Verbundbruch einwirkende Zuggewicht wird in [kg] angezeigt und in die maximale Zugscherfestigkeit τ_B ([N/mm²], vgl. Kap. 2.8.1.1) umgerechnet.

Ergebnisse

Im folgenden sind sowohl die Anfangsfestigkeiten (τ_{Anfang}) als auch die Festigkeiten nach Auslagerung in Leitungswasser ($\tau_{\text{Auslagerung}}$) angegeben. Jede Serie umfasst 6 Proben. Zur Durchführung von Referenzklebungen dient eine Serie unbeschichteter, aber ansonsten gleich vorbehandelter Prüfkörper. Aufgelistet sind die Mittelwerte und die entsprechenden Standardabweichungen (σ_{n-1}) der einzelnen Klebserien.

Tabelle 11-3. Zugscherfestigkeiten der Klebungen mit dem Epoxidharz.

niedermolekulares Kupplungsreagenz	τ_{Anfang} [N/mm ²]	$\tau_{\text{Auslagerung}}$ [N/mm ²]
Referenz	15.60 ± 0.19	5.82 ± 0.20
16	17.54 ± 0.16	6.95 ± 0.46
20	19.35 ± 1.37	5.76 ± 0.33
25	20.54 ± 1.28	6.00 ± 0.41
30	16.79 ± 1.05	5.21 ± 0.30
32	18.67 ± 1.44	5.59 ± 0.33
36	14.82 ± 1.41	5.19 ± 0.44
40	17.88 ± 1.24	5.96 ± 0.43
49	19.28 ± 1.86	6.10 ± 0.41

polymeres Kupplungsreagenz	τ_{Anfang} [N/mm ²]	$\tau_{\text{Auslagerung}}$ [N/mm ²]
Referenz	21.40 ± 1.63	6.07 ± 0.37
Cop-3	15.94 ± 0.26	6.88 ± 0.49
Cop-5	15.87 ± 1.61	5.82 ± 0.25
Cop-7	18.73 ± 3.04	6.61 ± 0.42
Cop-9	18.54 ± 2.47	6.27 ± 0.67
Cop-10	15.10 ± 3.42	5.11 ± 0.73
Cop-11	5.42 ± 0.42	1.53 ± 0.26

11.4.2 Metallophile Haftklebstoffe

Prüfkörper

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der metallophilen Haftklebstoffe werden ST-37-Stahlbleche der Werkstoffnummer 1.0116 als Prüfkörper gewählt, die durch Abreiben mit einem acetongetränkten Lappen gereinigt werden.

Darstellung der Klebfolien

Zur Herstellung der Klebfolien werden die synthetisierten Polymerisate als Lösungen in Ethylacetat, so wie sie aus dem Reaktor gewonnen werden, durch Rakelauftrag auf einem PP-Träger fein und gleichmäßig verteilt. Die resultierenden Haftfilme werden zur Entfernung des Lösungsmittels über Nacht an einem gut gelüfteten Ort aufbewahrt. Das Gewicht der Beschichtung beträgt danach 30 mg/cm^2 .

Ausführung der Klebungen

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

Überprüfung der Endfestigkeiten der Klebungen

Die Festigkeiten der Klebungen werden in einem Folienschälversuch ermittelt, wobei ein Schälwinkel von 180° angewendet wird. Die Schälfestigkeiten werden auf die Folienbreite bezogen und sind folglich in $[\text{N}/25\text{mm}]$ angegeben.

Ergebnisse

Im folgenden sind sowohl die Anfangsschälfestigkeiten ($\tau_{20\text{min}}$) als auch die Festigkeiten nach 24 stündiger Wartezeit ($\tau_{24\text{h}}$) angegeben. Jede Serie umfasst 3 Proben. Als Referenz dienen die Klebungen mit dem nicht modifizierten Harz **PSA**_{Basis}. Aufgelistet sind die Mittelwerte und die entsprechenden Standardabweichungen (σ_{n-1}) der einzelnen Klebserien.

Tabelle 11-4. Schälfestigkeiten der Klebungen.

Haftklebstoff	$\tau_{20\text{min}}$ [N/25mm]	$\tau_{24\text{h}}$ [N/25mm]
PSA _{Basis}	1.06 ± 0.07	1.07 ± 0.03
PSA-1	1.81 ± 0.14	1.80 ± 0.08
PSA-2	4.45 ± 0.45	4.52 ± 0.08
PSA-3	1.56 ± 0.01	1.54 ± 0.09

12 Anhang

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
AIBN	2,2'- Azobis -(isobutyronitril)
BA	Butylacrylat
CI	Chemical Ionisation
DABCO	1,4- Diazabicyclo [2.2.2] octan
DBMP	2,6- Di-tert-butyl-4-methylphenol
DETA	Diethylentriamin
DICY	Dicyandiamid
DMF	N,N- Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
2-EHA	2- Ethylhexylacrylat
EI	Electron Impact Ionisation
ESI	Electrospray Ionisation
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarot
GPC	Gelpermeationschromatographie
2-HEM	2- Hydroxyethylmethacrylat
MA	Methylacrylat
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionisation
mCPBA	m-Chlorperbenzoesäure
MCS	Mathacrylsäure
m-TMI	1-(1- Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1- methylvinyl) benzol
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen

PSA	P ressure S ensitive A dhesives
Schmp.	S chmelz p unkt
Sdp.	S iedetemperat u r
TDI	T oluyldiisocyanat
TEGDM	T riethylenglycol d imethacrylat
TETA	T riethylent t etramin
T _g	Glasübergangstemperatur
THAP	2,4,6- T rihydroxy a cetophenon
THF	T etrahydro f uran
TMS	T rimethyl s ilan

13 Literaturverzeichnis

- [1] E. Wistuba, *Chemie in unserer Zeit* **1980**, 14, 124 - 133.
- [2] V. B. Dröscher, Hann. Allg. Ztg., 23./24.10.1965.
- [3] „Die Welt“, 19.11.1997.
- [4] Homepage Industrieverband Klebstoffe e.V., www.klebstoffe.com.
- [5] E. Hoffmann, *Lexikon der Steinzeit*, C. H. Beck, München.
- [6] E. Schindel-Bidinelli, *Strukturelles Kleben und Dichten*, Bd. 1, Hinterwaldner Verlag, München **1988**, S. 11.
- [7] W. Gruber, *Hightech-Industrieklebstoffe: Grundlagen und industrielle Anwendungen*, Verlag Moderne Industrie, Landsberg/Lech **2000**, S. 8.
- [8] s. [7], S. 90 - 91.
- [9] s. [6], S. 13.
- [10] G. Habenicht, *Kleben*, Springer Verlag, Berlin **1986**, S. 165.
- [11] W. Brockmann, *Adhäsion* **1978**, 22, 38 - 44.
- [12] W. Brockmann, O. D. Hennemann, H. Kollek, *Int. J. Adhesion and Adhesives* **1982**, 7, 33 - 40.
- [13] W. Brockmann, O. D. Hennemann, H. Kollek, *Bericht der Fraunhofergesellschaft* **1984**, 1, 60 - 65.
- [14] W. Brockmann, *Farbe + Lack* **1973**, 79, 213.
- [15] s. [10], S. 58.
- [16] R. Köhler in *Metallkleben* (A. Matting, Hrsg.), Springer Verlag, Berlin **1969**, S. 37.
- [17] G. Kaliske, *Plaste u. Kautschuk* **1971**, 18, 446 - 452.
- [18] W. Possart, persönliche Mitteilung, **2001**.
- [19] s. [9], S. 139.
- [20] S. Wellmann, U. Stoppmanns, B. Meyer-Roscher, H. Brockmann, *Adhäsion* **1995**, 39 (3), 33 - 35.
- [21] M. S. Tswett, *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* **1906**, 24, 234, 361, 384.

- [22] B. Meyer-Roscher, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1993**.
- [23] D. Niermann, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1995**.
- [24] K. van Wijk, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2001**.
- [25] H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, Mc Graw Hill Book Comp., New York **1982**, Kap. 16.
- [26] R. Zierlewagen, *Plast Europe* **1992**, 638.
- [27] C. A. May, *Epoxy Resins*, 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York **1988**, S. 501.
- [28] s. [28], S. 686.
- [29] S. A. Zahir, *Proc. 6th Int. Conf. on Organic Coating Science and Technology*, 14. - 18. Juli, **1980**, Athen, Griechenland, S. 745 - 779.
- [30] J. Barwich, D. Guse, H. Brockmann, *Adhäsion* **1989**, 5, 27.
- [31] M. Haufe, J. O. Schulenburg, H. Brockmann, *Int. J. Adhesion Adhesives* **2000**, 20, 333 - 340.
- [32] D. Stoye, W. Freitag, *Lackharze*, Hanser Verlag, München **1996**, S. 291.
- [33] J. Stefan, *Versuche über die scheinbare Adhäsion*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien: Math. Naturwiss. Kl. 69, **1874**, S. 713 - 735.
- [34] W. Brockmann, *IFAM-Tätigkeitsbericht*, **1988**, S. 99.
- [35] W. Brockmann, O. D. Hennemann, H. Kollek, C. Matz, *Adhäsion* **1986**, 30 (8), 3 - 28.
- [36] s. [10], S. 362 - 376.
- [37] E. Schindel-Bidinelli, W. Guthertz, *Konstruktives Kleben*, VCH Verlag, Weinheim **1988**, S. 171 - 179.
- [38] s. [6], S. 319.
- [39] U. Stoppmanns, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1991**.
- [40] E. Breitmeier, G. Jung, *Organische Chemie II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1983**, S. 274.
- [41] (a) T. Paulis, B. L. Trivedi, Z. Zhang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, 6, 22, 2657 - 2662. (b) T. Kakigami, K. Baba, T. Usui, *Heterocycles* **1998**, 48, 12, 2611 - 2620. (c) S. M. Bromidge, S. Dabbs, D. T. Davies, D. M. Malcolm, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, 7, 12, 2767 - 2774. (d) H. Najer, P. Chabrier, R. Giudicelli, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 1189 - 1192.

- [42] s. [34], S. 241.
- [43] S. Möller, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1998**.
- [44] F. Benington, R. D. Morin, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 194 - 197.
- [45] A. R. MacKenzie, C. Moody, C. Rees, *Tetrahedron* **1986**, 42, 12, 3259 - 3268.
- [46] D. J. Drain, D. D. Martin, B. W. Mitchell, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1948 - 1501.
- [47] B. M. Lynch, K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1525.
- [48] H. Feichtinger, W. Weigert, A. Kleemann, in F. Korte (Hrsg): *Methodicum Chemicum*, Bd. 5, Thieme Verlag, Stuttgart **1975**, S. 173.
- [49] J. Brüggewert, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1993**.
- [50] Patent, Shell Devel. Co., US 2795572, **1954**.
- [51] B. Thavonekham, *Synthesis* **1997**, 10, 1189 - 1194.
- [52] R. A. Franz, F. Appelgath, F. V. Morriss, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4341 - 4346.
- [53] A. Leister, D. S. Tarbell, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1149 - 1151.
- [54] T. B. Windholz, J. B. Clements, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3021 - 3023.
- [55] T. B. Windholz, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1703 - 1707.
- [56] E. Trommsdorf, R. Houwink, *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, 3. Aufl., Bd. II. Akad. Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig **1956**, S. 120.
- [57] L. H. Lee, *Recent Developments in Adhesive and Sealant Chemistry in Adhesive Chemistry* (L. H. Lee, Hrsg.), Plenum Publishing Corporation **1984**, S. 20 - 27.
- [58] Cytec Industries, *Herstellerangaben*, Brüssel, **1998**.
- [59] M. Koch, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1998**.
- [60] A. Mühlebach, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1994**, 32, 753.
- [61] A. W. Levine, J. Fech, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1500.
- [62] A. W. Levine, J. Fech, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2455.
- [63] J. O. Schulenburg, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1999**.
- [64] M. Haufe, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1998**.
- [65] B. Wegemund, *Adhäsion* **1968**, 12, 391 - 393.

- [66] A. Groß, O.-D. Hennemann, J. Bischoff, *Mitteilung aus dem Institut für angewandte Materialforschung*, Bremen **1991**.
- [67] S. Wellmann, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1993**.
- [68] D. P. Melody, *Brit. Poly. J.* **1989**, 21, 175 - 179.
- [69] s. [10], S. 15 - 18.
- [70] W. C. Wake, *Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers*, Applied Science Publishers, 3. Aufl., London **1983**, S. 173 - 201.
- [71] J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., New York **1980**, S. 57- 61.
- [72] F. Umland, *Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. **1971**.
- [73] Z. Holzbecher, *Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis*, John Wiley & Sons Ltd., Sussex **1976**.
- [74] M. Brink, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1994**.
- [75] M. E. Duggan, J. S. Imagire, *Synthesis* **1989**, 2, 131 - 132.
- [76] J. P. Lecomte, A. Kirsch-De Mesmaeker; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89 (17), 3261 - 3269.
- [77] A. Knospe, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2001**.
- [78] R. A. Franz, F. Applegath, F. V. Morriss; *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4341 - 4346.
- [79] S. J. Angyal, P. J. Morris, J. R. Tetaz, J. G. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2141 - 2145.
- [80] G. Wulff, A. Akelah, *Makromol. Chem.* **1979**, 179, 2647 - 2651.
- [81] M. Kolobielski, *J. Heterocycl. Chem.* **1966**, 3, 275 - 277.
- [82] G. F. Smith, F. Cagle; *J. Org. Chem.* **1947**, 12, 781 - 782.
- [83] A. Kaelin, *Helv. Chim. Acta.*, **1947**, 30, 2132 - 2141.
- [84] U. Schmidt, J. Wild, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 9, 1882 - 1894.
- [85] A. Russell, W. G. Tebbens, *J. Amer. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2274 - 2275.