

# Modellreaktionen zur Modifizierung aromatischer Polyamide

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

vorgelegt von  
Tanja Pietzker  
aus Bielefeld

Bielefeld 2002

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

Eingereicht am: 28.10.2002  
Tag der mündlichen Prüfung: 28.11.2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 1999 bis Oktober 2002 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Brockmann angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Brockmann danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, sowie für die ständige Diskussionsbereitschaft und die zahlreichen Anregungen, die sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ferner gilt mein Dank:

- Herrn G. Lipinski und Herrn P. Mester für die Messung der NMR-Spektren,
- Herrn Dr. M. Letzel, Frau S. Heitkamp und Herrn E. Westermeier für die massenspektrometrischen Untersuchungen,
- Frau B. Neumann, Herrn Dr. G. Stammler und Frau A. Stammler im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. P. Jutzi für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen,
- Herrn Dr. S. Rebouillat für die interessante Zusammenarbeit,
- meinen Blockpraktikanten Herrn M. Nahrwolt und Herrn A. Breder für die hilfreiche Mitarbeit im Labor,
- Herrn Dr. T. Hanhörster für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft,
- den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe OC II für ihre Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung während des Studiums.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Faserverbundwerkstoffe</b>	<b>4</b>
2.1	Eigenschaften . . . . .	4
2.2	Aufbau und Anwendung . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Fasermaterialien</b>	<b>8</b>
3.1	Einführung . . . . .	8
3.2	Aromatische Polyamidfasern . . . . .	9
3.2.1	Allgemeines . . . . .	9
3.2.2	Polymersynthese . . . . .	11
3.2.3	Struktur von PPD-T-Fasern . . . . .	14
3.2.4	Eigenschaften und Anwendung von Aramidfasern . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Matrixmaterialien</b>	<b>18</b>
4.1	Einführung . . . . .	18
4.2	Ungesättigte Polyesterharze . . . . .	19
4.3	Vinylesterharze . . . . .	21
4.4	Phenolharze . . . . .	22
4.5	Epoxidharze . . . . .	23

---

<b>5</b>	<b>Faser-Matrix-Adhäsion</b>	<b>26</b>
5.1	Einführung . . . . .	26
5.2	Adhäsionsmechanismen . . . . .	27
5.2.1	Benetzbarkeit und Adsorption . . . . .	27
5.2.2	Mikromechanische Verklammerung . . . . .	29
5.2.3	Interdiffusion . . . . .	29
5.2.4	Chemische Bindung . . . . .	29
5.3	Haftung an Kohlenstoff- und Glasfasern . . . . .	30
5.4	Haftung an Aramidfasern . . . . .	30
5.5	Plasmabehandlung . . . . .	32
5.6	Chemische Modifizierung . . . . .	32
<b>6</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>Modifizierungsreaktionen</b>	<b>39</b>
7.1	Die Modellsubstanz . . . . .	39
7.2	Die Oxidations-Hydrierungs-Sequenz . . . . .	40
7.2.1	Das Oxidationsmittel . . . . .	40
7.2.2	Die Oxidation . . . . .	47
7.2.2.1	Darstellung von 1,4-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)- benzamid . . . . .	47
7.2.2.2	Darstellung von p-Chinondibenzimid . . . . .	51
7.2.3	Die Hydrierung von N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)- phenylendibenzamid . . . . .	52
7.3	Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid . . . . .	54
7.3.1	Umsetzung mit aliphatischen Säurechloriden . . . . .	54
7.3.2	Umsetzung mit aromatischen Säurechloriden . . . . .	57
7.3.2.1	Umsetzung mit Benzoylchlorid . . . . .	58
7.3.2.2	Umsetzung mit p-Anisoylchlorid . . . . .	61
7.3.2.3	Umsetzung mit 4-Nitrobenzoylchlorid . . . . .	63
7.3.2.4	Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid . . . . .	64

---

7.3.3	Umsetzung mit Bromiden . . . . .	66
7.3.3.1	Umsetzung mit unsubstituierten Alkylbromiden . . . . .	67
7.3.3.2	Umsetzung mit Allylbromid . . . . .	69
7.3.3.3	Umsetzung mit hydroxyfunktionalisierten Bromiden . . . . .	71
7.3.3.4	Umsetzung mit Benzylbromid . . . . .	72
7.3.4	Versuch der Darstellung von Diarylethern . . . . .	73
7.4	Umsetzung von p-Chinondibenzimid . . . . .	76
7.4.1	Bisheriger Kenntnisstand bei den Umsetzungen von p-Chinondibenzimid . . . . .	76
7.4.2	Umsetzung mit Alkoholen . . . . .	81
7.4.3	Umsetzung mit Säuren . . . . .	84
7.4.4	Umsetzung mit funktionalisierten Aromaten . . . . .	87
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>90</b>
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>99</b>
9.1	Allgemeines . . . . .	99
9.2	Darstellung der Modellsubstanzen . . . . .	101
9.2.1	Darstellung von N,N'-1,4-Phenylendibenzamid . . . . .	101
9.2.2	Darstellung von N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid	102
9.2.3	Darstellung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid . . . . .	103
9.3	Umsetzungen von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid . . . . .	105
9.3.1	Umsetzungen mit Säurechloriden . . . . .	105
9.3.2	Umsetzungen mit Bromiden . . . . .	119
9.4	Darstellung von p-Chinondibenzimid . . . . .	129
9.5	Umsetzungen von p-Chinondibenzimid . . . . .	130
9.5.1	Umsetzungen mit Alkoholen . . . . .	130
9.5.2	Umsetzungen mit Säuren . . . . .	137
9.5.3	Umsetzungen mit funktionalisierten Aromaten . . . . .	144

<b>10 Anhang</b>	<b>148</b>
10.1 Abkürzungsverzeichnis . . . . .	148
10.2 Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse . . . . .	149
10.2.1 Röntgenstrukturanalyse von N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)- 1,4-dibenzamid . . . . .	149
10.2.2 Röntgenstrukturanalyse von N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4- phenylendibenzamid . . . . .	151
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>154</b>



# 1 Einleitung

Schon sehr früh hat sich der Mensch die Verstärkungstechnik, also die Verbindung zweier Materialien mit verschiedenen Eigenschaften unter Schaffung eines neuen Werkstoffes mit einem völlig neuen Eigenschaftsprofil angeeignet, so zum Beispiel beim Bau strohverstärkter Lehmhütten<sup>[1]</sup>. Während früher die Werkstoffe nur in einer rohstoffnahen Form eingesetzt wurden und entsprechend die Anwendungen auf die vorhandenen Materialien abgestimmt werden mußten, ist es heute möglich, Materialien für bestimmte Einsätze herzustellen und zu optimieren.

Das Fortschreiten der Technik und die Weiterentwicklung von Werkstoffen stehen durch ihre ständige Wechselwirkung im kausalen Zusammenhang. So führen technische Kenntnisse zu neuen Werkstoffen, die wiederum die Voraussetzung für neue Techniken liefern. Durch diese Verknüpfung kommt es zwangsläufig zur Entwicklung immer leistungsfähigerer Materialien.

Unter diesen Materialien haben in den letzten Jahren insbesondere polymere Werkstoffe an Bedeutung gewonnen. Zu den wichtigsten Vertreter zählen dabei vor allem die Verbundwerkstoffe, da sie in vielen Bereichen mit metallischen Werkstoffen konkurrieren können.

Die Verbundwerkstoffe können als moderne Leichtbauwerkstoffe mit hohem Innovationspotential beschrieben werden. Sie sind aus einer Polymermatrix und darin eingebetteten Verstärkungsmaterialien aufgebaut. Durch gezielte Kombination der Werkstoffe können Eigenschaften erzeugt werden, die keine der einzelnen Komponenten allein erreichen könnte. Verbundwerkstoffe werden dort eingesetzt, wo konventionelle Werkstoffe den

Anforderungen nicht mehr gerecht werden. Sie werden gemäß ihres Aufbaus unterteilt in partikel-, schicht- und faserverstärkte Verbundwerkstoffe. Von diesen drei Klassen haben die Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe, in denen hochfeste Endlosfasern, wie zum Beispiel Glas-, Kohle- oder Aramidfasern vorliegen, besondere technische Bedeutung erlangt<sup>[2]</sup>.

Zu ihren herausragenden Eigenschaften zählen insbesondere hohe Festigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte, gute Korrosionsbeständigkeit, sowie die Möglichkeit, komplexe Teile in einem oder wenigen Einzelteilen zu fertigen.

Die Luft- und Raumfahrtindustrie spielte von Beginn an, auf Grund der stetigen Forderung nach Reduzierung des Strukturgewichtes von Flugzeugen, eine entscheidende Rolle in der Entwicklung der Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe. Zwischen 1940 und 1950 wurden glasfaserverstärkte Kunststoffe erstmals in Militärflugzeugen eingesetzt; heute können auch tragende Konstruktionselemente aus Verbundwerkstoffen hergestellt werden. Mittlerweile hat das Leistungsvermögen der neuen Verbundwerkstoffe ein Niveau erreicht, das die Substitution herkömmlicher metallischer Materialien auf verschiedenen Gebieten der Luft- und Raumfahrt ermöglicht. Generell sind die Faserverbundwerkstoffe auf allen Gebieten von Interesse, bei denen gewichtsbezogene Eigenschaftswerte eine große Rolle spielen.

Ein wesentliches Kriterium in der Weiterentwicklung der Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen liegt heute insbesondere in der Verbesserung der Grenzflächenadhäsion zwischen Faser und Matrix. Die Verbesserung kann einerseits durch die Modifizierung des Matrixmaterials erreicht werden, andererseits durch die Einführung funktioneller Gruppen auf der Faseroberfläche.

Der Einsatz neuer Werkstoffe bringt natürlich nicht nur Vorteile, sondern auch Probleme mit sich. Hier ist in erster Linie das Fehlen eines vernünftigen Recycling-Konzeptes zu nennen, da Materialien wie Glas und Kunststoffe vermischt werden und später nur unter großem energetischen Aufwand wieder voneinander getrennt werden können. Weiterhin stellt die Reparatur von faserverstärkten Verbundwerkstoffen unter Wiederherstellung der anfänglichen Festigkeiten und Steifigkeiten eine Herausforderung dar. Auch die

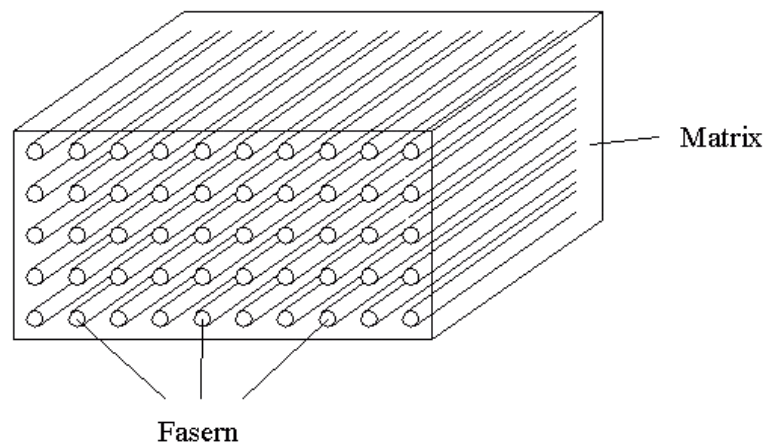
Kostenfrage kann nicht ganz übergangen werden. Im Gegensatz zu konventionellen Materialien sind die Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe immer noch sehr teuer<sup>[3]</sup>.

Inwieweit die Anwendung der Faserverbundwerkstoffe in der Zukunft weitere Verbreitung findet, wird auch von der Lösung der dargestellten Probleme abhängen.

## 2 Faserverbundwerkstoffe

### 2.1 Eigenschaften

Im Allgemeinen bezeichnet man Werkstoffe als Faserverbundwerkstoffe, die aus mindestens zwei Komponenten aufgebaut sind, wobei die eine in Faserform vorliegt und in die andere, sie umgebende Komponente - die Matrix - eingebettet ist (s. Abb. 2.1)<sup>[4]</sup>.



**Abb. 2.1:** Grundaufbau faserverstärkter Polymere.

Je nach verwendetem Matrixmaterial wird zwischen Metall-, Keramik- und Polymermatrixverbundwerkstoffen unterschieden. Im Folgenden werden ausschließlich Faserverbundwerkstoffe mit einer Polymermatrix betrachtet.

Polymere Faserverbundwerkstoffe werden generell in zwei Klassen eingeteilt, die kurz- bzw. wirrfaserverstärkten Werkstoffe einerseits und die endlosfaserverstärkten Materialien andererseits. Verbundwerkstoffe, die aus hochfesten, hochsteifen, gerichteten Endlosfasern und einer mechanisch sowie thermisch hoch belastbaren Matrix bestehen, werden als Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe bezeichnet. Die folgenden Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe, da die in dieser Arbeit untersuchten aromatischen Polyamide bevorzugt in Form von Endlosfasern eingesetzt werden.

Der Grundgedanke bei der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen ist die Schaffung von Materialien, die dem Eigenschaftsprofil der Basiswerkstoffe überlegen sind. Durch Variation der Einzelkomponenten können die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Materials für bestimmte Anwendungen maßgeschneidert werden. Als erreichbare Eigenschaften für Faserverbundwerkstoffe sind insbesondere zu nennen<sup>[5]</sup>:

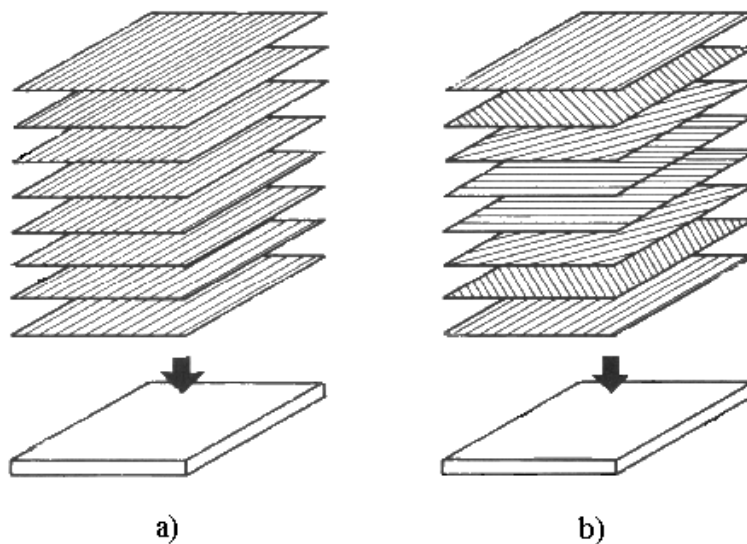
- hohe Festigkeit und Steifigkeit,
- hohe Ermüdungsfestigkeit,
- hohe Korrosionsbeständigkeit,
- gute chemische Resistenz,
- geringes spezifisches Gewicht,
- geringe thermische Ausdehnung.

Additive wie Farbstoffe oder Alterungsschutzmittel beeinflussen das Verhalten der Werkstoffe dabei nur sekundär.

## 2.2 Aufbau und Anwendung

Die Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen werden nicht nur durch die Komponenten selbst, sondern auch durch den Aufbau des Werkstoffes, insbesondere durch die Orientierung der Fasern in der Matrix, bestimmt. Die einfachste Anordnung bei der Herstellung

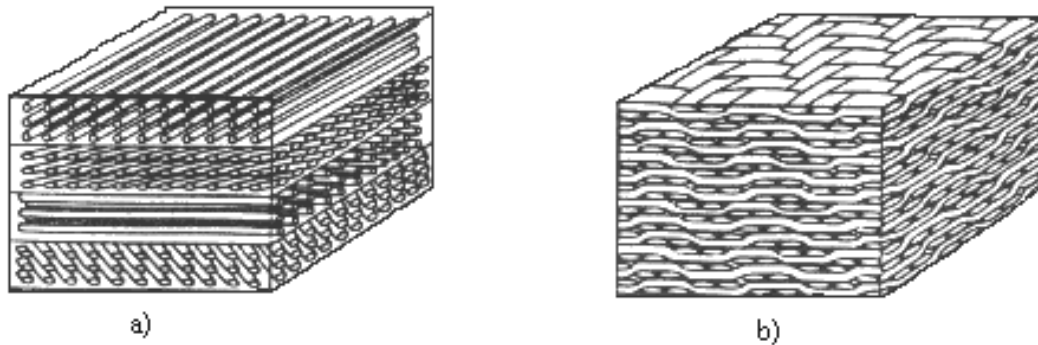
von Faserverbundwerkstoffen ist die Unidirectionalschicht (UD-Laminat) (s. Abb. 2.2), die dadurch gekennzeichnet ist, dass die von der Matrix umhüllten Fasern geradlinig und parallel zueinander angeordnet sind. Das UD-Laminat weist den höchsten Grad an Anisotropie auf, die Festigkeit in Faserrichtung ist maximal, während sie quer dazu minimal ist. Die Querfestigkeiten liegen dabei meistens noch unter den Festigkeiten der unverstärkten Matrix. Im Gegensatz dazu weist das multidirektionale (quasiisotrope) Laminat (MD-Laminat) eine annähernd richtungsunabhängige Festigkeit auf, deren Wert aber nur etwa bei einem Drittel des Wertes für das UD-Laminat in Längsrichtung liegt (s. Abb. 2.2)<sup>[6]</sup>.



**Abb. 2.2:** a) Unidirectionales und b) multidirectionales Laminat.

Allgemein können Laminare aus Gelegen oder Geweben bestehen (s. Abb. 2.3). Die Gelege weisen allerdings gegenüber den Geweben bessere mechanische Eigenschaften auf, da in den Gelegen keine Faserkrümmung auftritt<sup>[5]</sup>.

Die Luftfahrt gehört zu den Bereichen, die wesentliche Impulse zur Weiterentwicklung von Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen gegeben hat, auch wenn im Bereich der Passagierflugzeuge nur ein langsamer Einzug von faserverstärkten Kunststoffen erfolgt, der mit den langen Entwicklungszyklen und den hohen Anforderungen an die Lebensdauer der Flugzeuge zu erklären ist. Ein Beispiel für den Einsatz von Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen



**Abb. 2.3:** Unterschied zwischen a) Gelege und b) Gewebe.

im Flugzeugbau ist das aus kohlefaserverstärktem Kunststoff bestehende Seitenleitwerk des Airbus A 310-300. Durch den Einsatz von Faserverbundwerkstoffen nicht nur im Seitenleitwerk, sondern auch in den Flügel- und Rumpfstrukturen kann das Strukturgewicht um bis zu 30 % verringert werden wodurch eine Treibstoffersparnis von etwa 15 % erreicht werden kann<sup>[4]</sup>.

Eine weitere Branche, in der schon relativ früh Verbundwerkstoffe eingesetzt wurden, ist die Sportartikelindustrie. Faserverbundwerkstoffe werden hier sowohl bei Hochleistungs- als auch bei Massensportgeräten eingesetzt, so zum Beispiel in Tennis- und Golfschlägern, Surfbrettern, Booten oder Angelruten.

In der Automobilbranche stehen Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe im Gegensatz zur Sportartikel- und Luftfahrtindustrie noch am Anfang der Entwicklung. Aber auch hier wurden Bauteilprototypen bereits entwickelt und getestet, wie zum Beispiel Lenksäulen und Blattfedern<sup>[7]</sup>.

## 3 Fasermaterialien

### 3.1 Einführung

Die in Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen eingesetzten Fasern müssen spezielle Eigenschaften aufweisen. In erster Linie sind das eine hohe Festigkeit sowie Steifigkeit bei einem geringen spezifischen Gewicht. Dieses wird besonders durch die Orientierung der Moleküle in eine Vorzugsrichtung und durch die Bildung eines möglichst dicht gepackten, kontinuierlichen Netzwerkes erreicht.

Zu den wichtigsten eingesetzten Verstärkungsmaterialien zählen Kohlenstoff-, Glas- und Aramidfasern. Für einige Spezialanwendungen in der Luft- und Raumfahrtindustrie werden Borfasern eingesetzt, in einzelnen Fällen kommen auch Aluminiumoxid- oder Siliciumcarbidfasern zum Einsatz<sup>[8]</sup>.

Kohlenstofffasern bestehen je nach Fasertyp aus bis zu 90 % Kohlenstoff. Festigkeit und Elastizitätsmodul können in einem weiten Bereich variieren, was vom Orientierungsgrad der Kohlenstoffschichten sowie Fehlstellen und Mikrodefekten in der Faser abhängt. Durch gezielte Variation der Herstellungsparameter können die Defekte minimiert, der Orientierungsgrad der Moleküle in der Faser erhöht und damit die End Eigenschaften des Materials optimiert werden. Nachteilig wirkt sich bei Kohlenstofffasern nur der Preis aus, der mit etwa 50 Euro/kg für Standardtypen und bis zu 250 Euro/kg für Spezialtypen extrem hoch liegt und nur noch vom Preis der Borfasern von etwa 350 Euro/kg überboten wird<sup>[8]</sup>. Glasfasern bestehen hauptsächlich aus Siliciumdioxid, beinhalten aber auch verschiedene

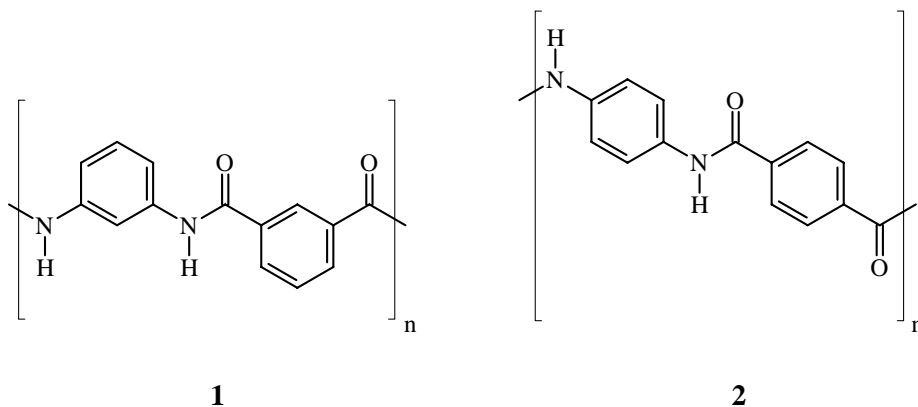


Metalloxide wie zum Beispiel Calcium-, Magnesium- und Aluminiumoxid. Ihre hohen Festigkeits- und Elastizitätsmodulwerte lassen sich auf die starken kovalenten Bindungen zwischen Silizium und Sauerstoff im dreidimensionalen Netzwerk des Glases zurückführen, wobei sowohl Netzwerk als auch Stärke der Bindungen von der Art der eingesetzten Metalloxide abhängen. Die Preise für Glasfasern liegen im Gegensatz zu denen von Kohlenstofffasern nur bei etwa 2-3 Euro/kg, was zu einem gesteigerten technischen Interesse führt, auch wenn die Eigenschaften der Fasern nicht mit denen von Kohlenstoff- oder Aramidfasern konkurrieren können.

## 3.2 Aromatische Polyamidfasern

### 3.2.1 Allgemeines

Aromatische Polyamide sind synthetische, langkettige, lineare Polymere, deren aromatische Einheiten über Amidbindungen miteinander verknüpft sind.



**Abb. 3.1:** Poly(m-phenylenisophthalamid) (1) und Poly(p-phenylenterephthalamid) (2).

Zur Abgrenzung von den aliphatischen Polyamiden werden sie als Aramide bezeichnet<sup>[9]</sup>. Auch wenn eine Vielzahl aromatischer Polyamide untersucht wurde<sup>[10]</sup>, sind bisher nur

zwei Fasertypen von großtechnischer und kommerzieller Bedeutung: Poly(m-phenylenisophthalamid) (MPD-I) **(1)** das seit 1961 von der Firma *DuPont de Nemours & Co.* unter dem Namen *Nomex*<sup>1</sup> vertrieben wird, sowie Poly(p-phenylenterephthalamid) (PPD-T) **(2)** das seit 1972 unter dem Namen *Kevlar* ebenfalls von *DuPont de Nemours & Co.* im Handel ist (s. Abb. 3.1).

Die Aramide zeichnen sich generell durch sehr gute physikalische und mechanische Eigenschaften aus. Tabelle 3.1 zeigt einen Vergleich der mechanischen Kenndaten gängiger Fasermaterialien.

Die ausgezeichneten Materialkennwerte der Aramide werden besonders deutlich, wenn man sie mit den ebenfalls in Tabelle 3.1 aufgeführten Werten von Standardfasern auf Basis von Thermoplasten vergleicht.

**Tabelle 3.1:** Mechanische Kenndaten verschiedener Fasermaterialien.

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

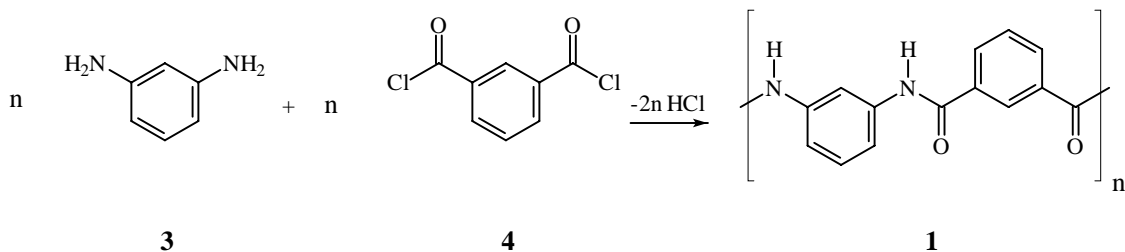
<sup>1</sup>*Nomex* und *Kevlar* sind eingetragene Warenzeichen der Firma *DuPont de Nemours & Co.*

Die Aramide unterscheiden sich auf Grund der unterschiedlichen Konfigurationen deutlich in ihren Eigenschaften. *Nomex* weist hervorragende flammenresistente und textile Eigenschaften auf. *Kevlar* hingegen ist hochtemperaturbeständig und weist eine hohe Reißfestigkeit auf. Auf die weiteren Eigenschaften sowie die Anwendung der Aramidfasern wird in Kapitel 3.2.4 genauer eingegangen.

### 3.2.2 Polymersynthese

Da die meisten aromatischen Polyamide entweder gar nicht, oder nur bei hohen Temperaturen unter Zersetzung schmelzen ist eine Synthese mittels Hochtemperatur-Polykondensation nicht möglich. Aramide werden deshalb durch Niedrigtemperatur-Polykondensation in Lösungsmitteln hergestellt<sup>[11, 12]</sup>, einer Methode, die auch die Darstellung von Polyestern und Polysulfonamiden mit einem hohen Molekulargewicht ermöglicht<sup>[13]</sup>.

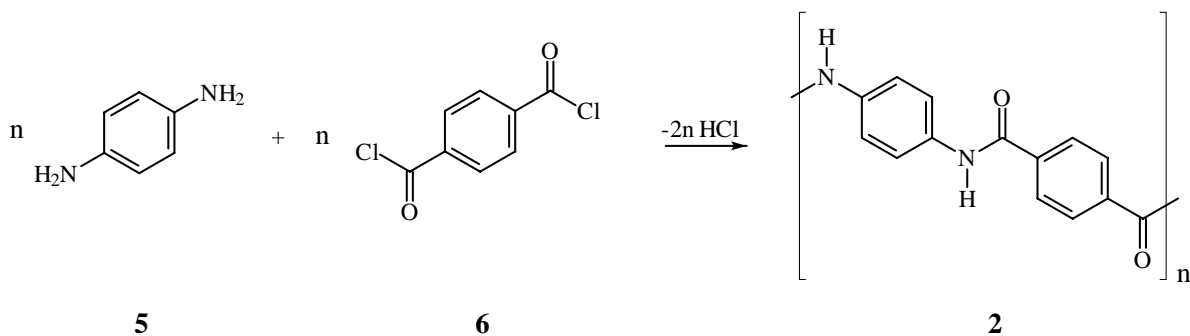
Bei der Niedrigtemperatur-Polykondensation werden amidische, aprotisch-polare Lösungsmittel, wie zum Beispiel N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylacetamid (DMAc) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) eingesetzt, die sehr gute solvatisierende Eigenschaften aufweisen. Diese Lösungsmittel fungieren während der Reaktion als Basen und neutralisieren den entstehenden Chlorwasserstoff<sup>[11, 14]</sup>. Oftmals werden die Lösungseigenschaften durch die Zugabe von Salzen, wie Calcium- oder Lithiumchlorid verbessert.



**Abb. 3.2:** Synthese von Poly(m-phenylenisophthalamid)(1).

Die Darstellung von Poly(m-phenylenisophthalamid) (**1**) erfolgt bei der Niedrigtemperatur-Polykondensation durch Umsetzung von m-Phenyldiamin (**3**) und Isophthalsäuredichlorid (**4**) unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (s. Abb. 3.2).

Poly(p-phenylenterephthalamid) (**2**) wird in einer Polykondensation aus p-Phenyldiamin (**5**) und Terephthalsäuredichlorid (**6**) dargestellt (s. Abb. 3.3). Die Synthese erfordert auf Grund der sehr geringen Löslichkeit dieses Polymers besondere Bedingungen. Nur wenige Lösungsmittel sind in der Lage, Polymere mit einem für die Faserverarbeitung ausreichend hohen Molekulargewicht zu lösen. Zunächst wurde hierfür HMPA verwendet, das aber wegen seiner Toxizität später durch ein Gemisch aus NMP und  $\text{CaCl}_2$  ersetzt wurde<sup>[15, 16, 17, 18, 19]</sup>.



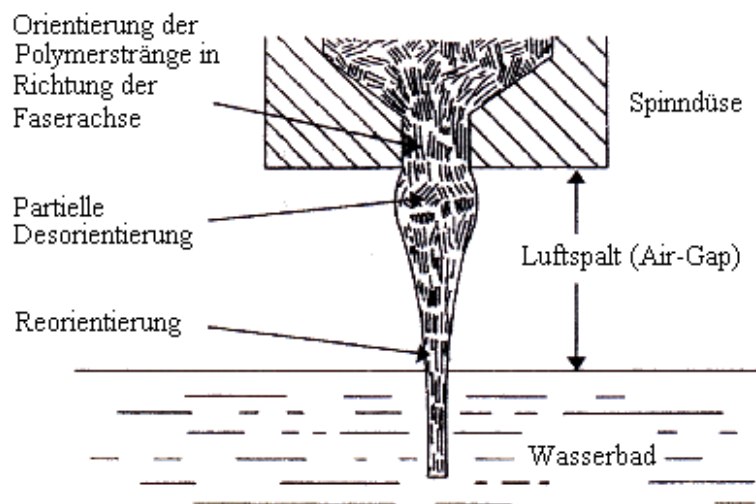
**Abb. 3.3:** Synthese von Poly(p-phenylenterephthalamid)(**2**).

Das in Lösung vorliegende PPD-T (**2**) wird durch Zugabe von Wasser vollständig ausgefällt und getrocknet. Für die Herstellung von Fasern wird das Polymer in konzentrierter Schwefelsäure gelöst<sup>[20]</sup>. Während die Lösung bei zu geringer Konzentration hochviskos ist und somit nur schwer versponnen werden kann<sup>[21]</sup>, ist sie oberhalb einer bestimmten Konzentration anisotrop. Dadurch verringert sich zum Einen die Viskosität der Lösung, zum Anderen erhöht sich die Vororientierung der Makromoleküle, die in den festen Zustand übernommen wird<sup>[22]</sup>.

Der Durchbruch wurde von *H. Blades* erzielt, der erkannte, dass das PPD-T (**2**) mit der Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen einen kristallinen Komplex bildet, der

20% Polymer enthält, während alle vorherigen Lösungen einen Polymeranteil von maximal 12% aufweisen. Der kristalline Komplex schmilzt bereits bei 70 °C und wird im Air-Gap-Verfahren versponnen<sup>[23, 24]</sup>.

Auf Grund der *para*-Anordnung der Monomere und des partiellen Doppelbindungscharakters der Amidbindung bilden sich stäbchenförmige Polymere, die in dem geschmolzenen PPD-T/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Komplex in flüssigkristallinen Domänen vorliegen. Diese werden beim Verspinnen in der Spinndüse in Richtung der Faserachse vororientiert. Beim Austritt aus der Luftdüse ist zunächst eine geringe Desorientierung zu erkennen, auf Grund zusätzlich wirkender Scherkräfte im Luftspalt kommt es aber letztlich zu einer hohen Orientierung und kristallinen Anordnung der Polymerstränge in Richtung der Faserachse. Die Polymere gleiten in ein Wasserbad, das die überschüssige Säure aufnimmt<sup>[25]</sup>.



**Abb. 3.4:** Herstellung der *Kevlar*-Fasern nach dem Air-Gap-Verfahren.

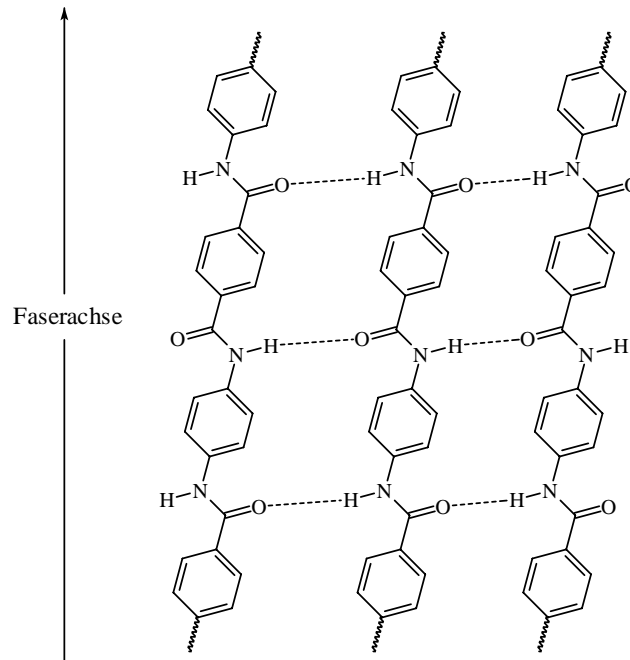
Die Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure ist hinsichtlich ihrer Handhabung allerdings nicht unproblematisch. Auch führt die Verwendung von Schwefelsäure beim Verspinnen dazu, dass Sulfonsäure-Gruppen in die Faser eingeführt werden, die eine spätere Modifizierung beeinflussen können. Aus diesem Grund wurden schon große Anstrengungen unternommen, um die Faser direkt aus der Reaktionslösung zu verspinnen, oder modifizierte Aramide zu synthetisieren, die in organischen Lösungsmitteln leichter löslich sind<sup>[22]</sup>.

Diese Fasern weisen allerdings nicht die hervorragenden Festigkeiten auf, die die nach dem herkömmlichen Verfahren hergestellten Fasern auszeichnen.

### 3.2.3 Struktur von PPD-T-Fasern

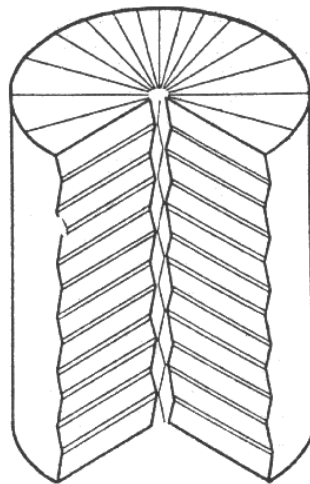
Der Spinnprozeß führt zu einer hochkristallinen Struktur der PPD-T-Fasern, die direkt deren hervorragende Eigenschaften beeinflusst.

*M. G. Northolt* und *J. J. van Aartsen* haben anhand von Röntgenbeugungsuntersuchung an Kristallstrukturen von Modellsubstanzen eine pseudo-orthorhombische Einheitszelle für die PPD-T-Fasern vorgeschlagen<sup>[26, 27]</sup>, in der die einzelnen Ketten parallel zueinander angeordnet sind. Diese Ketten werden transversal über Wasserstoffbrücken zwischen den NH- und CO-Gruppen in Richtung der Faserachse fixiert, was wesentlich zum hohen Orientierungsgrad der Fasern beiträgt (s. Abb. 3.5).



**Abb. 3.5:** Anordnung der über Wasserstoffbrücken verbundenen Polymerstränge in Richtung der Faserachse.

Die kristalline Anordnung in Richtung der Faserachse wird durch äquidistante Bänder im Abstand von 30-40 nm unterbrochen. Diese werden im Kristallstrukturmodell als senkrecht zur Faserachse verlaufende Defektstrukturen interpretiert. Allerdings werden die Defekte von intakten Polymersträngen überbrückt, so dass es nicht zu einer Beeinflussung der Festigkeit der Faser kommt. Anhand mikroskopischer Aufnahmen gebrochener Fasern konnte gezeigt werden, dass diese planaren Strukturen Fibrillen von etwa 600 nm ausbilden<sup>[28]</sup>. Diese bilden eine Faltblattstruktur, aus der die makroskopische Struktur der PPD-T-Faser resultiert (s. Abb. 3.6).



**Abb. 3.6:** Fibrillenartiger Aufbau der Aramidfaser.

### 3.2.4 Eigenschaften und Anwendung von Aramidfasern

Die Eigenschaften von Poly(m-phenylenisophthalamid) (1) und Poly(p-phenylenterephthalamid) (2) unterscheiden sich auf Grund ihres unterschiedlichen strukturellen Aufbaus signifikant, was zu verschiedenen Einsatzgebieten der beiden Faserarten führt.

Die MPD-I-Fasern weisen auf Grund ihres wenig kristallinen Aufbaus eine geringere

Festigkeit auf. Sie sind allerdings hochtemperaturbeständig, das heißt auch bei Einwirkung hoher Temperaturen verlieren sie nicht ihre anfängliche Reißfestigkeit und Zähigkeit. Die Festigkeitswerte bleiben auch dann konstant, wenn die Faser 3000 Stunden bei 180 °C erhitzt wird. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 400 °C schmilzt die Faser nicht, sondern verkohlt<sup>[22]</sup>. Diese obere, verkohlte Schicht wirkt isolierend und schützt das darunterliegende Material vor Wärme- und Flammeneinwirkung. Auch gegenüber vielen Chemikalien sind die Fasern resistent. Die sehr gute Temperaturbeständigkeit zusammen mit der guten textilen Verarbeitbarkeit der Faser ermöglichen den Einsatz in Rennfahrerschutzbekleidung, Astronautenanzügen sowie Schutzkleidung gegen Chemikalien. Weitere Anwendungen sind Filterschläuche für Heißluftfiltration sowie Hohlfasern für die Brack- und Meerwasseraufbereitung<sup>[29]</sup>.

Weiterhin werden die *Nomex*-Fasern als Verstärkungsmaterial für Papiere mit Phenolharzen verwendet, die in Wabenform als Kernmaterial von Sandwich-Verbunden eingesetzt werden. Diese sind sehr leicht, dabei aber auch sehr stabil und schwer entflammbar, so dass sie sich optimal für den Einsatz in Fußböden von Flugzeugen eignen.

Die Eigenschaften der *Kevlar*-Faser die die Verwendung in Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen zulassen, sind unter anderem:

- hohe Schmelztemperatur,
- gute thermische Beständigkeit,
- niedrige Dichte (1.44 g/cm<sup>3</sup>),
- hohe Glasübergangstemperatur (> 375 °C),
- hoher spezifischer Elastizitätsmodul,
- hohe spezifische Zugfestigkeit,
- ausgezeichnete Dimensionsstabilität über einen weiten Temperaturbereich,
- sehr geringe elektrische Leitfähigkeit.



Die *Kevlar*-Fasern weisen allerdings auch Eigenschaften auf, die den guten Eigenschaften entgegenstehen. Dazu zählen insbesondere:

- geringe Biege- und Druckfestigkeit,
- niedrige Adhäsion an organischen Polymermatrices,
- geringe UV-Beständigkeit,
- hohe Feuchtigkeitsaufnahme.

Die *Kevlar*-Fasern können auf Grund ihrer Eigenschaften in vielfältigen Bereichen eingesetzt werden. Die größte Bedeutung haben die Fasern als Reifenverstärkungsmaterial; aber auch in Hochdruckschläuchen, Keilriemen, Seilen (Mars Pathfinder) und Kabeln (Tiefseekabel) werden die Fasern auf Grund ihrer hohen Zugfestigkeit eingesetzt<sup>[30]</sup>. Die extrem hohe Schlagfestigkeit von Kevlargeweben bedingt wohl deren bekanntestes Einsatzgebiet, die Anwendung in schuhsicherer Kleidung.

Durch den Einsatz von kurzfaserigem Kevlar (Pulpe) in Brems- und Kupplungsbelägen konnte das zuvor verwendete Asbest weitestgehend verdrängt werden.

Wichtig ist allerdings, dass die Fasern von der, sie umgebenden Matrix vor UV-Strahlung und Feuchtigkeit abgeschirmt werden, da sie sonst brüchig werden und den Anforderungen nicht mehr genügen.

## 4 Matrixmaterialien

### 4.1 Einführung

Bei vielen Anwendungen sind Fasern allein nicht einsetzbar. Erst durch die Einbettung in eine Polymermatrix erhält man Werkstoffe mit den gewünschten Festigkeiten und Steifigkeiten. Die Matrix ist mit 30-40 % des Gesamtgewichts nicht nur das formgebende Element, das die Fasern stabilisiert und ausrichtet, sondern schützt sie auch vor Umwelteinflüssen wie Chemikalien und Feuchtigkeit. Weiterhin übernimmt das Harz auch die Übertragung der einwirkenden Kräfte auf die Faser, die Lastüberleitung bei gebrochenen Fasersträngen und die Stützung der Fasern bei Drucküberlastung<sup>[31]</sup>. Auch Wärme- und elektrische Leitfähigkeit werden durch die Matrix bestimmt. Bei der Wahl der Matrix ist zu beachten, dass die Bruchdehnung des Polymers größer als die der Faser ist, da andernfalls der Verbundwerkstoff vor Erreichen der Faserzugbruchspannung durch einen Bruch im Matrixharz zerstört würde. Auch das thermische Verhalten des Verbundwerkstoffes hängt signifikant vom Matrixmaterial ab. Für hochtemperaturbeständige Verbunde müssen demnach Matrixharze mit hoher Glasübergangstemperatur verwendet werden.

Allgemein werden die Polymermatrices in zwei Harztypen unterteilt, einerseits die Duroplaste (Thermosets), andererseits die Thermoplaste<sup>[32]</sup>.

Die Attraktivität der Thermoplaste liegt in ihrer Zähigkeit. Allerdings ist ihre Anwendung wegen hoher Anforderungen an Gebrauchstemperaturen und thermischen Stabilitäten auf wenige Hochtemperaturthermoplaste, wie zum Beispiel Polysulfon, Polyphenylenether und

Polyimide beschränkt.

Für Verbundwerkstoffe werden bevorzugt Duroplaste eingesetzt. Es handelt sich dabei um niedermolekulare, niedrigviskose Reaktionsharze, die leicht zu verarbeiten sind. Sie erhalten ihre Endeigenschaften durch die Härtung bei der Fertigung des Bauteils. Zu den Duroplasten zählen sowohl doppelbindungshaltige Harze wie ungesättigte Polyester- und Vinylesterharze, die radikalisch aushärten, als auch Additions- und Kondensationspolymere wie Epoxid- und Phenol-Harze. Diese vier Duroplaste sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

## 4.2 Ungesättigte Polyesterharze

Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) **(11)** sind in der Regel lineare, lösliche Polykondensationsprodukte, die durch Veresterung von ungesättigten Dicarbonsäuren wie zum Beispiel Maleinsäure **(7)** mit niedermolekularen Diolen, zum Beispiel Ethylenglykol **(8)** hergestellt werden (s. Abb. 4.1)<sup>[33]</sup>.

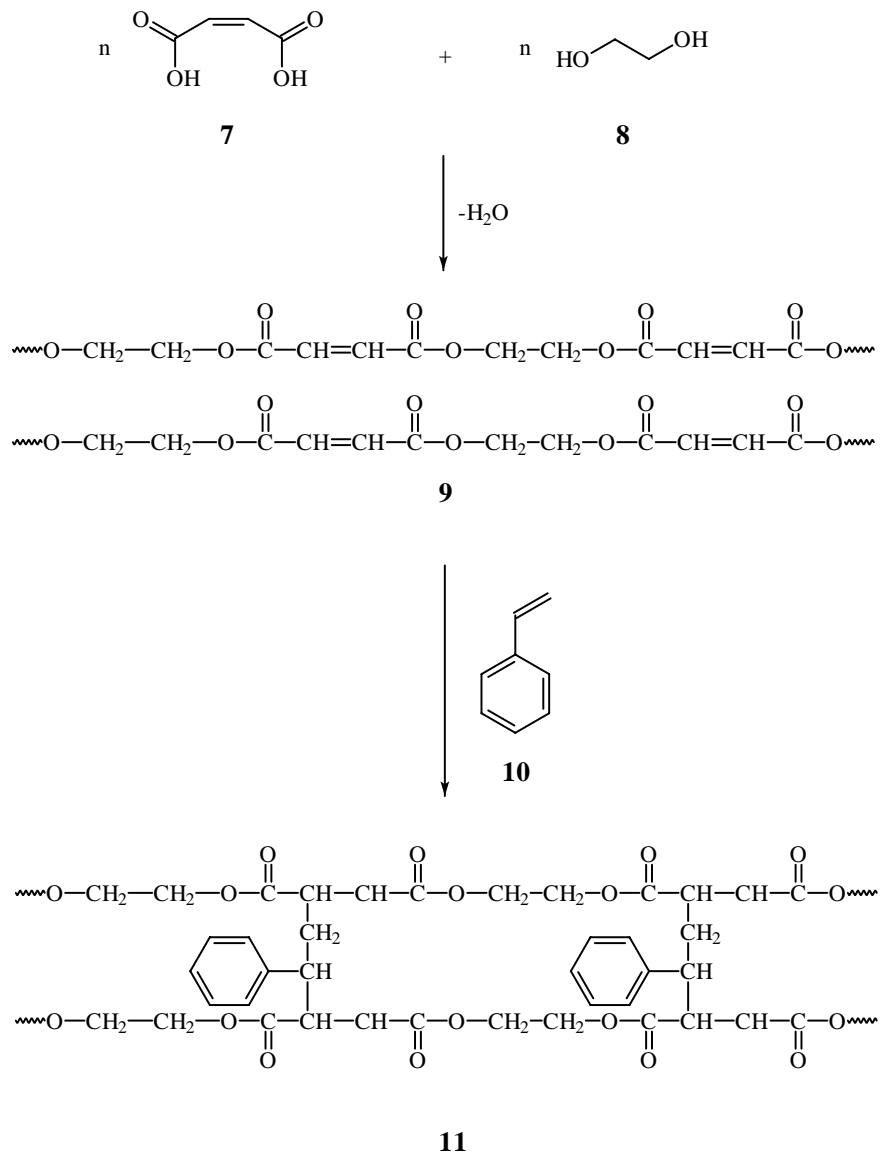
Die Präpolymere **(9)** werden danach zur Härtung mit Comonomeren wie Styrol **(10)** umgesetzt. Über einen radikalischen Mechanismus erfolgt dann die Polymerisation zu einem dreidimensionalen Netzwerk<sup>[34]</sup>. Der Doppelbindungsgrad dieser ungesättigten Polyester kann durch Cokondensation mit gesättigten Dicarbonsäuren entsprechend den gewünschten Eigenschaften eingestellt werden.

Reaktivität sowie Vernetzungsgrad - und damit auch die Eigenschaften des ausgehärteten Polymers - können über die Mengenverhältnisse und über die verwendeten Komponenten beeinflusst werden. Da die radikalische Polymerisation durch den Luftsauerstoff inhibiert oder komplett unterbunden wird, werden in der Praxis Zusatzstoffe wie Paraffin als Sperrmittel gegen den Luftsauerstoff eingesetzt.

Ungesättigte Polyesterharze **(11)**, die Reaktivverdünner enthalten, werden als emissionsarm und umweltfreundlich angesehen, da die eingesetzten polymerisierbaren Lösungsmittel in das Netzwerk eingebaut werden. Sie weisen eine hohe mechanische Stabilität und eine

weitestgehende chemische Resistenz auf.

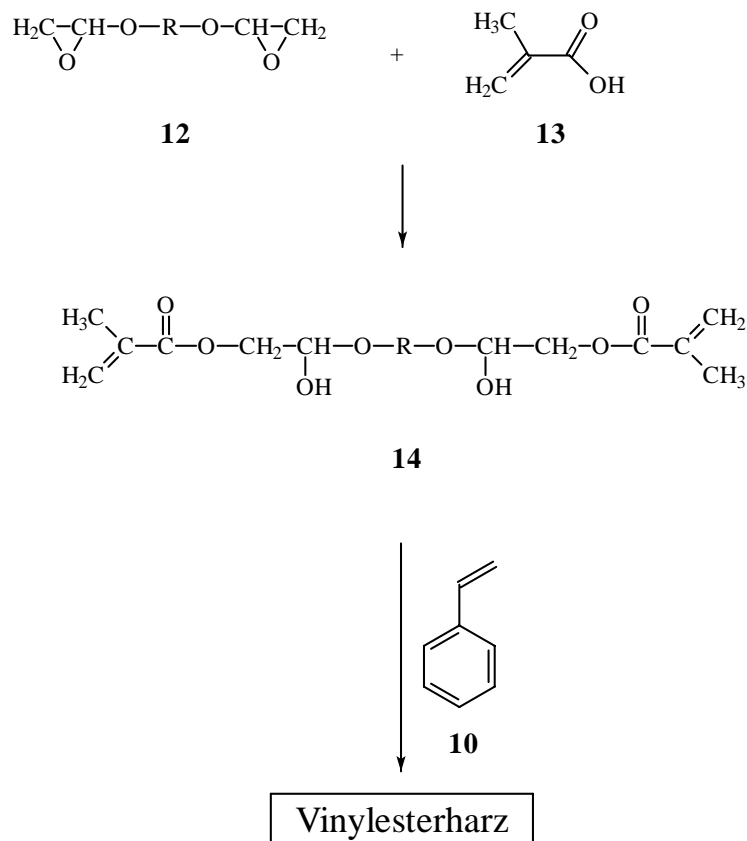
Einsatzgebiete für ungesättigte Polyesterharze (**11**) sind insbesondere die Bauindustrie, wo sie in Form von glasfaserverstärkten Kunststoffen eingesetzt werden, sowie die Holz- und Möbelindustrie, wo sie Verwendung als Möbelbeschichtung finden<sup>[33]</sup>.



**Abb. 4.1:** Darstellung ungesättigter Polyesterharze (**11**).

### 4.3 Vinylesterharze

Die Darstellung von Vinylesterharzen (VE-Harzen) erfolgt durch die Umsetzung von Epoxiden (**12**), meist auf der Basis von Bisphenol A, mit Methacrylsäure (**13**). Zunächst werden bei dieser Reaktion Bismethacrylate (**14**) gebildet, die aus Preis- und Viskositätsgründen, genau wie bei der UP-Harz-Herstellung, mit Styrol (**10**) oder Diallylphthalat zu den VE-Harzen umgesetzt werden. Auch die Härtung erfolgt analog zu den UP-Harzen (**11**) in einem radikalischen Mechanismus (s. Abb. 4.2)<sup>[34]</sup>.



**Abb. 4.2:** Darstellung von Vinylesterharzen.

Die Vinylesterharze weisen deutlich bessere mechanische Eigenschaften auf als die UP-Harze, da sie einen geringeren Doppelbindungsgehalt haben und die Doppelbindungen ausschließlich an den Kettenenden liegen. Auch Wärmeformbeständigkeit, Chemikalien-

und Hydrolyseresistenz sind auf Grund des erhöhten Aromatenanteils in der Hauptkette, besser als bei den ungesättigten Polyesterharzen.

## 4.4 Phenolharze

Phenolharze gehören zu den ältesten Duroplasten und wurden wegen ihrer guten Beständigkeit und des guten Brandverhaltens lange im Flugzeugbau eingesetzt. Auf Grund von Nachteilen während des Aushärtungsprozesses wurden sie weitestgehend durch Epoxide verdrängt. Wegen ihres weitgehend aromatischen Aufbaus weisen sie eine gute Beständigkeit gegenüber Chemikalien auf. Zudem sind Phenolharze stabil gegenüber Wärme und Feuchtigkeit, wirken als elektrische Isolatoren und sind wärmeisolierend<sup>[35]</sup>.

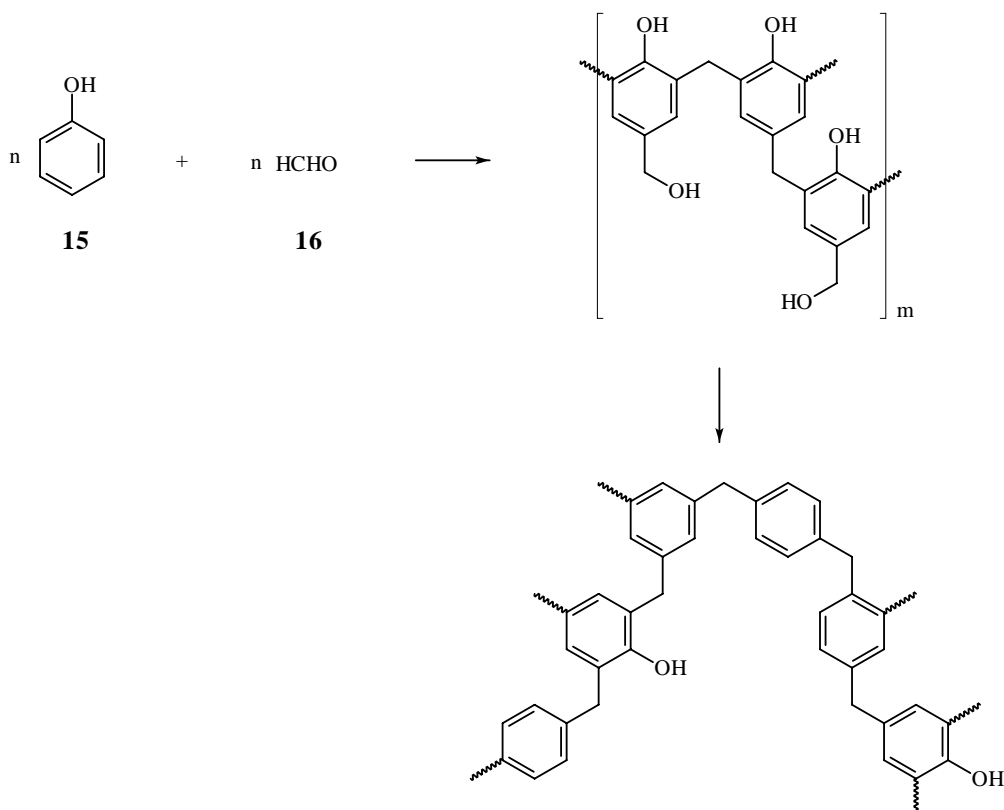


Abb. 4.3: Darstellung von Phenolharzen.

Sie werden durch Kondensation von Phenol (**15**) mit Formaldehyd (**16**) dargestellt. Dabei entstehen je nach Stöchiometrie und Kondensationsbedingungen unterschiedliche Typen von Phenolharzen: Resole und Novolake. Resole entstehen immer dann, wenn ein Überschuss an Formaldehyd (**16**) eingesetzt wird und basische Bedingungen vorliegen. Novolake dagegen entstehen in saurem Milieu bei einem Überschuss an Phenol (**15**)<sup>[36]</sup>. Die Härtung der Novolake wird durch den Zusatz von Härtungsmitteln erreicht, während Resole thermisch im neutralen bis schwach sauren Milieu ausgehärtet werden können. Bei der Härtung der Resole und Novolake erfolgt eine weitere Kondensation über die Hydroxymethylgruppen, wobei ein über Methylenbrücken verknüpftes Netzwerk entsteht (s. Abb. 4.3).

Das bei der Reaktion gebildete Wasser verursacht zum Teil deutliche Verarbeitungsprobleme, da es zur Bildung von Rissen und Poren im Laminat führt.

## 4.5 Epoxidharze

Die Epoxidharze sind heute die mit Abstand am häufigsten verwendeten Matrixharze für moderne Verbundwerkstoffe, da sie auch unter Einfluß von Wärme oder Feuchtigkeit sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen. Auch die gute Dimensionsstabilität und die chemische Resistenz der Epoxidharze sind beim Einsatz in Verbundwerkstoffen von großer Bedeutung. Weiterhin weisen Epoxidharze ein gutes adhäsives Verhalten gegenüber vielen Verstärkungskomponenten auf, sind kostengünstig und einfach zu verarbeiten<sup>[35]</sup>.

Der Grundbestandteil industrieller heißhärtender Epoxidharze sind aliphatische oder aromatische Diglycidylether. Als Basisharz spielt der Bisphenol-A-diglycidylether (DGBAE) (**20**) eine bedeutende Rolle. Er wird aus Epichlorhydrin (**18**) und Bisphenol A (**17**) im Verhältnis 2:1 über ein Bischlorhydrin (**19**) als Zwischenstufe hergestellt<sup>[37]</sup> (s. Abb. 4.4). In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und vom Molverhältnis der Edukte können auch höhermolekulare Produkte erhalten werden.

Für die Aushärtung von Epoxiden auf Bisphenol-A-Basis stehen zwei verschiedene Wege zur Verfügung. Eine Möglichkeit ist die Aushärtung bei Raumtemperatur. Hier werden bevorzugt primäre und sekundäre aliphatische Amine, wie zum Beispiel Triethylentetramin

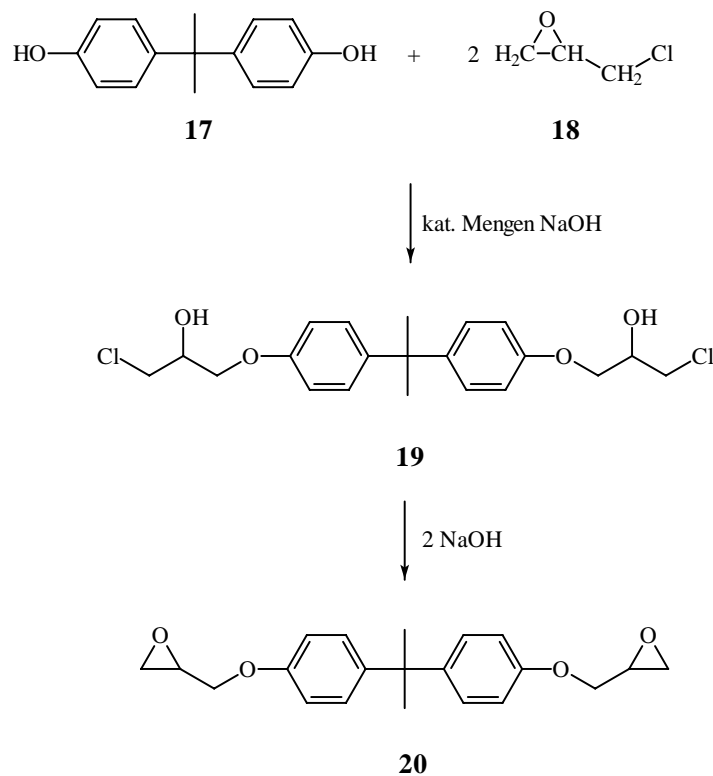


Abb. 4.4: Darstellung von DGBAE (20).

(TETA) (21) eingesetzt. Für die Aushärtung von Epoxiden in der Wärme werden insbesondere Säureanhydride wie Phthalsäureanhydrid (22) oder aromatische Amine, wie zum Beispiel m-Phenylendiamin (3) eingesetzt<sup>[38]</sup>.

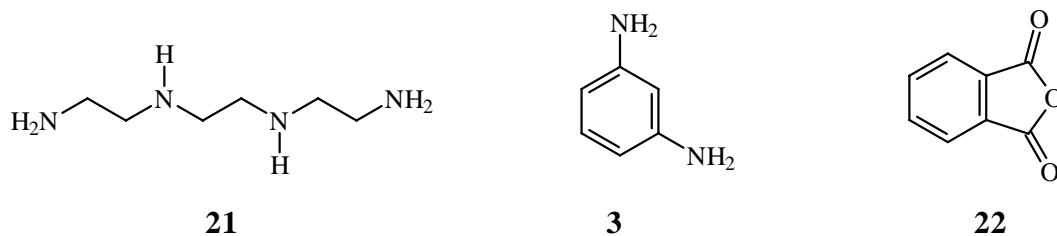
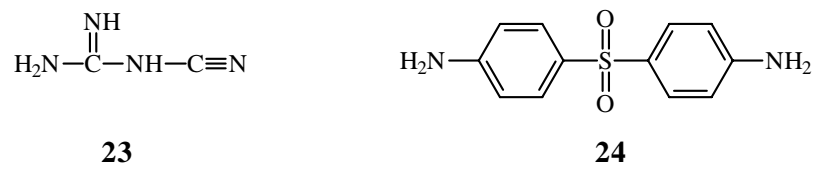


Abb. 4.5: Verbindungen für die Kalt- und Warmhärtung von Epoxiden.

Bei der Herstellung von Epoxiden für Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe werden sowohl



Dicyandiamid (Dicy) (**23**) als auch 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (DDS) (**24**) als Härter verwendet<sup>[37]</sup>.



**Abb. 4.6:** Dicyandiamid (**23**) und 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (**24**) als Härter von Epoxiden für Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe.

## 5 Faser-Matrix-Adhäsion

### 5.1 Einführung

Die in Faserverbundwerkstoffen eingesetzten Matrix- und Fasermaterialien behalten ihre chemische und physikalische Identität und bilden einen neuen Werkstoff, der in seinen Eigenschaften denen der Ausgangsmaterialien überlegen ist. Die Überlegenheit des neuen Werkstoffes wird bedingt durch die Adhäsion der Komponenten untereinander, durch die eine Kraftübertragung an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix ermöglicht wird. Im Idealfall ist diese Grenzfläche ein zweidimensionaler Übergang mit adhäsivem Charakter. Die Vorstellung der Grenzfläche ist aber mittlerweile von dem Konzept einer Grenzschicht abgelöst worden. Diese beinhaltet sowohl die Kontaktschicht zwischen Faser und Matrix, als auch eine Schicht der Matrix in der sich ihre Eigenschaften deutlich von denen der restlichen Matrix unterscheiden (s. Abb. 5.1).

Für eine gute Adhäsion der Faser an der Matrix ist es zum Einen wichtig, dass die Matrix nur eine geringe Schrumpfung beim Härten aufweist und zum Anderen, dass der Gelpunkt der Matrix bereits bei niedrigen Temperaturen überschritten wird, damit der Einfluß des unterschiedlichen Wärmeverhaltens von Faser und Matrix möglichst gering gehalten wird<sup>[39]</sup>. Diese beiden Kriterien lassen sich allein dadurch beeinflussen, dass ein auf das Fasermaterial abgestimmtes Matrixharz eingesetzt wird.

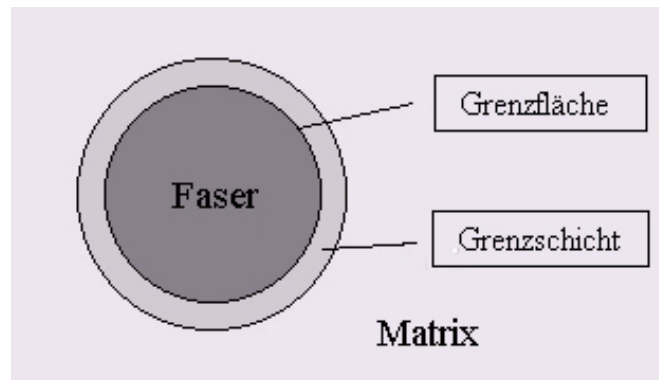


Abb. 5.1: Schematischer Querschnitt eines Faserverbundwerkstoffes.

## 5.2 Adhäsionsmechanismen

### 5.2.1 Benetzbarkeit und Adsorption

Für eine gute Adhäsion zwischen Faser und Matrix ist eine gute Benetzung der Faser mit dem flüssigen Matrixharz unerlässlich. Erst auf Grund guter Adsorption des Matrixharzes an der Faser können Wechselwirkungen entstehen, die zu adhäsiven Kräften führen.

Die Benetzbarkeit einer Faser kann durch Randwinkelmessungen bestimmt werden<sup>[40]</sup>. Dabei wird der Winkel  $\theta$  zwischen der Oberfläche der Faser und einer an der Tropfenoberfläche anliegenden Tangente gemessen (s. Abb. 5.2). Eine vollständige Benetzbarkeit ist erreicht, wenn der Winkel  $\theta = 0^\circ$  beträgt, bei  $\theta = 180^\circ$  findet keine Benetzung statt.

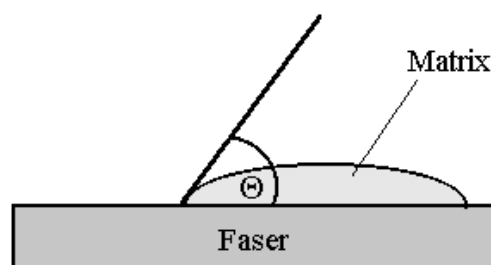


Abb. 5.2: Randwinkelmessung zur Bestimmung der Benetzbarkeit.

Das Verhalten eines Tropfens auf einer definierten Oberfläche hängt von der Oberflächenenergie der Faser ( $\sigma_F$ ), der Oberflächenspannung des Matrixharzes ( $\sigma_M$ ) und der Grenzflächenspannung zwischen Faser und Matrix ( $\sigma_{FM}$ ) ab. Diese Größen lassen sich in der Dupré-Gleichung ausdrücken:

$$W_a = \sigma_M + \sigma_F - \sigma_{FM}$$

Dabei ist  $W_a$  die freiwerdende Adhäsionsarbeit. Der Randwinkel  $\theta$  steht mit diesen drei Energiegrößen über die Young-Gleichung im Verhältnis:

$$\sigma_F = \sigma_{FM} + \sigma_M \cos \theta$$

Durch Kombination der beiden Gleichungen ergibt sich für die Adhäsionsarbeit  $W_a$  durch die Young-Dupré-Gleichung:

$$W_a = \sigma_M(1 + \cos \theta)$$

Anhand der Gleichung erkennt man, dass bei einem Randwinkel von  $\theta = 0^\circ$  der  $\cos \theta = 1$  ist, und somit eine maximale Adhäsionsarbeit verrichtet wird. In der Praxis liegt bereits eine gute Benetzbarkeit vor, wenn der Randwinkel  $\theta < 30^\circ$  ist<sup>[40]</sup>.

Die Faser- und Matrixbestandteile kommen sich bei guter Benetzung so nahe, dass es auf Grund physikalischer und zwischenmolekularer Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte, Physisorption) zur Adhäsion kommt. Allerdings tragen diese Kräfte nur zu einem geringen Teil zur gesamten Haftung bei. Einen größeren Einfluß haben dabei die mikromechanische Verklammerung, Interdiffusion sowie die chemische Bindung. Diese sollen im Folgenden vorgestellt werden.

## 5.2.2 Mikromechanische Verklammerung

Bei der Benetzung der Faser durch ein flüssiges Matrixharz dringt dieses in die Poren der Faser ein, so dass es bei der nachfolgenden Aushärtung des Harzes zur Verzahnung der Oberflächen kommt. Je rauer und unebener eine Oberfläche ist, desto größeren Einfluß hat die mikromechanische Verklammerung auf die Festigkeit des Verbundwerkstoffes. Von besonderer Bedeutung ist sie bei Materialien wie Holz, Papier oder Textilien, da diese eine poröse Oberfläche besitzen, aber auch bei Materialien, deren Oberfläche mechanisch aufgeraut werden kann. Bei Verbindungen mit sehr glatten Oberflächen wie den Aramidfasern spielt die mikromechanische Verklammerung keine bedeutende Rolle.

## 5.2.3 Interdiffusion

Während des Aushärtens des Matrixharzes wandern bei der Interdiffusion Bestandteile der Matrix durch die Grenzschicht in die Oberfläche der Faser und von der Faser in die Matrix. So kommt es auf Grund von adhäsiven Wechselwirkungen zu einer Verbesserung der Haftung. Die Stärke der Adhäsion hängt von der Anzahl der beteiligten Moleküle und der Bindungsstärke der Moleküle untereinander ab, aber auch von der Löslichkeit der beiden Komponenten ineinander. Der Prozeß der Interdiffusion kann durch den Einsatz von Lösungsmittel erleichtert werden<sup>[41]</sup>.

## 5.2.4 Chemische Bindung

Eine deutliche Steigerung der Adhäsion wird erst durch den Beitrag der chemischen Bindung erreicht. Dabei sind neben ionischen Bindungen und Wasserstoffbrücken hauptsächlich kovalente Bindungen von Bedeutung. Die Voraussetzung für kovalente Bindungen sind auf der Faseroberfläche gebundene funktionelle Gruppen, die mit entsprechenden Gruppen im Harz reagieren können. Die Bindung muß nicht direkt zwischen den reaktiven Gruppen von Faseroberfläche und Matrixharz bestehen, sondern kann auch durch Kupplungsreagenzien erzielt werden<sup>[42]</sup>. Hierbei werden difunktionelle Verbindungen eingesetzt, die einerseits mit

den funktionellen Gruppen der Faseroberfläche, andererseits mit den Gruppen im Matrixharz reagieren können.

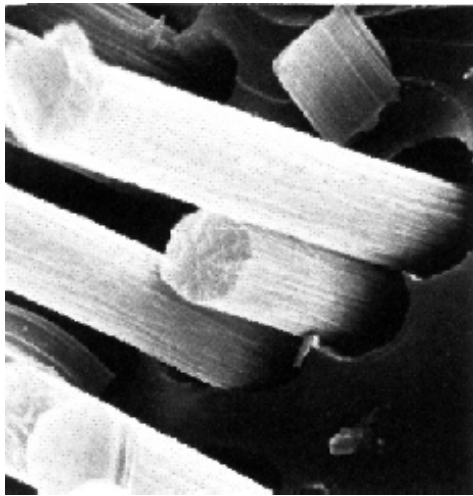
### 5.3 Haftung an Kohlenstoff- und Glasfasern

Um eine gute Haftung zwischen Faser und Matrix zu erreichen, werden Kohlenstofffasern zunächst einer oxidativen Oberflächenbehandlung unterzogen. Ziel hierbei ist die Einführung funktioneller Gruppen wie Hydroxy- oder Carbonyl-Gruppen, die mit dem Harz reagieren können, und damit eine dauerhafte Bindung zur Matrix sicherstellen<sup>[43]</sup>. Zur Oxidation der Oberfläche werden konzentrierte Salpetersäure, Sauerstoff sowie die anodische Oxidation mit verdünnter Natronlauge verwendet. Im Anschluß an die Oberflächenbehandlung wird die Faser mit einer Schlichte versehen, die die Faser vor mechanischer Beschädigung schützen soll.

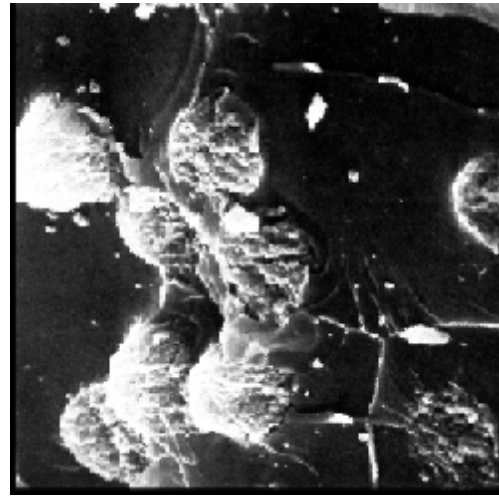
Glasfasern weisen eine geringe Benetzbarkeit mit dem Matrixharz auf, was eine schlechte Haftung zur Folge hat. Dieses Problem konnte durch Einführung von Haftvermittlern überwunden werden, wobei sich Silane als besonders geeignet erwiesen haben<sup>[44]</sup>. Sie haben die allgemeine Struktur  $R-SiX_3$ , wobei R einen organischen Rest und X hydrolysierbare Gruppen darstellen. Diese werden unter Applikationsbedingungen zum Silantriol hydrolysiert, das im Anschluß zu polymeren Silanolen kondensiert, wodurch die Glasoberfläche mit einer 5 bis 20 nm dicken Schicht aus wasserunlöslichen Polysilanolen überzogen wird. Die chemische Anbindung der funktionalisierten Oberfläche an das Matrixharz wird durch den Rest R, welcher eine funktionelle Gruppe trägt, erreicht<sup>[43]</sup>.

### 5.4 Haftung an Aramidfasern

Während bei Kohlenstoff- und Glasfasern die Faser-Matrix-Haftung durch Oberflächenbehandlungen gut zu beeinflussen ist, hat man bei Aramidfasern noch keine allgemeingültige Möglichkeit zur Verbesserung der Haftung zwischen Faser und Matrix gefunden.



**Abb. 5.3:** Schlechte Haftung zwischen Faser und Matrix.



**Abb. 5.4:** Gute Haftung zwischen Faser und Matrix.

Die Qualität der Faser-Matrix-Haftung kann anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von Bruch- bzw. Schnittflächen untersucht werden. Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen eines Faserverbundwerkstoffes mit schlechter (s. Abb. 5.3) und guter Haftung (s. Abb. 5.4)<sup>[39]</sup>. In Abb. 5.3 erkennt man, dass die Fasern beim Bruch des Verbundwerkstoffes aus der Matrix herausgezogen wurden, also eine schlechte Haftung zwischen Faser und Matrix vorliegt. Im Gegensatz dazu weisen die Fasern in Abb. 5.4 eine deutlich bessere Haftung zur Matrix auf. Beim Bruch des Verbundwerkstoffes sitzen die Fasern fest in der Matrix verankert und brechen auf gleicher Höhe wie die Matrix.

In vielen Anwendungen genügt die Faser-Matrix-Haftung zwar den Anforderungen, allerdings sind die laminare Scherfestigkeit und die Zugfestigkeit quer zur Faserrichtung nur etwa halb so groß wie bei Kohlenstoff- und Glasfasern<sup>[41]</sup>. Auf Grund der geringen Grenzflächenadhäsion kann es weiterhin zu einer frühzeitigen Schädigung des Materials bei thermischer Beanspruchung sowie einer gesteigerten Anfälligkeit gegen Feuchtigkeit kommen. Eine Möglichkeit, die Haftung zwischen Faser und Matrix zu verbessern liegt in der Modifizierung der Faseroberfläche. In der Literatur werden dazu insbesondere zwei Verfahren diskutiert: Die Plasmabehandlung und die chemische Modifizierung.

## 5.5 Plasmabehandlung

Bei dem Verfahren der Plasmabehandlung wird die Einwirkung von Plasmen auf die Faseroberfläche zu deren Modifizierung genutzt.

Hochreaktives Plasma wird erhalten, indem in einer mit Gas gefüllten Kammer Elektronen durch ein elektrisches Wechselfeld beschleunigt werden. Bringt man diese Elektronen mit Gasmolekülen zur Reaktion, bilden sich hochreaktive Radikale und Ionen, die zur Modifizierung der Faseroberfläche genutzt werden können. Durch Variation des angelegten Feldes, Wahl des Plasmagases oder durch Änderung der Behandlungsdauer können unterschiedliche Modifizierungen der Faseroberfläche erzielt werden<sup>[45]</sup>.

Bei der Verwendung eines Inertgases wie Argon als Plasmagas wird nur eine geringe Verbesserung der Faser-Matrix-Adhäsion erlangt, was auf eine geringfügige, mechanische Aufrauung der Faseroberfläche zurückzuführen ist <sup>[46, 47]</sup>. Dieser Effekt ist allerdings so gering, dass er selbst elektronenmikroskopisch nicht erfasst werden kann.

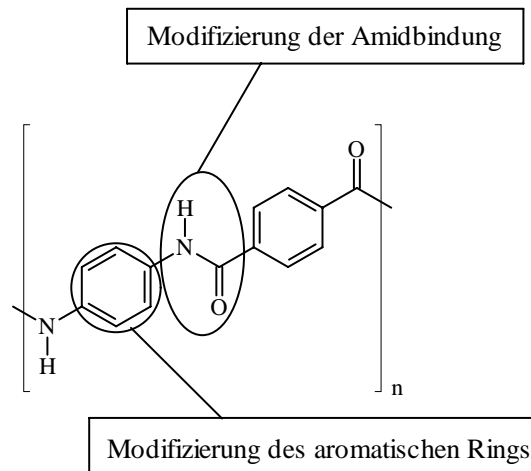
Die Verwendung von Plasmen reaktiver Gase wie Sauerstoff, Wasser oder Ammoniak hat deutlich größere Einflüsse auf die Grenzflächenadhäsion<sup>[45, 47, 48, 49]</sup>. Hier findet neben der mechanischen Aufrauung der Oberfläche auch eine Einführung funktioneller Gruppen statt. Als besonders effektiv hat sich die Plasmaaminierung erwiesen, bei der mittels Ammoniak als reaktivem Plasmagas, Amino-Gruppen auf der Faseroberfläche eingeführt werden. Diese Amino-Gruppen können im Weiteren mit reaktiven Matrixbestandteilen, wie Epoxiden reagieren.

Weder die genaue Art der Veränderungen auf der Faseroberfläche, noch der Mechanismus der Haftungsverbesserung sind bisher bekannt. Trotzdem bietet die Plasmabehandlung auf Grund ihrer Effizienz eine gute Möglichkeit zur Verbesserung der Faser-Matrix-Adhäsion.

## 5.6 Chemische Modifizierung

Neben der Plasmabehandlung bietet auch die organische Chemie Möglichkeiten, die Faser-Matrix-Adhäsion zu verbessern. Die chemische Modifizierung der Faseroberfläche kann sowohl an den aromatischen Ringen, als auch an den Amidbindungen erfolgen (s. Abb. 5.5).

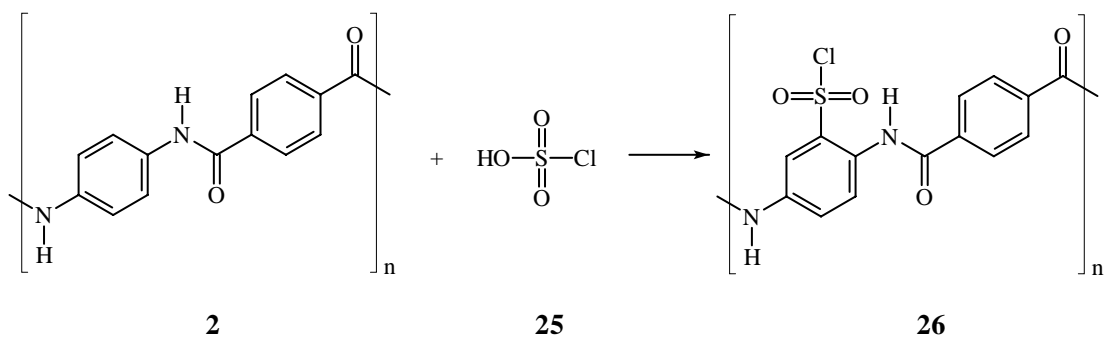




**Abb. 5.5:** Möglichkeiten zur Funktionalisierung von Aramidfasern.

Wichtig ist, dass die Reaktionen kontrolliert an der Faser Oberfläche ablaufen und nicht im Inneren der Faser, was die Fasereigenschaften verändern würde.

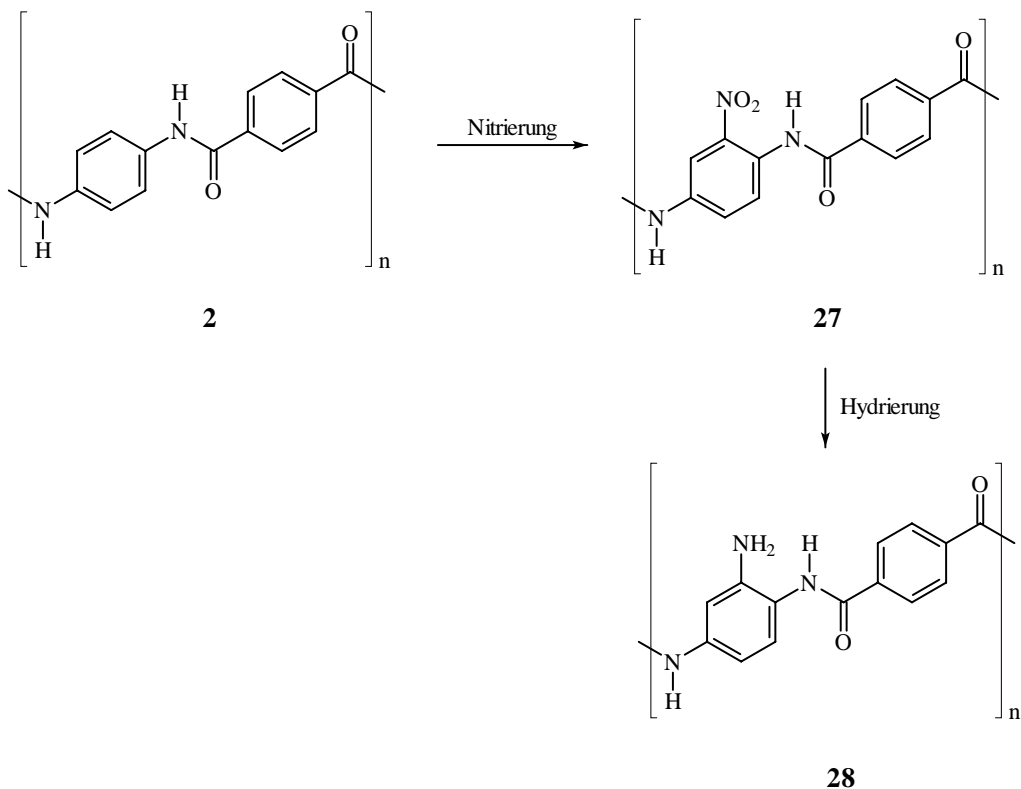
Bei den Reaktionen am aromatischen Ring stehen elektrophile Substitutionen im Vordergrund, die bevorzugt am aktivierten Aromaten der Phenylendiamin-Komponente ablaufen. Die Einführung von  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppen über eine Chlorsulfonierung ist eine der untersuchten Modifizierungsmöglichkeiten, bei der die Aramidfaser mit flüssiger oder gasförmiger Chlorsulfonsäure (**25**) behandelt wird (s. Abb. 5.6)<sup>[45, 50]</sup>.



**Abb. 5.6:** Chlorsulfonierung von PPD-T (**2**).

Die entstandenen freien  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppen können dann entweder hydrolysiert oder mit difunktionellen Aminen umgesetzt werden. Durch die Einführung der Chlorsulfon-Gruppen nimmt die Zugfestigkeit der Aramidfasern zwar ab, aber insgesamt kann eine Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung ohne Verlust an Zugfestigkeit erreicht werden.

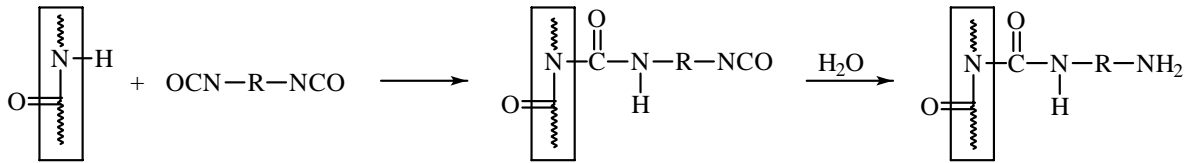
Eine weitere gründlich untersuchte Reaktion ist die Einführung von Amino-Gruppen über eine Nitrierungs-Reduktions-Sequenz (s. Abb. 5.7)<sup>[51, 52, 53, 54]</sup>.



**Abb. 5.7:** Nitrierung und anschließende Reduktion von *Kevlar* (2).

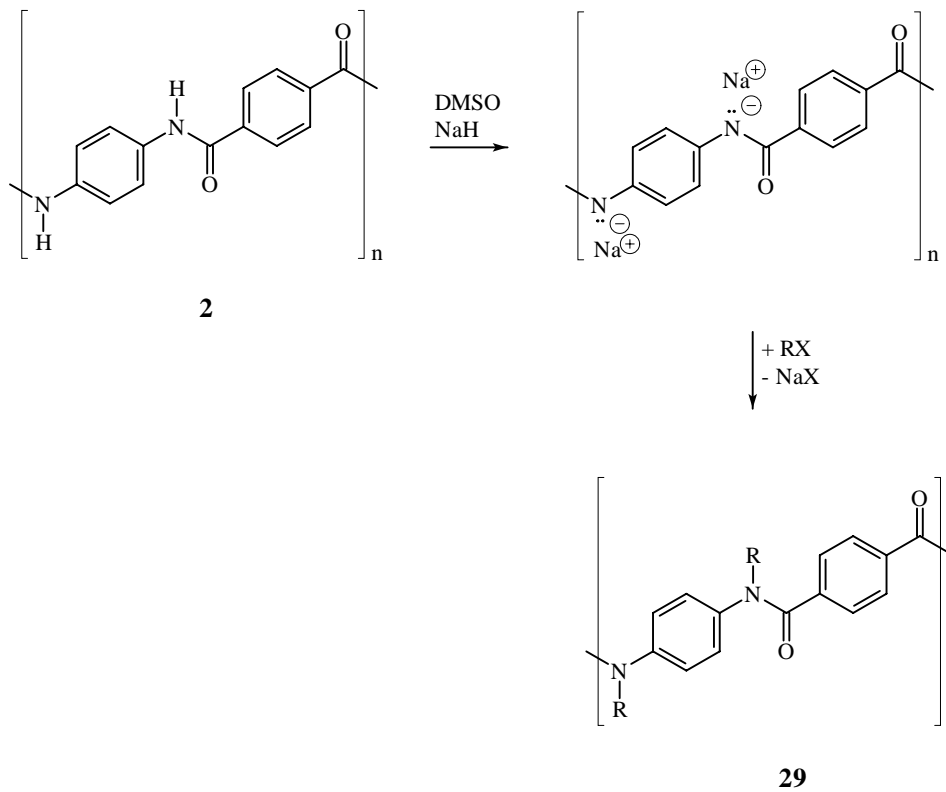
Idealerweise können die eingeführten Amino-Gruppen mit Bestandteilen des Matrixharzes, wie zum Beispiel Epoxiden, kovalente Bindungen ausbilden.

Zur Modifizierung der Amidbindungen stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. So hat *L.S. Penn* die Faser mit langkettigen Diisocyanaten umgesetzt (s. Abb. 5.8). Die dabei entstehenden freien Isocyanatgruppen können dann durch Hydrolyse in primäre Amine übergeführt werden (s. Abb. 5.8)<sup>[55, 56]</sup>.



**Abb. 5.8:** Modifizierung von Aramidfasern durch Umsetzung mit Diisocyanaten.

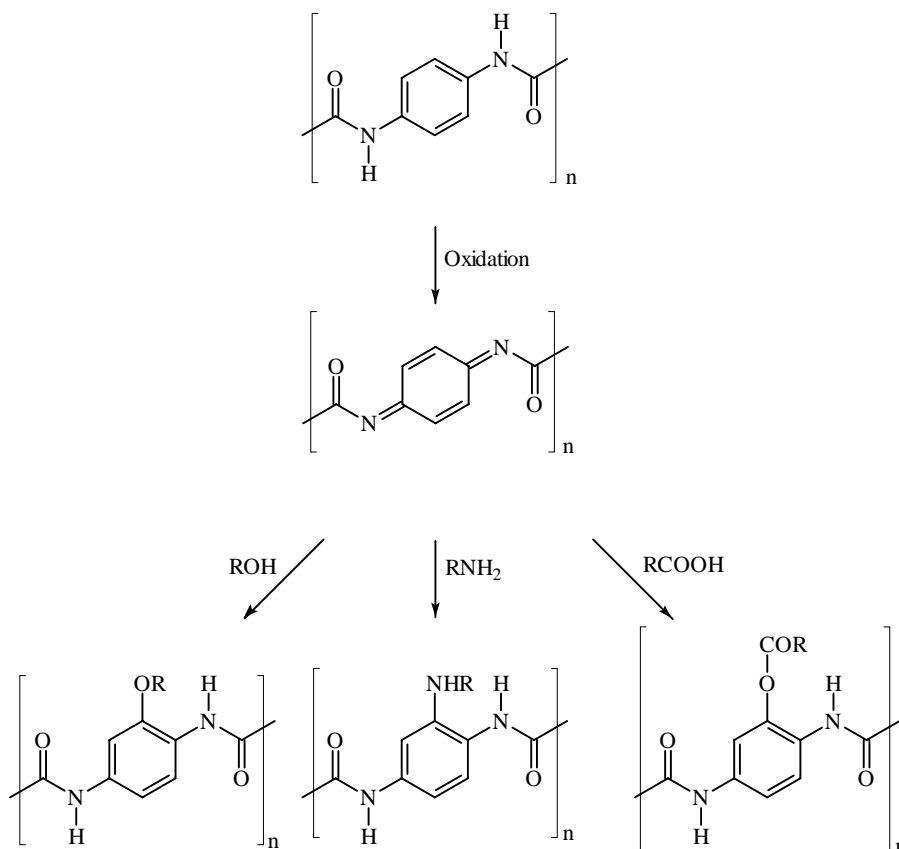
Als weitere Möglichkeit wurde von *M. Takayanagi et al.* sowie *D. Fischer* die N-Metallierung mit anschließender N-Alkylierung aufgezeigt (s. Abb. 5.9)<sup>[57, 58]</sup>. Mit Hilfe dieser Reaktionssequenz kann eine Vielzahl von Resten mit polymerspezifischen Gruppen eingeführt werden.



**Abb. 5.9:** N-Metallierung und anschließende N-Alkylierung von *Kevlar* (2).

*F. M. P. Mercx* und *P. J. Lemstra* haben die Aramidfasern mit Oxalylchlorid umgesetzt, um am Amidstickstoff eine Aktivierung zu erreichen<sup>[52, 59]</sup>. Als Produkt wird dabei ein Oxamoylchlorid postuliert, das in der Lage ist, mit Alkoholen und Aminen zu reagieren. Bei der Umsetzung von Modells-substanzen wurde ein Oxazolidinium-4,5-dion als Produkt beschrieben, das ebenfalls mit Alkoholen und Aminen reagieren kann<sup>[52, 60]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit zur Modifikation von Aramidfasern wird von *R. Adams* und *V. Selig* beschrieben. Dabei wird die Aramidfaser durch Oxidation zunächst in ein Chinonimid übergeführt. Dieses kann durch 1,4-Addition mit zahlreichen funktionalisierten Verbindungen wie Alkoholen, Aminen oder Säuren reagieren<sup>[61, 62, 63, 64, 65]</sup> (s. Abb. 5.10).



**Abb. 5.10:** Oxidation von Aramiden zum Chinonimid und anschließende Umsetzung mit Alkoholen, Aminen und Säuren.

## 6 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, anhand von Modellsubstanzen Reaktionen zur Modifizierung der Faseroberfläche zu erarbeiten und weiterzuentwickeln. Dabei soll das von *V. Selig* vorgestellte Konzept der Oxidation von PPD-T-Fasern mit Bleitetraacetat aufgegriffen und weitergeführt werden<sup>[65]</sup>.

Die Verwendung von Modellsubstanzen an Stelle der Fasern bietet den Vorteil, einerseits genaue Aussagen über die Reaktionsbedingungen und Produkte zu treffen, andererseits, aussagekräftige analytische Untersuchungen durchführen zu können.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen lassen sich in drei Themenschwerpunkte gliedern.

### 1. *Darstellung der Modellsubstanzen*

Zunächst sollen zwei Ausgangsverbindungen hergestellt werden, die im weiteren Verlauf mit verschiedenen funktionalisierten Substanzen umgesetzt werden können.

Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass aromatische Polyamide an den Aromaten der Phenylendiamin-Komponente durch Oxidation in das entsprechende Chinon übergeführt werden können<sup>[66]</sup>. So soll zunächst das N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) durch Oxidation mittels Bleitetraacetat (**30**) in Eisessig zum entsprechenden p-Chinon (**33**) oxidiert werden. Dieses kann durch Hydrierung in das N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) übergeführt werden, das mit den Hydroxy-Gruppen zwei funktionelle Gruppe besitzt, die mit verschiedenen Substanzen reagieren können.

Die zweite Ausgangsverbindung ist das p-Chinondibenzimid (**34**), das durch Oxidation von N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) mit Bleitetraacetat (**30**) in trockenem Toluol hergestellt wird. Durch 1,4-Additionsreaktionen kann diese Verbindung modifiziert werden.

### 2. *Reaktionen des Hydrochinons*

Durch die Umsetzung des N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit verschiedenen Substanzen wie zum Beispiel Säurechloriden und Bromiden soll ein neues Konzept zur Modifizierung aromatischer Polyamide aufgezeigt werden. Durch die Verwendung von insbesondere OH- und NH<sub>2</sub>-funktionalisierten Substanzen wird versucht, polymerspezifische Gruppen in das Molekül einzuführen.

### 3. *Reaktionen des p-Chinondibenzimids*

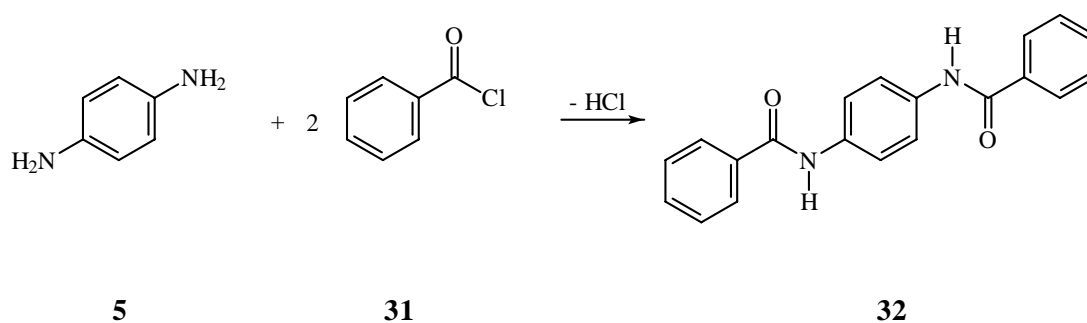
Das von *R. Adams et al.* und *V. Selig* vorgestellte Konzept der Oxidation von Modellsubstanzen auf der Basis von PPD-T (**2**) zum p-Chinondibenzimid (**34**) und die anschließende Umsetzung mit verschiedene Substanzen soll im Rahmen dieser Arbeit fortgesetzt werden<sup>[61, 62, 63, 64, 65]</sup>. Auch hier wird versucht, durch Additionsreaktionen vor allem Verbindungen mit polymerspezifischen Gruppen in das Molekül einzuführen, die in der Lage sind, mit den funktionellen Gruppen eines Matrixharzes kovalente Bindungen einzugehen.

Die nachfolgend dargestellten Reaktionen können als Basis für weitere Untersuchungen an Aramidfasern dienen, die zum besseren Verständnis der Oberflächenmodifizierungen dienen. Darauf aufbauend sollten aramidverstärkte Verbundwerkstoffe mit optimierter Grenzflächenadhäsion hergestellt werden können.

## 7 Modifizierungsreaktionen

### 7.1 Die Modellsubstanz

Für die in den folgenden Kapiteln dargestellten Reaktionen wird N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) als Modellschubstanz für die PPD-T-Faser verwendet. Der Vorteil bei der Verwendung von N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) an Stelle der Fasern liegt neben der leichteren analytischen Zugänglichkeit in der einfachen Darstellung in einer Ein-Stufen-Reaktion, bei der man das Produkt in annähernd quantitativer Ausbeute erhält.



**Abb. 7.1:** Synthese von N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) aus 1,4-Phenyldiamin (**5**) und Benzoylchlorid (**31**).

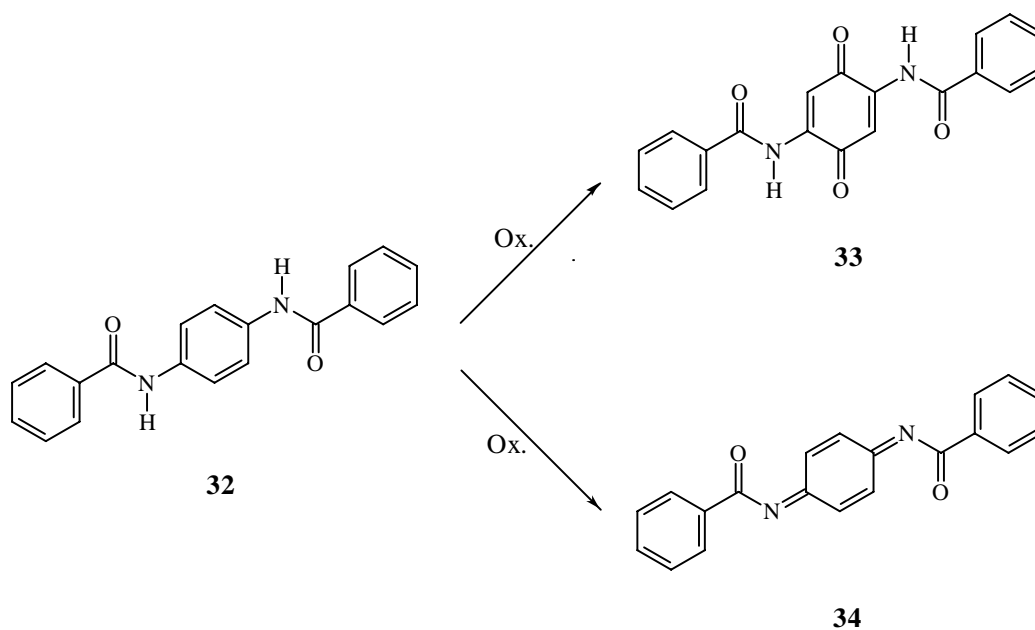
Die Darstellung erfolgt über eine Variante der Schotten-Baumann-Reaktion, bei der das 1,4-Phenyldiamin (**5**) mit Benzoylchlorid (**31**) im Verhältnis 1:2 umgesetzt wird (s. Abb.

7.1). Als Lösungsmittel wird DMAc eingesetzt, das in der Reaktion auch als Säurefänger fungiert und die während der Reaktion entstandene Säure bindet. Damit kann man auf die, in der Schotten-Baumann-Reaktion notwendige Zugabe von Natriumhydroxid verzichten.

## 7.2 Die Oxidations-Hydrierungs-Sequenz

### 7.2.1 Das Oxidationsmittel

Das N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) soll im Folgenden zum 1,4-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**33**) beziehungsweise zum p-Chinondibenzimid (**34**) oxidiert werden.

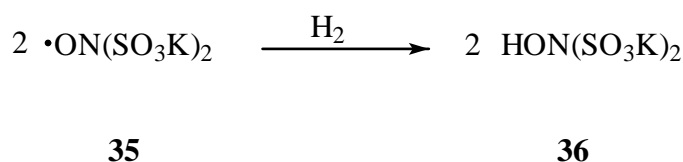


**Abb. 7.2:** Oxidation von N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) zum p-Chinon (**33**) und p-Chinondibenzimid (**34**).



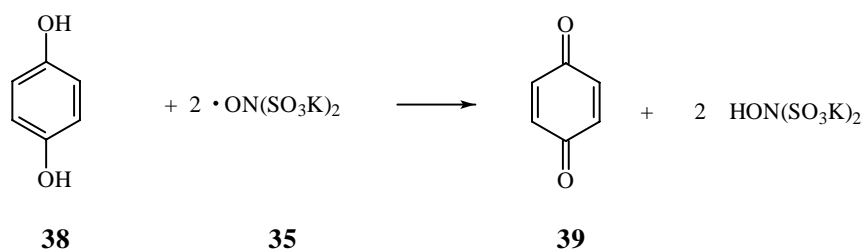
Die Wahl des Oxidationsmittels spielt für die Darstellung von Chinonen eine wesentliche Rolle. In der Literatur werden einige Reaktionen beschrieben, die zu chinoiden Verbindungen führen.

*H.-J. Teuber* beschreibt die Verwendung von Kalium-nitrosodisulfonat (Frémysches Salz) (**35**) zur Oxidation<sup>[67]</sup>. Das Frémysche Salz (**35**) neigt dazu, unter Wasserstoff-Aufnahme und Verlust seines Radikalcharakters zu der entsprechenden Hydroxylamin-Verbindung (**36**) zu reagieren (s. Abb. 7.3).



**Abb. 7.3:** Reaktion des Frémyschen Salzes (**35**) zur Hydroxylamin-Verbindung (**36**).

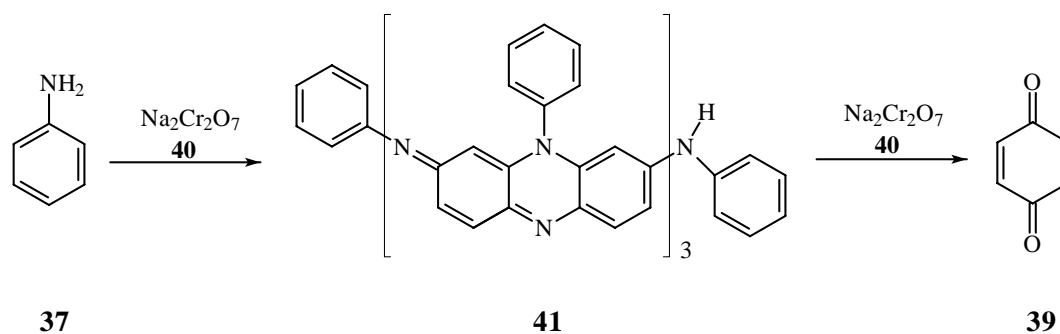
So kann das Frémysche Salz (**35**) Anilin (**37**), Phenol (**15**) und Hydrochinon (**38**) im neutralen oder schwach alkalischen Milieu zum Chinon (**39**) oxidieren (s. Abb. 7.4).



**Abb. 7.4:** Umsetzung von Hydrochinon (**38**) mit dem Frémyschen Salz (**35**).

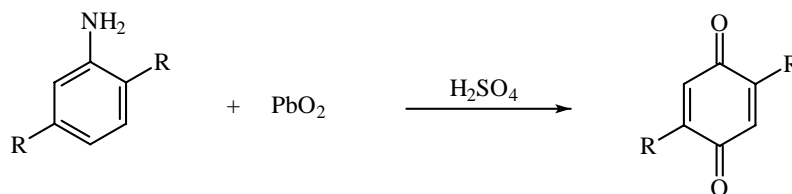
*R. Willstätter* und *S. Dorogi* beschreiben die Umsetzung von Anilin (**37**) mit Kalium- oder Natriumdichromat (**40**) in schwefelsaurer Lösung zum p-Benzochinon<sup>[68]</sup>.

Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist nicht bekannt, es steht aber fest, dass die Oxidation über die Zwischenstufe des Anilinschwarz (**41**) abläuft. Dieses kann mit einem Überschuss an Kalium- oder Natriumdichromat (**40**) in einer oxidativen Spaltung ins Chinon (**30**) übergeführt werden (s. Abb. 7.5).



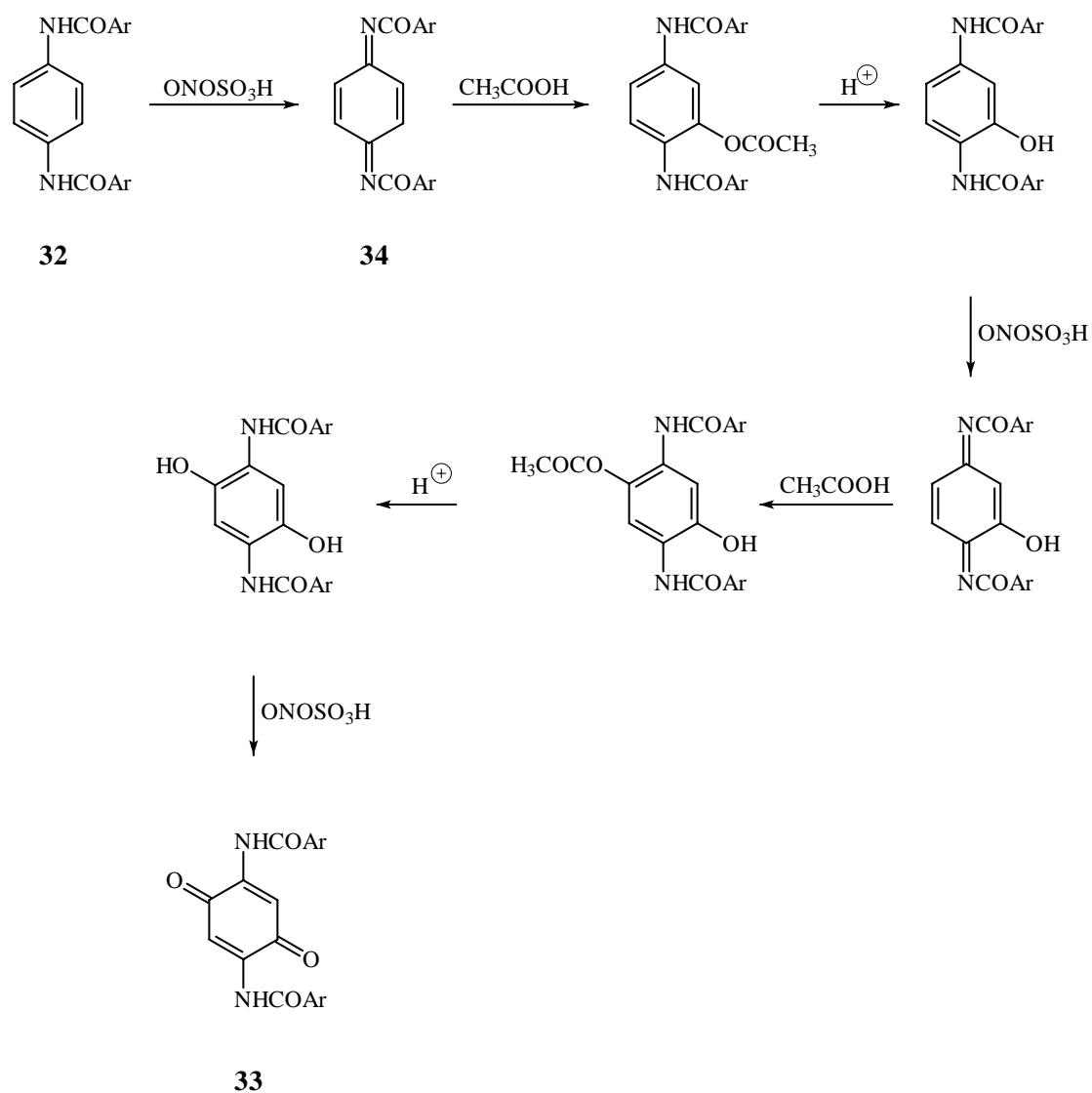
**Abb. 7.5:** Umsetzung von Anilin (31) mit Natriumdichromat (40).

*K. Hoegerle* und *P. L'Écuyer* oxidieren substituierte Aniline mit Blei(IV)oxid in 50%iger Schwefelsäure zu den korrespondierenden Chinonen (s. Abb. 7.6)<sup>[69]</sup>. Dazu wird das Amin in Diethylether aufgenommen und mit einem 1:1-Gemisch von Schwefelsäure und Ethanol versetzt. Das so erhaltene Sulfat kann ohne weitere Aufarbeitung in 50%iger Schwefelsäure mit Bleidioxid umgesetzt und zum Chinon oxidiert werden.



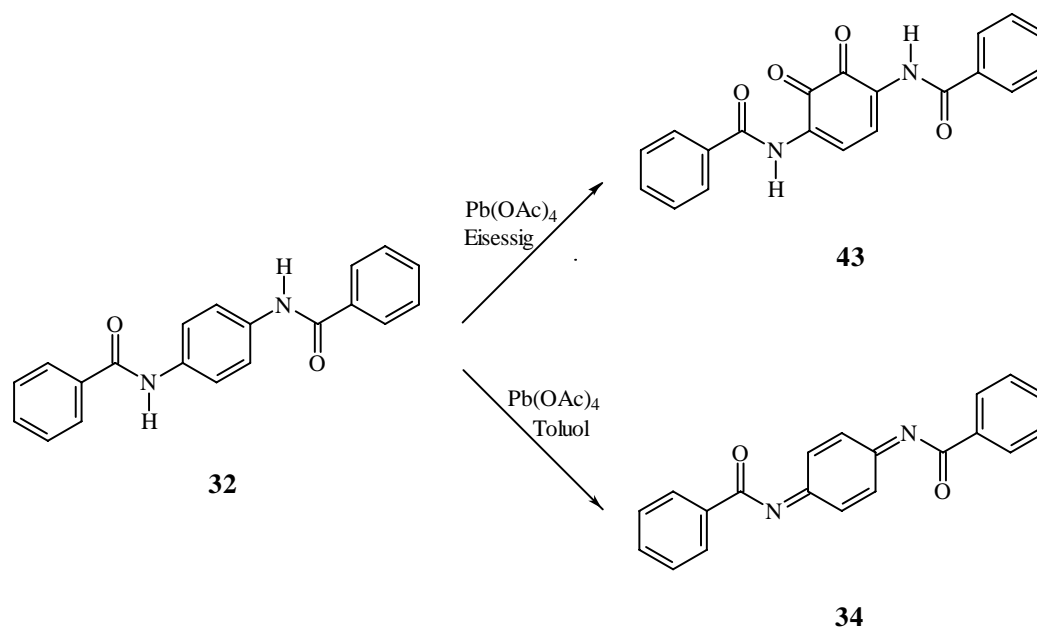
**Abb. 7.6:** Umsetzung substituierter Aniline mit Bleioxid (30).

*V.V. Zakatov* und *I.V. Cheremisinov* setzen Nitrosylschwefelsäure (42) ein, um N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (32) zum Chinon (33) zu oxidieren<sup>[70]</sup>. Bei dieser Reaktion entsteht intermediär das p-Chinondibenzimid (34). Durch Addition von Essigsäure an das p-Chinondibenzimid (34) und anschließende saure Esterspaltung wird eine Hydroxy-Gruppe in das Molekül eingeführt. Eine zweite Hydroxy-Gruppe wird analog *para*-ständig zur ersten eingeführt. Mittels der Nitrosylschwefelsäure (42) erfolgt im letzten Schritt die Oxidation des p-Hydrochinons (46) zum p-Chinon (33) (s. Abb. 7.7).



**Abb. 7.7:** Umsetzung von N,N'-1,4-Phenyldibenzamid (**32**) mit Nitrosylschwefelsäure (**42**).

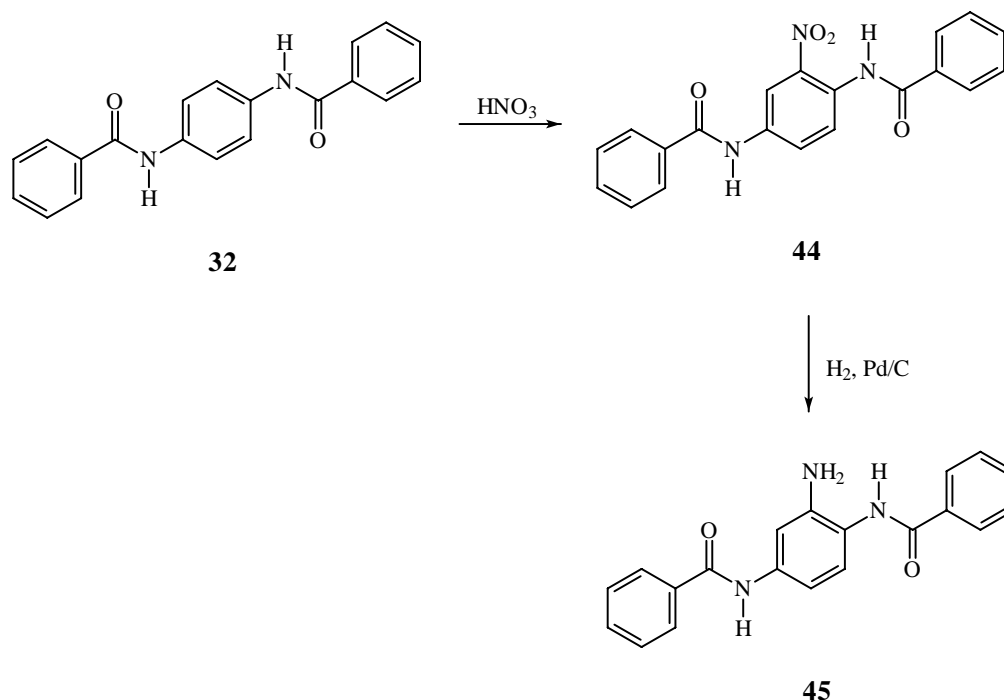
V. Selig beschreibt die Umsetzung des N,N'-1,4-Phenyldibenzamids (**32**) mit Bleitetraacetat (**30**)<sup>[65]</sup>. Dabei soll je nach verwendetem Lösungsmittel entweder das 1,4-(2,3-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**43**) oder das p-Chinondibenzimid (**34**) unter Bildung von Bleidiacetat entstehen (s. Abb. 7.8).



**Abb. 7.8:** Von *Selig* beschriebene Oxidation des N,N'-1,4-Phenyldibenzamids (**32**) mit Bleitetraacetat (**30**) zum 1,4-(2,3-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**43**) und p-Chinondibenzimid (**34**).

Mit Hilfe der zuvor dargestellten Methoden soll nun versucht werden, das N,N'-1,4-Phenyldibenzamid (**32**) in das p-Chinon (**33**) zu überführen. Da die drei zuerst genannten Reaktionen von Anilin (**37**) oder substituierten Anilinen ausgehen, ist es notwendig, die Modellsubstanz (**32**) zunächst in die aminierte Form zu überführen, was von *M. Otte* beschrieben worden ist<sup>[51]</sup>. Dafür wird das N,N'-1,4-Phenyldibenzamid (**32**) zunächst durch Umsetzung mit Salpetersäure in das N,N'-(2-Nitro)-1,4-phenyldibenzamid (**44**) übergeführt. Dieses kann dann durch Hydrierung in einer Parr-Apparatur mit Pd/C als Katalysator zum N,N'-(2-Amino)-1,4-phenyldibenzamid (**45**) reagieren (s. Abb. 7.9). Man erhält das Produkt durch Ausfällen mit Wasser in guter Ausbeute.

Das N,N'-(2-Amino)-1,4-phenyldibenzamid (**45**) dient nun als Ausgangsverbindung für die ersten drei Oxidationsreaktionen.



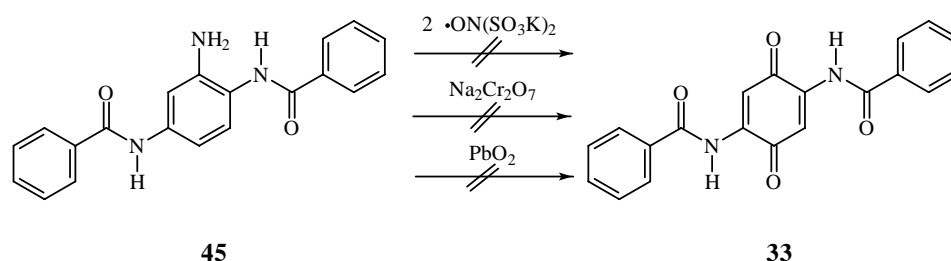
**Abb. 7.9:** Nitrierung von N,N'-1,4-Phenyldibenzamid (**32**) und anschließende Reduktion.

Wird die aminierte Verbindung (**45**) mit dem Frémyschen Salz (**35**) umgesetzt, findet keine Reaktion zum 1,4-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**33**) statt. Aus der Reaktionslösung kann ausschließlich Edukt isoliert werden. Die ursächliche Schwierigkeit bei der Reaktion liegt darin, dass das Frémysche Salz (**35**) in Wasser, das N,N'-(2-Amino)-1,4-phenyldibenzamid (**45**) aber nur in Lösungsmitteln wie DMAc löslich ist. So liegt eines der Edukte immer als Feststoff vor, was die Reaktion verhindert.

Auch bei der Umsetzung des N,N'-(2-Amino)-1,4-phenyldibenzamid (**45**) mit Kalium- oder Natriumdichromat (**40**) wird kein N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**33**) erhalten. Der mögliche Grund liegt darin, dass das N,N'-(2-Amino)-1,4-phenyldibenzamid (**45**) aus sterischen Gründen keine dem Anilinschwarz (**41**) äquivalente Struktur bilden kann.

Bei der Umsetzung von N,N'-(2-Amino)-1,4-phenyldibenzamid (**45**) mit Blei(IV)oxid findet zwar eine Reaktion statt, es entsteht aber ein Produktgemisch, in dem dünnschicht-

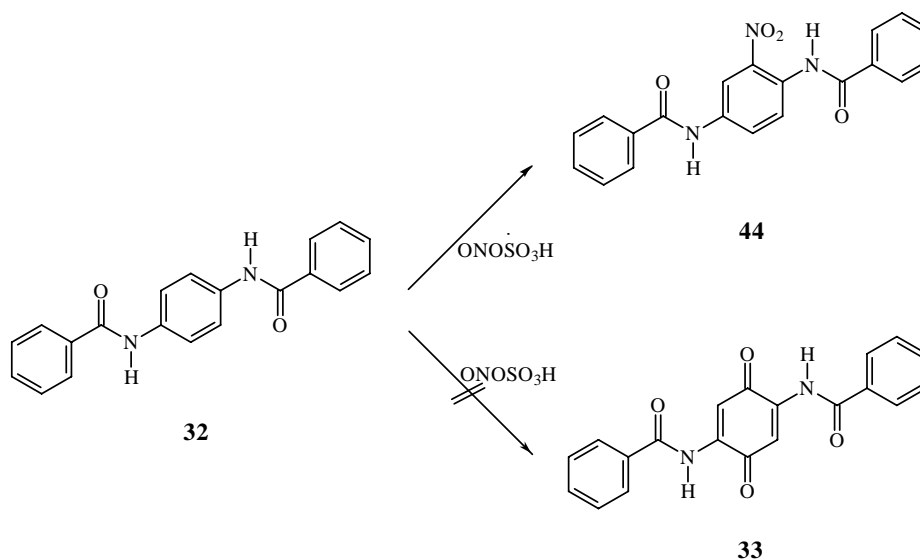
chromatographisch kein 1,4-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**33**) nachgewiesen werden kann.



**Abb. 7.10:** Versuche der Umsetzung von N,N'-(2-Amino)-1,4-Phenyldibenzamid (**45**) mit dem Frémyschen Salz (**35**), Natriumdichromat (**40**) und Blei(IV)oxid.

Die letzten beiden in der Literatur dargestellten Oxidationsreaktionen gehen vom N,N'-1,4-Phenyldibenzamid (**32**) als Edukt aus.

Wird die Modellsubstanz (**32**) mit Nitrosylschwefelsäure (**42**) umgesetzt, entsteht nach Aussage von *Zakatov* das 1,4-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**33**). Dieses



**Abb. 7.11:** Umsetzung der Modellsubstanz (**32**) mit Nitrosylschwefelsäure (**42**).

konnte durch eigene Untersuchungen nicht bestätigt werden; es konnte ausschließlich N,N'-(2-Nitro)-1,4-phenylendibenzamid (**44**) erhalten werden (s. Abb. 7.11).

Wird die Modellsubstanz (**32**) nach der von *Selig* vorgestellten Methode mit Bleitetraacetat (**30**) umgesetzt, wird je nach eingesetztem Lösungsmittel eine andere Verbindung erhalten. Bei der Verwendung von trockenem Toluol entsteht das p-Chinondibenzimid (**34**), wie es von *Selig* beschrieben wurde.

Bei der Umsetzung des N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) mit Bleitetraacetat (**30**) in Eisessig, entsteht nicht, wie von *Selig* postuliert, das 1,4-(2,3-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**43**), sondern das 1,4-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**33**).

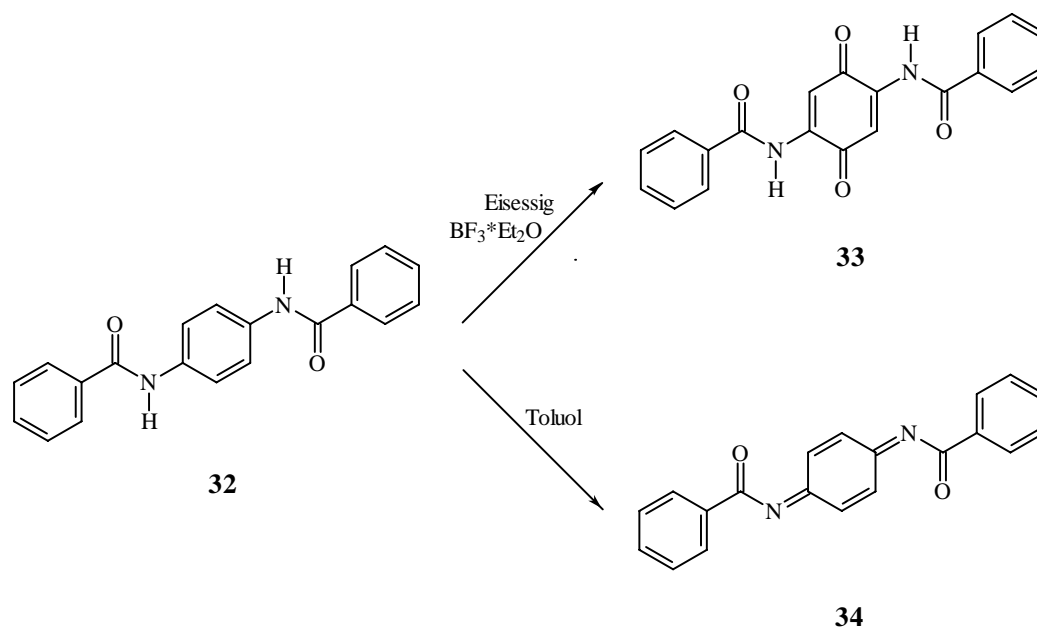
Die Reaktionen sowie die Analytik der Produkte sollen im folgenden Kapitel ausführlich besprochen werden.

## 7.2.2 Die Oxidation

### 7.2.2.1 Darstellung von 1,4-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**33**)

Die Modifizierung des N,N'-1,4-Phenylendibenzamids (**32**) erfolgt in Form einer Oxidation mittels Bleitetraacetat (**30**). Dabei geht das Bleitetraacetat (**30**) in Bleidiacetat über und gibt formal zwei Acetoxy-Reste ab, die in verschiedener Weise reagieren können. Einerseits sind sie in der Lage, einer Verbindung zwei Wasserstoffatome unter Bildung von Essigsäure zu entziehen, wirken somit dehydrierend. Andererseits können sie aromatische Ringe substituieren<sup>[71]</sup>. Die Art und Weise wie das Bleitetraacetat reagiert, wird in erster Linie vom Lösungsmittel beeinflusst.

Je nach verwendetem Lösungsmittel erhält man bei der Oxidation von N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) eins von zwei möglichen Produkten. Wird ein polares Lösungsmittel wie Eisessig eingesetzt, erhält man N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**), bei der Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln wie trockenem Toluol entsteht das Dehydrierungsprodukt, das p-Chinondibenzimid (**34**).



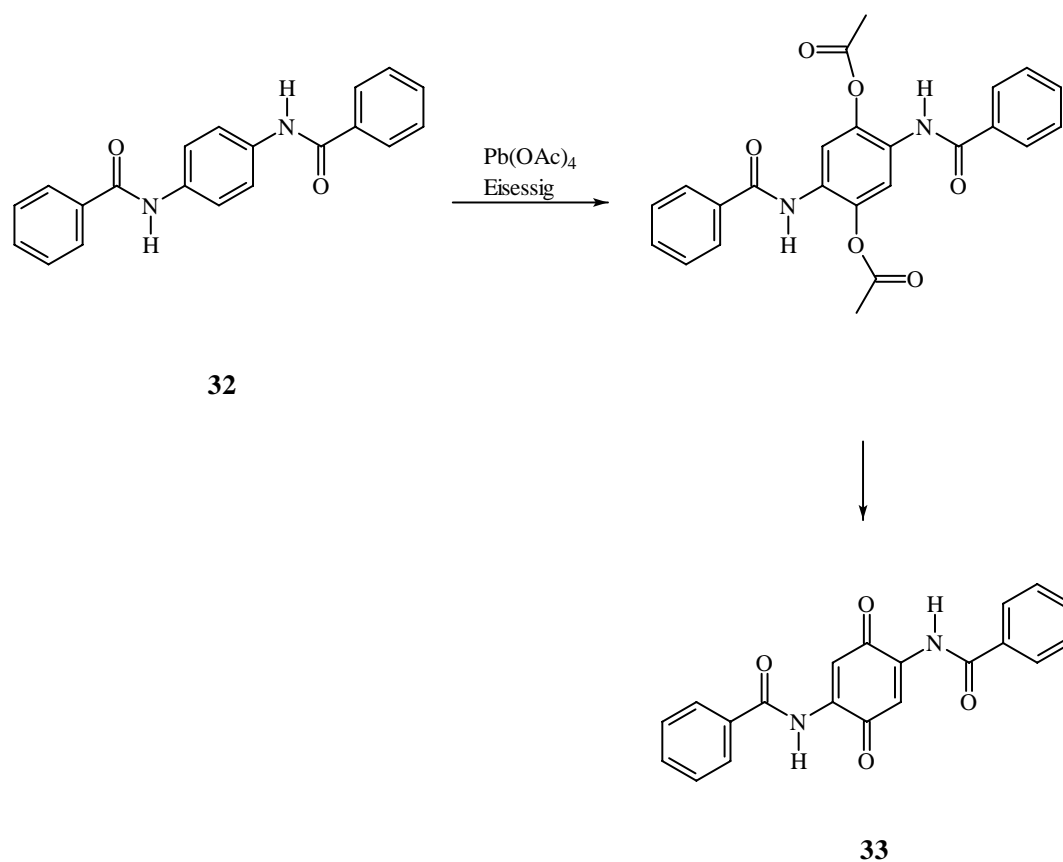
**Abb. 7.12:** Oxidation von N,N'-1,4-Phenyldibenzamid (**32**) mit Bleitetraacetat (**30**) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Synthese von (**33**) gelingt durch Umsetzung der Modellsubstanz (**32**) mit einem deutlichen Überschuss an Bleitetraacetat (**30**) in Eisessig unter Verwendung von Bortrifluorid-Ethyletherat als Katalysator. Während der Reaktion bildet sich intermediär das Acetoxyprodukt, das aber sofort weiter zum p-Chinon (**33**) oxidiert wird (s. Abb. 7.13).

Die Oxidation erfolgt ausschließlich am Aromaten der Phenyldiamin-Komponente, da dieser auf Grund seiner Nachbarschaft zu den NH-Gruppen aktiviert ist. Das während der Reaktion entstandene Bleidiacetat kann nach Ende der Reaktion durch Filtrieren leicht von den anderen Komponenten getrennt werden. Das p-Chinon (**33**) kristallisiert beim Abkühlen aus der Mutterlauge aus und kann durch Umkristallisieren aus Dioxan gereinigt werden.

Das N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**) wird in Form gelber Nadeln erhalten, die in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Nur in polaren Lösungsmitteln wie DMAc, NMP oder DMSO ist die Substanz gut löslich. Es ist sowohl im festen Zustand als auch in Lösung stabil und kann über lange Zeit gelagert werden.





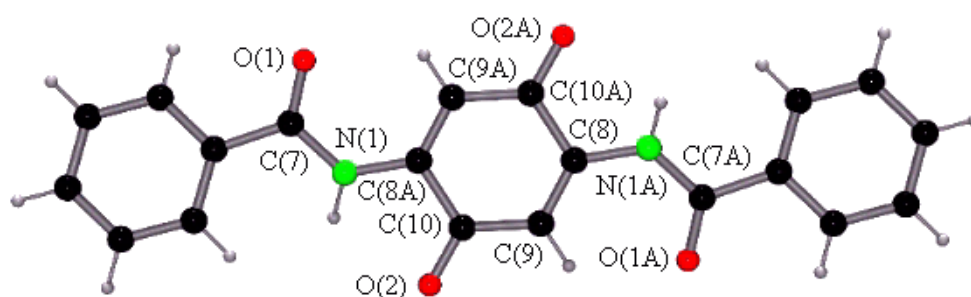
**Abb. 7.13:** Oxidation von N,N'-1,4-Phenyldibenzamid (**32**) zum N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**).

In vorangegangenen Arbeiten wurde anstatt des 1,4-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**33**) das 1,4-(2,3-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid als Produkt der Oxidation von N,N'-1,4-Phenyldibenzamid (**43**) in Eisessig beschrieben<sup>[65]</sup>. Anhand röntgenkristallographischer Untersuchungen konnte hier jedoch eindeutig gezeigt werden, dass sich unter den angegebenen Bedingungen das p-Chinon (**33**) und nicht das o-Chinon (**43**) bildet.

Die Röntgenstruktur soll im Folgenden vorgestellt werden.

### Röntgenstrukturanalyse von N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**)

Das N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**) kristallisiert aus DMAc in Form gelber Nadeln und liegt in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Molekülen pro Elementarzelle vor. Das Molekül weist neben einer zweizähligen Hauptachse, die senkrecht durch den zentralen Aromaten geht, eine horizontale Spiegelebene auf<sup>[72, 73]</sup>.



**Abb. 7.14:** Röntgenstruktur von N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**)

Die Messungen zeigen, dass die chinoiden Carbonylgruppen in *para*-Stellung und nicht in *ortho*-Stellung zueinander stehen. Weiterhin erkennt man die annähernd planare Anordnung des Moleküls.

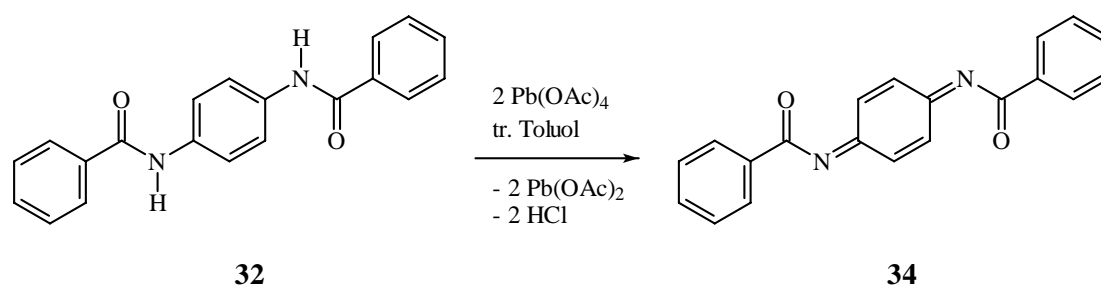
Während in den äußeren Aromaten die Bindungsabstände zwischen den Kohlenstoffatomen mit 1.385 bis 1.399 Å in etwa identisch sind, erkennt man im mittleren Ring signifikante Unterschiede bei den Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen. Die C=C-Doppelbindungen zwischen den Atomen C8 und C9 sowie zwischen C8A und C9A sind mit 1.347 Å noch kürzer als die Doppelbindungen in den äußeren Aromaten und entsprechen damit annähernd den theoretischen Werten für nicht-aromatische C=C-Doppelbindungen (1.34 Å). Auch die Längen der C-C-Einfachbindungen zwischen C8 und C10A sowie zwischen C9 und C10A entsprechen mit 1.452 und 1.50 Å in etwa dem theoretischen Wert<sup>[74]</sup>.

Anhand der röntgenkristallographischen Untersuchung konnte deutlich gezeigt werden, dass bei der Umsetzung der Modellsubstanz (**32**) das p-Chinon (**33**) und nicht das o-Chinon (**43**) entsteht.

### 7.2.2.2 Darstellung von p-Chinondibenzimid (**34**)

Die Darstellung des p-Chinondibenzimids (**34**) erfolgt durch Oxidation von N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) mit Bleitetraacetat (**30**) in trockenem Toluol bei 80 °C<sup>[61, 65]</sup>. Die Menge an Bleitetraacetat (**30**) muß in diesem Fall äquivalent zur Menge des eingesetzten N,N'-1,4-Phenylendibenzamids (**32**) sein. Im Gegensatz zur Oxidation zum p-Chinon (**33**) bedarf diese Reaktion keines Katalysators (s. Abb. 7.15).

Das Produkt kann, nachdem vom entstandenen Bleidiacetat abfiltriert wurde, durch Zugabe von n-Heptan und Kühlen auf -80 °C aus der Mutterlauge in guter Ausbeute kristallisiert werden. Das p-Chinondibenzimid (**34**) liegt in Form gelber Nadeln vor, die in Aceton sehr gut löslich sind.

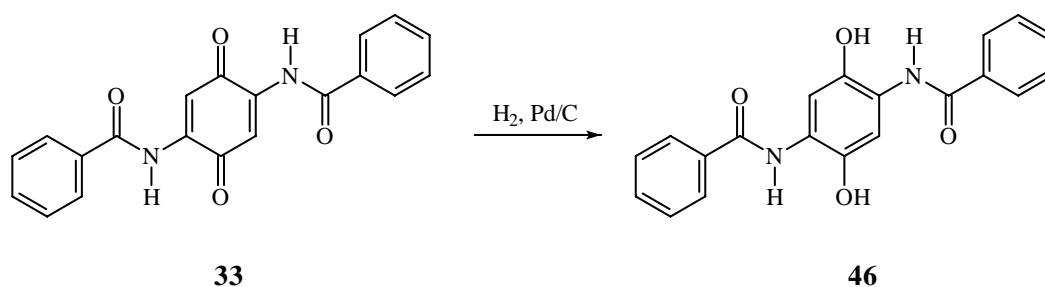


**Abb. 7.15:** Oxidation von N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) zum p-Chinondibenzimid (**34**).

### 7.2.3 Die Hydrierung von N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-phenylendibenzamid (**33**)

Die Umsetzung von Chinonen zu den korrespondierenden Hydrochinonen kann auf zwei Wegen erfolgen. In der Literatur wird beschrieben, dass das Chinon elektrochemisch in zwei Ein-Elektronen-Schritten zum Hydrochinon reduziert werden<sup>[75]</sup>. Eine weitere Möglichkeit, ist die katalytische Hydrierung des Chinons.

Das hier vorliegende N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-phenylendibenzamid (**33**) wurde mittels katalytischer Hydrierung in das N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) übergeführt (s. Abb. 7.16).



**Abb. 7.16:** Hydrierung von N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**) zum N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**).

Die Hydrierung läuft innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 4 bar und mit Pd/C als Katalysator in einer Parr-Apparatur in sehr guter Ausbeute ab. Als Lösungsmittel wird für diese Reaktion DMAc gewählt, da sich das Edukt in kaum einem anderen Lösungsmittel löst. Das Produkt kann nach Ende der Reaktion durch Zugabe von Wasser aus der Lösung ausgefällt werden. Man erhält das N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) als gelbgrünen, amorphen Feststoff. Die Farbe kann auch auf noch vorhandenen Katalysator-Resten beruhen, die auch nach mehrfachem Filtrieren nicht aus der Lösung entfernt werden konnten.

Während das p-Hydrochinon (**46**) im festen Zustand stabil ist, unterliegt es in einer der Luft ausgesetzten Lösung innerhalb eines Tages der Oxidation zum N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**), was anhand dünnschichtchromatographischer Untersuchungen gezeigt werden konnte.

Durch die Umsetzung des p-Chinons (**33**) zum p-Hydrochinon (**46**) wird eine Verbindung mit großem Potential für weitere Umsetzungen erhalten, da die Hydroxy-Gruppen in der Lage sind, mit einer Vielzahl von Verbindungen zu reagieren.

In wie weit diese Reaktion auch auf die Faser anzuwenden ist, ist allerdings fraglich, da es bei der Hydrierung der Faser in einer Parr-Apparatur zu technischen Problemen kommen könnte. Das größte Problem wird dabei sein, dass die Reaktionen an der Faser nicht mehr in einer homogenen Phase ablaufen, sondern unter 2-Phasen-Bedingungen. Allerdings zeigen Untersuchungen von *M. Otte*, dass Reduktionen von Nitro-Gruppen an *Kevlar*-Pulpe unter 2-Phasen-Bedingungen erfolgreich durchgeführt werden können<sup>[51]</sup>, so dass man erwarten kann, dass die Reduktion zum p-Hydrochinon (**46**) unter heterogenen Bedingungen ebenfalls möglich ist.

## 7.3 Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylen-dibenzamid (46)

### 7.3.1 Umsetzung mit aliphatischen Säurechloriden

Das p-Hydrochinon (46) soll im Folgenden mit aliphatischen Säurechloriden in einer Additions-Eliminierungs-Reaktion zu Estern umgesetzt werden. Die Reaktion kann auf Grund der schlechten Löslichkeit des N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylen-dibenzamid (46) nicht in gängigen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Statt dessen werden DMAc oder Pyridin verwendet, die zusätzlich zu ihren guten Lösungseigenschaften auch als Säurefänger fungieren; so kann auf eine weitere Zugabe von Base, wie es in der Literatur beschrieben wird, verzichtet werden<sup>[76, 77]</sup>.

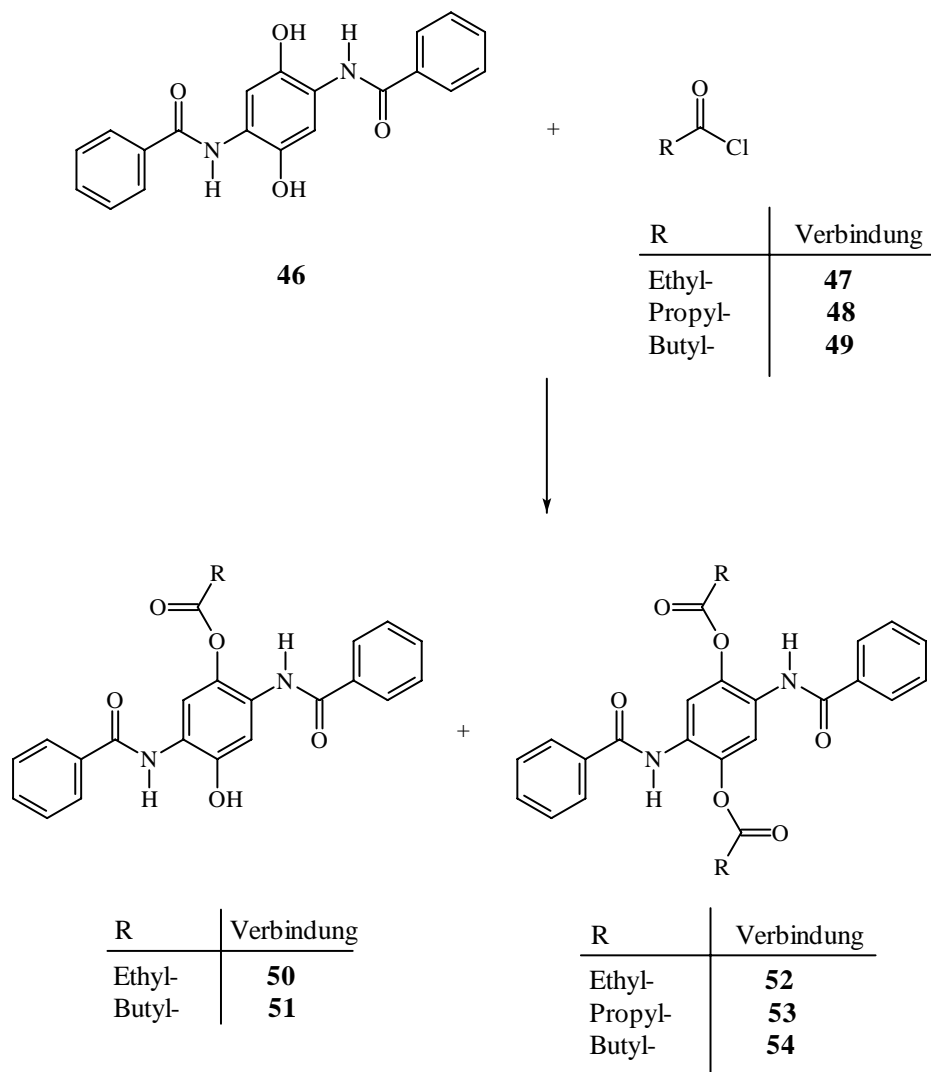
Durch die Umsetzung mit nicht funktionalisierten aliphatischen Säurechloriden wie Propion- (47), Butter- (48) und Valeriansäurechlorid (49) soll zunächst festgestellt werden, ob die Reaktionen wie erwartet ablaufen.

Die aliphatischen Säurechloride werden in einem deutlichen Überschuss, gelöst in DMAc eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 20 Stunden können die Produkte durch Zugabe von Eiswasser ausgefällt werden.

Während bei der Umsetzung mit Buttersäurechlorid (48) ausschließlich das N,N'-(2,5-Dibutyroyloxy)-1,4-phenylen-dibenzamid (53) entsteht, ergeben die Umsetzungen mit Propion- (47) und Valeriansäurechlorid (49) jeweils ein Produktgemisch von mono- und di-substituierter Verbindungen (50, 51, 53, 54) (s. Abb. 7.17).

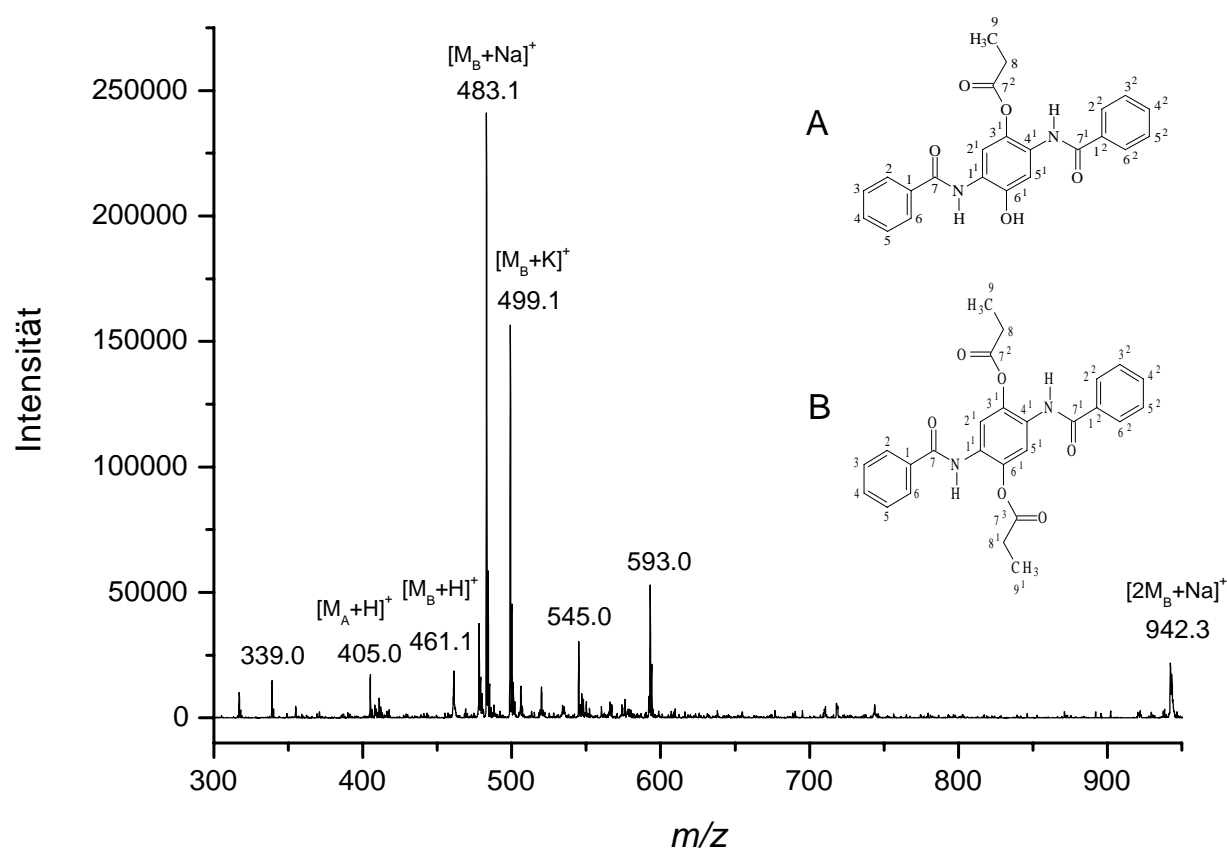
Diese Gemische konnten säulenchromatographisch nicht getrennt werden. Eine Identifizierung ist allerdings anhand von NMR- und Massenspektren möglich.

Besonders die Massenspektrometrie liefert Hinweise zur Charakterisierung des Feststoffes. So zeigt das ESI-Massenspektrum für die Umsetzung des p-Hydrochinons (46) mit Propionsäurechlorid (47) sowohl Signale für N,N'-(2-Propionyloxy-5-hydroxy)-1,4-phenylen-dibenzamid (50) als auch für N,N'-(2,5-Dipropionyloxy)-1,4-phenylen-dibenzamid (52) (s. Abb. 7.18).



**Abb. 7.17:** Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) mit Propion- (**47**), Valerian- (**49**) und Buttersäurechlorid (**48**).

Bei  $m/z = 405$  findet man mit  $[M_A+H]^+$  ein Signal für die monosubstituierte Verbindung **(50)**<sup>2</sup>. Für die disubstituierte Verbindung **(52)** sind mehrere Signale zu erkennen. Zunächst ist bei  $m/z = 461$  ein Signal für  $[M_B+H]^+$ . Aus der verwendeten Matrix können sich Natrium und Kalium an das Molekül anlagern was zu den Signalen bei  $m/z = 483$  für  $[M_B+Na]^+$  und  $m/z = 499$  und  $[M_B+K]^+$  führt. Das Signal bei  $m/z = 942$  kann dem Komplex  $[2M_B+Na]^+$  zugeordnet werden.



**Abb. 7.18:** Auszug aus dem ESI-Spektrum der Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) mit Propionsäurechlorid (**47**).

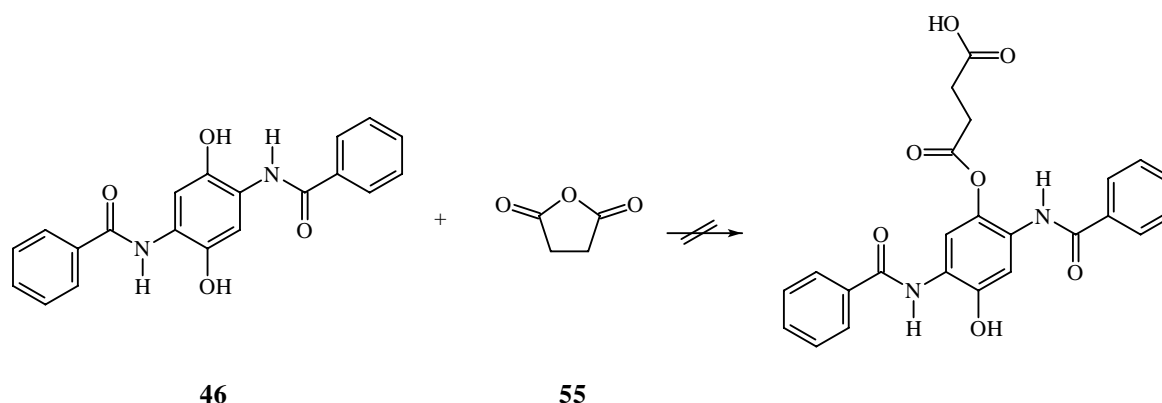
Das ESI-Massenspektrum des Ions  $[M_A+H]^+$  mit  $m/z = 405$  zeigt die Fragmentierung unter Verlust der Propionyl-Gruppe zu einem Fragment-Ion bei  $m/z = 349$ .

<sup>2</sup> $M_A$  = Molekülpeak von **(50)**,  $M_B$  = Molekülpeak von **(52)**.



Auch im ESI-Massenspektrum des Ions  $[M_B+H]^+$  mit  $m/z = 461$  können die Fragment-Ionen teilweise zugeordnet werden. Das Signal bei  $m/z = 405$  entsteht durch den Verlust einer Propionyl-Gruppe, das Signal bei  $m/z = 339$  durch den Verlust eines Benzamid-Restes.

Zur Einführung einer Säuregruppe als funktionelle Gruppe wurde versucht, das N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit Bernsteinsäureanhydrid (**55**) umzusetzen. Dazu wurde das in DMAc gelöste p-Hydrochinon (**46**) mit einer Lösung des Bernsteinsäureanhydrids (**55**) in DMAc versetzt. Nach Zugabe von DMAP wird die Lösung 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie mit Salzsäure versetzt. Es fällt nur p-Chinon (**33**) aus, das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden (s. Abb. 7.19).



**Abb. 7.19:** Versuch der Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit Bernsteinsäureanhydrid (**55**).

### 7.3.2 Umsetzung mit aromatischen Säurechloriden

Da bei der Umsetzung des N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit aliphatischen Säurechloriden keine funktionellen Gruppen in das Molekül eingeführt werden

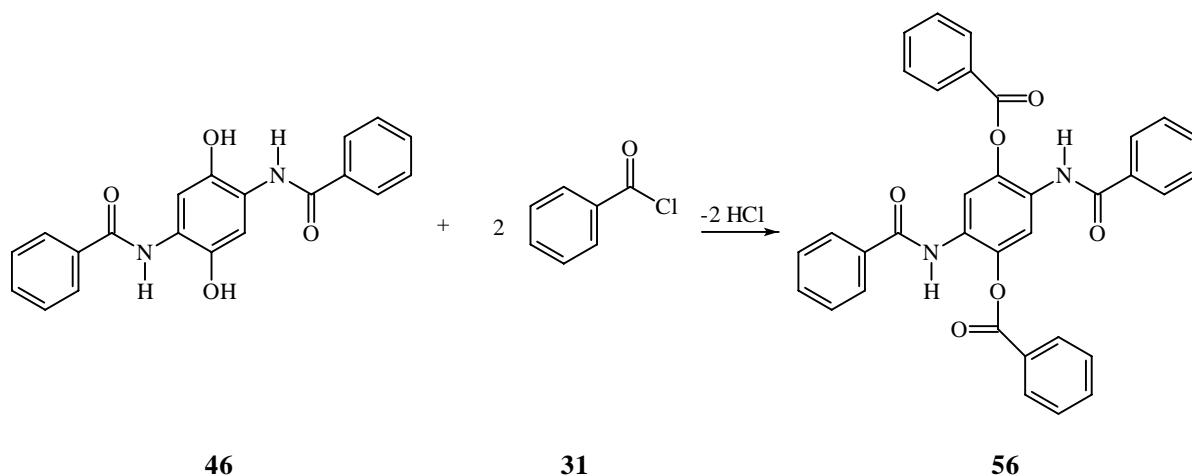
konnten, soll nun versucht werden, dieses durch Umsetzung mit aromatischen Säurechloriden zu erreichen.

### 7.3.2.1 Umsetzung mit Benzoylchlorid (31)

Zunächst soll das p-Hydrochinon (46) mit Benzoylchlorid (31) umgesetzt werden, um zu erfahren, unter welchen Bedingungen diese Reaktionen ablaufen.

Für die Umsetzung wird das N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (46) in trockenem DMAc gelöst, mit etwas mehr als zwei Äquivalenten in DMAc gelöstem Benzoylchlorid (31) versetzt und 1.5 Stunden bei 100 °C gerührt. Das Produkt erhält man durch Ausfällen mit Wasser. Zur Reinigung wird der farblose, amorphe Feststoff mit reichlich Dioxan gewaschen.

Bei der Reaktion erfolgt erwartungsgemäß eine zweifache Umsetzung zum N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (56).

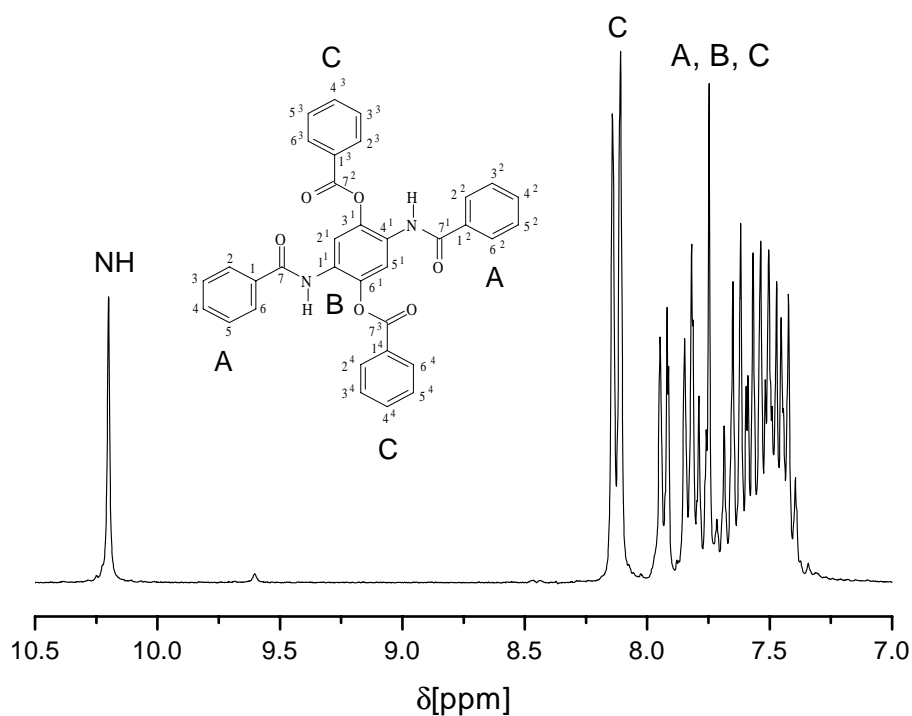


**Abb. 7.20:** Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (46) mit Benzoylchlorid (31).

Die zweifache Umsetzung läßt sich jedoch anhand von <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten nur schlecht nachweisen, da die Signale sehr dicht bei einander liegen oder überlappen und so nicht genau zugeordnet werden können.

**$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{N,N}'$ -(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid**

Für die Messung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums werden etwa 20 mg der Substanz (**56**) in etwa 0.75 ml  $\text{DMSO-d}_6$  gelöst. Eine höhere Konzentration der Lösung ist auf Grund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht zu erreichen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man im Bereich der aromatischen Protonen in erster Linie ein großes Multiplett bei  $\delta = 7.42\text{--}7.97$  ppm, das kaum interpretierbar ist. Lediglich das Multiplett bei  $\delta = 8.14$  ppm, welches den  $\text{CH}$ -Protonen  $-2^3$ ,  $-2^4$ ,  $-6^3$  und  $-6^4$  zugeordnet werden kann, sowie das Singulett bei  $\delta = 10.21$  ppm, das den  $\text{NH}$ -Protonen entspricht, sind eindeutig interpretierbar (s. Abb. 7.21).



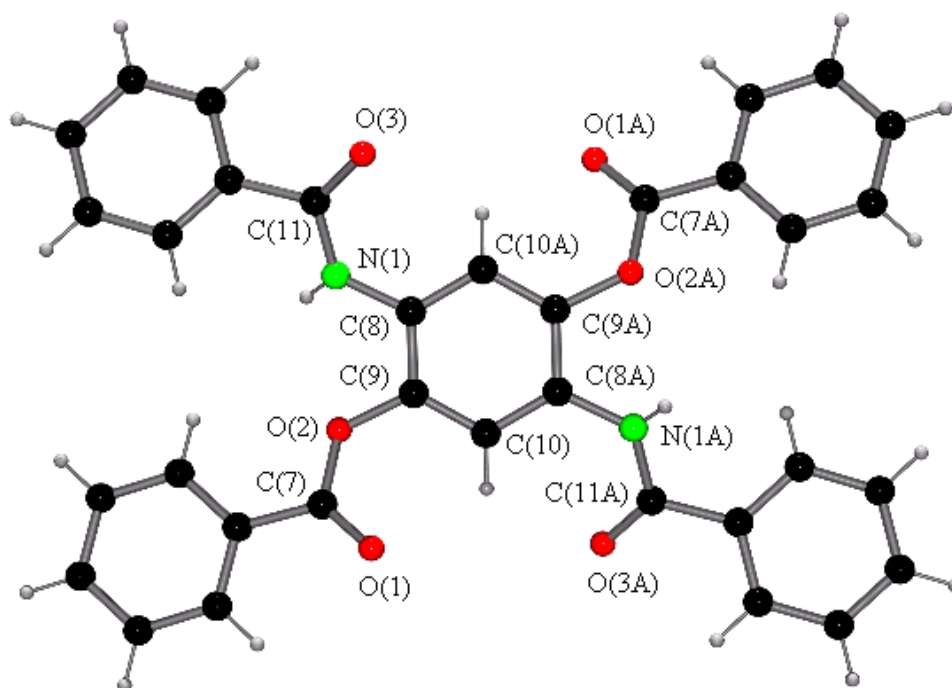
**Abb. 7.21:** Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{N,N}'$ -(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (**56**).

Eine genauere Charakterisierung der Verbindung kann aber über eine Röntgenstrukturanalyse erfolgen. Mit Hilfe der röntgenkristallographischen Untersuchung kann gezeigt

werden, dass beide Hydroxy-Gruppen benzyliert wurden.

### Röntgenstrukturanalyse von N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (56)

Das N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (**56**) kann aus DMAc in Form von farblosen Nadeln kristallisiert werden, die in der monoclinen Raumgruppe P2(1)/n vorliegen. Das Molekül weist somit eine zweizählige Hauptachse, die senkrecht durch den zentralen Aromaten geht, sowie eine horizontale Spiegelebene auf<sup>[78, 79]</sup>. Die Einheitszelle besteht aus zwei Molekülen.



**Abb. 7.22:** Röntgenstruktur von N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (**56**).

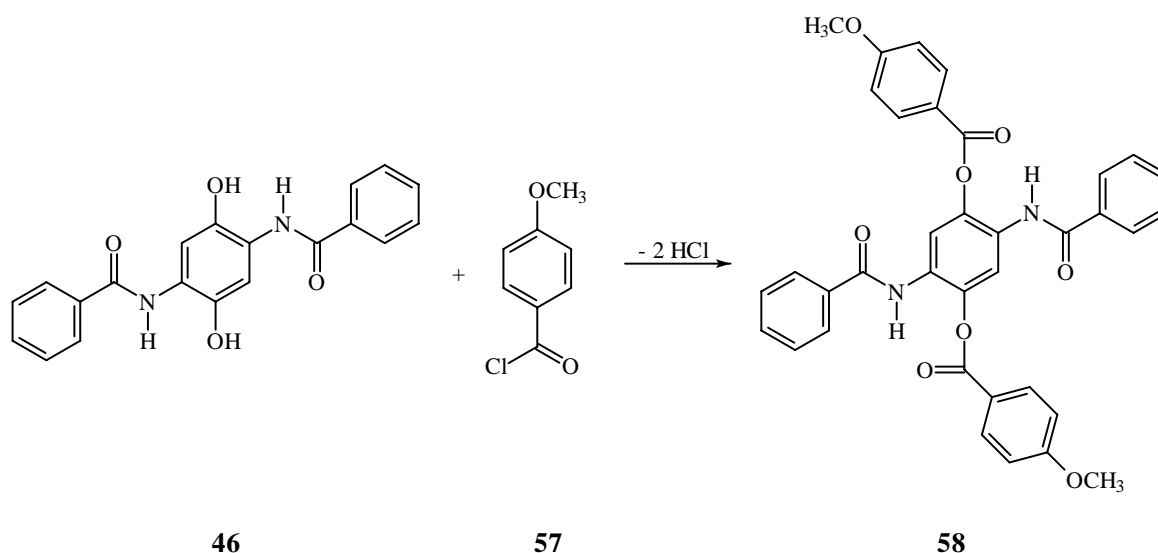
Die graphische Darstellung zeigt ein Molekül mit sehr hoher Symmetrie, in dem die Aromaten nahezu planar angeordnet sind, während die Amid- und Estergruppen leicht aus der Ebene herausragen (s. Abb. 7.22).

Alle Bindungslängen und -winkel in diesem Molekül entsprechen den aus der Literatur zu erwartenden Werten<sup>[74]</sup>.

Da die Reaktion mit Benzoylchlorid (**31**) mühelos gelingt, sollen nun durch Umsetzung mit funktionalisierten Benzoylchloriden Verbindungen mit polymerspezifischen Gruppen hergestellt werden.

### 7.3.2.2 Umsetzung mit p-Anisoylchlorid (**57**)

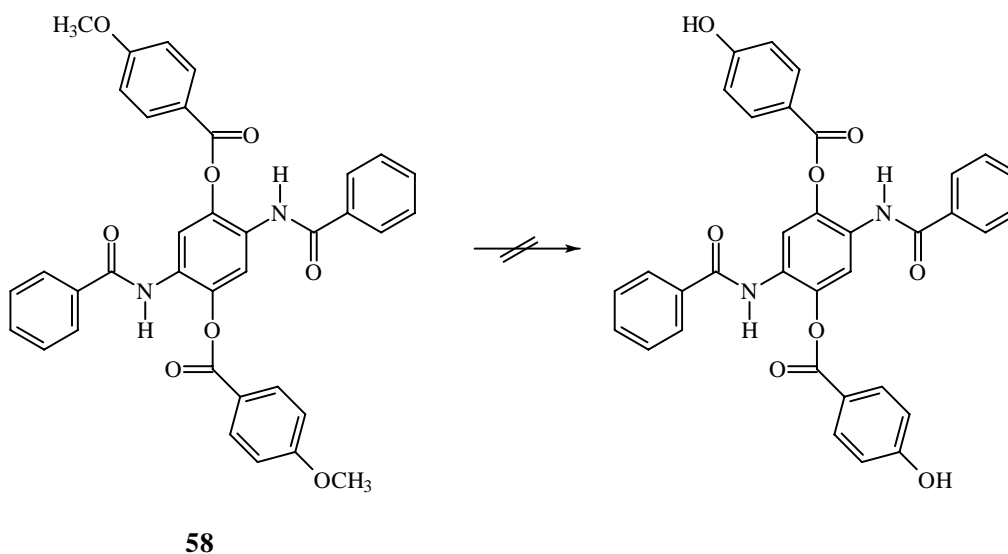
Zunächst soll das N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) mit p-Anisoylchlorid (**57**) umgesetzt werden. Dafür werden die Edukte in Pyridin suspendiert und drei Stunden bei 100 °C gerührt. Beim Erkalten der Lösung fällt das Produkt als amorpher Feststoff aus. Genau wie beim Benzoylchlorid (**31**) findet die Umsetzung an beiden Hydroxy-Gruppen des p-Hydrochinons (**46**) unter Bildung von N,N'-[Bis-2,5(4-methoxybenzoyloxy)]-1,4-phenyldibenzamid (**58**) statt (s. Abb. 7.23).



**Abb. 7.23:** Darstellung von N,N'-[Bis-2,5-(4-methoxybenzoyloxy)]-1,4-phenyldibenzamid (**58**).

Das N,N'-[Bis-2,5(4-methoxybenzoyloxy)]-1,4-phenylendibenzamid (**58**) ist in der Lage, über die freien Elektronenpaare am Sauerstoff Wasserstoffbrücken zu Bestandteilen von Matrixharzen auszubilden.

Da kovalente Wechselwirkungen die Faser-Matrix-Adhäsion aber noch weiter verstärken würden, soll versucht werden, die Methoxy-Gruppe zur Hydroxy-Gruppe umzusetzen. In der Literatur gibt es eine Reihe Vorschriften zur Etherspaltung<sup>[80]</sup>. Die gängigste Methode ist die Verwendung eines 1:1-Gemisches von Chlor- oder Bromwasserstoff und Eisessig. Wird diese Methode auf das N,N'-[Bis-2,5-(4-methoxybenzoyloxy)]-1,4-phenylendibenzamid (**58**) angewandt, findet auch nach mehrtägigem Rühren unter Rückfluß keine Reaktion statt.



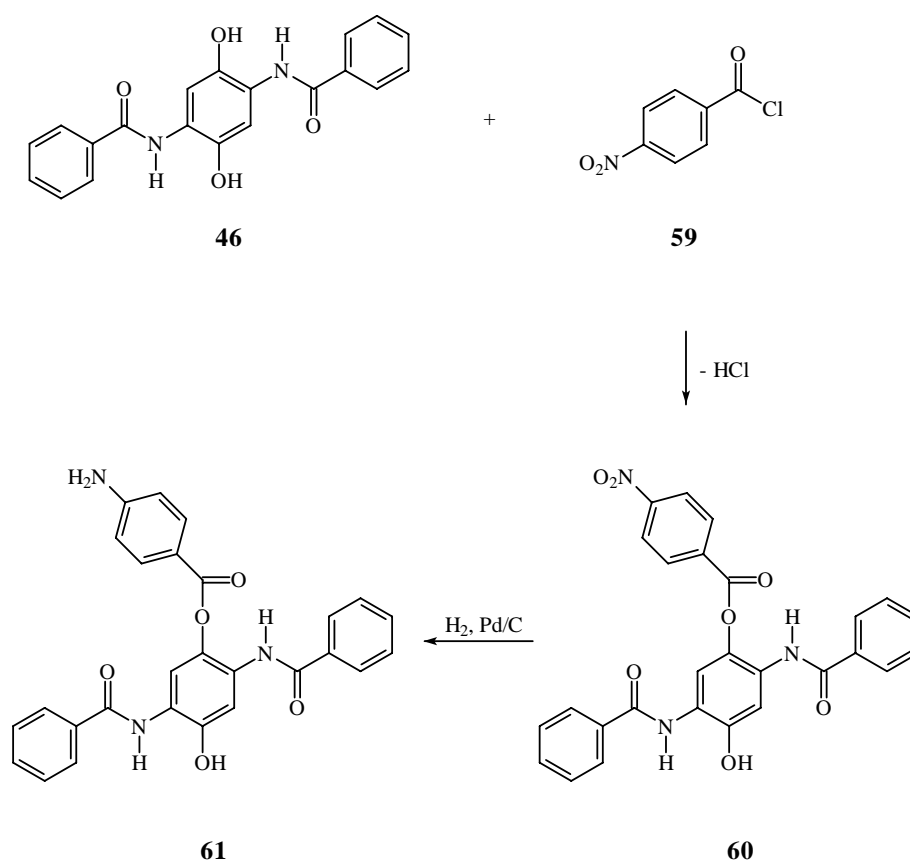
**Abb. 7.24:** Versuch der Etherspaltung von N,N'-[Bis-2,5-(4-methoxybenzoyloxy)]-1,4-phenylendibenzamid (**58**).

Eine weitere Möglichkeit zur Etherspaltung ist die Umsetzung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in trockenem Toluol. Läßt man den Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur rühren, findet keine Reaktion statt. Wird die Temperatur auf 60 °C oder mehr erhöht, entsteht ein Produktgemisch, das nicht getrennt werden kann. Das ist darauf zurückzuführen,

dass neben den Ether-Gruppen auch Ester-Gruppen im Molekül vorhanden sind, die unter den angewendeten Bedingungen ebenfalls reagieren. Die Herstellung von N,N'-[Bis-2,5-(4-methoxybenzoyloxy)]-1,4-phenylendibenzamid gelingt somit auf diesem Wege nicht.

### 7.3.2.3 Umsetzung mit 4-Nitrobenzoylchlorid (59)

Wird (46) mit einem Überschuss an 4-Nitrobenzoylchlorid (59) versetzt, reagiert nur eine der Hydroxy-Gruppen mit dem Säurechlorid (59) unter Bildung von N,N'-[2-(4-Nitrobenzoyloxy)-5-hydroxy]-1,4-phenylendibenzamid (60) (s. Abb. 7.25).



**Abb. 7.25:** Umsetzung von N,N'-[2,5-Dihydroxy]-1,4-phenylendibenzamid (46) mit 4-Nitrobenzoylchlorid (59) und anschließende Hydrierung.

Für die Reaktion wird in Pyridin gelöstes p-Hydrochinon (**46**) bei 0 °C mit einem deutlichen Überschuss an 4-Nitrobenzoylchlorid (**59**) in Pyridin versetzt. Nachdem die Lösung zunächst bei 0 °C und anschließend bei 80 °C gerührt wurde<sup>[57]</sup>, kann das Produkt durch Zugabe von Eiswasser als gelber, amorpher Feststoff in guter Ausbeute erhalten werden, der durch Aufkochen in Dioxan gereinigt wird.

Auch durch Variation der verwendeten Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen konnte die Umsetzung beider Hydroxy-Gruppen nicht erreicht werden.

Da eine Nitro-Gruppe nicht in der Lage ist, mit Matrixharzen zu reagieren, soll sie durch eine katalytische Hydrierung in eine Amino-Gruppe übergeführt werden (s. Abb. 7.25), die als polymerspezifische Gruppe fungieren kann.

Dazu wird Verbindung Verbindung (**44**) in DMAc mit Pd/C als Katalysator zwei Stunden bei 80 °C unter einem Wasserstoffdruck von 2 bar hydriert. Nachdem der Katalysator aus der Lösung abfiltriert wurde, wird die Lösung im Vakuum eingedunstet und das N,N'-[2-(4-Aminobenzoyloxy)-5-hydroxy]-1,4-phenylendibenzamid (**61**) durch Zugabe von Wasser ausgefällt.

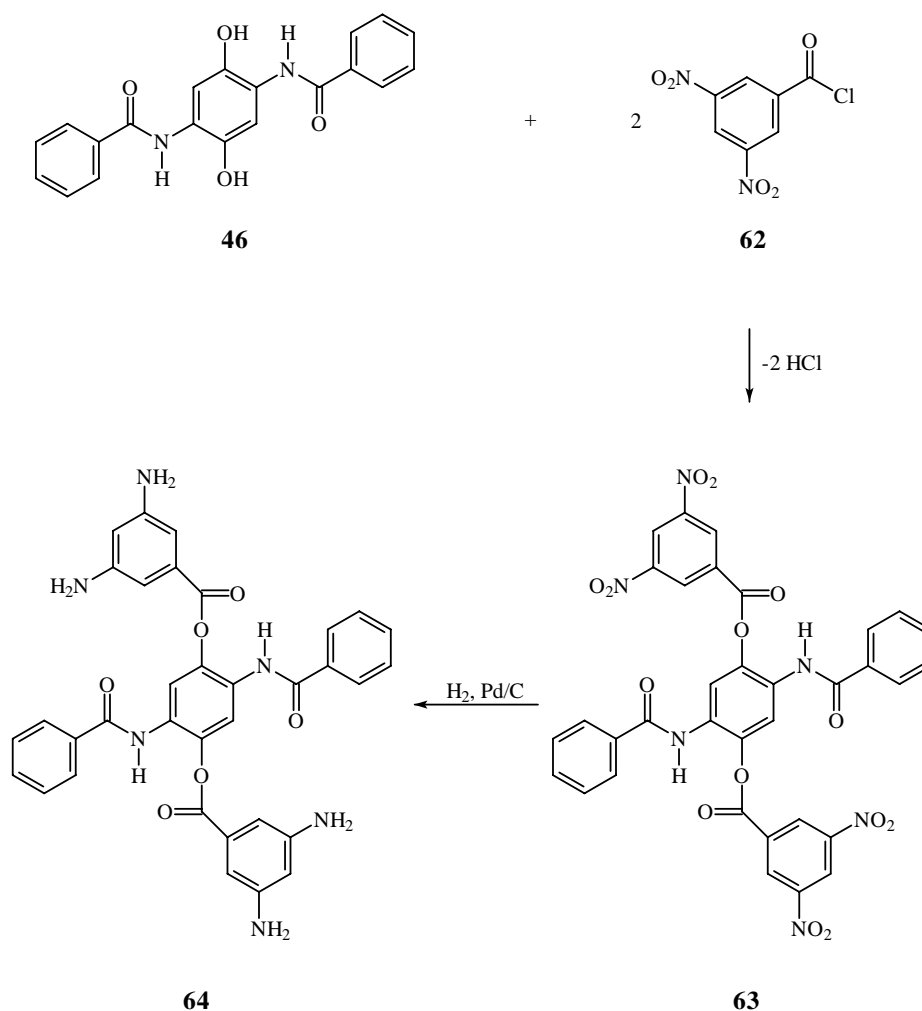
Die Amino-Gruppe ist befähigt, mit Epoxid-Harzen kovalente Bindungen auszubilden und damit die Faser-Matrix-Adhäsion zu erhöhen.

#### 7.3.2.4 Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (**62**)

Für die Reaktion von (**46**) mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (**62**) werden beide Substanzen in trockenem DMAc gelöst. Das Säurechlorid (**62**) wird dann in einem geringen Überschuss langsam zum N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) getropft. Im Gegensatz zum N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (**56**) wird hier zunächst bei 0 °C und anschließend bei 80 °C gerührt. Die geringere Reaktionstemperatur kann durch die höhere Reaktivität des 3,5-Dinitrobenzoylchlorids (**62**) im Vergleich zum unsubstituierten Benzoylchlorid (**31**) erklärt werden. Auch hier erfolgt die Umsetzung an beiden Hydroxy-Gruppen des p-Hydrochinons (**46**) zum N,N'-[Bis-2,5-(3,5-dinitrobenzoyloxy)]-1,4-phenylendibenzamid (**63**) (s. Abb. 7.26). Das Produkt fällt aus der noch warmen Reaktionslösung als reiner, farbloser, amorpher Feststoff aus.



Das  $N,N'$ -[Bis-2,5-(3,5-dinitrobenzoyloxy)]-1,4-phenylendibenzamid (**63**) kann nun mit Pd/C als Katalysator in einer Parr-Apparatur zum  $N,N'$ -[Bis-2,5-(3,5-diaminobenzoyloxy)]-1,4-phenylendibenzamid (**64**) hydriert werden (s. Abb. 7.26), das insgesamt vier polymer-spezifische Gruppen aufweist. Die Reaktion wird bei 90 °C unter einem Wasserstoffdruck von 3 bar durchgeführt. Nach einer Stunde ist die Hydrierung abgeschlossen. Man erhält das Produkt, indem man die von Katalysator abfiltrierte Lösung mit Wasser versetzt. Das Produkt fällt als hellbrauner, amorpher Feststoff aus.



**Abb. 7.26:** Umsetzung von  $N,N'$ -(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (**62**) und anschließende Hydrierung.

Das N,N'-[Bis-2,5-(3,5-diaminobenzoyloxy)]-1,4-phenylendibenzamid (**64**) besitzt insgesamt vier Amino-Gruppen, die mit einem Matrix-Polymer kovalente Bindungen eingehen können. Damit konnte in einer einfachen zwei-stufigen Synthese aus dem p-Hydrochinon (**46**) eine Verbindung hergestellt werden, die vier polymerspezifische Gruppen besitzt. Durch diese funktionellen Gruppen sollte das Molekül befähigt sein, kovalente Wechselwirkungen zu Epoxidharzen auszubilden und damit zur Verbesserung der Faser-Matrix-Adhäsion beizutragen.

In wie weit die Faser-Matrix-Adhäsion davon abhängt, ob eine oder beide Hydroxy-Gruppen des p-Hydrochinons (**46**) reagiert haben, kann nicht mit Gewissheit gesagt werden. Einerseits ist es möglich, dass durch die höhere Anzahl polymerspezifischer Gruppen im Molekül bei einer doppelten Umsetzung mehr kovalente Bindungen zum Matrixharz gebildet werden, und dadurch die Adhäsion erhöht wird. Andererseits ist es aber auch möglich, dass allein durch die Ausrichtung der Faser zur Matrix nur die polymerspezifische Gruppe auf der der Matrix zugewandten Seite mit dem Harz wechselwirken kann. Damit wäre es ohne Bedeutung, ob eine doppelte oder einfache Umsetzung stattgefunden hat.

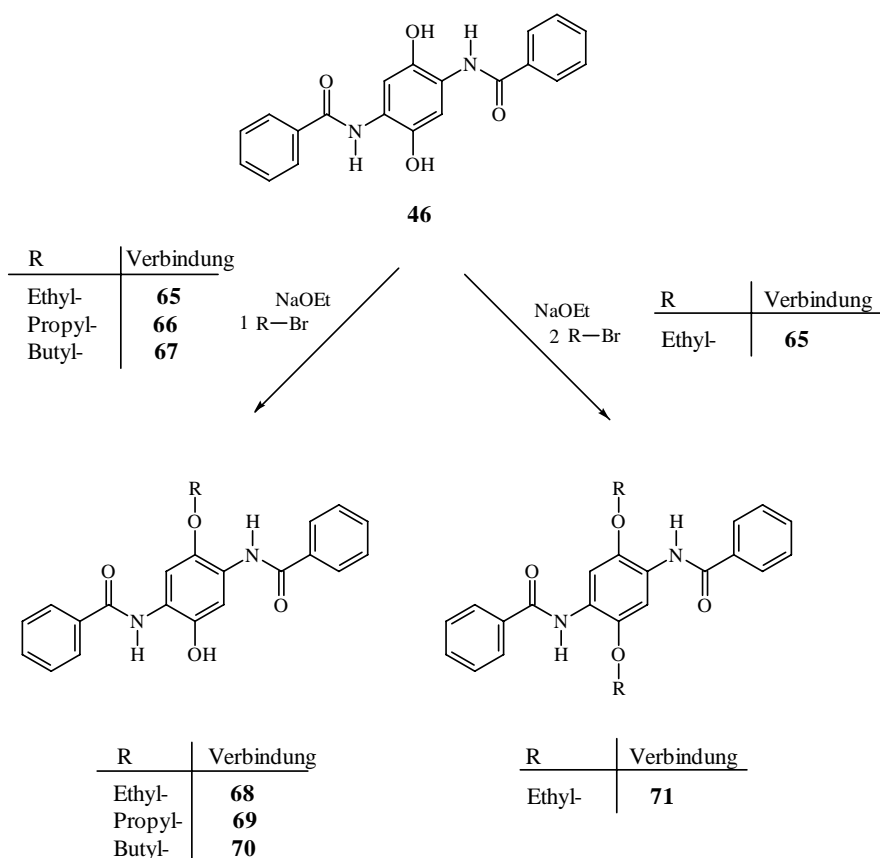
### 7.3.3 Umsetzung mit Bromiden

Es ist lange bekannt, dass Phenole mit aliphatischen Bromiden in Form einer Williamson'schen Ethersynthese reagieren können<sup>[81, 82]</sup>. Dafür muß zunächst die vollständige Deprotonierung der phenolischen OH-Gruppe erfolgen, was in der Regel durch Umsetzung mit Natriumethanolat erreicht wird. Der Fortgang der Deprotonierung kann anhand des Farbwechsels von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) von zunächst gelbgrün zu rot verfolgt werden. Zwar konnte auch in DMAc und Pyridin die Deprotonierung beobachtet werden, jedoch läßt sich keine Aussage über deren Vollständigkeit treffen. Aus diesem Grund wird Natriumethanolat als stärkere Base eingesetzt, um das p-Hydrochinon (**46**) vollständig zu deprotonieren. Zum deprotonierten N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) wird dann in äquimolarer Menge das Bromalkan gegeben. Die Produkte fallen je nach verwendetem Bromalkan direkt aus der Lösung aus oder können durch Zugabe von Wasser erhalten werden.

### 7.3.3.1 Umsetzung mit unsubstituierten Alkylbromiden

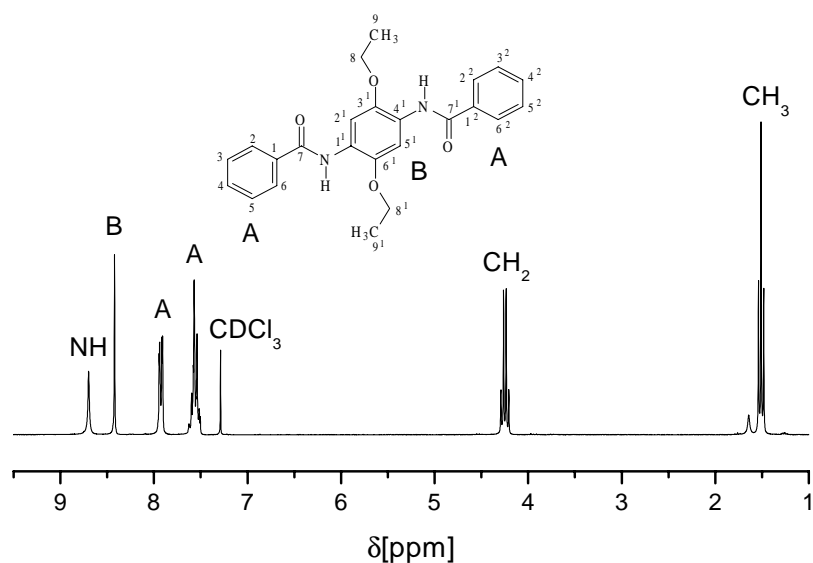
Bei der Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit zwei Äquivalenten Bromethan (**65**) kann dünn-schichtchromatographisch verfolgt werden, wie zunächst die monosubstituierte Verbindung (**68**) und im weiteren Reaktionsverlauf die disubstituierte Verbindung (**71**) entsteht.

So kann durch die Wahl des Edukt-Verhältnisses und die Reaktionszeiten gezielt die eine oder andere Verbindung hergestellt werden (s. Abb. 7.27). Das N,N'-(2-Ethoxy-5-hydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**68**) erhält man in reiner Form, indem man die Edukte im Verhältnis 1:1 einsetzt und 30 Minuten bei 100 °C rühren läßt. Werden die Edukte im Verhältnis 1:2 eingesetzt, entsteht das N,N'-(2,5-Diethoxy)-1,4-phenylendibenzamid (**71**).



**Abb. 7.27:** Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit verschiedenen Alkylbromiden.

Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass bei der Reaktion nur ein Produkt, in diesem Fall das  $\text{N,N}'$ -(2,5-Diethoxy)-1,4-phenyldibenzamid (**71**) entstanden ist. In dem Spektrum erkennt man diskrete Signale, die eindeutig zugeordnet werden können (s. Abb. 7.28). Die Signale für die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen liegen mit  $\delta = 1.48$  ppm und  $\delta = 4.22$  ppm deutlich zu tieferem Feld verschoben, was auf die Nachbarschaft zum Sauerstoff zurückzuführen ist. Bei beiden Signalen findet man die erwartete Aufspaltung von einem Triplett für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe, sowie einem Quartett für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Im Aromatenbereich findet man neben einem Multiplett bei  $\delta = 7.47$ - $7.60$  ppm für die aromatischen Protonen H-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup> auch ein Dublett bei  $\delta = 7.89$  ppm für die Protonen H-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>, sowie jeweils ein Singulett für die Protonen H-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup> am zentralen Aromaten bei  $\delta = 8.39$  ppm und für die NH-Protonen bei  $\delta = 8.67$  ppm.



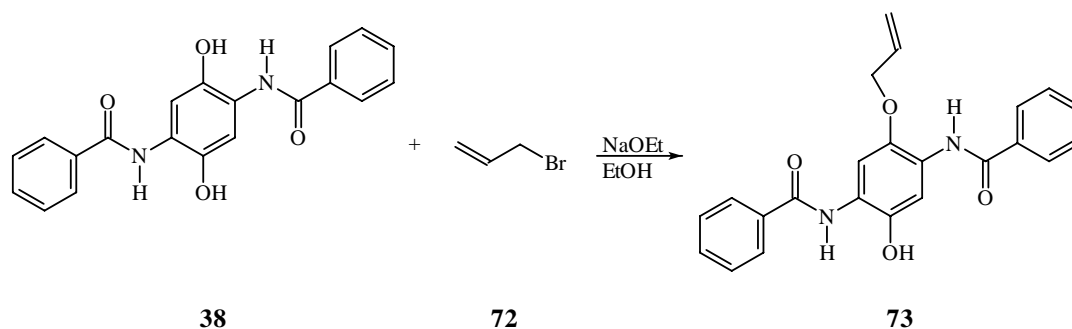
**Abb. 7.28:** Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von  $\text{N,N}'$ -(2,5-Diethoxy)-1,4-phenyldibenzamid (**71**).

Wird das  $\text{N,N}'$ -(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) mit Brompropan (**66**) oder Brombutan (**67**) versetzt, findet jeweils nur die Umsetzung zur monosubstituierten Verbindung (**69**) und (**70**) statt.

Da die bisher eingesetzten Bromalkane keine polymerspezifischen Gruppen enthalten, ist der nächste Schritt, das N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit funktionalisierten Bromalkanen umzusetzen.

### 7.3.3.2 Umsetzung mit Allylbromid (**72**)

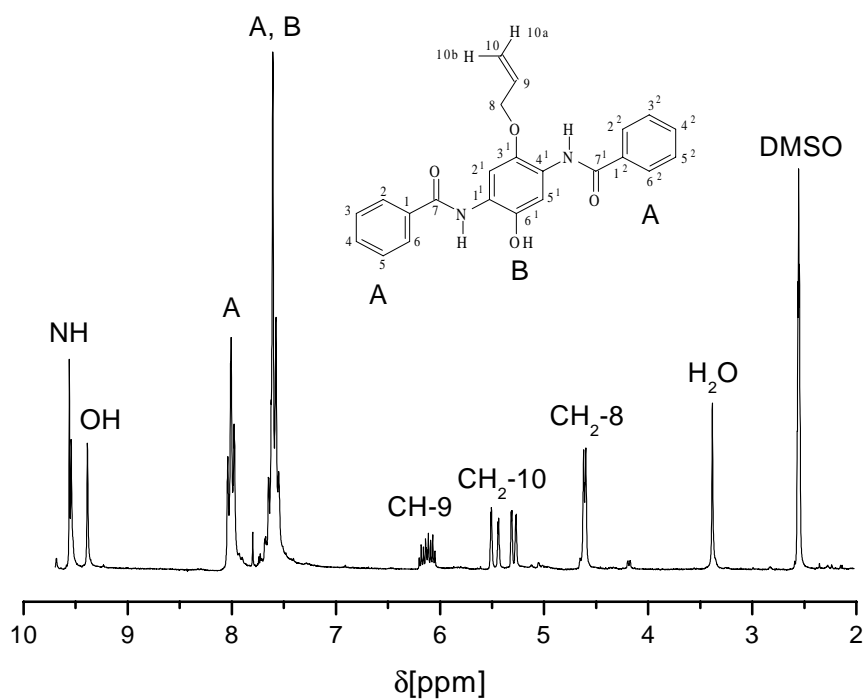
Ein funktionalisiertes Bromalkan das hier eingesetzt werden kann, ist das Allylbromid (**72**). Das Allylbromid (**72**) reagiert in einer Williamson'schen Ethersynthese unter Bildung von N,N'-(2-Allyloxy-5-hydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**73**) (s. Abb. 7.29). Durch diese Modifizierung kann das Molekül, auf Grund seiner terminalen Doppelbindung, mit einer Matrix aus ungesättigten Polyestern zu wechselwirken und so zu einer gesteigerten Adhäsion zwischen Faser und Matrix beitragen.



**Abb. 7.29:** Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit Allylbromid (**72**).

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man, dass wiederum eine einfache Umsetzung zum N,N'-(2-Allyloxy-5-hydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**73**) stattgefunden hat, da bei  $\delta = 9.35$  ppm das Signal für die phenolische OH-Gruppe zu erkennen ist. Auch im Hinblick auf die allylische Gruppe ist das Spektrum sehr interessant. Bei  $\delta = 4.56$  ppm erkennt man ein Dublett, das der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zugeordnet werden kann. Das Dublett entsteht durch die Kopplung der Protonen mit dem CH-9 Proton. Bei  $\delta = 5.25$  ppm und  $\delta = 5.42$  ppm sind zwei Doppeldubletts zu erkennen, die den Protonen  $\text{CH}_2$ -10a und  $\text{CH}_2$ -10b zugeordnet werden können. Diese werden einerseits durch die Kopplung der Protonen zu dem Proton

CH-9, andererseits durch die geminale Kopplung der beiden CH<sub>2</sub>-10 Protonen untereinander erzeugt<sup>[83, 84]</sup>. Auf Grund eines geringen Unterschiedes in ihrer chemischen Umgebung haben die beiden Signale nicht die gleiche chemische Verschiebung, sondern unterscheiden sich um etwa 0.2 ppm. Bei  $\delta = 6.00\text{-}6.16$  ppm erkennt man ein Multiplett, das vom CH-9 Proton erzeugt wird. Eine deutliche Aufspaltung ist hier nicht zu erkennen, da Kopplungen sowohl zu den Protonen CH<sub>2</sub>-10a, CH<sub>2</sub>-10b und CH<sub>2</sub>-8 bestehen. Für die aromatischen Protonen findet man ausschließlich Multipletts in den Bereichen von  $\delta = 7.51\text{-}7.70$  ppm und  $\delta = 7.93\text{-}8.00$  ppm. Die beiden NH-Protonen geben auf Grund ihrer nicht äquivalenten chemischen Umgebung zwei Signale, die mit  $\delta = 9.51$  ppm und  $\delta = 9.53$  ppm allerdings sehr nahe beieinander liegen.

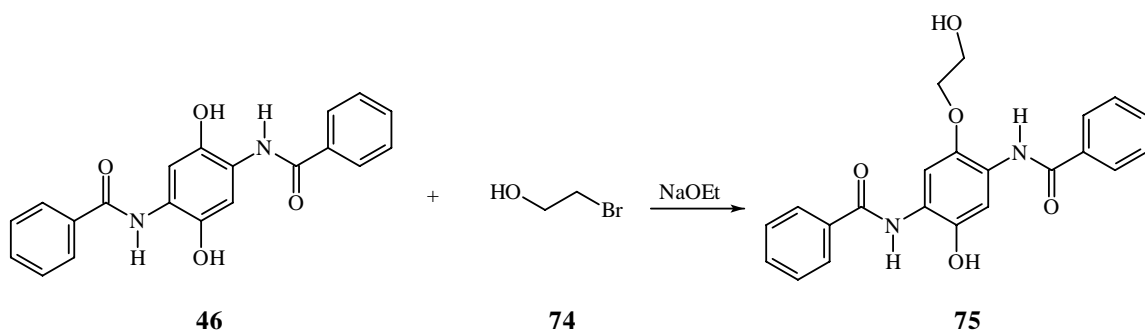


**Abb. 7.30:** Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) mit Allylbromid (**72**).

### 7.3.3.3 Umsetzung mit hydroxyfunktionalisierten Bromiden

Im Folgenden soll das p-Hydrochinon (**46**) mit hydroxyfunktionalisierten Bromiden umgesetzt werden. Durch die Einführung der Hydroxy-Gruppen soll das Molekül in der Lage sein, mit Matrixharzen auf Basis von Epoxiden kovalente Wechselwirkungen einzugehen.

Die Umsetzung des p-Hydrochinons (**46**) mit hydroxyfunktionalisierten Bromalkanen wie 2-Hydroxybromethan (**74**) gelingt problemlos.



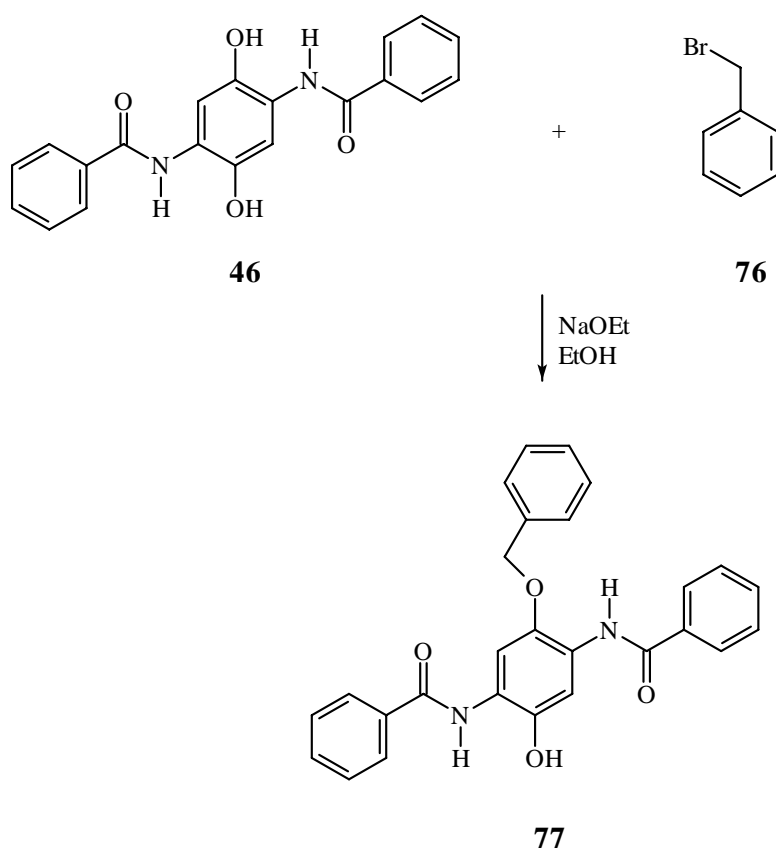
**Abb. 7.31:** Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) mit Hydroxybromethan (**74**).

Auch hier findet die Reaktion nur an einer der beiden Hydroxy-Gruppen des Hydrochinons (**46**) zum N,N'-[2-(2-Hydroxyethoxy)-5-hydroxy]-1,4-phenyldibenzamid (**75**) statt (s. Abb. 7.31). Verbindung (**46**) wird zunächst durch Natriumethanolat deprotoniert und anschließend mit 2-Hydroxybromethan (**74**) in Ethanol versetzt. Nachdem die Lösung 40 Minuten unter Rückfluß reagiert hat, wird durch Zugabe von Eiswasser als Nebenprodukt entstandenes N,N'-1,4-Phenyldibenzamid (**32**) ausgefällt. Dieses wird abfiltriert und das Produkt aus der Lösung durch Extraktion mit Chloroform isoliert. Man erhält das Produkt durch Einengen des Chloroforms als farblosen, amorphen Feststoff.

Das in einer einfachen Reaktion aus dem N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) hergestellte N,N'-[2-(2-Hydroxyethoxy)-5-hydroxy]-1,4-phenyldibenzamid (**75**) zeigt, dass entsprechend modifizierte Aramidfasern über die Hydroxy-Gruppen Bindungen zu Epoxid-Harzen ausbilden, und dadurch die Faser-Matrix-Adhäsion verbessern können.

### 7.3.3.4 Umsetzung mit Benzylbromid (76)

Auch die Umsetzung mit benzylichen Bromiden gelingt nach dem Schema der Williamson'schen Ethersynthese. Die Reaktion soll hier anhand der Umsetzung mit Benzylbromid (**76**) zum N,N'-[2-(2-Hydroxyphenoxy)-5-hydroxy]-1,4-phenylendibenzamid (**77**) gezeigt werden (s. Abb. 7.32).



**Abb. 7.32:** Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit Benzylbromid (**76**).

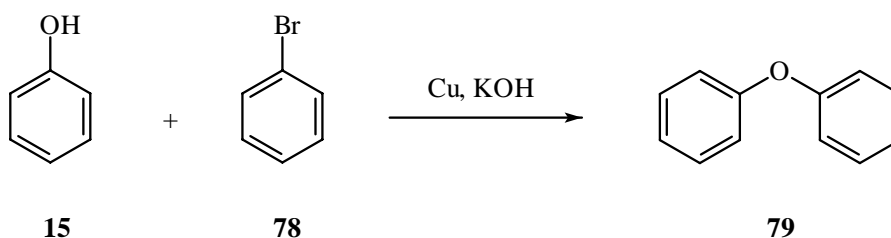
Auch hier wird das mit Natriumethanolat deprotonierte p-Hydrochinon (**46**) mit dem Bromid (**76**) umgesetzt und unter Rückfluß gerührt. Nach einer Stunde wird entstandenes N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) abfiltriert und das Rohprodukt durch Einengen der Lösung gewonnen. Nach Filtrieren über Kieselgel und Einengen des Lösungsmittels liegt das Produkt in Form eines gelben, amorphen Feststoffes vor.



### 7.3.4 Versuch der Darstellung von Diarylethern

Neben der Darstellung der Alkyl-Aryl-Ether soll auch die Möglichkeit untersucht werden, Diarylether herzustellen, um auf diesem Wege polymerspezifische Gruppen in das Molekül einzufügen. Nach dem Mechanismus der Williamsonschen Ethersynthese gelingt die Darstellung der Diarylether bekanntermaßen nicht. In der Literatur sind aber einige Reaktionen zu deren Darstellung aufgeführt<sup>[85, 86, 87, 88]</sup>.

So beschreiben *F. Ullmann* und *P. Sponagel*, dass die Zugabe von geringen Mengen Kaliumhydroxid und Kupfer oder Kupfer-Salzen die Bildung von Diphenylether (**79**) aus Phenol (**15**) und Brombenzol (**78**) katalysiert. Die Ausbeuten hängen stark von der Oberflächenbeschaffenheit des eingesetzten Kupfers bzw. der Salze, sowie der Art des Lösungsmittels ab. Bei den Lösungsmitteln hat sich gezeigt, dass Phenol (**15**) selbst die Reaktion positiv beeinflusst, da es mit dem Kupfer und dem Luftsauerstoff den aktiven Katalysator bildet<sup>[85, 89]</sup>. Aber auch andere hochsiedende Lösungsmittel wie etwa Nitrobenzol können eingesetzt werden.



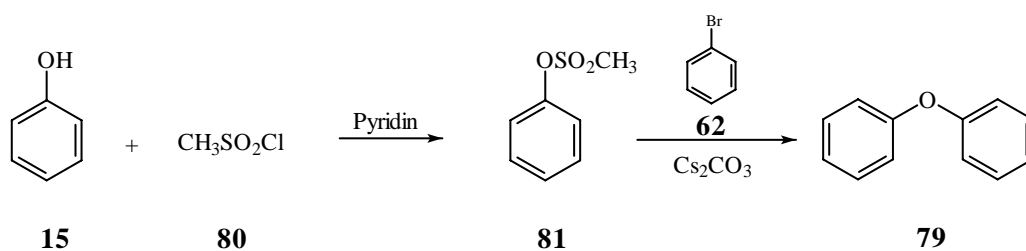
**Abb. 7.33:** Darstellung von Diphenylether (**79**) aus Phenol (**15**) und Brombenzol (**78**).

Auf dieser Grundlage wird die Reaktion von *N,N'*-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) mit Brombenzol (**78**) in Gegenwart von Kupfer und Kaliumhydroxid durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde allerdings ein Gemisch aus DMF und DMAc verwendet, da sich das *p*-Hydrochinon (**46**) in den oben angegebenen Lösungsmitteln nicht löst. Auch nach mehrstündigem Rühren unter Rückfluß gab es keine Anzeichen einer Umsetzung.

Auch durch die Verwendung von Kupfersulfat anstelle von Kupfer konnte keine Reaktion

herbeigeführt werden. Diese Synthese ist somit auf das vorliegende N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) nicht anwendbar, so dass die entsprechenden Diarylether nicht erhalten werden konnten. Die Schwierigkeit könnte darin liegen, dass die Reaktion nicht wie von *Ullmann* und *Sponagel* beschrieben wurde, in Nitrobenzol oder Phenol (**15**) durchgeführt wurde, sondern auf Grund von Löslichkeitsproblemen in DMAc oder DMF.

Eine andere Methode zur Darstellung von Diarylethern wird von *R. I. Meltzer*, *D. M. Lustgarten* und *A. Fischman* beschrieben<sup>[90]</sup>. Bei dieser Synthese wird das Phenol (**15**) zunächst mit Methansulfonsäurechlorid (**80**) unter Bildung des Phenylmethylsulfonates (**81**) umgesetzt. Dieses kann dann mit Brombenzol (**78**) in Anwesenheit von Cäsiumcarbonat in einer nukleophilen aromatischen Substitution zum Diphenylether (**79**) reagieren<sup>[91]</sup> (s. Abb. 7.34).

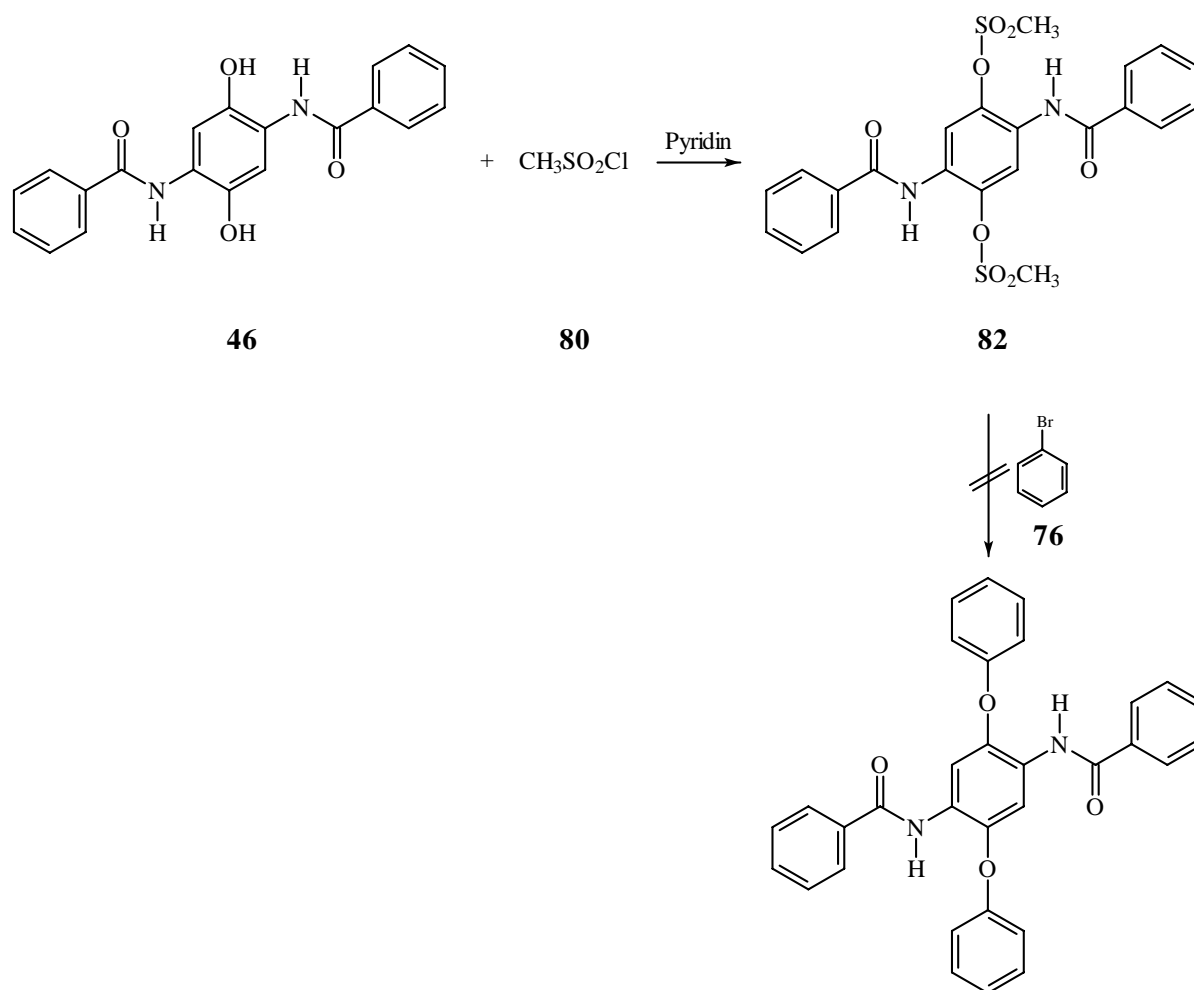


**Abb. 7.34:** Darstellung von Diphenylether (**79**) durch Umsetzung von Phenol (**15**) mit Methansulfonsäurechlorid (**80**) und Brombenzol (**78**).

Das Phenylmethylsulfonat (**81**) muß nicht isoliert und aufgereinigt werden. Es ist statt dessen möglich, den Diarylether in einer Eintopfreaktion darzustellen, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Spaltung der Methylsulfonylgruppe ist.

Bei der Übertragung dieser Methode auf das N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) erfolgt die Umsetzung mit dem Methansulfonsäurechlorid (**80**) zum N,N'-[Bis-2,5-(methylsulfonyl)]-1,4-phenylendibenzamid (**82**) in guter Ausbeute. Das Produkt (**82**) kann als farbloser, amorpher Feststoff erhalten werden. Die weitere Umsetzung zu Diarylether gelingt nicht (s. Abb 7.35). Auch nach 24 Stunden bei 150°C ist keine Umsetzung zu erkennen.

Der Versuch der Darstellung von Diarylethern aus N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) führte durch keine der Methoden zum gewünschten Produkt.



**Abb. 7.35:** Versuch der Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) zum Diarylether.

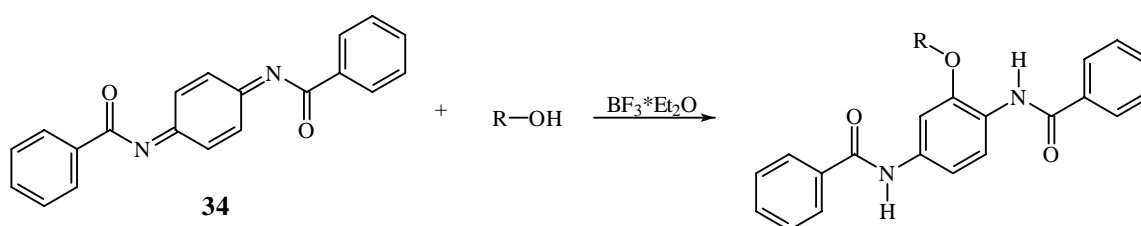
## 7.4 Umsetzung von p-Chinondibenzimid (34)

Durch die Umsetzung des p-Chinondibenzimids (**34**) mit funktionalisierten Säuren, Alkoholen und Aromaten sollen polymerspezifische Gruppen in das Molekül eingeführt werden. Bereits in den 50er Jahren hatte *R. Adams* die Umsetzung von (**34**) mit Alkoholen, funktionalisierten Aromaten und Säuren untersucht, die sich in einer 1,4-Addition mit anschließender tautomerer Verschiebung an das p-Chinondibenzimid (**34**) anlagern. *V. Selig* hatte die Arbeiten durch Umsetzung mit Aminen und Mercaptanen fortgesetzt. Im folgenden Kapitel sollen die Arbeiten von *R. Adams* und *V. Selig* dargestellt werden.

### 7.4.1 Bisheriger Kenntnisstand bei den Umsetzungen von p-Chinondibenzimid (34)

#### Umsetzung mit Alkoholen

*R. Adams* zeigte, dass das p-Chinondibenzimid (**34**) mit verschiedenen Alkoholen unter Einsatz von Bortrifluorid-Ethyletherat als Katalysator in einer 1,4-Addition reagieren kann.



R	Verbindung
Methyl-	<b>83</b>
Ethyl-	<b>84</b>

R	Verbindung
Methyl-	<b>85</b>
Ethyl-	<b>86</b>

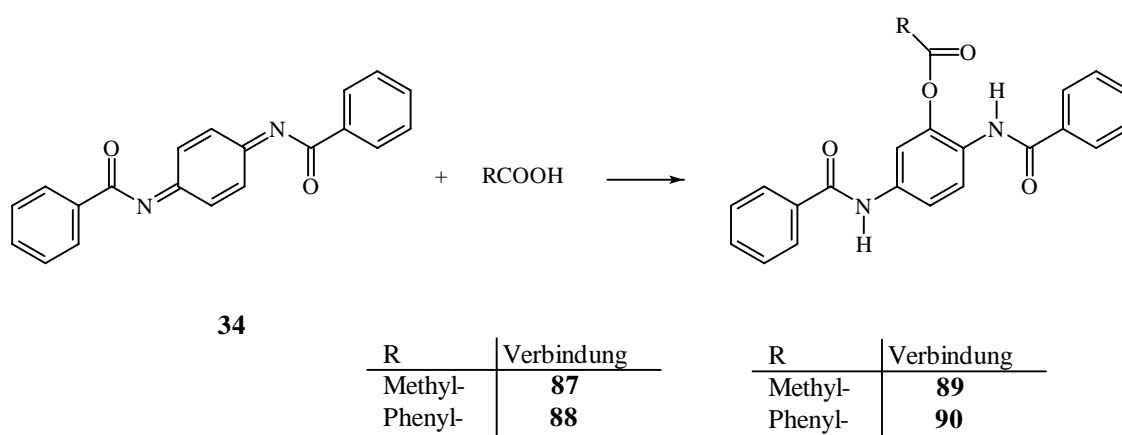
**Abb. 7.36:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Methanol (**83**) und Ethanol (**84**).

Unter diesen Bedingungen hat *Adams* das p-Chinondibenzimid (**34**) mit Methanol (**83**) und Ethanol (**84**) unter Bildung von 2-Methoxy- (**85**) und 2-Ethoxy-1,4-phenylendibenzimid (**86**) umgesetzt.

Durch den Einsatz des Katalysators wird die Acidität des Alkohols erhöht. Wichtig ist, dass das Bortrifluorid-Ethyletherat nur in geringer Menge eingesetzt wird, da größere Mengen des Katalysators zu niedrigeren Ausbeuten der Additionsprodukte führt<sup>[62]</sup>.

### Umsetzung mit Säuren

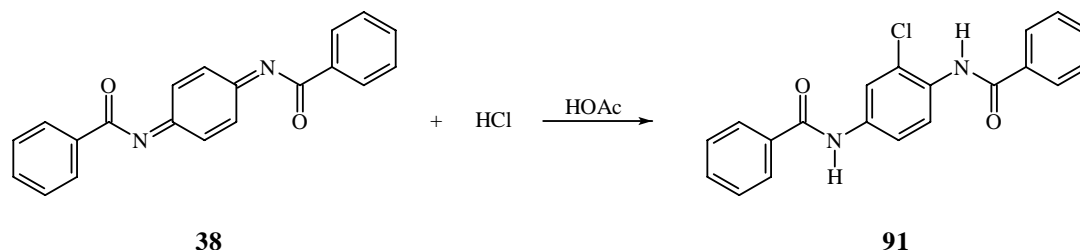
Auch die Umsetzung mit verschiedenen Carbonsäuren wurde von *Adams* untersucht<sup>[61]</sup>.



**Abb. 7.37:** Umsetzung des p-Chinondibenzimids (**34**) mit Carbonsäuren.

Bei der Umsetzung des p-Chinondibenzimids (**34**) mit Carbonsäuren hängt der Reaktionsweg entscheidend vom Aggregatzustand der eingesetzten Säure ab. Flüssige Carbonsäuren werden direkt als Lösungsmittel eingesetzt. Bei festen Säuren besteht die Möglichkeit, diese zunächst in einem inerten Lösungsmittel wie Chloroform zu lösen und dann zu einer Lösung des p-Chinondibenzimids (**34**) in Chloroform zu geben. Eine Methode, die zu besseren Ausbeuten führt ist, die beiden festen Bestandteile vor der Reaktion gründlich zu vermischen und anschließend langsam zu erhitzen, bis der Schmelzpunkt beider Substanzen überschritten ist.

Neben verschiedenen Carbonsäuren wie Essigsäure (**87**) oder Benzoesäure (**88**) eignet sich auch Chlorwasserstoff für die Umsetzung mit (**34**)<sup>[63]</sup>.



**Abb. 7.38:** Umsetzung des p-Chinondibenzimids (**34**) mit Chlorwasserstoff.

Für die Umsetzung mit Chlorwasserstoff, wird das p-Chinondibenzimid (**34**) in eine 1:1-Mischung von konzentrierter Salzsäure und Eisessig gerührt. Zunächst erscheint es verwunderlich, dass Essigsäure als Lösungsmittel eingesetzt wird, da diese mit dem p-Chinondibenzimid (**34**) unter Bildung von N,N'-[(2-Acetoxy)-dibenzoyl]-1,4-phenylendiamin (**89**) reagiert. Anhand der Reaktionszeiten erkennt man allerdings, dass der Chlorwasserstoff deutlich schneller mit (**34**) reagiert als die Essigsäure (**87**) und somit die Addition der Essigsäure (**87**) nicht als Nebenreaktion zu erwarten ist.

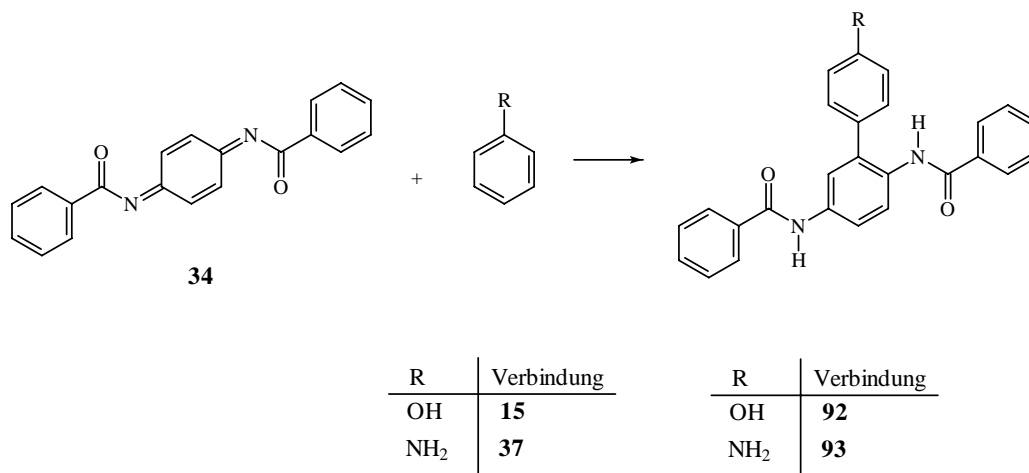
### Umsetzung mit funktionalisierten Aromaten

Auch Phenol (**15**) und Anilin (**37**) können sich an das p-Chinondibenzimid (**34**) addieren<sup>[62]</sup>.

Hierbei reagieren nicht, wie man vermuten könnte, die funktionellen Gruppen, sondern der aromatische Ring unter Ausbildung einer C-C-Bindung mit dem p-Chinondibenzimid (**34**).

Das Phenol (**15**) muß zunächst durch den Zusatz von Bortrifluorid-Ethyletherat als Katalysator aktiviert werden, während das Anilin (**37**) ohne Katalysator dazu fähig ist, Elektronendichte in den Ring zu schieben und so, die für die Reaktion notwendigen Resonanzstrukturen zu bilden. Die am wenigsten sterisch gehinderten Resonanzstrukturen können

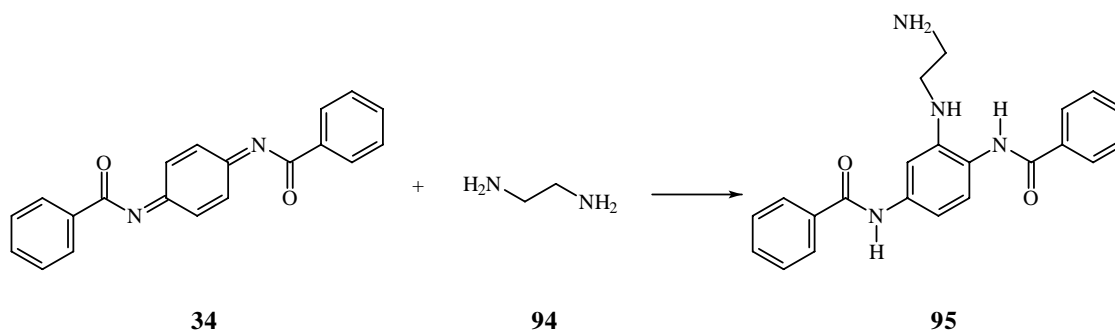
dann unter Bildung einer neuen C-C-Bindung mit dem p-Chinondibenzimid (**34**) reagieren.



**Abb. 7.39:** Reaktion von p-Chinondibenzimid (**34**) mit funktionalisierten Aromaten.

### Umsetzung mit Aminen

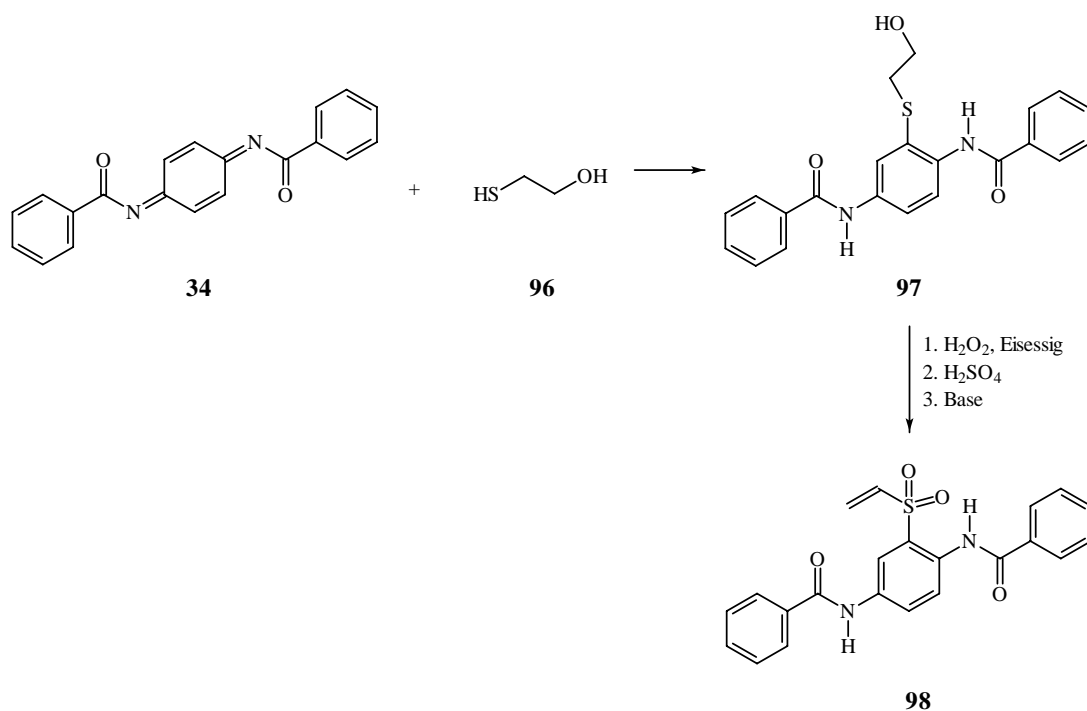
V. Selig beschreibt die Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit aliphatischen Aminen und Diaminen<sup>[93]</sup>. Diese reagieren in einer 1,4-Addition mit dem p-Chinondibenzimid (**34**). Die Reaktion soll hier exemplarisch am Beispiel von Ethylendiamin (**94**) dargestellt werden (s. Abb. 7.40).



**Abb. 7.40:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Ethylendiamin (**94**).

### Umsetzung mit Mercaptanen

Auch die 1,4-Addition von Mercaptanen an p-Chinondibenzimid (**34**) unter Bildung der entsprechenden Mercapto-p-phenylendibenzamide (**97**) wird von *V. Selig* beschrieben. Diese können dann auf verschiedenen Wegen in das 2-Vinylsulfonyl-p-phenylendibenzamid (**98**) übergeführt werden<sup>[65]</sup>. Die Reaktion soll anhand der Umsetzung des p-Chinondibenzimids (**34**) mit 2-Mercaptoethanol (**96**) zum N,N'-(2-Mercapto)-1,4-phenylendibenzamid (**97**) und der weiteren Reaktion zum N,N'-(2-Vinylsulfonyl)-1,4-phenylendibenzamid (**98**) vorgestellt werden (s. Abb. 7.41).



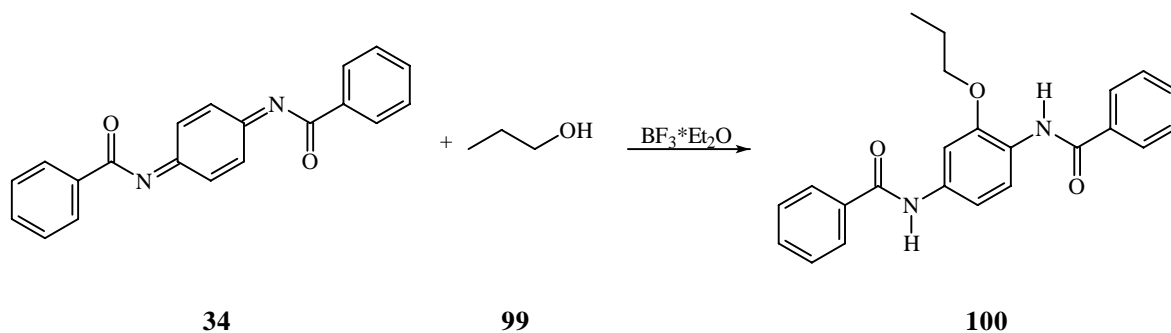
**Abb. 7.41:** Umsetzung von p-Chinondibenzamid (**34**) mit Mercaptoethanol (**96**) zum N,N'-(2-Mercapto)-1,4-phenylendibenzamid (**97**) und die weitere Umsetzung zum 2-Vinylsulfonyl-p-phenylendibenzamid (**98**).

Die Vinylsulfonylgruppe ist dazu in der Lage, mit H-aciden Verbindungen wie OH- oder NH-Gruppen Ether beziehungsweise Amine zu bilden und gewährleistet somit als hochreaktive Copolymerereinheit eine kovalente Bindung zum Matrixharz.



## 7.4.2 Umsetzung mit Alkoholen

Wie *Adams* gezeigt hat, kann das p-Chinondibenzimid (**34**) mit Alkoholen unter 1,4-Addition reagieren<sup>[62]</sup>. Um die allgemeine Gültigkeit der Reaktion zu zeigen, wurde das (**34**) unter Verwendung katalytischer Mengen Bortrifluorid-Ethyletherat neben den von *Adams* verwendeten Alkohole mit Propanol (**99**) umgesetzt. Nach kurzer Zeit kann das N,N'-(2-Propoxy)-1,4-phenylendibenzamid (**100**) durch Ausfällen mit Wasser oder Einengen der Lösung in guter Ausbeute isoliert werden.



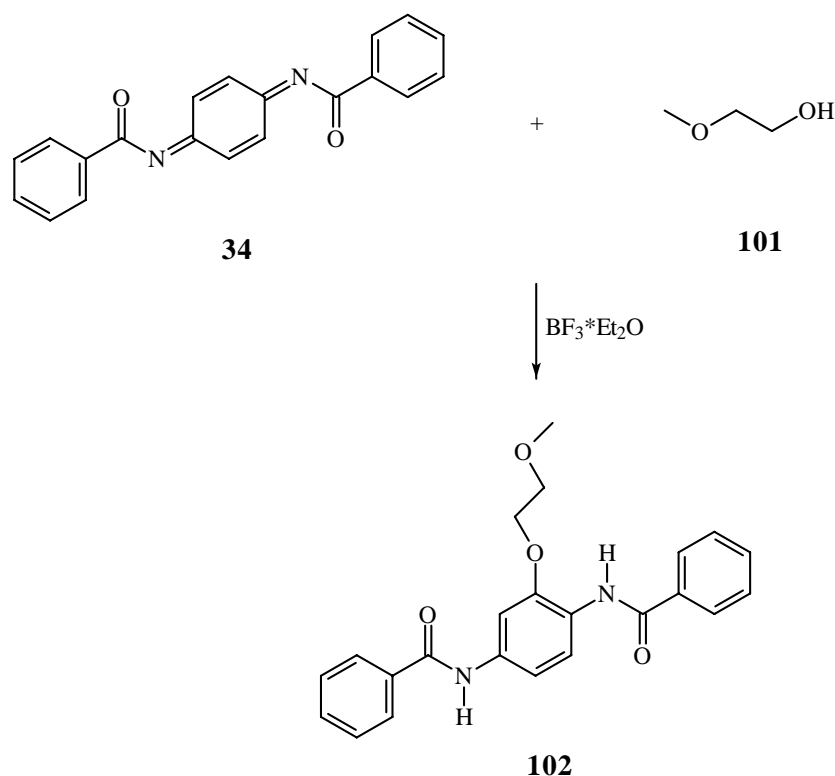
**Abb. 7.42:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Propanol (**99**).

Im Folgenden soll das p-Chinondibenzimid (**34**) mit substituierten Alkohole umgesetzt werden, die die Bildung einer kovalenten Bindung zu Epoxid-Gruppen in Matrixharzen ermöglichen sollen.

Zunächst erfolgt eine Umsetzung mit Ethylenglycolmonomethylether (**101**). Auch hier wird der Alkohol als Lösungsmittel eingesetzt (s. Abb. 7.43). Im Gegensatz zu den Reaktionen der unsubstituierten Alkohole verlängert sich die Reaktionszeit deutlich von etwa 30 Minuten auf 22 Stunden, was sich auf Grund der geringeren Reaktivität von (**101**) im Gegensatz zu den Alkoholen zu erklären läßt. Das N,N'-[2-(2-Methoxyethoxy)]-1,4-phenylendibenzamid (**102**) fällt als farbloser Feststoff aus der Lösung aus.

Das N,N'-[2-(2-Methoxyethoxy)]-1,4-phenylendibenzamid (**102**) weist zwar keine funktionelle Gruppe auf, mit der es kovalente Bindungen zum Matrixharz ausbilden könnte, aber

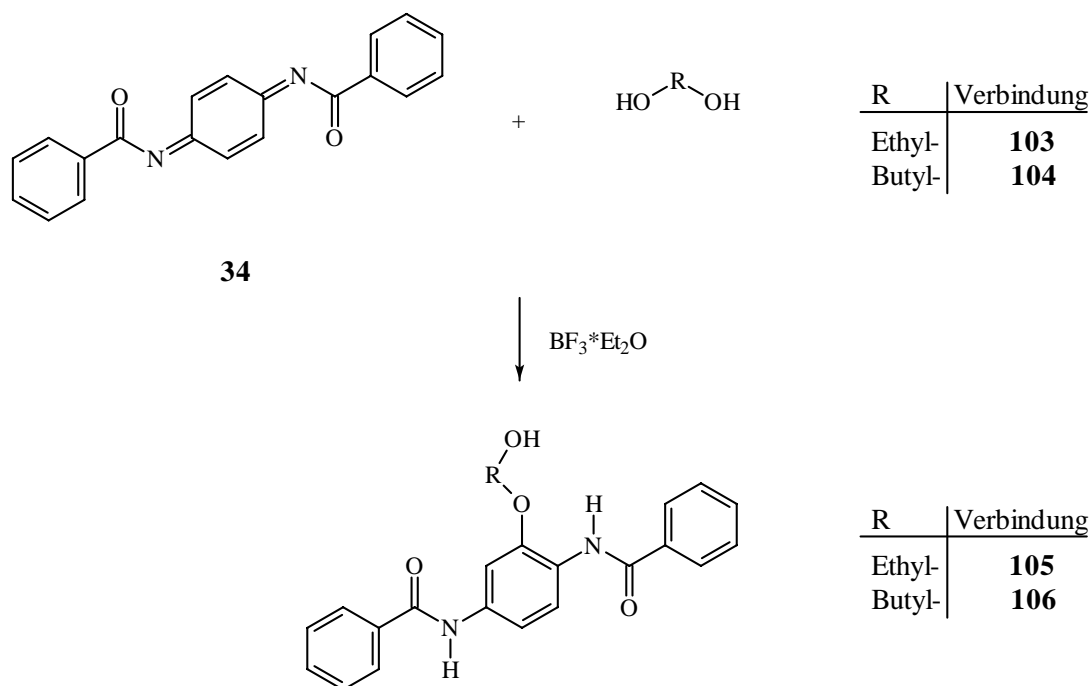
eine entsprechend modifizierte Aramidfaser kann über die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs Wasserstoffbrücken zur Matrix aufbauen, die zu einer Verbesserung der Faser-Matrix-Adhäsion beitragen können.



**Abb. 7.43:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Ethylenglycolmonomethylether (**101**).

Nun soll die Reaktion von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Diolen, wie zum Beispiel Ethandiol (**103**) und Butandiol (**104**), betrachtet werden. Die Diole (**103**) und (**104**) können allerdings nicht wie die einfachen Alkohole als Lösungsmittel eingesetzt werden, da es in diesem Fall zur Bildung polymerer Gemische kommt. Wird Verbindung (**34**) in Chloroform gelöst und mit den Diolen (**103**) und (**104**) versetzt, entstehen N,N'-[2-(2-Hydroxyethoxy)]-1,4-phenyldibenzimid (**105**) beziehungsweise N,N'-[2-(2-Hydroxybutoxy)]-1,4-phenyldibenzimid (**106**) (s. Abb. 7.44). Die Diole (**103**) und (**104**) müssen zuvor, ebenso wie die nicht-funktionalisierten Alkohole mit Bortrifluorid-Ethyletherat versetzt werden, um

ihre Acidität zu erhöhen.

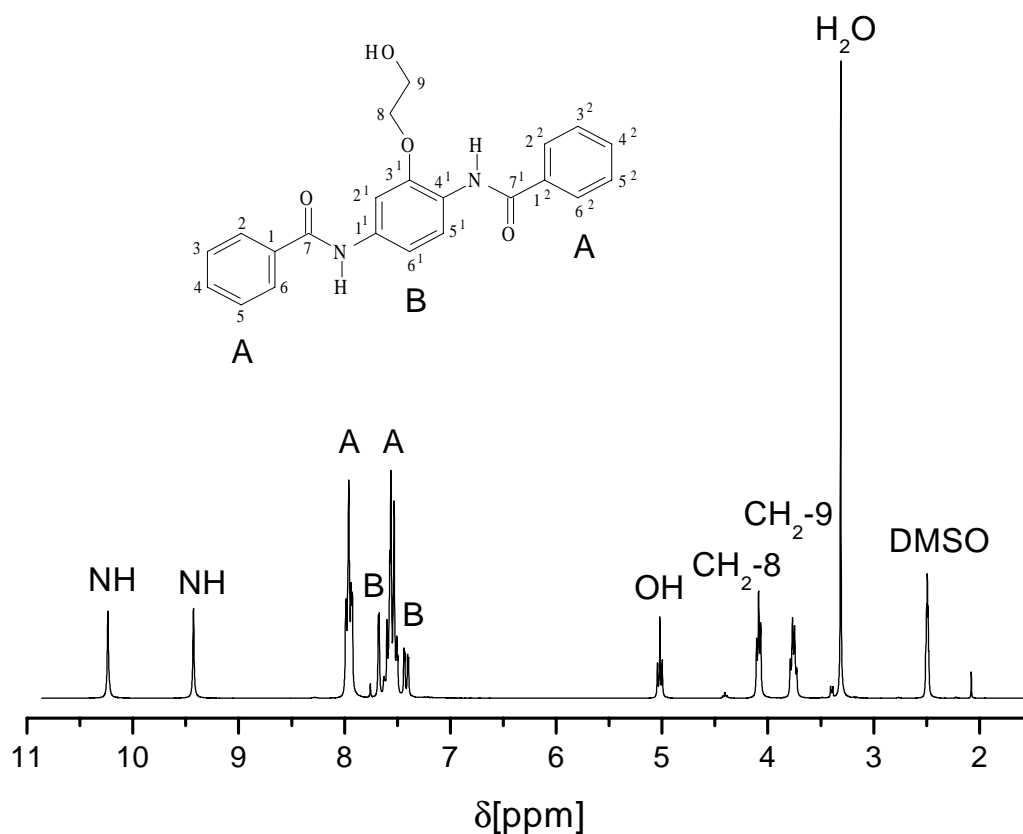


**Abb. 7.44:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Ethandiol (**103**) und Butandiol (**104**).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennt man, dass die Umsetzung des p-Chinondibenzimids (**34**) mit Ethandiol (**103**) erfolgreich durchgeführt werden konnte. Bei hohem Feld sind die Signale der beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen bei  $\delta = 3.40$  ppm und  $\delta = 3.76$  ppm zu erkennen, was in etwa dem Literaturwert von Ethandiol (**77**) entspricht<sup>[94]</sup>. Für die OH-Gruppe findet man ein Triplett bei  $\delta = 5.02$  ppm. Die Aufspaltung der OH-Gruppe zum Triplett kann auf die Kopplung mit der benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe zurück geführt werden. Im aromatischen Bereich findet man neben einem Dublett bei  $\delta = 7.42$  ppm für H-5<sup>1</sup> und -6<sup>1</sup> sowie einem Singulett bei  $\delta = 7.67$  ppm für H-2<sup>1</sup> ausschließlich Multipletts. Die beiden NH-Protonen geben auf Grund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung zwei signifikant unterschiedliche Signale bei  $\delta = 9.43$  ppm und  $\delta = 10.24$  ppm.

Durch die Einführung von Ethandiol (**103**) und Butandiol (**104**) konnten durch einfache Reaktionen ausgehend von p-Chinondibenzimid (**34**) zwei Verbindungen erhalten werden,

die mit den Epoxid-Gruppen reagieren können. Entsprechend modifizierte Aramidfasern sollten somit eine bessere Faser-Matrix-Adhäsion aufweisen.



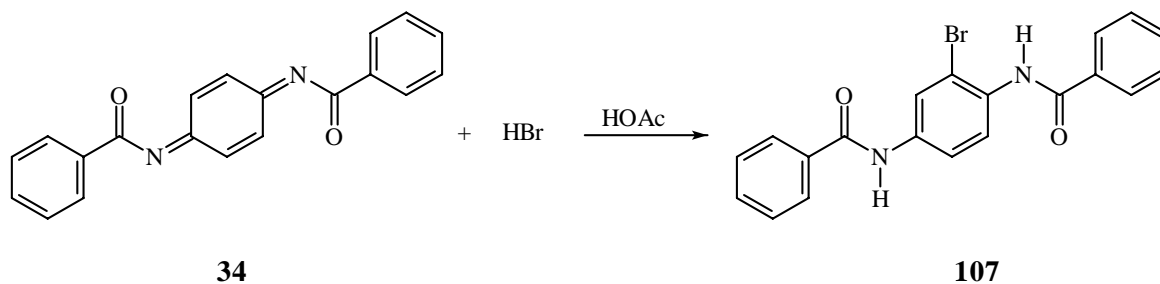
**Abb. 7.45:** Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von *N,N'*-[2-(2-Hydroxyethoxy)]-1,4-phenyldiamin (**105**)

### 7.4.3 Umsetzung mit Säuren

Neben Alkoholen eignen sich auch Säuren zur Umsetzung mit *p*-Chinondibenzimid (**34**), wie von *R. Adams* gezeigt wurde<sup>[61, 63]</sup>.

Die von *Adams* vorgestellte Methode zur Darstellung des *N,N'*-(2-Chloro)-1,4-phenyldi-

benzamid (**91**) soll nun genutzt werden, um die korrespondierende Bromo-Verbindung (**107**) herzustellen (s. Abb. 7.46).



**Abb. 7.46:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Bromwasserstoff (**107**).

Dafür wird das p-Chinondibenzimid (**34**) bei Raumtemperatur mit einem 1:1-Gemisch von Bromwasserstoff in Eisessig umgesetzt. Nach etwa 1.5 Stunden ist die Reaktion beendet, was an der Entfärbung des gelben Eduktes zu erkennen ist. Das N,N'-(2-Bromo)-1,4-phenyldibenzamid (**107**) kann durch Filtrieren und anschließendes Kristallisieren aus Toluol in Form farbloser Nadeln erhalten werden.

Carbonsäuren werden vom p-Chinondibenzimid (**34**) unter Bildung von N,N'-(2-Acyloxy)-1,4-phenyldibenzamid addiert. Die von *Adams* beschriebenen Reaktionen sollen hier auf funktionalisierte Carbonsäuren übertragen werden.

Zunächst soll das p-Chinondibenzimid (**34**) mit Chloressigsäure (**108**) umgesetzt werden (s. Abb. 7.47). Dafür wird ein Überschuss von Chloressigsäure (**108**) im festen Zustand gründlich mit dem p-Chinondibenzimid (**34**) vermischt und dann langsam über den Schmelzpunkt der beiden Substanzen erhitzt. Sobald der Schmelzpunkt erreicht ist, setzt die Reaktion ein, was an der Braunfärbung der Schmelze zu erkennen ist. Nach Ende der Reaktion kann die überschüssige Säure (**108**) durch Auskochen mit n-Hexan aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Das N,N'-[2-(2-Chloracetoxy)]-1,4-phenyldibenzamid (**109**) wird durch Kristallisation aus Chloroform in Form farbloser Nadeln erhalten.

Auch wenn N,N'-[2-(2-Chloracetoxy)]-1,4-phenyldibenzamid (**108**) keine funktionelle

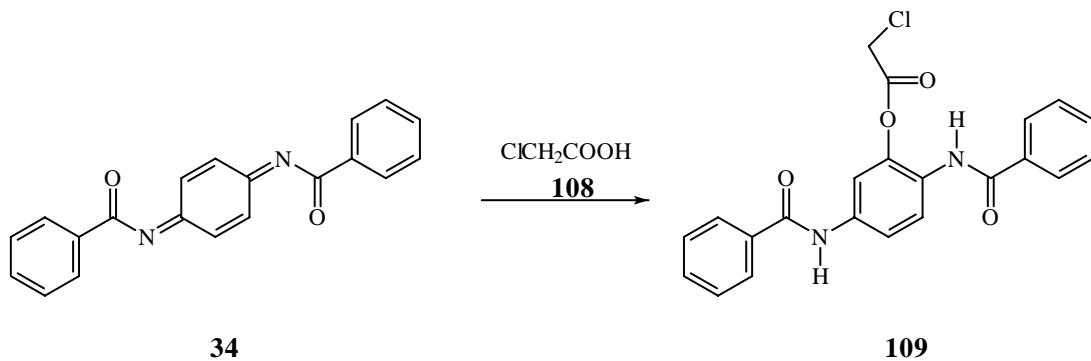


Abb. 7.47: Addition von Chloressigsäure (**108**) an p-Chinondibenzimid (**34**).

Gruppe aufweist, die kovalente Bindungen zu Bestandteilen von Matrixharzen eingehen kann, so kann die Faser-Matrix-Adhäsion bei entsprechen modifizierten Fasern auf Grund von Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren am Chlor und der Matrix verbessert werden.

Bei der Reaktion von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Methacrylsäure (**13**) zum N,N'-(2-Methacryloxy)-1,4-phenylenedibenzimid (**110**) soll eine terminale Doppelbindung in das Molekül eingeführt werden (s. Abb. 7.48).

Die Methacrylsäure (**13**) wird in der Reaktion als Lösungsmittel eingesetzt. Nach 18stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff abgesaugt und gründlich mit Aceton gewaschen.

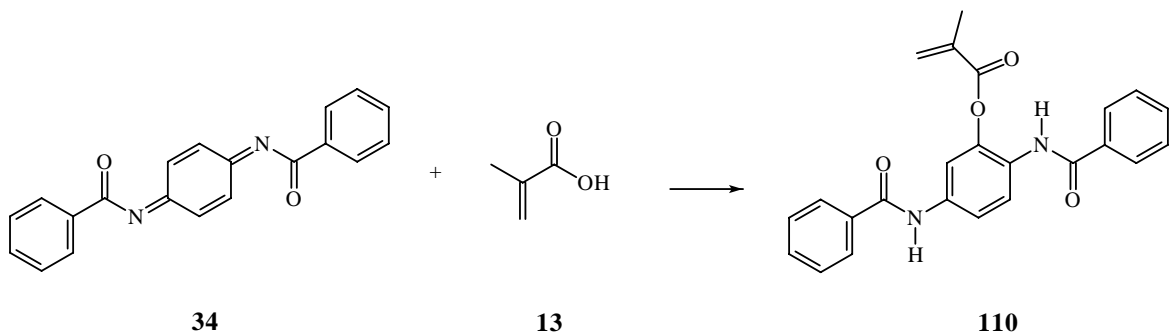


Abb. 7.48: Addition von Methacrylsäure (**13**) an p-Chinondibenzimid (**34**)

Durch die Einführung der terminalen Doppelbindung ist es gelungen, eine Verbindung herzustellen, die mit ungesättigten Polyesterharzen Bindungen ausbilden.

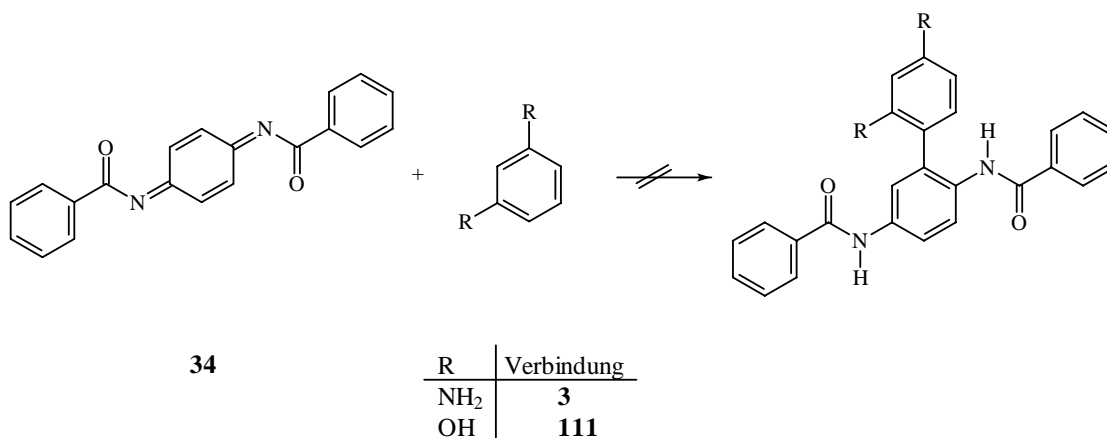
Die Umsetzung mit aromatischen Carbonsäuren in Anlehnung an die von *Adams* anhand von Benzoesäure (**88**) beschriebene Methode gelang auf Grund zu hoher Schmelzpunkte der Verbindungen nicht. Auch die Durchführung in inerten Lösungsmitteln führte nicht zum Erfolg.

#### 7.4.4 Umsetzung mit funktionalisierten Aromaten

Neben den Reaktionen mit Säuren oder Alkoholen, kann das p-Chinondibenzimid (**34**) auch mit funktionalisierten Aromaten wie Phenol (**15**) und Anilin (**37**) reagieren.

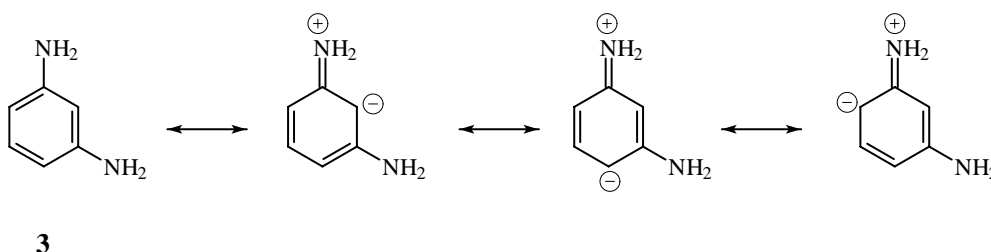
Analog zu den von *Adams* beschriebenen Reaktionen soll nun, nachdem die von ihm beschriebenen Umsetzungen mit Essigsäure (**87**) und Benzoesäure (**88**) durchgeführt wurden, um die Gültigkeit der Reaktion zu überprüfen, das p-Chinondibenzimid (**34**) mit mehrfach funktionalisierten Verbindungen umgesetzt werden.

Die Umsetzungen mit Resorcin (**111**) und 1,3-Phenylendibenzamid (**3**) führten nicht zu den gewünschten Produkten.



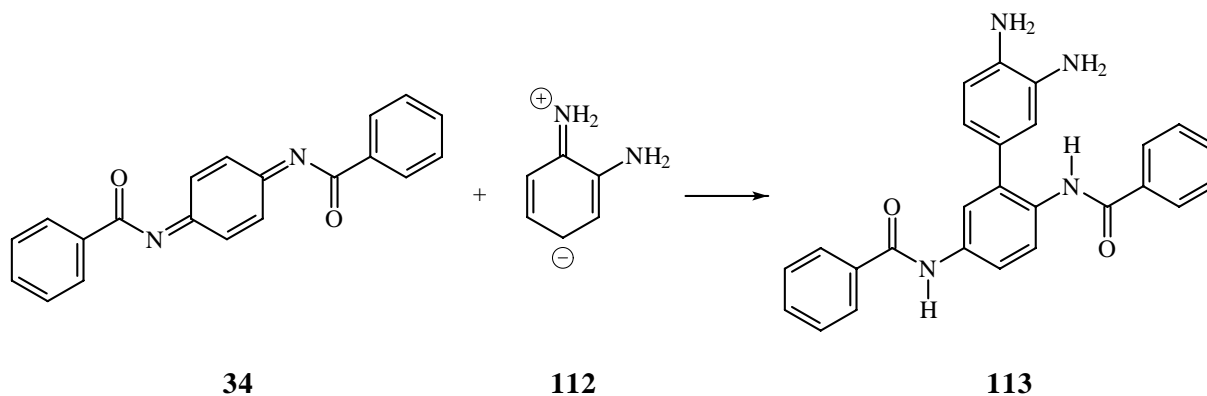
**Abb. 7.49:** Versuch der Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit 1,3-Phenylendibenzamid (**3**) und Resorcin (**111**).

Das lässt sich dadurch erklären, dass Resorcin (**111**) und 1,3-Phenylendiamin (**3**) nur an sterisch gehinderten Positionen eine Nucleophilie aufweisen, was am Beispiel des 1,3-Phenylendiamin (s. Abb. 7.50) gezeigt werden soll.



**Abb. 7.50:** Resonanzstrukturen von 1,3-Phenylendiamin (**3**).

Im Gegensatz dazu läuft die Umsetzung des p-Chinondibenzimid (**34**) mit 1,2-Phenylendiamin (**112**) unter Bildung von N,N'-[2-(3,4-Diaminophenyl)]-1,4-phenyldibenzimid (**113**) analog der Reaktion mit Anilin (**37**) ab.



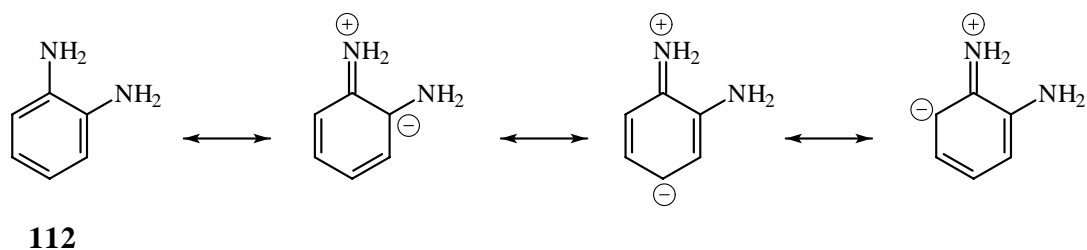
**Abb. 7.51:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit 1,2-Phenylendiamin (**112**).

Das lässt sich dadurch erklären, dass die nucleophilen Positionen des 1,2-Phenylendiamin (**112**) nicht durch *ortho*-ständigen Substituenten sterisch gehindert sind (s. Abb. 7.51).

Durch die Einführung des 1,2-Phenylendiamins (**112**) wurde auf einfachem Weg eine sehr



vielversprechende Verbindung synthetisiert, die mit zwei Amino-Gruppen kovalente Bindungen zu Epoxidharzen eingehen kann.



**Abb. 7.52:** Resonanzstrukturen von 1,2-Phenyldiamin (**112**).

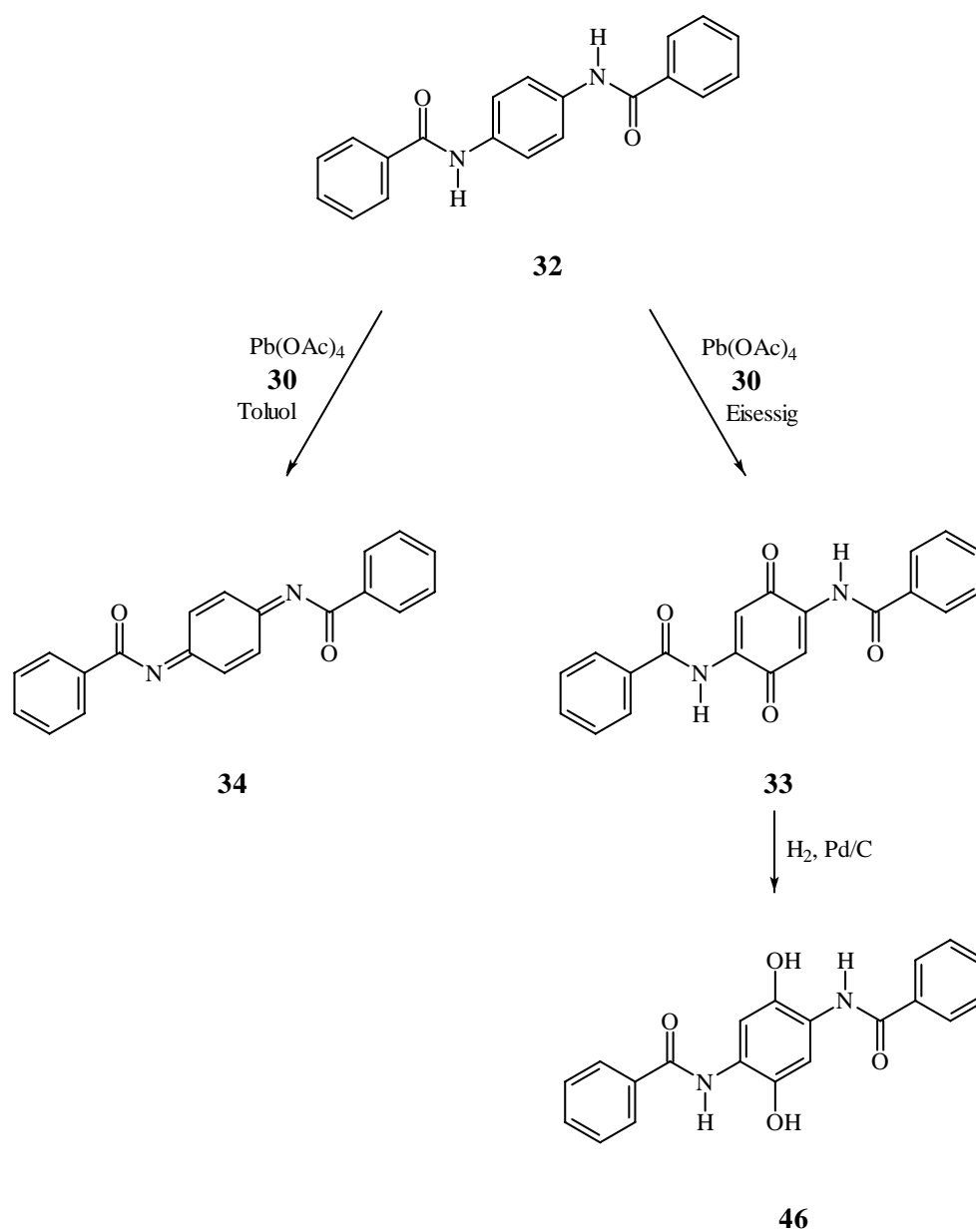
## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In Bezug auf ihre Festigkeit sowie ihre chemische und thermische Beständigkeit nehmen Aramidfasern unter den organischen Synthefasern eine besondere Stellung ein. Durch ihren Einsatz in Faserverbundwerkstoffen wird die Herstellung hochfester Materialien bei geringem Strukturgewicht ermöglicht.

Ein großer Nachteil der Aramide liegt allerdings in ihrer sehr glatten und chemisch inerten Oberfläche. Das führt dazu, dass die Fasern keine oder nur sehr schwache Bindungen zum Matrixharz eingehen können. Aus diesem Grunde sollen Aramidfasern vor ihrem Einsatz einer Oberflächenvorbehandlung unterzogen werden, um funktionelle Gruppen auf die Faseroberfläche zu bringen, was eine deutlich bessere Adhäsion zwischen Faser und Matrix zur Folge hat.

Die in dieser Arbeit an zwei Modellsubstanzen durchgeführten Reaktionen beschreiben, wenn sie sich an der Oberfläche von Aramidfasern durchführen lassen, Möglichkeiten zur Verbesserung der Faser-Matrix-Adhäsion.

Zunächst wird das als Ausgangssubstanz verwendete *N,N'*-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) mit Bleitetraacetat (**30**) in Eisessig (**87**) zum *N,N'*-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**) oxidiert. Dieses kann dann zum *N,N'*-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) hydriert werden. Durch diese Reaktionssequenz konnten zwei reaktive Zentren im Molekül generiert werden, die nun für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Dass bei der Oxidation von *N,N'*-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) mit Bleitetraacetat (**30**) in Eisessig das *p*-Chinon (**33**) entsteht und nicht, wie von *V. Selig* vermutet, das *o*-Chinon



**Abb. 8.1:** Oxidation von 1,4-Phenyldibenzamid (**32**) zum p-Chinondibenzimid (**34**) und zum N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzimid (**33**) mit anschließender Reduktion zum N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzimid (**46**).

(43)<sup>[65]</sup>, kann durch röntgenkristallographische Messungen gezeigt werden.

Die zweite Modellsubstanz wird durch die Umsetzung von N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (32) mit Bleitetraacetat (30) in trockenem Toluol hergestellt (s. Abb. 8.1). Das so erhaltene p-Chinondibenzimid (34) kann durch 1,4-Addition zahlreicher Verbindungen modifiziert werden.

Der Nachteil dieser Reaktionen liegt in der Verwendung des als Oxidationsmittel eingesetzten Bleitetraacetats (30), da es sowohl giftig als auch umweltschädlich ist. Es hat sich allerdings gezeigt, dass andere Oxidationsmittel bei diesem System nicht eingesetzt werden können, da entweder nicht trennbare Produktgemische entstehen, oder keine Reaktion stattfindet. So bleibt nur die Nutzung von Bleitetraacetat als Oxidationsmittel.

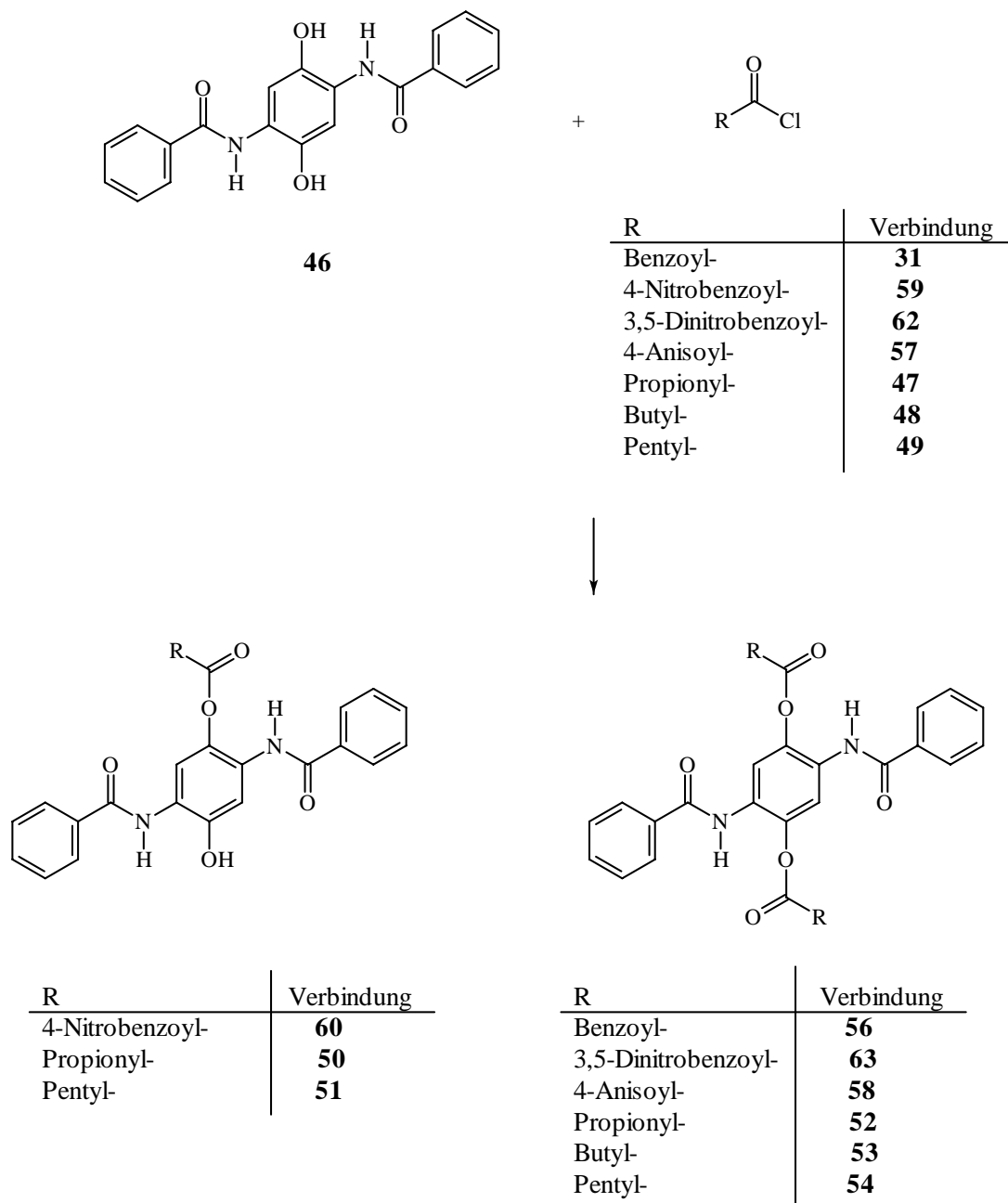
Um die Menge an eingesetztem Bleitetraacetat (30) möglichst gering zu halten, wäre es sinnvoll, nach Möglichkeiten zu suchen, die die Arbeit in einem Kreislauf-System ermöglichen, in dem das entstandene Bleidiacetat zum Bleitetraacetat (30) aufoxidiert und der Reaktion wieder zugeführt werden kann.

Bei der Umsetzung mit aromatischen Säurechloriden entstehen in fast allen Fällen die disubstituierten Produkte (s. Abb. 8.2).

Die einzige Ausnahme bildet die Umsetzung des p-Hydrochinons (46) mit 4-Nitrobenzoylchlorid (59); hier entsteht die monosubstituierte Verbindung (60) (s. Abb. 8.2).

Die bei der Reaktion mit 4-Nitrobenzoylchlorid (59) und 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (62) erhaltenen Verbindungen (60) und (63) können unter moderaten Bedingungen in die korrespondierenden Amino-Verbindungen (61) und (64) übergeführt werden. Es gelingt also die Einführung einer polymerspezifischen Gruppe, die zur Ausbildung kovalenter Bindungen zu Epoxidharzen befähigt ist. Im Gegensatz dazu kann das dargestellte N,N'-[Bis-2,5-(4-Methoxybenzoyloxy)]-1,4-phenylendibenzamid (58) ausschließlich über freie Elektronenpaare mit einem Matrixharz wechselwirken, was nur zu einer geringen Verbesserung der Adhäsion führen sollte.

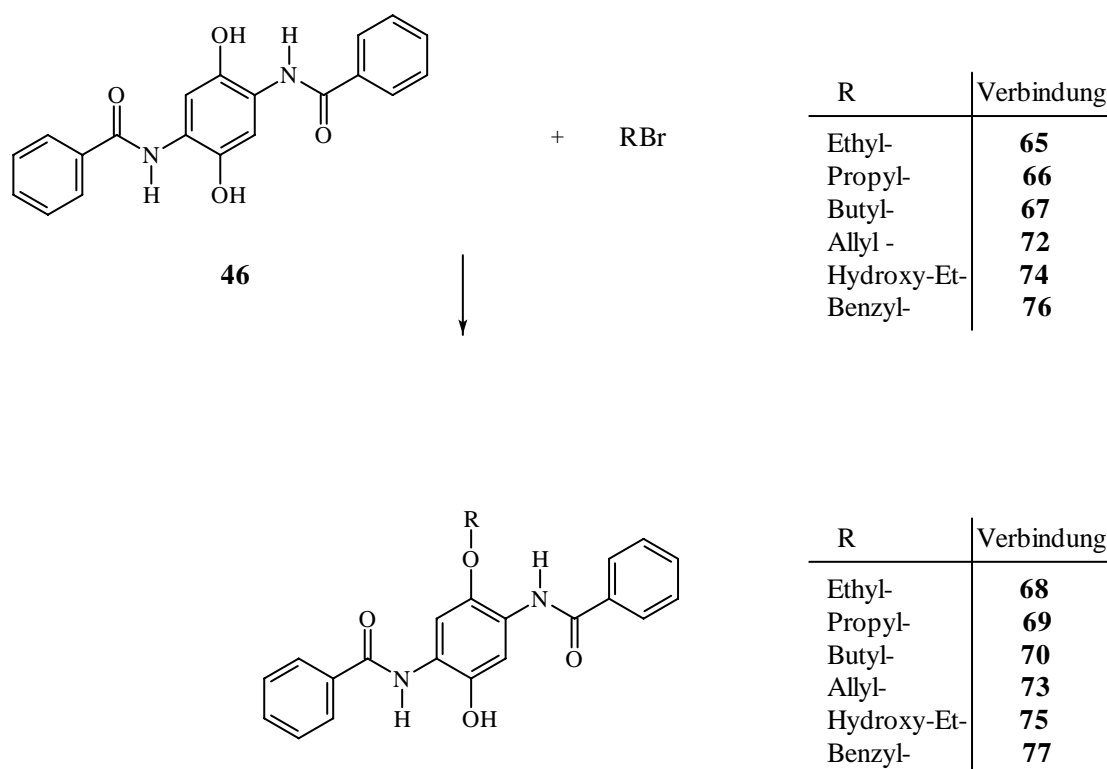
Bei der Umsetzung des p-Hydrochinons (46) mit aromatischen Säurechloriden kann anhand der Röntgenstruktur des N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (56) gezeigt werden, dass die disubstituierten Moleküle eine annähernd planare Struktur einnehmen.



**Abb. 8.2:** Umsetzung vom p-Hydrochinon (**46**) mit verschiedenen Säurechloriden.

Wird das N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit aliphatischen Säurechloriden umgesetzt, erhält man in den meisten Fällen ein Produktgemisch aus mono- und disubstituierten Verbindung, deren Trennung nicht gelungen ist.

Das N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) kann mit Alkylbromiden zu Ethern umgesetzt werden. Die Reaktion mit aliphatischen und benzylichen Bromiden verläuft nach dem Mechanismus der Williamsonschen Ethersynthese. Auch funktionalisierte Bromide können ohne Schwierigkeiten auf diesem Weg mit dem p-Hydrochinon (**46**) umgesetzt werden (s. Abb. 8.3).

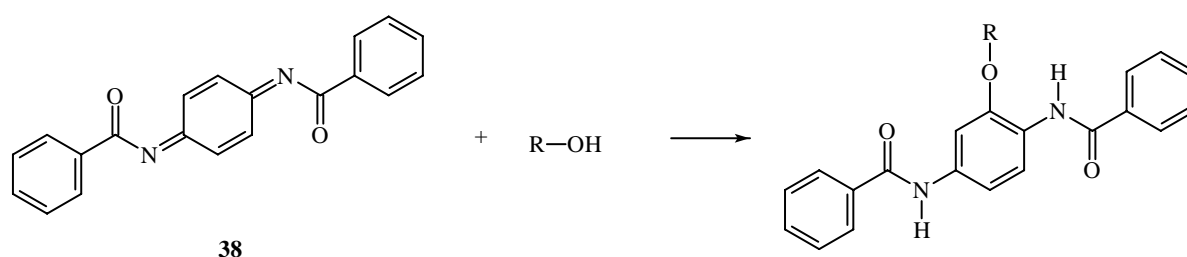


**Abb. 8.3:** Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) mit verschiedenen Alkylbromiden.

Die Umsetzung des p-Hydrochinons (**46**) zu Diarylethern gelingt nicht. Die in der Literatur bekannten Reaktionen lassen sich nicht auf die hier verwendete Verbindung anwenden. In den meisten Fällen läßt sich das Problem auf die geringe Löslichkeit des p-Hydrochinons

(46) zurückführen.

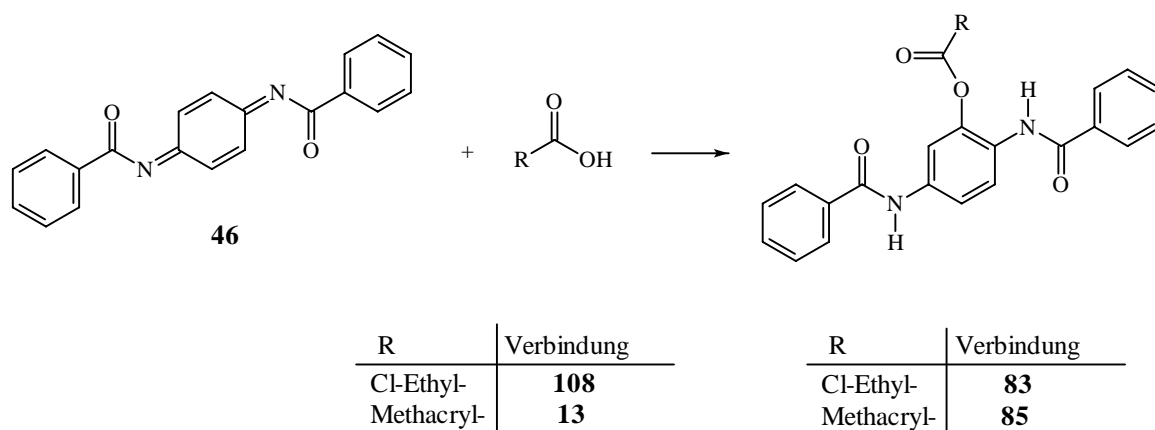
Das p-Chinondibenzimid (**34**) kann mit Alkoholen in einer 1,4-Addition unter Bildung der entsprechenden Ether reagieren. Bei der Reaktion wird Bortrifluorid-Ethyletherat als Katalysator eingesetzt, das die Acidität des Alkohols erhöht, so dass dieser mit dem p-Chinondibenzimid (**34**) reagieren kann. Während die einfachen Alkohole selbst als Lösungsmittel eingesetzt werden, ist es bei der Umsetzung mit Diolen nötig, das p-Chinondibenzimid (**34**) in Chloroform zu lösen. Wird es in den Diolen selbst umgesetzt, entsteht ein polymeres Gemisch, das nicht getrennt und identifiziert werden konnte.



R	Verbindung	R	Verbindung
Propyl-	<b>99</b>	Propyl-	<b>100</b>
Methoxyethyl-	<b>101</b>	Methoxyethyl-	<b>102</b>
Hydroxyethyl-	<b>103</b>	Hydroxyethyl-	<b>105</b>
Hydroxybutyl-	<b>104</b>	Hydroxybutyl-	<b>106</b>

**Abb. 8.4:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Alkoholen.

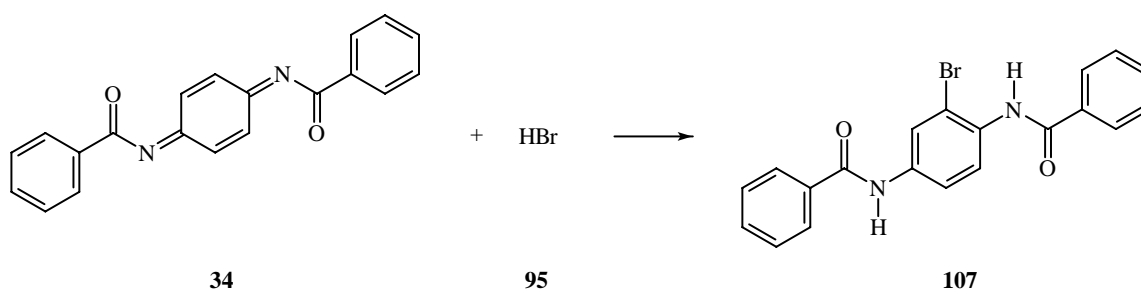
Durch die Umsetzung des p-Chinondibenzimids (**34**) mit Carbonsäuren erhält man die entsprechenden Ester. Bei der Addition der Säuren muß zwischen flüssigen und festen Säuren unterschieden werden. Das p-Chinondibenzimid (**34**) kann in den flüssigen Säuren direkt gelöst und zur Reaktion gebracht werden. Bei den festen Säuren hat man die Möglichkeit, die beiden Edukte entweder im festen Zustand zu vermischen und dann langsam zu schmelzen, oder in einem inerten Lösungsmittel wie Chloroform zu arbeiten. Bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel erhöht sich allerdings die Reaktionszeit deutlich und die Ausbeuten sind geringer.



**Abb. 8.5:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Carbonsäuren.

Durch die Umsetzung mit Methacrylsäure konnte eine polymerspezifische Gruppe in das Molekül eingeführt werden, die in der Lage ist, zu einem ungesättigten Polyester-Harz Bindungen auszubilden.

Auch mit Bromwasserstoff kann das p-Chinondibenzimid (**34**) unter Bildung von N,N'-(2-Bromo)dibenzoyl-1,4-phenylendiamin (**107**) zur Reaktion gebracht werden. Die Säure wird dabei in einer 1:1-Mischung mit Eisessig eingesetzt.



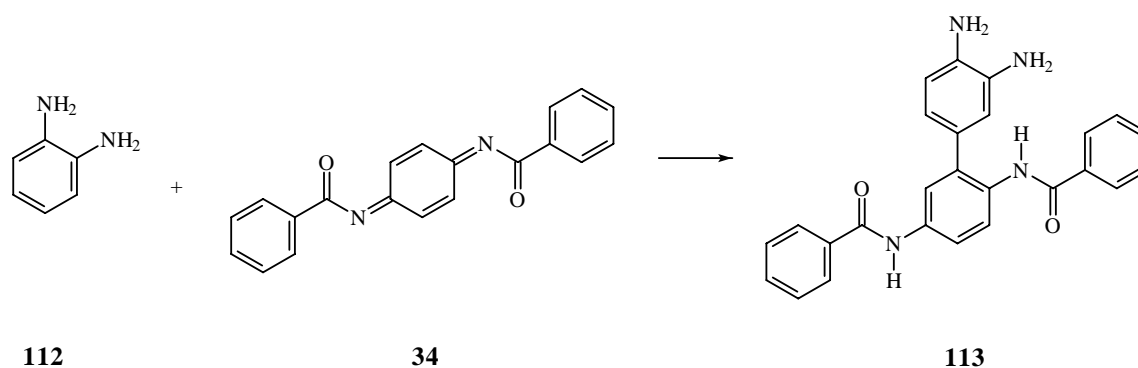
**Abb. 8.6:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit Bromwasserstoff.

Das p-Chinondibenzimid (**34**) kann neben einfach funktionalisierten Aromaten wie Anilin (**37**) und Phenol (**15**) auch mit 1,2-Phenylendiamin (**112**) unter Bildung von N,N'-[2-(3,4-Diaminophenyl)]-1,4-phenylendibenzamid (**113**) umgesetzt werden. Bei dieser Reaktion



kommt es nicht, wie man zunächst erwarten würde, zu einer Verknüpfung über Stickstoff bzw. Sauerstoff, sondern zur Ausbildung einer C-C-Bindung.

Während die Reaktion mit 1,2-Phenylendiamin (**112**) analog zu der mit Anilin (**37**) unter Bildung von N,N'-[2-(3,4-Diaminophenyl)]-1,4-phenyldibenzamid (**113**) abläuft, reagiert das 1,3-Phenyldibenzamid (**3**) nicht mit p-Chinondibenzimid (**34**), was vermutlich auf sterische Hinderung zurückzuführen ist.



**Abb. 8.7:** Umsetzung von p-Chinondibenzimid (**34**) mit 1,2-Phenylendiamin (**112**).

Es zeigt sich, dass das Konzept der Umsetzung des p-Hydrochinons (**46**) mit Säurechloriden und Bromiden zu neuen Verbindungen führt. So ist es gelungen, reaktive funktionelle Gruppen in das Molekül einzuführen.

Auch die 1,4-Addition verschiedener Verbindungen an das p-Chinondibenzimid (**34**), die bereits von *R. Adams* vorgestellt wurden, konnten erfolgreich an weiteren Verbindungen belegt werden. Dabei konnten mehrere Verbindungen synthetisiert werden, die ebenfalls reaktive funktionelle Gruppen enthalten.

Inwieweit sich diese Methoden auch auf größere Modellsubstanzen oder die *Kevlar*-Fasern anwenden lassen, bleibt zu untersuchen. Bekannt ist, dass die Oxidation mit Bleitetraacetat an der Faser gelingt<sup>[92, 65]</sup>. Auch die Reduktion von Nitro- zu Amino-Gruppen an der Aramidfaser ist bekannt<sup>[51]</sup>. Für die Übertragung der in dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen auf die Faser, müssten die Reaktionsbedingungen deutlich umgestellt werden, da keine homogene Reaktionsmischung vorliegt, sondern eine heterogene. In welcher Weise

die Reaktionen in einer heterogenen Mischung ablaufen, müßte in späteren Arbeiten noch untersucht werden.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Allgemeines

Die Messungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgten am FT-NMR-Spektrometer AC 250P, am Avance DRX 500, sowie am Avance 600 der Fa. Bruker. Als Lösungsmittel wurden  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{DMSO-d}_6$  mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard verwendet. Die aufgeführten Werte sind in ppm angegeben und beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala. Die Zuordnung der mit \* gekennzeichneten Signale ist nicht gesichert.

Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer der Fa. BIO-RAD aufgenommen. Die Feststoffe wurden als Kaliumbromid-Verreibung (KBr-Uvasol) vermessen.

Die EI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer VG Auto-Spec X der Firma Micromass bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen. ESI-Spektren wurden am Esquire 3000 der Firma Bruker Daltronics, die MALDI-Spektren am Voyager-DE (MALDI-TOF) der Firma PE-Biosystems aufgenommen.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur Mod. IA 6304 der Fa. Electrothermal in offenen Kapillaren. Die Werte sind nicht korrigiert.

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 beschichtete Aluminiumfolien (Schichtdicke 0.2 mm) mit Fluoreszenzindikator  $\text{F}_{254}$  der Fa. Merck ver-

wendet.

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

Die Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre wurden mit nachgereinigtem, wasser- und kohlendioxidfreiem Argon durchgeführt.

Falls nicht anders angegeben, wurden Chemikalien der Firmen Fluka, Aldrich, Merck, Riedel-de Haën, Acros und Jansen Chimica verwendet.

## 9.2 Darstellung der Modellsubstanzen

### 9.2.1 Darstellung von N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (32)

11.9 g (11.0 mmol) 1,4-Phenylendiamin (**5**) werden in 170 ml DMAc gelöst. Bei 5 °C wird eine Lösung von 25.6 ml (22.0 mmol) Benzoylchlorid (**31**) in 150 ml DMAc unter intensivem Rühren zugegeben. Die Lösung wird dann zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Versetzen mit reichlich destilliertem Wasser wird das Produkt ausgefällt. Der grau-violette Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit destilliertem Wasser, anschließend mit viel Aceton farblos gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Kristallisation aus DMAc/Wasser (6:1) ist möglich.

Ausbeute: 33.5 g (10.6 mmol, 91 % d. Th.)(Lit.<sup>[66]</sup>: 96 % d. Th.)

Smp.: 343 °C (Lit.<sup>[66]</sup>: 344 °C)

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.59 (Lit.<sup>[66]</sup>: 0.59)

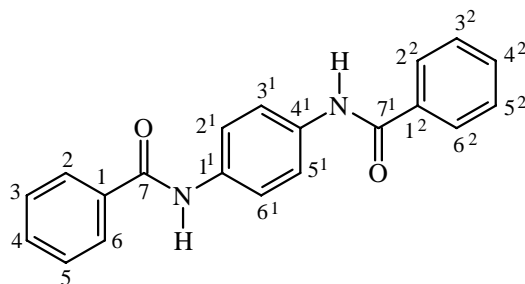
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3330, 3065, 1915, 1660, 1580, 1550, 1400, 1320, 1260, 1075, 930, 900, 830, 715.

<sup>1</sup>**H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.49-7.62 (m, 6H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.75 (s, 4H, CH-2<sup>1</sup>, -3<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 7.96 (dd, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 10.22 (s, 2H, NH).

<sup>13</sup>**C-NMR** (62.9 MHz, DMSO, TMS):  $\delta$  [ppm] = 120.60 (tert, C-2<sup>1</sup>, -3<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 127.49 (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.28 (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 131.39 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.87 (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 165.28 (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 655 [2M+Na]<sup>+</sup>, 389 [M+Na]<sup>+</sup>, 317 [M+H]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (317),  $m/z$ : 317, 316, 299, 239, 211, 195, 116, 105.



$C_{20}H_{16}N_2O_2$  (316.35)

### 9.2.2 Darstellung von N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**)

3.16 g (10.0 mmol) N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) und 8.70 g (20.0 mmol) Bleitetraacetat (**30**) werden in 150 ml Eisessig suspendiert und mit 1.50 ml Bortrifluorid-Ethyl-etherat versetzt. Die Suspension wird vier Stunden bei 70-80 °C gerührt. Entstandenes Bleidiacetat wird aus der noch warmen Lösung abgesaugt. Man läßt die Mutterlauge auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert das entstandene N,N'-1,4-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-dibenzamid (**33**) ab. Die erhaltenen gelb-braunen Kristalle werden aus Dioxan umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in Form gelber Nadeln.

Ausbeute: 1.09 g (3.15 mmol, 32 % d. Th.)

Smp.: 269 °C

$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.89

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3338, 3143, 3056, 1690, 1640, 1597, 1514, 1487, 1322, 1291, 1244, 1190, 1165, 1073, 1024, 886, 706, 644.

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.50-7.66 (m, 6H,  $CH$ -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.77 (s, 2H,  $CH$ -2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 7.91 (dd, 4H,  $CH$ -2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>,  $^3J$  = 6.9 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz), 9.18 (s, 2H, NH).

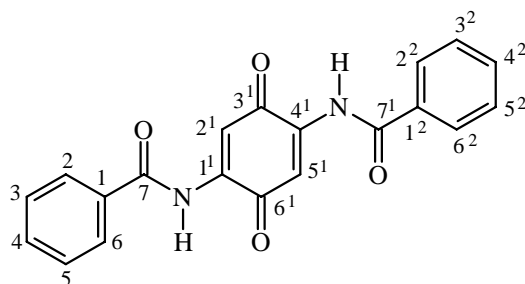
**$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 110.97 (tert, C-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 127.44 (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 129.15 (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 133.02 (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 133.23 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>),

139.77 (quart, C-1,  $-1^2$ ), 165.85 (quart, C-7,  $-7^1$ ), 183.22 (quart, C-3<sup>1</sup>,  $-6^1$ ).

MS (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 714  $[2M+Na]^+$ , 369  $[M+Na]^+$ .

MS (ESI, neg. Ionen),  $m/z$ : 345  $[M-H]^-$ .

MS/MS (345),  $m/z$ : 345, 317, 268, 242, 198, 122.



$C_{20}H_{14}N_2O_4$  (346.34)

### 9.2.3 Darstellung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (46)

1.00 g (2.89 mmol) N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**) und 70.0 mg Pd/C werden in 150 ml DMAc suspendiert. Die Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur in einer Parr-Apparatur unter 1.1 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert und die klare gelbgrüne Lösung mit reichlich destilliertem Wasser versetzt, wobei das Produkt als amorpher gelbgrüner Feststoff ausfällt, der abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0.95 g (2.73 mmol, 94 % d. Th.)

Smp.: > 290 °C Zersetzung

$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.25

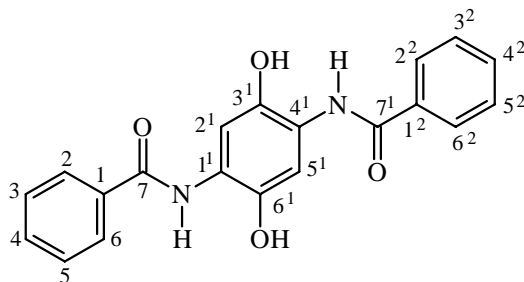
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3408, 3133, 1718, 1642, 1566, 1489, 1447, 1398, 1313, 1237, 1205, 1191, 1076, 1024, 939, 926, 873, 790.

$^1H$ -NMR (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.50-7.63 (m, 8H, CH-2<sup>1</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>1</sup>, -5<sup>2</sup>), 7.97 (dd, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz), 9.28 (s, 2H, OH), 9.39 (s,

2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 110.62 (tert, C-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 122.71 (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 127.33 (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.47 (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 131.57 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.36 (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 140.94 (quart, C-3<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 164.86 (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (MALDI-TOF, Matrix: DHB, Kationen),  $m/z$ : 697  $[2\text{M}+\text{H}]^+$ , 387  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 371  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 349  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (348.35)



## 9.3 Umsetzungen von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (46)

### 9.3.1 Umsetzungen mit Säurechloriden

#### Darstellung von N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (56)

Zu einer Lösung von 0.44 g (1.26 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (46) in 40 ml DMAc und 0.50 ml trockenem Pyridin werden bei Raumtemperatur 1.00 ml (2.62 mmol) Benzoylchlorid (31) in 10 ml DMAc langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird bei 100 °C gerührt. Nach 90 Minuten wird die Lösung auf die dreifache Menge Wasser gegossen um das Produkt auszufällen. Der Feststoff wird abgesaugt und gründlich mit Dioxan gewaschen. Man erhält einen amorphen, farblosen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0.33 g (0.59 mmol, 47 % d. Th.)

Smp.: 264 °C

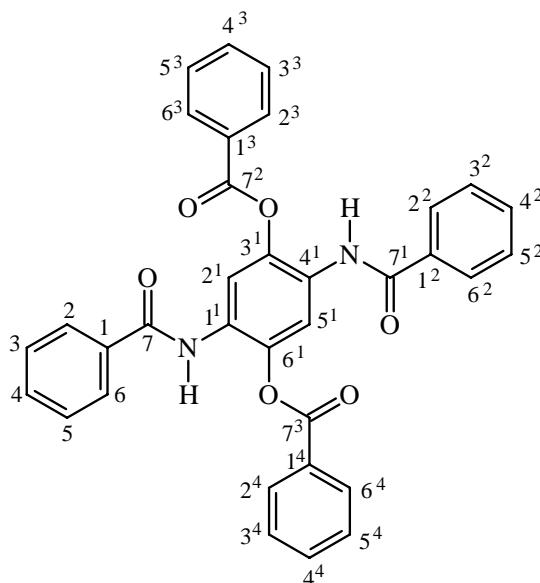
R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.73

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3399, 3332, 3166, 3068, 1719, 1671, 1601, 1547, 1536, 1499, 1451, 1414, 1312, 1268, 1241, 1206, 1158, 1063, 891, 708.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.42-7.97 (m, 18H, CH-2, -2<sup>1</sup>, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -3<sup>3</sup>, -3<sup>4</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -4<sup>3</sup>, -4<sup>4</sup>, -5, -5<sup>1</sup>, -5<sup>2</sup>, -5<sup>3</sup>, -5<sup>4</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 8.13-8.16 (m, 4H, CH-2<sup>3</sup>, -2<sup>4</sup>, -6<sup>3</sup>, -6<sup>4</sup>), 10.21 (s, 2H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 120.57 (tert, C-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 127.55 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 127.86 (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 128.27\*, 128.74\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.97 (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 129.72 (tert, C-2<sup>3</sup>, -2<sup>4</sup>, -6<sup>3</sup>, 6<sup>4</sup>), 131.61 (tert, C-3<sup>3</sup>, -3<sup>4</sup>, -5<sup>3</sup>, -5<sup>4</sup>), 133.85 (tert, C-4<sup>3</sup>, -4<sup>4</sup>), 134.08 (quart, C-3<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 141.31 (quart, C-1<sup>3</sup>, -1<sup>4</sup>), 163.81\*, 165.57\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>, -7<sup>2</sup>, -7<sup>3</sup>).

**MS** (MALDI-TOF, Matrix: DHB, Kationen),  $m/z$ : 1113 [2M+H]<sup>+</sup>, 595 [M+K]<sup>+</sup>, 579 [M+Na]<sup>+</sup>, 557 [M+H]<sup>+</sup>.



$C_{34}H_{24}N_2O_6$  (556.57)

### Darstellung von N,N'-[2-(4-Nitrobenzoyloxy)-5-hydroxy]-1,4-phenyldibenzamid (**60**)

Zu einer Lösung von 0.54 g (1.55 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) in 30 ml trockenem Pyridin werden bei 0 °C langsam 0.65 g (3.50 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid (**59**) gegeben. Die Lösung wird zunächst 45 Minuten bei 0-5 °C und anschließend eine Stunde bei 80 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie auf etwa 50 ml Eiswasser gegossen, der ausfallende gelbe Feststoff abgesaugt, zunächst mit reichlich Wasser, dann mit heißem Dioxan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.50 g (1.03 mmol, 66 % d. Th.)

Smp.: 218 °C

$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.67

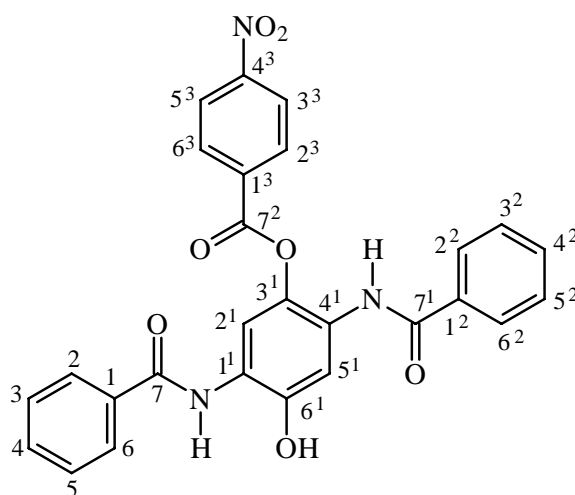
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.41-7.61 (m, 8H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 7.68 (t, 2H, CH-2<sup>3</sup>, -6<sup>3</sup>,  $^3J = 7.3$  Hz), 7.77 (s, 1H, OH), 7.81 (s, 1H, CH-5<sup>1</sup>), 7.93-7.97 (m, 2H, CH-4, -4<sup>2</sup>), 8.03 (t, 2H, CH-3<sup>3</sup>, -5<sup>3</sup>,  $^3J = 7.3$  Hz), 8.07 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 9.53\* u.

10.14\* (jew. s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 112.36 (tert, C-5<sup>2</sup>), 117.77 (tert, C-2<sup>1</sup>), 123.20 (quart, C-4<sup>1</sup>), 123.76 (tert, C-3<sup>3</sup>, -5<sup>3</sup>), 126.82 (quart, C-1<sup>1</sup>), 127.41\*, 127.55\*, 128.26\*, 128.46\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -2<sup>3</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>, -6<sup>3</sup>), 129.72 (quart, C-3<sup>1</sup>), 131.51 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.17\*, 134.30\*, 134.86\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>, -1<sup>3</sup>), 146.83 (quart, C-6<sup>1</sup>), 150.35 (quart, C-4<sup>3</sup>), 162.82 (quart, C-7<sup>2</sup>), 165.07\*, 165.43\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 1016 [2M+Na]<sup>+</sup>, 536 [M+K]<sup>+</sup>, 520 [M+Na]<sup>+</sup>, 498 [M+H]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (498),  $m/z$ : 484, 376, 331.



$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7$  (497.46)

### Darstellung von N,N'-[2-(4-Aminobenzoyloxy)-5-hydroxy]-1,4-phenyldibenzamid (61)

0.30 g (0.60 mmol) N,N'-[2-(4-Nitrobenzoyloxy)-5-hydroxy]-1,4-phenyldibenzamid (**60**) werden in 50 ml DMAc gelöst, mit einer Spatelspitze Pd/C versetzt und zwei Stunden bei 80 °C in einer Parr-Apparatur unter einem Wasserstoffdruck von 4 bar hydriert. Aus der noch heißen Lösung wird der Katalysator abfiltriert, die klare Lösung im Vakuum bis auf wenige Milliliter eingengt und mit Wasser versetzt. Der ausfallende, hellbraune Feststoff wird abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.21 g (0.45 mmol, 75 % d. Th.)

Smp: > 143 °C (Zersetzung)

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.59

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3360, 3228, 3061, 1723, 1657, 1529, 1425, 1246, 1170, 1052, 707.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.57 (d, 2H, CH-2<sup>3</sup>, -6<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 7.30 (s, 1H, CH-5<sup>1</sup>), 7.43 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 7.52 (d, 2H, CH-3<sup>3</sup>, -5<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 7.55-7.61 (m, 8H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 7.77 (s, 1H, OH), 7.80-7.84 (m, 2H, CH-4, -4<sup>2</sup>), 7.96 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 9.50\* u. 9.98\* (jew. s, 1H, NH).

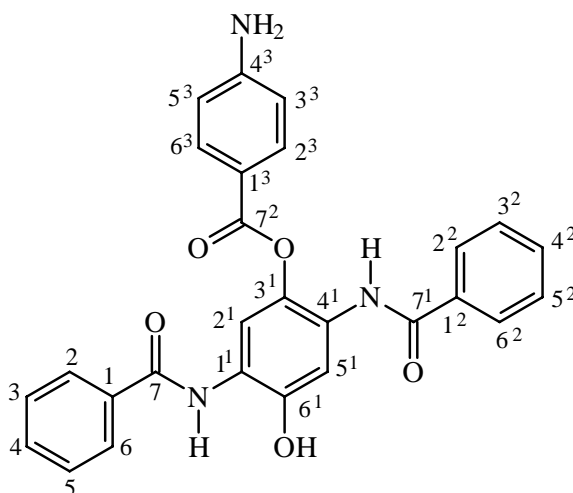
**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 112.60 (tert, C-3<sup>3</sup>, -5<sup>3</sup>), 114.78 (quart, C-1<sup>3</sup>), 123.16 (tert, C-2<sup>1</sup>), 127.02\*, 127.40\*, 128.22\*, 128.44\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -2<sup>3</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>, -6<sup>3</sup>), 131.77 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 132.87 (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 134.20\*, 134.42\* (quart, C-1<sup>1</sup>, -3<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 146.03 (quart, C-6<sup>1</sup>), 153.93 (quart, C-4<sup>3</sup>), 164.20\*, 165.03\*, 166.27\* (C-7, -7<sup>1</sup>, -7<sup>2</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 506 [M+K]<sup>+</sup>, 490 [M+Na]<sup>+</sup>, 468 [M+H]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (490),  $m/z$ : 490, 472, 445, 403, 370, 353, 280.

**MS** (ESI, neg. Ionen),  $m/z$ : 466 [M-H]<sup>-</sup>.

**MS/MS** (466),  $m/z$ : 466, 347, 329, 226.



C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (467.48)

### Darstellung von N,N'-[Bis-2,5-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)]-1,4-phenyldibenzamid (**63**)

Eine Lösung von 0.50 g (1.44 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) und 0.69 g (3.00 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (**62**) in 20 ml trockenem DMAc wird mit 2 ml Pyridin versetzt und 2.5 Stunden bei 100 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wird heiß abfiltriert, in DMAc aufgekocht, erneut abgesaugt und mit reichlich Aceton gewaschen. Man erhält einen farblosen amorphen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

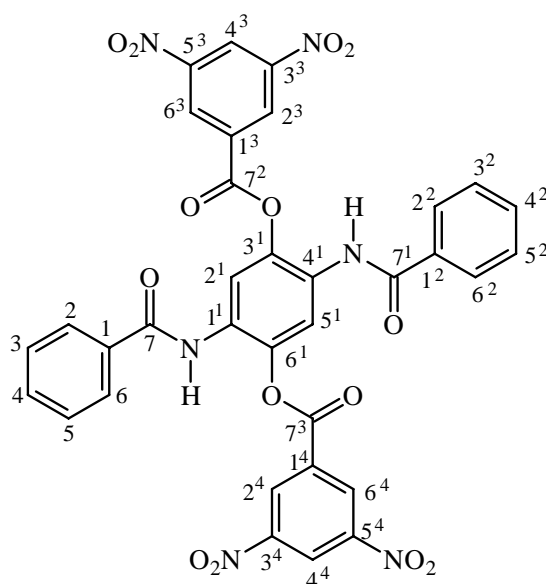
Ausbeute: 0.69 g (0.94 mmol, 66 % d. Th.)

Smp: 282-284 °C

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.82

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3251, 3107, 3057, 2945, 1741, 1687, 1546, 1345, 1170, 1079, 710.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.55-7.59 (m, 4H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.72 (t, 2H, CH-4, -4<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz), 7.85 (s, 2H, CH-4<sup>3</sup>, -4<sup>4</sup>), 8.15 (d, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 8.97 (s, 2H, CH-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 9.01 (s, 4H, CH-2<sup>3</sup>, -2<sup>4</sup>, -6<sup>3</sup>, -6<sup>4</sup>), 10.97 (s, 2H, NH).



C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>14</sub> (736.56)

### Darstellung von N,N'-[Bis-2,5-(3,5-Diaminobenzoyloxy)]-1,4-phenyldibenzamid (64)

0.30 g (0.41 mmol) N,N'-[Bis-2,5-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)]-1,4-phenyldibenzamid (**63**) und 30.0 mg Pd/C werden in 40 ml trockenem DMAc suspendiert und bei einem Wasserstoffdruck von 3 bar bei 90 °C in einer Parr-Apparatur hydriert. Nach einer Stunde wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der dunkle ölige Rest wird in wenig Aceton aufgenommen und mit Wasser versetzt um das Produkt auszufällen. Der graue Feststoff wird abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.23 g (0.37 mmol, 90 % d. Th.)

Smp: > 162 °C (Zersetzung)

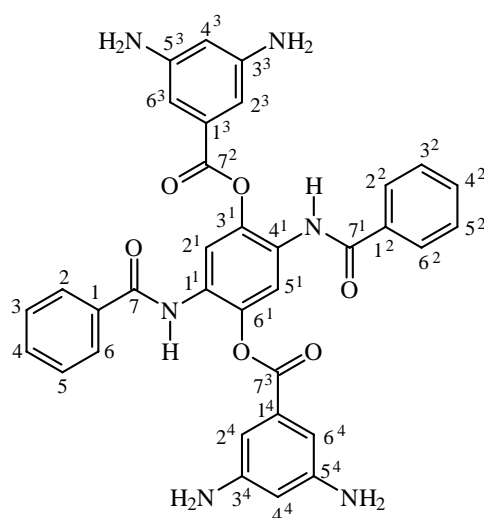
R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.11

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3355, 3238, 3061, 1729, 1660, 1535, 1420, 1261, 1162, 1078, 856.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.02 (s, 8H, NH<sub>2</sub>), 6.07 (s, 2H, CH-4<sup>3</sup>, -4<sup>4</sup>), 6.59 (s, 4H, CH-2<sup>3</sup>, -2<sup>4</sup>, -6<sup>3</sup>, -6<sup>4</sup>), 7.44-7.47 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>) (m, 8H, CH-2<sup>1</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>1</sup>, -5<sup>2</sup>), 10.06 (s, 2H, NH).

MS (ESI, pos. Ionen), *m/z*: 655 [M+K]<sup>+</sup>, 639 [M+Na]<sup>+</sup>, 617 [M+H]<sup>+</sup>.

MS/MS (617), *m/z*: 599, 495, 373, 270, 239.



C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (616.63)

**Darstellung von N,N'-[Bis-2,5-(4-Methoxybenzoyloxy)]-1,4-phenyldibenzamid (58)**

Eine Suspension von 0.50 g (1.44 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) und 0.49 g (2.88 mmol) p-Anisoylchlorid (**57**) in 50 ml Pyridin wird bei 100 °C drei Stunden gerührt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, saugt den farblosen Feststoff ab, wäscht zunächst mit Pyridin und anschließend mit Aceton. Der amorphe, farblose Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

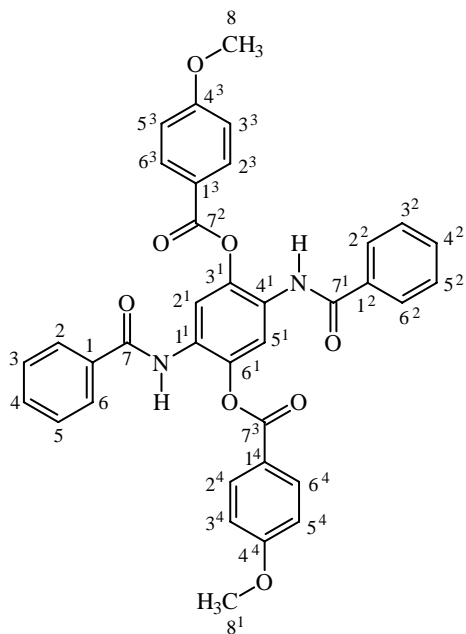
Ausbeute: 0.67 g (1.09 mmol, 76 % d. Th.)

Smp.: 277 °C

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.73

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3402, 3067, 2977, 2940, 1730, 1604, 1418, 1248, 1058, 844, 667.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 3.85 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-8, -8<sup>1</sup>), 7.08 (s, 4H, CH-3<sup>3</sup>, -3<sup>4</sup>, -5<sup>3</sup>, -5<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz), 7.35-7.59 (m, 6H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.70 (s, 2H, CH-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 7.82-7.86 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 8.09 (d, 4H, CH-2<sup>3</sup>, -2<sup>4</sup>, -6<sup>3</sup>, -6<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz), 10.16 (s, 2H, NH).



C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (616.62)

### Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (46) mit Propionsäurechlorid (47)

0.50 g (1.44 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (46) werden in 50 ml DMAc gelöst und mit 0.20 ml Propionsäurechlorid (47) versetzt. Nachdem die Lösung 19 Stunden bei 100 °C gerührt wurde, wird zusätzlich 1 ml Propionsäurechlorid (47) zugegeben. Die Lösung wird erneut bei 100 °C gerührt und nach fünf Stunden auf Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und aus Dioxan kristallisiert. Man erhält einen farblosen, feinkristallinen Feststoff, der neben N,N'-(2,5-Dipropionyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (52) auch N,N'-(2-Propionyloxy-5-hydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (50) enthält. Die Trennung der beiden Substanzen mittels Säulenchromatographie gelingt nicht, die Charakterisierung anhand der spektroskopischen Daten ist allerdings möglich.

Ausbeute (gesamt): 0.16 g

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.68

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3340, 3089, 2939, 1718, 1695, 1549, 1413, 1263, 1156, 1064, 898, 826, 708.

a) N,N'-(2-Propionyloxy-5-hydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (50):

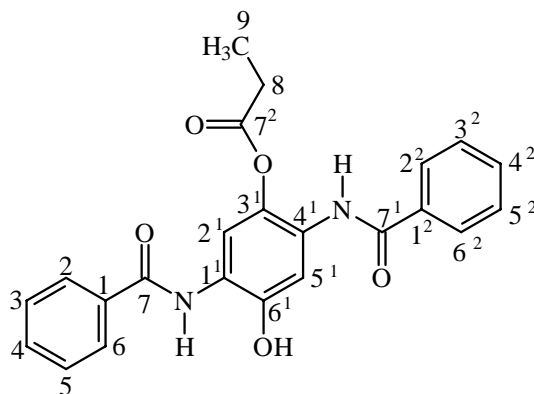
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.00 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-9, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 2.29 (q, 2H, CH<sub>2</sub>-8, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 7.49-7.65 (m, 4H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.71-7.75 (m, 2H, CH-4, -4<sup>2</sup>), 7.94-7.99 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 8.15 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 8.18 (s, 1H, CH-5<sup>1</sup>), 9.55 (s, 2H, NH), 10.22 (s, 1H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 9.56 (prim, C-9), 27.01 (sek, C-8), 119.87 (tert, C-2<sup>1</sup>), 120.58 (tert, C-5<sup>1</sup>), 127.25 (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 127.52\*, 128.27\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.72\*, 129.93\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 131.37\*, 133.83\* (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.91 (quart, C-3<sup>1</sup>), 134.91 (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 140.87 (quart C-6<sup>1</sup>), 164.14\*, 165.22\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>), 172.23 (quart, C-7<sup>2</sup>).



**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 405  $[M+H]^+$ .

**MS/MS** (405),  $m/z$ : 405, 349, 283.



$C_{23}H_{20}N_2O_5$  (404.42)

b) *N,N'*-(2,5-Dipropionyloxy)-1,4-phenyldibenzamid (**52**):

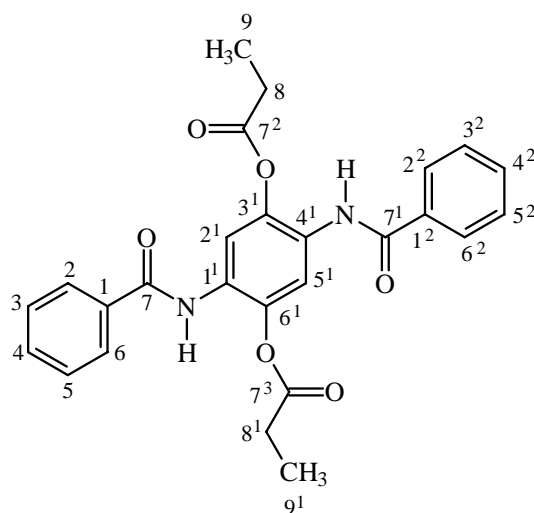
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.00 (t, 6H,  $CH_3$ -9,  $-9^1$ ,  $^3J = 7.5$  Hz), 2.57 (q, 4H,  $CH_2$ -8,  $-8^1$ ,  $^3J = 7.5$  Hz), 7.49-7.65 (m, 4H,  $CH$ -3,  $-3^2$ ,  $-5$ ,  $-5^2$ ), 7.72-7.76 (m, 2H,  $CH$ -4,  $-4^2$ ), 7.73 (s, 2H,  $CH$ -2,  $-2^1$ ), 7.90-7.92 (m, 4H,  $CH$ -2,  $-2^2$ ,  $-6$ ,  $-6^2$ ), 9.99 (s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 8.70 (prim, C-9,  $-9^1$ ), 28.91 (sek, C-8,  $-8^1$ ), 118.41 (tert, C-2 $^1$ ,  $-5^1$ ), 126.52 (quart, C-1 $^1$ ,  $-4^1$ ), 127.63 (tert, C-2,  $-2^2$ ,  $-6$ ,  $-6^2$ ), 128.34 (tert, C-3,  $-3^2$ ,  $-5$ ,  $-5^2$ ), 131.65 (tert, C-4,  $-4^2$ ), 139.42 (quart, C-3 $^1$ ,  $-6^1$ ), 140.50 (quart C-1,  $-1^2$ ), 165.37 (quart, C-7,  $-7^1$ ), 171.72 (quart, C-7 $^2$ ,  $-7^3$ ).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 942  $[2M+Na]^+$ , 499  $[M+K]^+$ , 483  $[M+Na]^+$ , 461  $[M+H]^+$ .

**MS/MS** (461),  $m/z$ : 447, 405, 339, 283.

**MS/MS** (483),  $m/z$ : 483, 465, 427, 409, 361.



$C_{26}H_{24}N_2O_6$  (460.48)

### Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (46) mit Valeriansäurechlorid (49)

0.50 g (1.44 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) werden in 40 ml DMAc gelöst und mit 0.73 ml (6.00 mmol) Valeriansäurechlorid (**49**) versetzt. Die Lösung wird 20 Stunden bei 100 °C gerührt und anschließend auf Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und in siedendem Dioxan gereinigt. Man erhält einen farblosen Feststoff, der neben N,N'-(2,5-Dipentoyloxy)-1,4-phenyldibenzamid (**54**) auch N,N'-(2-Pentoyloxy-5-hydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**51**) enthält. Die Trennung der beiden Substanzen mittels Säulenchromatographie gelingt nicht, die Charakterisierung anhand von spektroskopischen Daten ist allerdings möglich.

Ausbeute (gesamt): 0.43 g

$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.69

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3338, 3057, 2962, 1722, 1689, 1599, 1488, 1320, 1163, 1063, 885, 705.

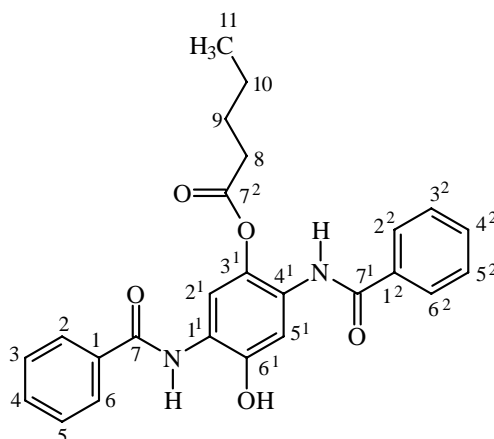
a) *N,N'*-(2-Pentoyloxy-5-hydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**51**):

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 0.75 (q, 3H, CH<sub>3</sub>-11, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 1.20 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-10, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz), 1.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-9), 2.25 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-8, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 7.51-7.75 (m, 8H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 7.91-7.96 (m, 2H, CH-4, -4<sup>2</sup>), 8.14 (s, 1H, CH-5<sup>1</sup>), 8.17 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 9.62\* u. 9.98\* (jew. s, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 13.41 (prim, C-11), 21.46 (sek, C-10), 26.27 (sek, C-9), 33.20 (sek, C-8), 120.55 (tert, C-2<sup>1</sup>), 128.18 (quart, C-6<sup>1</sup>), 128.28 (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 129.02 (quart, C-3<sup>1</sup>), 129.92 (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.66 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 133.83 (tert, C-5<sup>1</sup>), 134.91 (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 140.85 (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 165.24 (quart, C-7, -7<sup>1</sup>), 170.95 (quart, C-7<sup>1</sup>).

MS (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 433 [M+H]<sup>+</sup>.

MS/MS (433),  $m/z$ : 432, 349, 311.



C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (432.47)

b) *N,N'*-(2,5-Dipentoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (**54**):

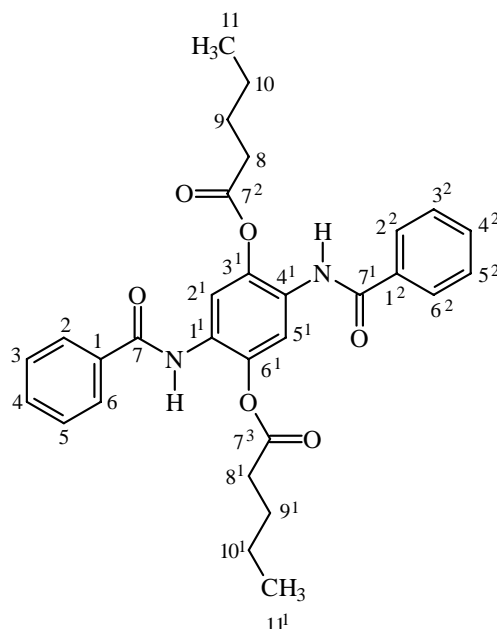
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 0.80 (q, 6H, CH<sub>3</sub>-11, -11<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 1.26 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-10, 10<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J = 3.8 Hz), 1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-9, -9<sup>1</sup>), 2.27 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-8, -8<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 7.51-7.75 (m, 8H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 7.91-7.96 (m, 2H, CH-4, -4<sup>2</sup>), 8.14 (s, 1H, CH-5<sup>1</sup>), 8.17 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 9.55 (s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 13.54 (prim, C-11,  $-11^1$ ), 21.55 (sek, C-10,  $-10^1$ ), 27.20 (sek, C-9,  $-9^1$ ), 35.38 (sek, C-8,  $-8^1$ ), 118.69 (tert, C-2 $^1$ ,  $-5^1$ ), 127.50 (tert, C-4,  $-4^2$ ), 127.61 (tert, C-3,  $-3^2$ ,  $-5$ ,  $-5^2$ ), 128.69 (tert, C-2,  $-2^2$ ,  $-6$ ,  $-6^2$ ), 133.94 (tert, C-1,  $-1^2$ ), 139.62 (quart, C-3 $^1$ ,  $-6^1$ ), 141.19 (quart, C-1 $^1$ ,  $-4^1$ ), 164.08 (quart, C-7,  $-7^1$ ), 171.42 (quart, C-7 $^1$ ).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 1054  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ , 555  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 539  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 517  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**MS/MS** (517),  $m/z$ : 516, 433, 395.

**MS/MS** (539),  $m/z$ : 539, 455, 437, 417.



$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$  (516.59)

### Umsetzung von N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) mit Buttersäurechlorid (**48**)

0.50 g (1.44 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) in 40 ml DMAc werden mit 0.67 ml (6.40 mmol) Buttersäurechlorid (**48**) versetzt. Nach 2.5stündigem Rühren bei 110 °C wird die Lösung auf Eiswasser gegossen und der entstandene Feststoff abgesaugt. Nach Reinigung in siedendem Dioxan erhält man das N,N'-(2-Butyroyloxy-5-hydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**53**) farblosen, amorphen Feststoff.

Ausbeute: 0.47 g (0.96 mmol, 67 % d. Th.)

Smp.: 251 °C

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.76

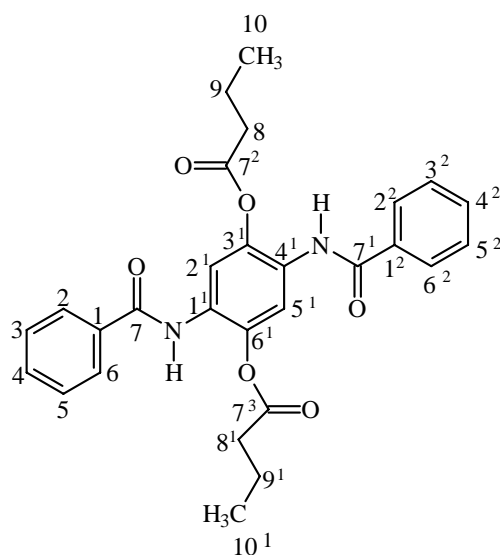
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3333, 3148, 3053, 2966, 1721, 1648, 1546, 1410, 1262, 1158, 827.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>-10, -10<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-9, -9<sup>1</sup>), 2.23 (q, 4H, CH<sub>2</sub>-8, -8<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz), 7.51-7.62 (m, 8H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 7.73 (s, 2H, CH-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 7.92-7.96 (m, 2H, CH-4, -4<sup>2</sup>), 9.59 (s, 2H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 13.26 (prim, C-10, -10<sup>1</sup>), 17.62 (sek, C-9, -9<sup>1</sup>), 35.29 (sek, C-8, -8<sup>1</sup>), 118.49 (tert, C-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 128.70 (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 129.06 (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 129.92 (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 133.83 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 141.08 (quart, C-3<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 164.12 (quart, C-7, -7<sup>1</sup>), 171.31 (quart, C-7<sup>2</sup>, -7<sup>3</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 998 [2M+Na]<sup>+</sup>, 527 [M+K]<sup>+</sup>, 511[M+Na]<sup>+</sup>, 489 [M+H]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (489),  $m/z$ : 488, 419, 367.



C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (488.54)

**Darstellung von N,N'-[Bis-2,5-(Methylsulfonyl)]-1,4-phenyldibenzamid (82)**

1.10 g (3.16 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**) werden in 30 ml trockenem Pyridin suspendiert und mit 0.80 g (0.77 mmol) Methansulfonsäurechlorid (**80**) versetzt. Die Suspension wird eine Stunde bei 90 °C gerührt und dann auf Eiswasser gegossen. Der entstandene hellgelbe Feststoff wird abgesaugt und zwei mal in Aceton aufgekocht. Man erhält einen farblosen, amorphen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 1.14 g (2.26 mmol, 72 % d. Th.)

Smp.: 250-252 °C

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.70

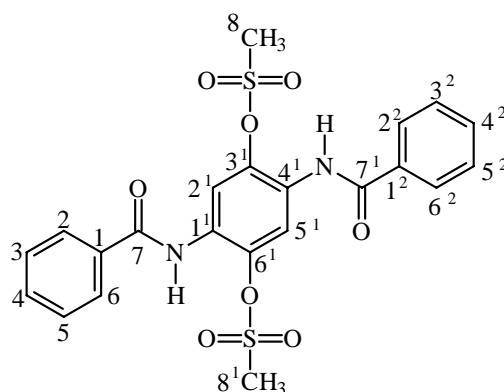
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3408, 3364, 3035, 2935, 1667, 1546, 1409, 1357, 1132, 979, 704.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 3.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-8, -8<sup>1</sup>), 7.52-7.66 (m, 6H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.98 (m, 6H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>, -2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 10.14 (s, 2H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 38.16 (prim, C-8, -8<sup>1</sup>), 120.22 (tert, C-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 127.73 (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, 6<sup>2</sup>), 128.41 (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 128.77 (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 131.92 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 133.78 (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 139.77 (quart, C-3<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 165.56 (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 543 [M+K]<sup>+</sup>, 527 [M+Na]<sup>+</sup>, 505 [M+H]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (505),  $m/z$ : 505, 383, 225.



C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (504.52)

### 9.3.2 Umsetzungen mit Bromiden

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift<sup>[95]</sup>

Zu einer Natriumethanolat-Lösung aus 0.50 g (21.7 mmol) Natrium in 50 ml trockenem Ethanol werden bei Raumtemperatur 0.70 g (2.00 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**) gegeben. Sobald dieses gelöst ist, werden 2.00 mmol (für die doppelte Umsetzung 4.00 mmol) Bromalkan in 10 ml trockenem Ethanol zugetropft.

#### Darstellung von N,N'-(2-Ethoxy-5-hydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**68**)

Ansatz : 0.50 g (21.7 mmol) Natrium

0.70 g (2.00 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**)

0.15 ml (2.00 mmol) Bromethan (**65**)

Die Lösung wird 30 Minuten bei 100 °C gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gießt auf Eiswasser. Der ausfallende farblose, amorphe Feststoff wird abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.57 g (1.51 mmol, 76 % d. Th.)

Smp.: 216-218 °C

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.67

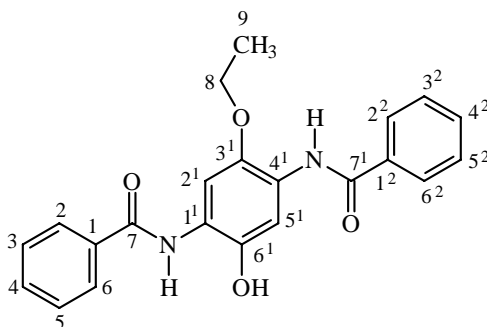
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3384, 2979, 2879, 1658, 1429, 1200, 864, 709, 693.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.35 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-9, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 4.04 (q, 2H, CH<sub>2</sub>-8, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 7.50-7.62 (m, 8H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 7.96 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.26 (s, 1H, OH), 9.52 (s, 2H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 14.72 (prim, C-9), 64.80 (sek, C-8), 108.88 (tert, C-2<sup>1</sup>), 110.92 (tert, C-5<sup>1</sup>), 122.20 (quart, C-1<sup>1</sup>), 124.48 (quart, C-4<sup>1</sup>), 127.20\*, 127.37\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 127.51\*, 128.26\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.52 (tert, C-4<sup>2</sup>), 131.54

(tert, C-4), 134.24\*, 134.55\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 142.40\*, 142.43\* (quart, C-3<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 164.55\*, 165.01\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (EI, 70 eV), *m/z* (%): 376 (23, [M]<sup>+</sup>), 358 (19), 316 (6), 271 (12), 105 (100).



C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (376.41)

### Darstellung von N,N'-(2,5-Diethoxy)-1,4-phenyldibenzamid (**71**)

Ansatz : 0.50 g (21.7 mmol) Natrium

0.70 g (2.00 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**)

0.30 ml (4.00 mmol) Bromethan (**65**)

Die Lösung wird 20 Stunden bei 100 °C gerührt, wobei geringe Mengen N,N'-1,4-Phenyldibenzamid (**32**) ausfallen, das aus der noch heißen Lösung abfiltriert wird. Aus dem klaren Filtrat fällt beim Abkühlen ein farbloser Feststoff aus, der nach dem Absaugen zur Reinigung mehrmals in Ethanol aufgeköcht wird. Der amorphe, farblose Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.27 g (0.67 mmol, 34 % d. Th.)

Smp.: 115 °C

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.80

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3315, 3060, 2973, 2873, 1650, 1549, 1422, 1262, 1054, 708, 636.

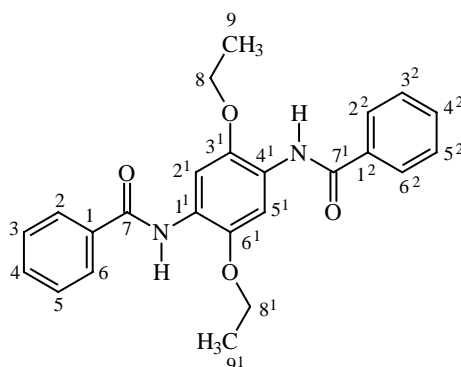


$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.48 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ -9,  $-9^1$ ,  $^3J = 7.0$  Hz), 4.22 (q, 4H,  $\text{CH}_2$ -8,  $-8^1$ ,  $^3J = 7.0$  Hz), 7.47-7.60 (m, 6H,  $\text{CH}$ -3,  $-3^2$ , -4,  $-4^2$ , -5,  $-5^2$ ), 7.89 (d, 4H,  $\text{CH}$ -2,  $-2^2$ , -6,  $-6^2$ ,  $^3J = 8.1$  Hz), 8.39 (s, 2H,  $\text{CH}$ -2 $^1$ ,  $-5^1$ ), 8.67 (s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 15.02 (prim, C-9,  $-9^1$ ), 65.13 (sek, C-8,  $-8^1$ ), 104.28 (tert, C-2 $^1$ ,  $-5^1$ ), 123.70 (quart, C-1 $^1$ ,  $-4^1$ ), 126.91 (tert, C-2,  $-2^2$ , -6,  $-6^2$ ), 128.87 (tert, C-3,  $-3^2$ , -5,  $-5^2$ ), 131.76 (tert, C-4,  $-4^2$ ), 135.19 (quart, C-1,  $-1^2$ ), 141.23 (quart, C-3 $^1$ ,  $-6^1$ ), 164.90 (quart, C-7,  $-7^1$ ).

MS (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 830  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ , 427  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 405  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

MS/MS (405),  $m/z$ : 404, 387, 300, 283, 254, 179.



$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$  (404.46)

### Darstellung von N,N'-(2-Propoxy-5-hydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (69)

Ansatz : 0.50 g (21.7 mmol) Natrium

0.70 g (2.00 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (46)

0.18 ml (2.00 mmol) Brompropan (66)

Die Lösung wird eine Stunde bei 100 °C gerührt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, gießt auf 200 ml Wasser und saugt den feinkristallinen, farblosen Feststoff ab. Aus der Mutterlauge fällt über Nacht weiteres Produkt aus, das ebenfalls abgesaugt wird. Der

gesamte Feststoff wird aus DMSO umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.46 g (1.18 mmol, 59 % d. Th.)

Smp: 207-208 °C

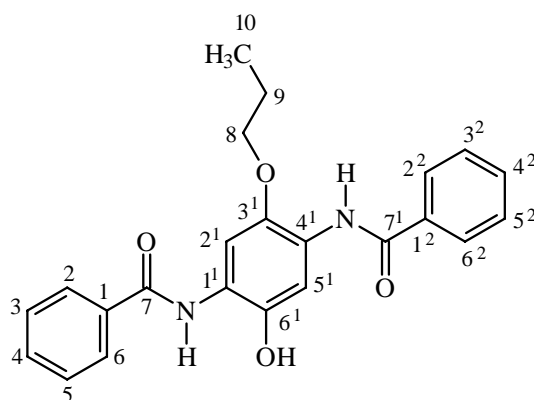
R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.75

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3416, 3204, 2973, 2939, 2873, 1664, 1561, 1431, 1197, 1017, 934, 863, 703.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 0.98 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-10, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 1.77 (p, 2H, CH<sub>2</sub>-9, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz), 3.99 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-8, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 7.50-7.64 (m, 8H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 7.92-8.00 (m, 4H, CH-4, -4<sup>2</sup>, -2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 9.29 (s, 1H, OH), 9.52 (s, 2H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 10.31 (prim, C-10), 22.11 (sek, C-9), 70.67 (sek, C-8), 108.87 (tert, C-2<sup>1</sup>), 111.01 (tert, C-5<sup>1</sup>), 122.28 (quart, C-4<sup>1</sup>), 124.44 (quart, C-1<sup>1</sup>), 127.14\*, 127.37\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 128.45\*, 128.53\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.55\*, 131.61\* (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.23\*, 134.56\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 142.40\*, 142.68\* (quart, C-3<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 164.54\*, 165.02\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (EI, 70 eV), *m/z* (%): (29, [M<sup>+</sup>]), 373 (5), 372 (20), 258 (9), 106 (9), 105 (100).



C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (390.43)

**Darstellung von N,N'-(2-Butoxy-5-hydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (70)**

Ansatz : 0.50 g (21.7 mmol) Natrium

0.70 g (2.00 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**)

0.22 ml (2.00 mmol) Brombutan (**67**)

Die Lösung wird zwei Stunden bei 100 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wird abgesaugt, in 140 °C heißem DMSO gelöst und mit Wasser erneut ausgefällt. Man erhält einen farblosen amorphen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0.51 g (1.26 mmol, 63 % d. Th.)

Smp.: 211 °C

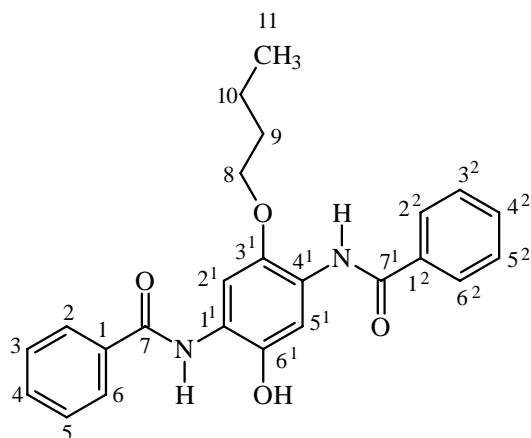
R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.69

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3441, 3410, 3131, 2873, 1890, 1807, 1672, 1633, 1549, 1428, 1241, 1198, 1040, 1007, 936, 877, 703, 688, 638.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 0.91 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-11, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz), 1.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-10), 1.73 (p, 2H, CH<sub>2</sub>-9, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz), 3.97 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-8, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz), 7.50-7.64 (m, 8H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 7.92-8.00 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.25 (s, 1H, OH), 9.53 (s, 2H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 13.62 (prim, C-11), 18.63 (sek, C-10), 30.78 (sek, C-9), 68.88 (sek, C-8), 108.90 (tert, C-2<sup>1</sup>), 111.02 (tert, C-5<sup>1</sup>), 122.29 (quart, C-4<sup>1</sup>), 124.45 (quart, C-1<sup>1</sup>), 127.13\*, 127.37\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 128.45\*, 128.52\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.56\*, 131.61\* (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.23\*, 134.56\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 142.49\*, 142.69\* (quart, C-3<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 164.55\*, 165.02\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (EI, 70 eV), *m/z* (%): 404 (3, [M]<sup>+</sup>), 386 (19), 105 (100), 77(28).



$C_{24}H_{24}N_2O_4$  (404.46)

### Darstellung von N,N'-[2-(2-Hydroxyethoxy)-5-hydroxy]-1,4-phenyldibenzamid (**75**)

Ansatz : 0.50 g (21.7 mmol) Natrium

0.70 g (2.00 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**)

1.12 ml (2.00 mmol) 2-Hydroxybromethan (**74**)

Die Lösung wird 40 Minuten bei 100 °C gerührt. Anschließend wird sie auf Eis gegossen und der entstehende Feststoff abgesaugt. Die zurückbleibende dunkle Lösung wird drei mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und auf etwa 10 ml eingengt, wobei ein farbloser, feinkristalliner Feststoff ausfällt, der abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0.82 g (2.09 mmol, 71 % d. Th.)

Smp.: > 210 °C (Zersetzung)

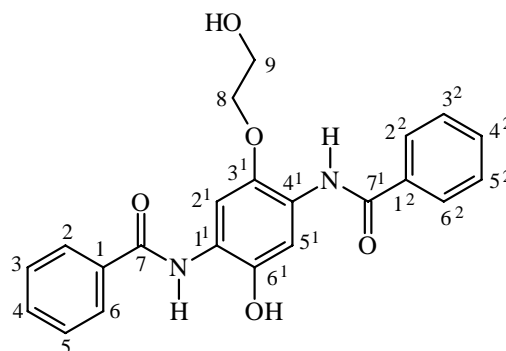
$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.64

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3340, 2866, 1657, 1635, 1565, 1430, 1202, 1057, 709.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 3.71 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ -8,  $^3\text{J} = 4.2$  Hz), 4.04 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ -9,  $^3\text{J} = 4.2$  Hz), 5.14 (s, 1H, OH), 7.51-7.63 (m, 7H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -2<sup>1</sup>), 7.87 (s, 1H, CH-5<sup>1</sup>), 7.94-7.99 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.17 (s, 3H, NH, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 59.38 (sek, C-9), 72.64 (sek, C-8), 109.38\*, 110.93\* (tert, C-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 121.72 (quart, C-1<sup>1</sup>), 125.95 (quart, C-4<sup>1</sup>), 127.27\*, 127.36\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 128.44\*, 128.50\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.59 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.25\*, 134.55\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 141.26\*, 143.22\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 164.59\*, 164.99\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

MS (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 807  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ , 415  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 393  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$  (392.41)

### Darstellung von N,N'-(2-Allyloxy-5-hydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**73**)

Ansatz : 0.10 g (4.35 mmol) Natrium

0.70 g (2.00 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenyldibenzamid (**46**)

0.28 g (2.36 mmol) Allylbromid (**72**)

Die Lösung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit Eiswasser versetzt und drei mal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Die Lösung wird in

Aceton aufgenommen und aufgeköcht. Beim Abkühlen fallen geringe Mengen N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) aus, das abfiltriert wird. Die erhaltene klare Lösung wird mit Wasser versetzt, um das farblose, amorphe Produkt auszufällen. Der Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.45 g (1.16 mmol, 58 % d. Th.)

Smp.: > 181 °C Zersetzung

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.73

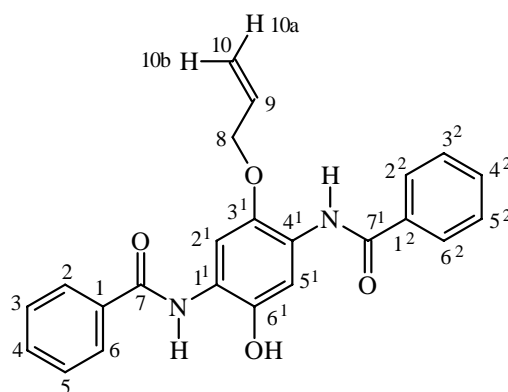
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3207, 2927, 2855, 1659, 1564, 1429, 1202, 796, 708.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 4.56 (d, 2H, CH<sub>2</sub>-8), 5.25 (d, 1H, CH<sub>2</sub>-10a, <sup>3</sup>J = 9.8 Hz), 5.42 (d, 1H, CH<sub>2</sub>-10b, <sup>3</sup>J = 11.6 Hz), 6.00-6.16 (m, 1H, CH-9), 7.51-7.70 (m, 8H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 7.93-8.00 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.35 (s, 1H, OH), 9.51\* u. 9.53\* (jew. s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 69.85 (sek, C-8), 109.31 (tert, C-2<sup>1</sup>), 111.34 (tert, C-5<sup>1</sup>), 117.09 (sek, C-10), 122.35 (quart, C-1<sup>1</sup>), 124.48 (quart, C-4<sup>1</sup>), 127.25\*, 127.38\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 128.45\*, 128.47\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.54\*, 131.61\* (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 133.77 (tert, C-9), 134.23\*, 134.52\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 142.52\*, 142.61\* (quart, C-3<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 164.66\*, 165.00\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen), *m/z*: 799 [2M+Na]<sup>+</sup>, 411 [M+Na]<sup>+</sup>, 389 [M+H]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (389), *m/z*: 389, 371, 348, 283, 267, 240, 245, 164.



C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (388.42)

**Darstellung von N,N'-(2-Benzyloxy-5-hydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (77)**

Ansatz : 0.50 g (21.74 mmol) Natrium

0.70 g (2.00 mmol) N,N'-(2,5-Dihydroxy)-1,4-phenylendibenzamid (**46**)

0.71 ml (6.00 mmol) Benzylbromid (**76**)

Die Lösung wird eine Stunde bei 100 °C gerührt. Der ausgefallene helle Feststoff wird heiß abgesaugt. Das dunkle Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der zurückbleibende schwarze Feststoff in Aceton aufgekocht. Der nicht lösliche Teil wird abfiltriert und die klare Lösung bis auf etwa 5 ml eingengt. Der Rückstand wird über Kieselgel 60 filtriert und mit reichlich Toluol/Acetonitril 2:1 nachgespült. Nachdem das Lösungsmittel weitestgehend entfernt wurde, fällt ein hellgelber Feststoff aus, der abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0.79 g (1.80 mmol, 63 % d. Th.)

Smp.: 217 °C

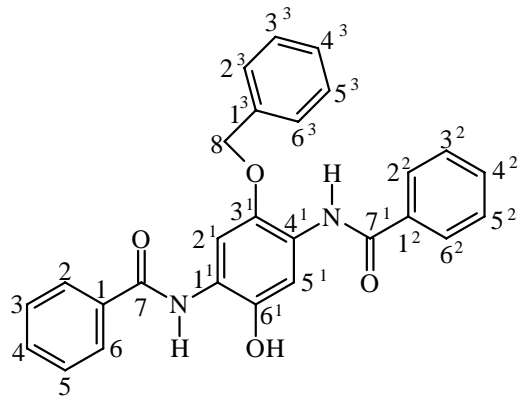
R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.73

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3417, 3136, 1676, 1653, 1557, 1430, 1196, 1025, 872, 711, 627.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-8), 7.30-7.40 (m, 2H, CH-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 7.49-7.67 (m, 10H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -3<sup>3</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -5<sup>3</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 7.76 (s, 1H, CH-4<sup>3</sup>), 7.91 (d, 2H, CH-2<sup>3</sup>, -6<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz), 7.99 (d, 2H, CH-4, -4<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz), 9.33 (s, 1H, OH), 9.50\* u. 9.53\* (jew. s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 71.09 (sek, C-8), 109.84 (tert, C-2<sup>1</sup>), 111.34 (tert, C-5<sup>1</sup>), 122.42 (quart, C-1<sup>1</sup>), 124.76 (quart, C-4<sup>1</sup>), 127.19\*, 127.37\*, 127.71\*, 128.25\*, 128.45\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -2<sup>3</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -3<sup>3</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -5<sup>3</sup>, -6, -6<sup>2</sup>, -6<sup>3</sup>), 131.53\*, 131.66\* (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.23\*, 134.52\* (tert, C-1, -1<sup>2</sup>), 137.16 (quart, C-1<sup>3</sup>), 142.75\*, 142.88\* (quart, C-3<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 164.68\*, 165.03\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (ESI, neg. Ionen),  $m/z$ : 473 [M+Cl]<sup>-</sup>, 437 [M-H]<sup>-</sup>, 436 [M-2H]<sup>-</sup>.



$C_{27}H_{22}N_2O_4$  (438.48)



## 9.4 Darstellung von p-Chinondibenzimid (34)

2.72 g (8.61 mmol) N,N'-1,4-Phenylendibenzamid (**32**) werden mit 3.74 g (8.61 mmol) Bleitetraacetat (**30**) in 100 ml trockenem Toluol 5.5 Stunden bei 80 °C gerührt. Das entstandene Bleidiacetat wird aus der noch heißen Lösung abgesaugt und die klare rote Lösung wird mit n-Heptan versetzt. Die Mischung wird im Ethanol/Stickstoff Gemisch auf -78 °C gekühlt, um das p-Chinondibenzimid (**34**) in Form gelber Kristalle auszufällen. Die Kristalle können aus n-Hexan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 1.99 g (6.33 mmol, 74 % d. Th.)(Lit.<sup>[61]</sup>: 78 % d. Th.)

Smp.: 144 °C (Lit.<sup>[61]</sup>: 144-145 °C)

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.77

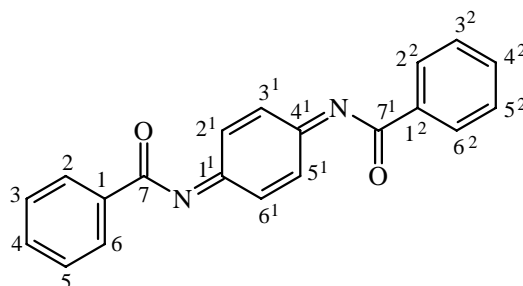
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3063, 3029, 1665, 1601, 1583, 1450, 1252, 1061, 745, 696.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.01 (s, 4H, CH-2<sup>1</sup>, -3<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 7.56 (t, 4H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 7.67 (m, 2H, CH-4, -4<sup>2</sup>), 7.85-7.89 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 129.01 (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 129.11 (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.72 (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 133.24 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.04 (tert, C-2<sup>1</sup>, -3<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 156.17 (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 178.99 (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

MS (ESI, pos. Ionen):  $m/z$ : 650 [2M+Na]<sup>+</sup>, 340 [M+Na]<sup>+</sup>, 315 [M+H]<sup>+</sup>.

MS/MS (315):  $m/z$ : 315, 296, 209, 105.



C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (314.34)

## 9.5 Umsetzungen von p-Chinondibenzimid

### 9.5.1 Umsetzungen mit Alkoholen

#### Darstellung von N,N'-(2-Methoxy)-1,4-phenylendibenzamid (85)

0.55 g (1.75 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) werden in 10 ml trockenem Methanol (**83**) suspendiert und mit zwei Tropfen Bortrifluorid-Ethyletherat versetzt. Die Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt. Das Edukt löst sich und nach etwa 15 Minuten beginnt ein Feststoff auszufallen. Nach einer Stunde wird das Produkt durch Zugabe von Wasser vollständig ausgefällt. Der braune Feststoff wird abgesaugt, getrocknet und mehrfach in PE/CHCl<sub>3</sub> (1:1) aufgekocht. Man erhält das N,N'-(2-Methoxy)-1,4-phenylendibenzamid (**85**) als farblosen, amorphen Feststoff.

Ausbeute: 0.47 g (1.35 mmol, 77 % d. Th.) (Lit.<sup>[62]</sup>: 87 % d. Th.)

Smp.: 213 °C (Lit.<sup>[62]</sup>: 214-215 °C)

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.72

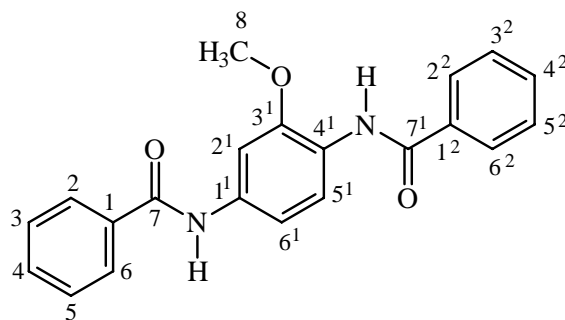
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3320, 3057, 2983, 1649, 1610, 1517, 1403, 1303, 1278, 1039, 692.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 3.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-8), 7.52-7.60 (m, 6H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.67-7.72 (m, 2H, CH-5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 7.76 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 7.96-8.00 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.40\* u. 10.27\* (jew. s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 56.03 (prim, C-8), 104.52 (tert, C-2<sup>1</sup>), 112.52 (tert, C-6<sup>1</sup>), 121.28 (tert, C-5<sup>1</sup>), 122.03 (quart, C-4<sup>1</sup>), 127.87\*, 127.96\*, 128.76\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.89 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.92\*, 135.28\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 137.54 (quart, C-1<sup>1</sup>), 152.04 (quart, C-3<sup>1</sup>), 165.34\*, 165.81\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 814 [2M+Na]<sup>+</sup>, 446 [M+K]<sup>+</sup>, 430 [M+Na]<sup>+</sup>, 408 [M+H]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (408),  $m/z$ : 408, 315, 299, 211.



$C_{21}H_{18}N_2O_3$  (346.38)

### Darstellung von N,N'-(2-Ethoxy)-1,4-phenyldibenzamid (86)

0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) werden in 5 ml Ethanol (**84**) (**73**) suspendiert und mit 2 Tropfen Bortrifluorid-Ethyletherat versetzt. Die Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Minuten wird das Ethanol im Vakuum abdestilliert und der rote Rückstand aus Methanol kristallisiert. Man erhält farblose Kristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 0.27 g (0.75 mmol, 47 % d. Th.) (Lit.<sup>[62]</sup>: 68 % d. Th.)

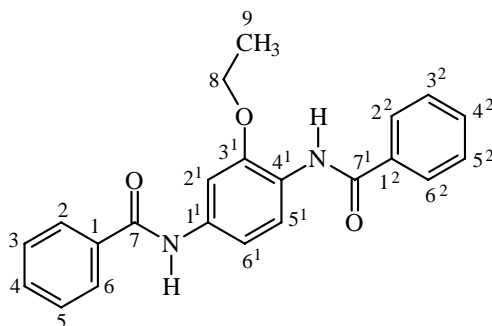
Smp.: 211 °C (Lit.<sup>[62]</sup>: 211-211.5 °C)

$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.73

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3327, 3150, 3055, 1649, 1545, 1403, 1318, 1261, 827, 692.

**$^1H$ -NMR** (DMSO, 600 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.38 (t, 3H,  $CH_3$ -9,  $^3J = 6.9$  Hz), 4.10 (q, 2H,  $CH_2$ -8,  $^3J = 6.9$  Hz), 7.39 (s, 1H,  $CH$ -2<sup>1</sup>), 7.52-7.60 (m, 6H,  $CH$ -3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.72-7.75 (m, 2H,  $CH$ -5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 7.94-7.98 (m, 4H,  $CH$ -2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.34\* u. 10.23\* (jew. s, 1H,  $NH$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 14.54 (prim, C-9), 63.91 (sek, C-8), 105.05 (tert, C-2<sup>1</sup>), 111.87 (tert, C-6<sup>1</sup>), 120.58 (tert, C-5<sup>1</sup>), 122.71 (quart, C-4<sup>1</sup>), 127.26\*, 127.51\*, 128.28\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.44 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.60\*, 134.91\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 136.89 (quart, C-1), 150.57 (quart, C-3<sup>1</sup>), 165.23, 165.34 (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).



$C_{22}H_{20}N_2O_3$  (360.41)

### Darstellung von N,N'-(2-Propoxy)-1,4-phenyldibenzamid (**100**)

0.19 g (0.60 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) werden in 5 ml 1-Propanol (**99**) suspendiert, mit 2 Tropfen Bortrifluorid-Ethyletherat versetzt und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose, amorphe Feststoff wird abgesaugt, mit 1-Propanol (**99**) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.14 g (0.37 mmol, 62 % d. Th.)

Smp.: 194 °C

$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.78

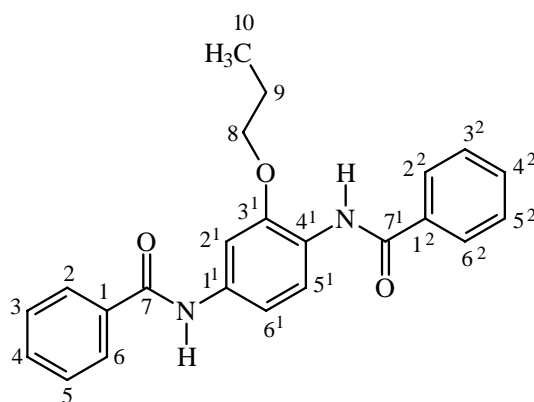
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3305, 2969, 2875, 1644, 1609, 1546, 1419, 1260, 1030, 817, 691.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 0.99 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ -10,  $^3J = 7.4$  Hz), 1.71-1.85 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -8), 3.99 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ -9,  $^3J = 6.5$  Hz), 7.38-7.42 (m, 1H,  $\text{CH}$ -2<sup>1</sup>), 7.49-7.66 (m, 8H,  $\text{CH}$ -3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 7.93-8.00 (m, 4H,  $\text{CH}$ -2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.32\* u. 10.25\* (jew. s, 1H,  $\text{NH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 10.26 (prim, C-10), 21.97 (sek, C-9), 69.69 (sek, C-8), 105.01 (tert, C-2<sup>1</sup>), 111.82 (tert, C-6<sup>1</sup>), 122.71 (quart, C-4<sup>1</sup>), 124.25 (tert, C-5<sup>1</sup>), 127.21\*, 127.51\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.29\*, 128.45\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 131.42\*, 131.46\* (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.63\*, 134.86\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 137.01 (quart, C-1<sup>1</sup>), 150.87 (quart, C-3<sup>1</sup>), 164.79\*, 165.31\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (ESI, pos.Ionen),  $m/z$ : 771  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ , 413  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 397  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 375  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

MS/MS (375),  $m/z$ : 375, 330, 315, 253, 210, 105.



$C_{23}H_{22}N_2O_3$  (374.43)

### Darstellung von N,N'-[2-(2-Methoxyethoxy)]-1,4-phenyldibenzamid (**102**)

0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) werden in 5 ml Ethylenglycolmonomethylether (**101**) gegeben und mit 2 Tropfen Bortrifluorid-Ethyletherat versetzt. Die tief rote Lösung wird 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Methanol farblos gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält das N,N'-[2-(2-Methoxyethoxy)]-1,4-phenyldibenzamid (**102**) als farblosen, amorphen Feststoff.

Ausbeute: 0.35 g (0.90 mmol, 57 % d. Th.)

Smp.: 166-168 °C

$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.68

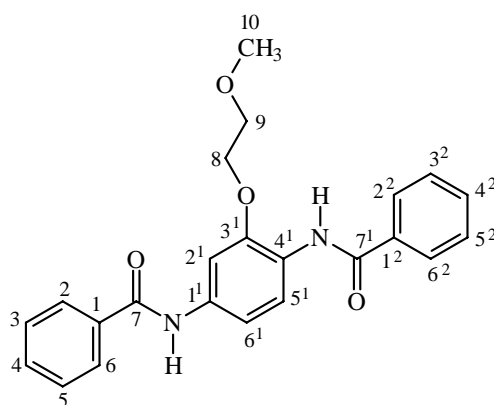
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3287, 3059, 2881, 2819, 1643, 1420, 1337, 1263, 1135, 1028, 902, 817, 693.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 3.29 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ -10), 3.70 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ -8,  $^3\text{J} = 4.6$  Hz), 4.18 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ -9,  $^3\text{J} = 4.6$  Hz), 7.44 (dd, 2H,  $\text{CH}$ -5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>,  $^3\text{J} = 8.7$  Hz), 7.51-7.63 (m, 6H,  $\text{CH}$ -3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.88 (d, 1H,  $\text{CH}$ -2<sup>1</sup>,  $^3\text{J} = 8.7$  Hz), 7.93-7.99 (m, 4H,  $\text{CH}$ -2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.32\* u. 10.23\* (jew. s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 58.22 (prim, C-10), 68.87 (sek, C-9), 70.16 (sek, C-8), 106.62 (tert, C-2<sup>1</sup>), 112.62 (tert, C-6<sup>1</sup>), 120.58 (tert, C-5<sup>1</sup>), 123.19\*, 123.73\* (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 127.14\*, 127.52\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.30\*, 128.50\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 131.48\*, 131.53\* (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.56\*, 134.82\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 149.95 (quart, C-3<sup>1</sup>), 164.66\*, 165.33\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 802 [2M+Na]<sup>+</sup>, 429 [M+K]<sup>+</sup>, 413 [M+Na]<sup>+</sup>, 391 [M+H]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (391),  $m/z$ : 391, 373, 333, 315, 269, 211.



$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  (390.43)

### Darstellung von N,N'-[2-(2-Hydroxyethoxy)]-1,4-phenyldibenzamid (**105**)

Eine Lösung von 0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) in 10 ml Chloroform wird bei Raumtemperatur mit zwei Tropfen Bortrifluorid-Ethyletherat versetzt. Anschließend wird langsam 1.00 ml Ethandiol (**103**) zugetropft. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene Feststoff wird abgesaugt, aus Methanol kristallisiert und die farblosen Kristalle im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.40 g (1.06 mmol; 66 % d. Th.)

Smp.: 206 °C

$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.51

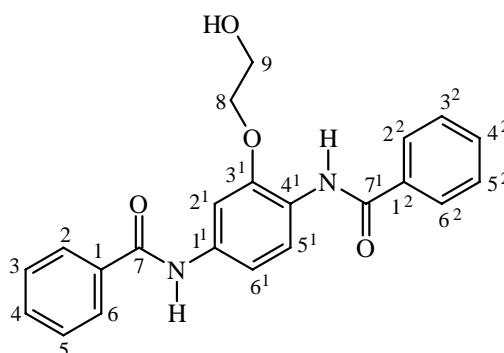
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3309, 3062, 2931, 2874, 1662, 1641, 1550, 1422, 1342, 1260, 1078, 901, 807, 704.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 3.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -9), 4.09 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ -8,  $^3\text{J} = 5.0$  Hz), 5.02 (t, 1H, OH,  $^3\text{J} = 5.7$  Hz), 7.42 (d, 2H, CH-5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>,  $^3\text{J} = 8.7$  Hz), 7.50-7.61 (m, 6H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.67 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 7.93-7.99 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.43\* u. 10.24\* (jew. s, 1H, NH).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 59.37 (sek, C-9), 71.04 (sek, C-8), 106.04 (tert, C-2<sup>1</sup>), 112.48 (tert, C-6<sup>1</sup>), 122.74 (tert, C-5<sup>1</sup>), 127.31\*, 127.50\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.29\*, 128.45\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.46 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.64\*, 134.82\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 136.37 (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 149.61 (quart, C-3<sup>1</sup>), 164.82\*, 165.29\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 774  $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ , 415  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 399  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**MS/MS** (377),  $m/z$ : 377, 333, 255, 149.



$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (376.41)

### Darstellung von N,N'-[2-(2-Hydroxybutoxy)]-1,4-phenyldibenzamid (106)

Eine Lösung von 0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) in 40 ml DMAc wird zunächst mit zwei Tropfen Bortrifluorid-Ethyletherat versetzt. Anschließend wird bei Raumtemperatur langsam 1 ml Butandiol (**104**) zugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes 1,4-Phenyldibenzamid (**32**) wird abgesaugt und die Lösung im Vakuum auf wenige Milliliter eingengt. Der dunkelbraune Rückstand wird in Methanol aufgenommen. Durch Zugabe von Wasser wird das Produkt in Form eines

flockigen hellbraunen Feststoffs ausgefällt, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0.30 g (0.74 mmol, 47 % d. Th.)

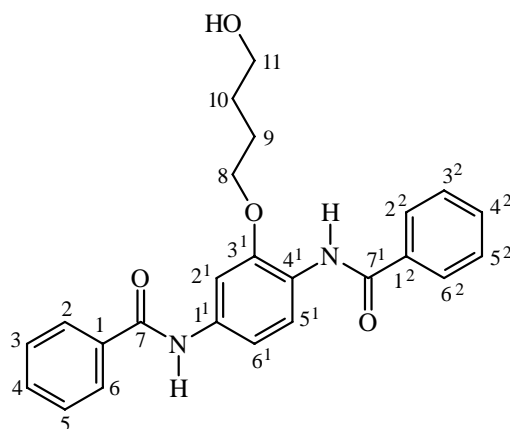
Smp.: 211 °C

$R_F$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.50

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3812, 3663, 3640, 3180, 2943, 1901, 1817, 1726, 1659, 1609, 1580, 1484, 1448, 1423, 1256, 1183, 1074, 1027, 818, 799, 707.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.36-1.62 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -10), 1.83 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ -9,  $^3\text{J} = 7.3$  Hz), 3.46 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ -11,  $^3\text{J} = 7.3$  Hz), 4.02-4.12 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -8), 7.22-7.28 (m, 2H,  $\text{CH}$ -3<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 7.39-7.71 (m, 5H,  $\text{CH}$ -2<sup>1</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.74-7.81 (m, 2H,  $\text{CH}$ -4, -4<sup>2</sup>), 7.89-8.01 (m, 4H,  $\text{CH}$ -2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.31\* u. 10.23\* (jew. s, 1H, NH).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 25.42 (sek, C-11), 28.79 (sek, C-10), 60.31 (sek C-9), 68.21 (sek, C-8), 102.46 (tert, C-5<sup>1</sup>), 111.82 (tert, C-3<sup>1</sup>), 119.36 (tert, C-2<sup>1</sup>), 122.73 (quart, C-1<sup>1</sup>), 127.99\*, 127.22\*, 127.39\*, 127.50\*, 127.62\*, 128.29\*, 128.35\*, 128.45\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.46\*, 131.61\*, (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.62 (quart, C-4<sup>1</sup>), 137.11 (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 140.71 (quart, C-6<sup>1</sup>), 164.77\*, 165.31\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).



$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$  (4047.46)



## 9.5.2 Umsetzungen mit Säuren

### Darstellung von N,N'-(2-Chloro)1,4-phenylendibenzamid (91)

Zu einer Mischung von jeweils 5.00 ml Salzsäure und Eisessig werden 0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) gegeben. Nach wenigen Minuten hat sich ein farbloser Feststoff gebildet. Die Suspension wird mit Wasser versetzt um das Produkt vollständig auszufällen. Der Feststoff wird abgesaugt, aus Ethanol kristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 0.33 g (0.94 mmol, 59 % d. Th.)(Lit.<sup>[61]</sup>: 95 % d. Th.)

Smp.: 230 °C (Lit.<sup>[61]</sup>: 226-228 °C)

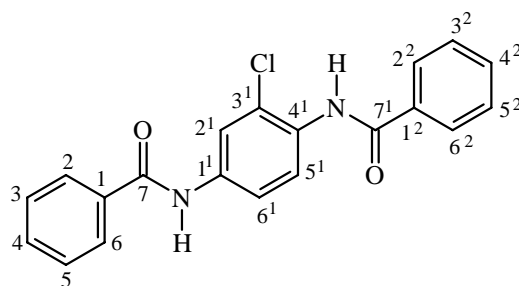
R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.76

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3276, 3126, 3056, 1648, 1536, 1393, 1316, 1049, 864, 814, 702.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.51-7.64 (m, 6H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.77 (dd, 2H, CH-5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz), 7.99 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 8.09 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 10.00\* u. 10.42\* (jew. s, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 119.04 (tert, C-2<sup>1</sup>), 120.55 (tert, C-5<sup>1</sup>), 127.57\*, 127.61\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.36 (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 129.44\*, 130.32\* (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 131.71 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 133.93\*, 134.46\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 138.05 (quart, C-3<sup>1</sup>), 165.39\*, 165.63\* (quart, C-7, -7<sup>2</sup>).

MS (ESI, pos. Ionen),  $m/z$  = 722 [2M+Na]<sup>+</sup>, 389 [M+K]<sup>+</sup>, 373 [M+Na]<sup>+</sup>, 351 [M+H]<sup>+</sup>.



C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl (350.80)

**Darstellung von N,N'-(2-Bromo)1,4-phenyldibenzamid (107)**

Zu einer Mischung von jeweils 5.00 ml Bromwasserstoff und Eisessig werden 0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) gegeben. Nach zwei Stunden hat sich ein farbloser Feststoff gebildet, der abgesaugt, aus Toluol kristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Man erhält das N,N'-(2-Bromo)1,4-phenyldibenzamid (**107**) in Form farbloser Nadeln.

Ausbeute: 0.33 g (0.94 mmol, 59 % d. Th.)

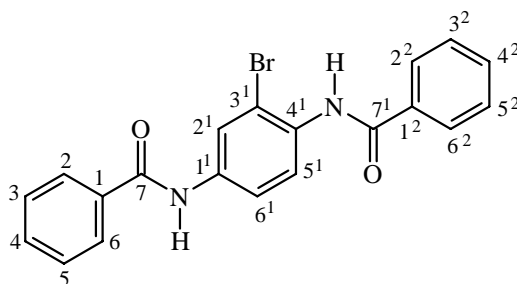
Smp.: 230 °C

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.72

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3276, 3126, 3056, 1648, 1536, 1393, 1316, 1049, 864, 814, 702.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.46-7.68 (m, 6H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.81-7.92 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 7.98-8.05 (m, 2H, CH-5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 8.24 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 9.99\* u. 10.41\* (jew. s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 120.09\*, 120.23\* (tert, C-5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 120.83 (tert, C-3<sup>1</sup>), 124.04 (tert, C-2<sup>1</sup>), 128.06\*, 128.83\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 129.61 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 132.24 (quart, C-1<sup>1</sup>), 134.43\*, 134.88\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 138.75 (quart, C-4<sup>1</sup>), 165.81\*, 166.06\* (quart, C-7, -7<sup>2</sup>).



C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br (395.25)

**Darstellung von N,N'-(2-Acetoxy)-1,4-phenyldibenzamid (89)**

0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) werden in 4 ml Eisessig (**87**) suspendiert und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die entstandenen Kristalle abgesaugt und drei mal aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

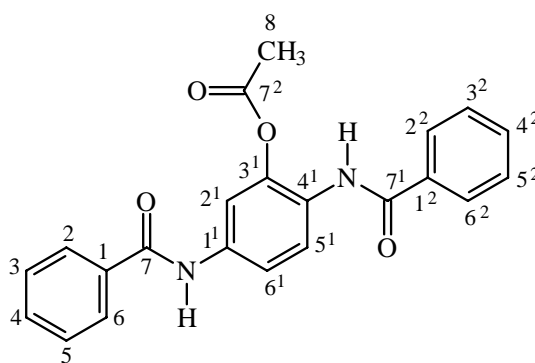
Ausbeute: 0.48 g (1.28 mmol, 81 % d. Th.)(Lit.<sup>[63]</sup>: 84 % d. Th.)

Smp.: 225 °C (Lit.<sup>[63]</sup>: 228 °C)

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.44

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 500 MHz): δ [ppm] = 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-8), 7.51-7.65 (m, 7H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6<sup>1</sup>), 7.75 (s, 1H, CH-5<sup>1</sup>), 7.96 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 8.16 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 9.96\* u. 10.43\* (jew. s, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 125.8 MHz): δ [ppm] = 20.92 (prim, C-8), 114.85 (tert, C-2<sup>1</sup>), 126.18\*, 126.22\* (tert, C-5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 127.58\*, 127.62\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.32 (tert, C-4<sup>1</sup>), 131.53\*, 131.60\* (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.59\*, 134.62\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 136.67 (quart, C-1<sup>1</sup>), 143.67 (quart, C-3<sup>1</sup>), 165.48 (quart, C-7, -7<sup>1</sup>), 168.41 (quart, C-7<sup>2</sup>).



C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (374.39)

**Darstellung von N,N'-[2-(2-Chloracetoxy)]-1,4-phenyldibenzamid (109)**

0.29 g (0.92 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) und 0.58 g (6.14 mmol) Chloressigsäure (**108**) werden gründlich vermischt und langsam von Raumtemperatur auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der beiden Substanzen erwärmt. Sobald die Säure schmilzt, beginnt sich die Reaktionsmischung braun zu färben. Nachdem auch das p-Chinondibenzimid (**34**) geschmolzen ist, wird die Mischung noch weitere 5 Minuten gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt die überschüssige Säure (**108**) in siedendem n-Heptan. Das noch heiße Lösungsmittel wird dekantiert und der ölige Rest aus Chloroform kristallisiert. Man erhält farblose Kristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 0.15 g (0.37 mmol, 40 % d. Th.)

Smp.: 170 °C

R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.63

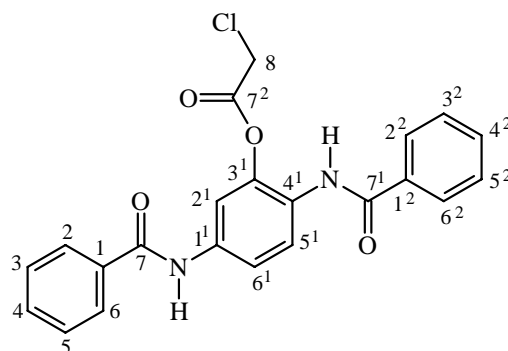
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3298, 3143, 3061, 3031, 2955, 1783, 1659, 1536, 1404, 1316, 1142, 837, 690.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  [ppm] = 4.23 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-8), 7.52-7.56 (m, 4H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.76-7.78 (m, 2H, CH-5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 7.88 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 7.97 (d, 2H, CH-2, -6, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 8.17 (d, 2H, CH-2<sup>2</sup>, -6<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 9.89\* u. 10.45\* (jew. s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 125.8 MHz):  $\delta$  [ppm] = 42.93 (sek, C-8), 114.72 (tert, C-2<sup>1</sup>), 117.75 (tert, C-5<sup>1</sup>), 120.53 (tert, C-6<sup>1</sup>), 125.21 (quart, C-1<sup>1</sup>), 127.57 (tert, C-3, -5), 128.28 (quart, C-4<sup>1</sup>), 128.34 (tert, C-3<sup>2</sup>, -5<sup>2</sup>), 128.78\*, 129.93\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 131.63 (tert, C-4<sup>2</sup>), 133.93 (tert, C-4), 134.54 (quart, C-1<sup>2</sup>), 136.77 (quart, C-1), 142.46 (quart, C-3<sup>1</sup>), 164.10\*, 164.88\*, 165.49\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>, -7<sup>2</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 447 [M+K]<sup>+</sup>, 431 [M+Na]<sup>+</sup>, 409 [M+H]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (409),  $m/z$ : 409, 391, 333, 287.



$C_{22}H_{17}N_2O_4Cl$  (408.84)

### Darstellung von N,N'-(2-Methacryloxy)-1,4-phenyldibenzamid (110)

0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) werden in 10.0 ml (0.12 mol) Methacrylsäure (**13**) suspendiert und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose, amorphe Feststoff wird abgesaugt, gründlich mit Chloroform gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.33 g (0.82 mmol, 52 % d. Th.)

Smp.: > 262 °C (Zersetzung)

$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.52

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3323, 3149, 3056, 2628, 1724, 1649, 1548, 1406, 1318, 1142, 1027, 901, 827, 711.

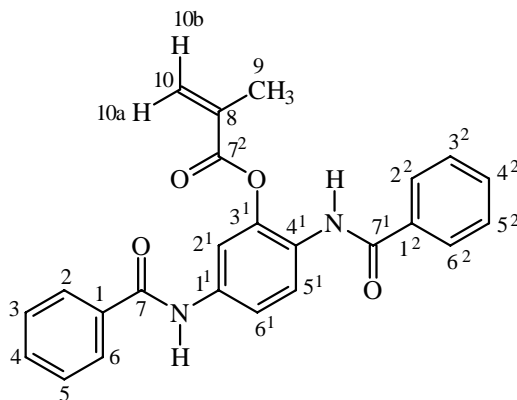
**$^1H$ -NMR** (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.84 (s, 3H,  $CH_3$ -9), 5.79 (s, 1H,  $CH$ -10b), 6.24 (s, 1H,  $CH$ -10a), 7.49-7.61 (m, 6H,  $CH$ -3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.65-7.71 (m, 1H,  $CH$ -6<sup>1</sup>), 7.80-7.85 (m, 1H,  $CH$ -5<sup>1</sup>), 7.90 (s, 1H,  $CH$ -2<sup>1</sup>), 7.97 (m, 4H,  $CH$ -2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 9.99\* u. 10.44\* (jew. s, 1H,  $NH$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (DMSO, 125.8 MHz):  $\delta$  [ppm] = 18.00 (prim, C-9), 114.68 (tert, C-2<sup>1</sup>), 117.41 (quart, C-6<sup>1</sup>), 120.52 (tert, C-5<sup>1</sup>), 126.73 (quart, C-4<sup>1</sup>), 127.51\*, 127.57\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.28\*, 128.34\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 131.39\*, 131.52\* (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 134.58 (quart, C-1<sup>1</sup>), 136.56\*, 137.17\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 144.35 (quart, C-3<sup>1</sup>), 164.45\*, 165.02\*,

165.68\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>, -7<sup>2</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen), *m/z*: 439 [M+K]<sup>+</sup>, 423 [M+Na]<sup>+</sup>, 401 [M+H]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (401), *m/z*: 399, 383, 315, 279.



C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (400.43)

### Darstellung von N,N'-(2-Benzoyloxy)-1,4-phenyldibenzamid (90)

0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) und 1.00 g (8.19 mmol) Benzoesäure (**88**) werden gründlich vermischt und langsam von Raumtemperatur auf etwa 150 °C erhitzt. Sobald die Substanzen schmelzen, entsteht ein dunkler Feststoff, der nach einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend in n-Heptan aufgeköcht wird um die restliche Säure (**88**) zu entfernen. Der zurückbleibende dunkle Feststoff wird dreimal aus Dioxan umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 0.57 g (1.32 mmol, 83 % d. Th.) (Lit.<sup>[63]</sup>: 84 % d. Th.)

Smp.: 228 °C (Lit.<sup>[63]</sup>: 228-230 °C)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3281, 2849, 1963, 1748, 1650, 1541, 1414, 1258, 1167, 1025, 707.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.51-7.63 (m, 8H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>1</sup>, -5<sup>2</sup>, -6<sup>1</sup>), 7.67-7.77 (m, 4H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 7.83 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 7.93-7.95 (m, 2H, CH-2<sup>3</sup>, -6<sup>3</sup>), 7.98-8.00 (m, 3H, CH-3<sup>3</sup>, -4<sup>3</sup>, -5<sup>3</sup>), 9.97\* u. 10.25\* (jew. s, 1H, NH).

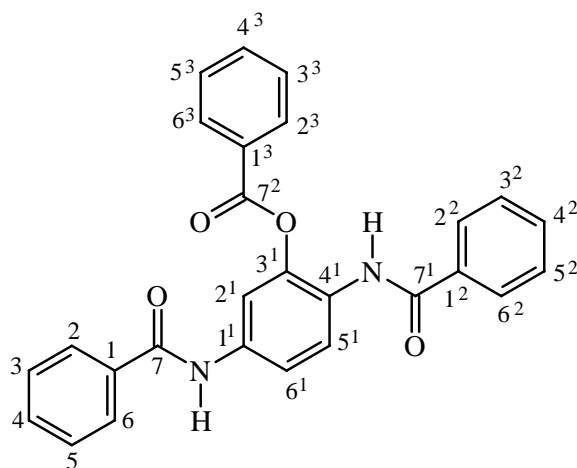
$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 125.8 MHz):  $\delta$  [ppm] = 114.85 (tert, C-2<sup>1</sup>), 117.63 (tert, C-5<sup>1</sup>), 120.58 (tert, C-6<sup>1</sup>), 125.61 (quart, C4<sup>1</sup>), 126.79\*, 127.46\*, 127.59\*, 128.34\*, 128.74\*, 129.01\*, 129.63\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -2<sup>3</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -3<sup>3</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -5<sup>3</sup>, -6, -6<sup>2</sup>, -6<sup>3</sup>), 131.43\*, 131.62\*, 133.81\* (quart, C-4, -4<sup>2</sup>, -4<sup>3</sup>), 134.23\*, 134.62\*, 134.88\* (quart, C-1<sup>1</sup>, -1<sup>2</sup>, -1<sup>3</sup>), 163.80 (quart, C-7<sup>2</sup>), 165.47\* 165.52\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).

**MS** (ESI, pos. Ionen),  $m/z$ : 413 [M+K]<sup>+</sup>, 397 [M+Na]<sup>+</sup>.

**MS/MS** (397),  $m/z$ : 397, 379, 355, 337.

**MS** (ESI, neg. Ionen),  $m/z$ : 373 [M-H]<sup>-</sup>.

**MS/MS** (373),  $m/z$ : 373, 331.



$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (436.46)

### 9.5.3 Umsetzungen mit funktionalisierten Aromaten

#### Darstellung von N,N'-[2-(4-Hydroxyphenyl)]-1,4-phenylendibenzamid (**92**)

0.20 g (2.13 mmol) Phenol (**15**) werden in wenig Chloroform gelöst und mit einem Tropfen Bortrifluorid-Ethyletherat versetzt. Eine Lösung von 0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) in Chloroform wird zugetropft. Die Reaktionslösung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wird abgesaugt und in siedendem Aceton gereinigt. Anschließend wird aus Dioxan kristallisiert und die farblosen Kristalle im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.36 g (0.88 mmol, 55 % d. Th.) (Lit.<sup>[62]</sup>: 68 % d. Th.)

Smp.: 284 °C (Lit.<sup>[62]</sup>: 285 °C)

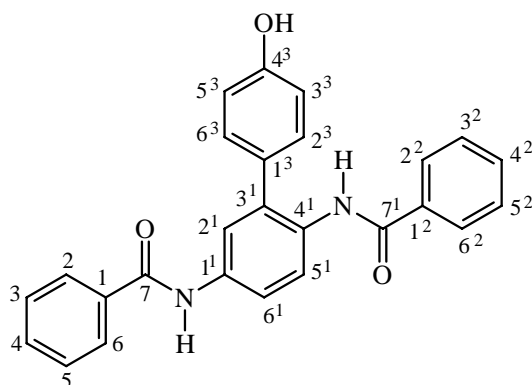
R<sub>f</sub> (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.55

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3355, 1641, 1510, 1356, 1264, 1231, 1119, 835, 704, 617.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.69 (d, 2H, CH-3<sup>3</sup>, -5<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 7.04 (d, 2H, CH-2<sup>3</sup>, -6<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 7.17-7.33 (m, 5H, CH-6<sup>1</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.39-7.42 (m, 2H, CH-4, -4<sup>2</sup>), 7.48-7.58 (m, 3H, CH-2, -6, OH), 7.72 (m, 2H, CH-2<sup>2</sup>, -6<sup>2</sup>), 7.93 (m, 2H, CH-2<sup>1</sup>, -5<sup>1</sup>), 9.49\* u. 10.25\* (jew. s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 115.53 (tert, C-3<sup>3</sup>, -5<sup>3</sup>), 120.63 (tert, C-2<sup>3</sup>, -6<sup>3</sup>), 127.39 (tert, C-6<sup>1</sup>), 127.52 (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 127.67 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 128.27 (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.83 (tert, C-5<sup>1</sup>), 129.42 (tert, C-2<sup>1</sup>), 134.74 (quart, C-3<sup>1</sup>), 134.74\*, 134.89\* (quart, C-1<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 136.72\*, 136.98\* (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 139.39 (quart, C-1<sup>3</sup>), 155.71 (quart, C-4<sup>3</sup>), 165.39,\* 169.56\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).





$C_{26}H_{20}N_2O_3$  (408.45)

### Darstellung von N,N'-[2-(4-Aminophenyl)]-1,4-phenyldibenzamid (**93**)

Eine Lösung von 0.15 g (1.61 mmol) Anilin (**37**) in 5 ml Chloroform wird zu 0.50 g (1.59 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) in 5 ml Chloroform gegeben. Die rote Lösung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert den entstandenen Feststoff ab und fällt das Produkt durch Zugabe von n-Hexan aus. Der rot-braune Feststoff wird aus Toluol kristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.33 g (0.81 mmol, 50 % d. Th.) (Lit.<sup>[62]</sup>: 56 % d. Th.)

Smp.: 221 °C (Lit.<sup>[62]</sup>: 222-223.5 °C)

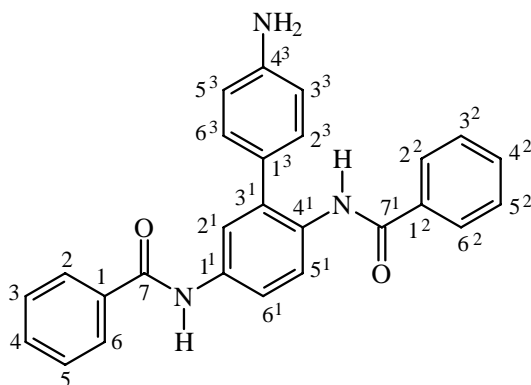
$R_f$  (Toluol/Acetonitril 2:1): 0.44

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3467, 3334, 3060, 3029, 1666, 1638, 1599, 1511, 1365, 1305, 1240, 833, 733, 697, 664.

**$^1H$ -NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.11 (s, 2H,  $NH_2$ ), 6.46 (d, 2H,  $CH$ -3<sup>3</sup>, -5<sup>3</sup>,  $^3J = 8.5$  Hz), 6.86 (d, 2H,  $CH$ -2<sup>3</sup>, -6<sup>3</sup>,  $^3J = 8.5$  Hz), 7.23-7.27 (m, 4H,  $CH$ -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.38-7.42 (m, 2H,  $CH$ -4, -4<sup>2</sup>), 7.48-7.58 (m, 3H,  $CH$ -2<sup>1</sup>, -2<sup>2</sup>, -6<sup>2</sup>), 7.71 (d, 2H,  $CH$ -2, -6,  $^3J = 9.3$  Hz), 7.94 (d, 2H,  $CH$ -5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>,  $^3J = 8.1$  Hz), 10.24 (s, 2H,  $NH$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 113.88 (tert, C-3<sup>3</sup>, -5<sup>3</sup>), 120.55 (tert, C-5<sup>1</sup>), 127.07 (tert, C-6<sup>1</sup>), 127.52\*, 127.60\* (tert, C-3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 128.10\*, 128.27\* (tert, C-2,

-2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>), 128.80 (tert, C-2<sup>3</sup>, -6<sup>3</sup>), 131.46 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 131.99 (quart, C-3<sup>1</sup>), 134.77 (quart, C-1, -1<sup>2</sup>), 136.74 (quart, C-4<sup>1</sup>), 137.02 (quart, C-1<sup>1</sup>), 139.67 (quart, C-1<sup>3</sup>), 147.21 (quart, C-4<sup>3</sup>), 165.36\*, 169.55\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).



C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (407.47)

### Darstellung von N,N'-[2-(3,4-Diaminophenyl)]-1,4-phenyldibenzamid (**113**)

0.44 (1.40 mmol) p-Chinondibenzimid (**34**) werden in 5 ml Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.26 g (1.42 mmol) 1,2-Phenyldiamin (**112**) versetzt. Die Lösung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der entstandene Feststoff abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von n-Hexan ausgefällt. Man erhält einen hellbraunen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

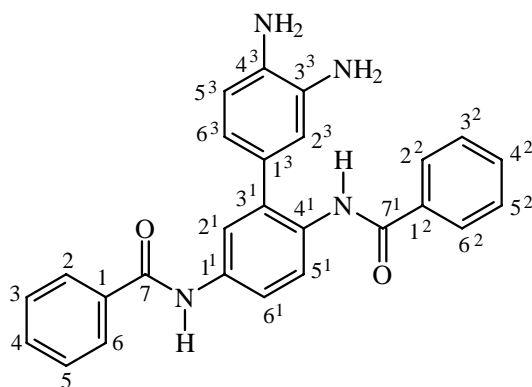
Ausbeute: 0.26 g (0.62 mmol, 44 % d. Th.)

Smp.: > 139 °C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3015, 2851, 1943, 1651, 1540, 1318, 1026, 788.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 250 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.38 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.16 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.24-7.31 (m, 5H, CH-2, -2<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>, -6<sup>3</sup>), 7.42 (d, 1H, CH-3<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz), 7.51-7.57 (m, 6H, CH-3, -3<sup>2</sup>, -4, -4<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>), 7.60 (d, 1H, CH-2<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz), 7.76 (s, 1H, CH-2<sup>1</sup>), 7.93-7.96 (m, 2H, CH-5<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 10.27 (s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 62.9 MHz):  $\delta$  [ppm] = 113.07\*, 114.38\* (tert, C-3<sup>3</sup>, -4<sup>3</sup>).119.93\*, 120.41\* (tert, C-2<sup>1</sup>, -6<sup>1</sup>), 126.24\*, 127.51\*, 128.29\* (tert, C-2, -2<sup>2</sup>, -3, -3<sup>2</sup>, -5, -5<sup>2</sup>, -6, -6<sup>2</sup>, -6<sup>3</sup>), 132.17 (tert, C-4, -4<sup>2</sup>), 133.78\*, 134.04\*, 134.92\*, 134.99\*, 135.15\* (quart, C-1, -1<sup>1</sup>, -1<sup>2</sup>, -3<sup>1</sup>, -4<sup>1</sup>), 136.21\*, 136.92\* (quart, C-5<sup>1</sup>, -5<sup>3</sup>), 139.64 (quart, C-1<sup>3</sup>), 165.73\*, 169.32\* (quart, C-7, -7<sup>1</sup>).



$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$  (422.48)

# 10 Anhang

## 10.1 Abkürzungsverzeichnis

CDCl <sub>3</sub>	deutერიertes Chloroform
DDS	4,4'-Diaminodiphenylsulfon
DICY	Dicyandiamid
DGBAE	Bisphenol-A-diglycidylether
DMAc	Dimethylacetamid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Electron Impact Ionisation
E-Modul	Elastizitätsmodul
ESI	Electrospray Ionisation
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionisation
MD-Laminat	multidirektionales Laminat
MPD-I	Poly(m-phenylenisophthalamid)
NMP	N-Methylpyrrolidon
PPD-T	Poly(p-phenylenterephthalamid)
TETA	Triethylentetramin
TMS	Tetramethylsilan

UD-Laminat	unidirektionales Laminat
UP-Harz	ungesättigtes Polyesterharz
VE-Harz	Vinylesterharz

## 10.2 Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse

### 10.2.1 Röntgenstrukturanalyse von N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**)

Die gelben Nadeln werden durch langsames Verdampfen einer Lösung von p-Chinon (**33**) in DMAc erhalten.

Abmessungen: 0.18 x 0.10 x 0.07 mm<sup>3</sup>; P b c a; a = 1099.00(3) pm, b = 626.90(5) pm, c = 2278.40(11) pm;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ; V = 15.6973(15)·10<sup>8</sup> pm<sup>3</sup>; Z = 4;  $\rho_{ber} = 1.465$  g/cm<sup>3</sup>; Datensammlung mit einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer (Mo<sub>K</sub> $\alpha$  = 0.71073 Å); T = 100(2) K; 2336 gemessene Reflexe; 1333 unabhängige ( $R_{int} = 0.0273$ ); 122 Parameter für 1333 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ; R(1) = 0.0367 und wR2 = 0.0804.

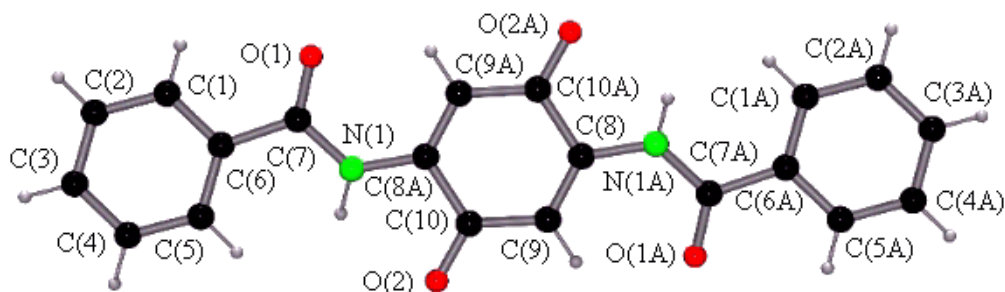


Abb. 10.1: Röntgenstruktur des N,N'-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dienyl)-1,4-dibenzamid (**33**).

In den Tabellen 10.1 und 10.2 sind die Bindungslängen und -winkel für das p-Chinon (**33**) angegeben.

**Tabelle 10.1:** Bindungslängen des p-Chinons (**33**).

Bindung	[Å]	Bindung	[Å]
O(1)-C(7)	1.2199(19)	C(3)-C(4)	1.393(2)
O(2)-C(10)	1.2332(18)	C(4)-C(5)	1.385(2)
N(1)-C(7)	1.3730(2)	C(5)-C(6)	1.399(2)
N(1)-C(8)	1.387(2)	C(6)-C(7)	1.497(2)
N(1)-H(1A)	0.894(19)	C(8)-C(9)	1.347(2)
C(1)-C(2)	1.386(2)	C(8)-C(10)	1.500(2)
C(1)-C(6)	1.395(2)	C(9)-C(10)	1.452(2)
C(2)-C(3)	1.385(2)	C(10)-C(8)	1.500(2)

**Tabelle 10.2:** Bindungswinkel des p-Chinons (**33**).

Bindungswinkel	Grad	Bindungswinkel	Grad
C(7)-N(1)-C(8)	126.07(14)	O(1)-C(7)-N(1)	121.91(15)
C(7)-N(1)-H(1A)	120.3(12)	O(1)-C(7)-C(6)	121.04(14)
C(8)-N(1)-H(1A)	113.7(12)	N(1)-C(7)-C(6)	117.05(13)
C(2)-C(1)-C(6)	120.18(15)	C(9)-C(8)-N(1)	127.02(15)
C(3)-C(2)-C(1)	120.55(15)	C(9)-C(8)-C(10)1	120.19(14)
C(2)-C(3)-C(4)	119.63(16)	N(1)-C(8)-C(10)1	112.77(13)
C(5)-C(4)-C(3)	120.12(16)	C(8)-C(9)-C(10)	120.50(14)
C(4)-C(5)-C(6)	120.37(15)	O(2)-C(10)-C(9)	121.91(14)
C(1)-C(6)-C(5)	119.16(15)	O(2)-C(10)-C(8)	118.83(14)
C(1)-C(6)-C(7)	124.49(14)	C(9)-C(10)-C(8)1	119.25(13)
C(5)-C(6)-C(7)	116.35(14)		

## 10.2.2 Röntgenstrukturanalyse von N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (**56**)

Die farblosen Nadeln werden durch langsames Verdampfen einer Lösung von N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (**56**) in DMAc erhalten.

Abmessungen: 0.2 x 0.1 x 0.05 mm<sup>3</sup>; P2(1)/n; a = 559.7(2) pm, b = 2065.4(4) pm, c = 1104.5(4) pm;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 91.76(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ; V = 12.763(7)·10<sup>8</sup> pm<sup>3</sup>; Z = 2;  $\rho_{\text{ber}} = 1.448$  g/cm<sup>3</sup>; Datensammlung mit einem Huber Vierkreis Diffraktometer mit SMART CCD Detektor gemessen im HASYLAB Hamburg (Mo<sub>K $\alpha$</sub>  = 0.55010 Å); T = 153(2) K; 23598 gemessene Reflexe; 6931 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0841$ ); 194 Parameter für 6931 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ; R(1) = 0.0754 und wR2 = 0.1520.

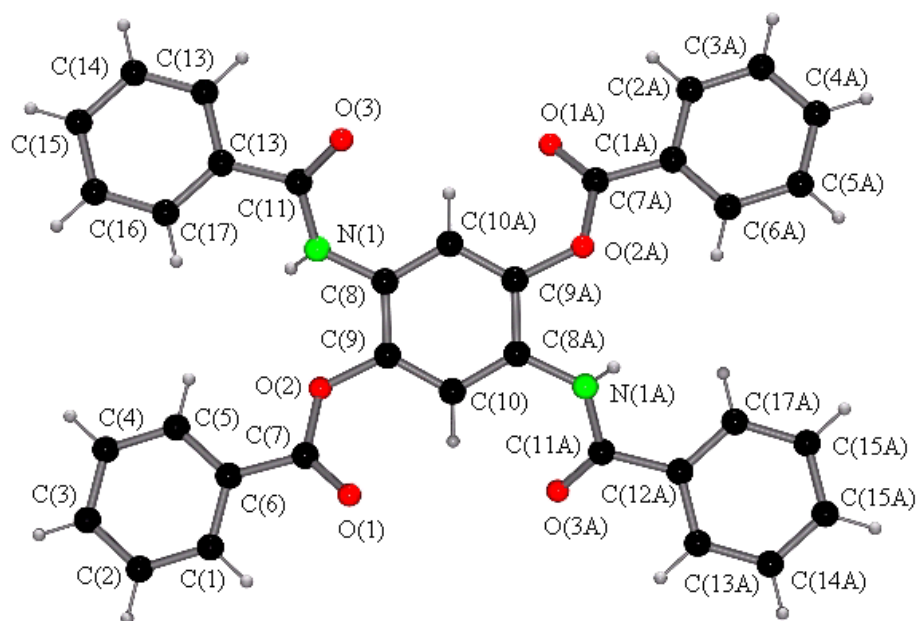


Abb. 10.2: Röntgenstruktur von N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (**56**).

In den Tabellen 10.3 und 10.4 sind die Bindungslängen und -winkel für das N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (**56**) angegeben.

**Tabelle 10.3:** Bindungslängen des N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (**56**).

Bindung	[Å]	Bindung	[Å]
O(1)-C(7)	1.207(2)	C(6)-C(7)	1.484(2)
O(2)-C(7)	1.3624(17)	C(8)-C(10)	1.379(2)
O(2)-C(8)	1.4017(17)	C(8)-C(9)	1.4005(19)
O(3)-C(11)	1.220(19)	C(9)-C(10)	1.395(2)
N(1)-C(11)	1.3584(19)	C(10)-C(8)	1.379(2)
N(1)-C(9)	1.402(2)	C(10)-H(10)	0.950
N(1)-H(1A)	0.730(3)	C(11)-C(12)	1.492(2)
C(1)-C(2)	1.385(2)	C(12)-C(13)	1.393(2)
C(1)-C(6)	1.387(2)	C(12)-C(17)	1.396(2)
C(1)-H(1)	0.950	C(13)-C(14)	1.388(2)
C(2)-C(3)	1.375(3)	C(13)-H(13)	0.950
C(2)-H(2)	0.950	C(14)-C(15)	1.378(2)
C(3)-C(4)	1.381(3)	C(14)-H(14)	0.950
C(3)-H(3)	0.950	C(15)-C(16)	1.389(2)
C(4)-C(5)	1.389(2)	C(15)-H(15)	0.950
C(4)-H(4)	0.950	C(16)-C(17)	1.383(2)
C(5)-C(6)	1.379(2)	C(16)-H(16)	0.950
C(5)-H(5)	0.950	C(17)-H(17)	0.950



**Tabelle 10.4:** Bindungswinkel des N,N'-(2,5-Dibenzoyloxy)-1,4-phenylendibenzamid (56).

Bindungswinkel	Grad	Bindungswinkel	Grad
C(7)-O(2)-C(8)	123.43(12)	C(10)-C(9)-C(8)	119.14(14)
C(11)-N(1)-C(9)	127.07(13)	C(10)-C(9)-N(1)	123.22(12)
C(11)-N(1)-H(1A)	117.4(19)	C(8)-C(9)-N(1)	117.63(12)
C(9)-N(1)-H(1A)	114.8(19)	C(8)-C(10)-C(9)	119.62(12)
C(2)-C(1)-C(6)	120.46(16)	C(8)-C(10)-H(10)	120.2
C(2)-C(1)-H(1)	119.8	C(9)-C(10)-H(10)	120.2
C(6)-C(1)-H(1)	119.8	O(3)-C(11)-N(1)	123.31(15)
C(3)-C(2)-C(1)	120.12(15)	O(3)-C(11)-C(12)	121.90(13)
C(3)-C(2)-H(2)	119.9	N(1)-C(11)-C(12)	114.76(13)
C(1)-C(2)-H(2)	119.9	C(13)-C(12)-C(17)	119.34(15)
C(2)-C(3)-C(4)	119.58(16)	C(13)-C(12)-C(11)	122.52(14)
C(2)-C(3)-H(3)	120.2	C(17)-C(12)-C(11)	118.10(13)
C(4)-C(3)-H(3)	120.2	C(14)-C(13)-C(12)	120.07(15)
C(3)-C(4)-C(5)	120.55(18)	C(14)-C(13)-H(13)	120.0
C(3)-C(4)-H(4)	119.7)	C(12)-C(13)-H(13)	120.0
C(5)-C(4)-H(4)	119.7	C(15)-C(14)-C(13)	120.63(15)
C(6)-C(5)-C(4)	119.85(15)	C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(6)-C(5)-H(5)	120.1	C(13)-C(14)-H(14)	119.7
C(4)-C(5)-H(5)	120.1	C(14)-C(15)-C(16)	119.41(16)
C(5)-C(6)-C(1)	119.41(14)	C(14)-C(15)-H(15)	120.3
C(5)-C(6)-C(7)	122.88(13)	C(16)-C(15)-H(15)	120.3
C(1)-C(6)-C(7)	117.69(14)	C(17)-C(16)-C(15)	120.71(15)
O(1)-C(7)-O(2)	123.94(13)	C(17)-C(16)-H(16)	119.6
O(1)-C(7)-C(6)	123.56(13)	C(15)-C(16)-H(16)	119.6
O(2)-C(7)-C(6)	112.50(13)	C(16)-C(17)-C(12)	119.84(14)
C(10)-C(8)-C(9)	121.23(12)	C(16)-C(17)-H(17)	120.1
C(10)-C(8)-O(2)	123.75(12)	C(12)-C(17)-H(17)	120.1
C(9)-C(8)-O(2)	114.98(13)		

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Eckell in *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde in der Kunststofftechnik* (Hrsg.: Verein dt. Ingenieure), VDI-Verlag, Düsseldorf, **1982**, 27.
- [2] R. W. Lang, H. Stutz, M. Heym, D. Nissen, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146, **1986**, 271.
- [3] W. R. Streck, *Marktpotentiale neuer Werkstoffe*, ifo Institut für Wirtschaftsforschung, München, **1994**, 71.
- [4] siehe [2], 267.
- [5] T. Kretschmer, J. Kohlhoff, *Neue Werkstoffe*, Springer Verlag, Berlin, **1995**, 75.
- [6] M. Heym, R. W. Lang, *Faserverstärkte Polymerwerkstoffe in Neue Werkstoffe* (Hrsg.: A. Weber), VDI-Verlag, Düsseldorf, **1989**, 77.
- [7] siehe [2], 270.
- [8] siehe [2], 285.
- [9] H. H. Yang, *Kevlar Aramid Fiber*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester **1993**, 1.
- [10] H. H. Yang, *Aromatic High-Strength fibers*, John Wiley & Sons Ltd., New York **1989**, 66-289.
- [11] P. W. Morgan, *Macromolecules*, **1977**, 10, 1381.

- 
- [12] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, W. R. Sorenson, U.S. Pat. 3063966, **1962**.
- [13] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, *J. Polym. Sci. Pt. A2*, **1964**, *6*, 2693-2703.
- [14] P. W. Morgan, S. L. Kwolek, *Macromolecules*, **1975**, *8*, 104.
- [15] S. L. Kwolek, U.S. Pat. 3671542, **1972**.
- [16] S. L. Kwolek, U.S. Pat. 3819587, **1974**.
- [17] T. I. Bair, P. W. Morgan, U.S. Pat. 3673143, **1972**.
- [18] T. I. Bair, P. W. Morgan, U.S. Pat. 3817941, **1977**.
- [19] siehe [9], 3.
- [20] T. I. Bair, P. W. Morgan, F. L. Killian, *Macromolecules*, **1977**, *10*, 1396.
- [21] D. Tanner, J. A. Fitzgerald, B. R. Phillips, *Adv. Mater.*, **1989**, *5*, 151-156.
- [22] H. Cherdron, F. Herold, A. Schneller, *Chem. Unserer Zeit*, **1989**, *23*, 181-192.
- [23] H. Blades, U.S. Pat. 3767756 (Du Pont), **1973**.
- [24] H. Blades, U.S. Pat. 3869429 (Du Pont), **1975**.
- [25] siehe [10], 6.
- [26] M. G. Northolt, J. J. van Aartsen, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1973**, *11*, 333.
- [27] M. G. Northolt, *Euro. Polym. J.*, **1974**, *10*, 799.
- [28] P. Avakian, R. C. Blume, T. D. Gierke, H. H. Yang, *Polym. Prepr., A. C. S. Polym. Chem. Div.*, **1982**, *21*, 8-9.
- [29] G. D. Wolf, *Synthesefasern*, Verlag Chemie, **1981**, 221-231.
- [30] Homepage von DuPont, <http://www.dupont.com/corp/solutions/kevlar/html>.

- [31] C. A. Arnold, P. M. Hergenrother, J. E. McGrath, *An Overview of Organic Polymeric Matrix Resins for Composite Applications* (T.L. Vigo, B.J. Kinzig, Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim, **1992**, 4.
- [32] siehe [2], 292.
- [33] M. Müller in *Lackharze - Chemie, Eigenschaften und Anwendungen* (Hrsg.: D. Stoye, W. Freitag), Carl Hanser Verlag, München-Wien, **1996**, 82-102.
- [34] siehe [2], 294.
- [35] siehe [2], 296.
- [36] B. Wixmerten, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 2001.
- [37] H. Gempeler, F. Lohse, B. Neffgen, W. Scherzer, W. Schneider in *Lackharze - Chemie, Eigenschaften und Anwendungen* (Hrsg.: D. Stoye, W. Freitag), Carl Hanser Verlag, München-Wien, **1996**, 230-280.
- [38] H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, VDI Verlag, Düsseldorf, **1992**, 751.
- [39] W. Scheer in *Kohlenstoff- und aramidfaserverstärkte Kunststoffe* (Hrsg.: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik), VDI Verlag, Düsseldorf, **1977**, 45-66.
- [40] G. A. Dykerhof, P. J. Seel, *Angew. Makromol. Chem.*, **1972**, 21, 169.
- [41] J.-K. Kim, Y.-W. Mai in *Materials, Sciences and Technology*, (Hrsg.: R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer), *Vol. 13*, (Hrsg.: T.W. Chou), VCH-Verlag, Weinheim, **1993**, 239-289.
- [42] N. Subramaniam, F. D. Blum, *Sampe Quaterly*, **1993**, 26, 15.
- [43] A. Eckell in *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde in der Kunststofftechnik* (Hrsg.: Verein dt. Ingenieure), VDI-Verlag, Düsseldorf, **1982**, 27-53.
- [44] H. Heißler in *Verstärkte Kunststoffe in der Luft- und Raumfahrttechnik*, (Hrsg.: P. Eyerer), Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, **1986**, 302.

- 
- [45] G. S. Sheu, S. S. Shyu, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1994**, *5*, 511-531.
- [46] K. Küpper, P. Schwartz, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1991**, *5*, 165-176.
- [47] M. R. Wertheimer, H. P. Schreiber, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1981**, *26*, 2087-2096.
- [48] siehe [45], 1027.
- [49] R. E. Allred, E. W. Merrill, D. K. Royland, *Moleculare Characterization of Composite Interfaces*, (Hrsg.: H. Ishida), Plenum Press, New York, **1984**, 333.
- [50] T. K. Lin, B. H. Kuo, S. S. Sheu, S. H. Hsiao, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1999**, *13*, 545-560.
- [51] M. Otte, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [52] T. Hanhoerster, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2001**.
- [53] Y. Wu, G. C. Tesoro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, *31*, 1041-1059.
- [54] G. C. Tesoro, L. S. Penn, H. X. Zhou, *Polym. Comp.*, **1988**, *9(9)*, 184-191.
- [55] L. S. Penn, B. Jutis, *J. Adhesion*, **1989**, *30*, 67-81.
- [56] C. T. Chou, L. S. Penn, *J. Adhesion*, **1991**, *36*, 125-137.
- [57] D. Fischer, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1994**.
- [58] M. Takayanagi, T. Kayiyama, T. Katayose, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, *27*, 3903-3917.
- [59] F. P. M. Mercx, P. J. Lemstra, *Polym. Commun.*, **1990**, *31*, 252-255.
- [60] T. Pietzker, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [61] R. Adams, J. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, *72*, **1950**, 5154-5157.
- [62] R. Adams, D. S. Acker, *J. Am. Chem. Soc.*, *74*, **1952**, 5872-5880.
- [63] siehe [62], 3657-3659.

- [64] siehe [62], 3029-3032.
- [65] V. Selig, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1989**.
- [66] M. Otte, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1994**.
- [67] H.-J. Teuber, M. Hasselbach, *Chem. Ber.*, *92*, **1959**, 674-693.
- [68] R. Willstädter, S. Dorogi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* *42*, **1909**, 2147.
- [69] K. Hoegerle, P. L'Écuyer, *Can. J. Chem.*, *Vol. 37*, **1959**, 2076.
- [70] V. V Zakatov, I. V. Cheremisinov, *Zh. Org. Khim.*, *Vol. 22*, No. 3, **1986**, engl. trans., 675-676.
- [71] R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.*, *481*, **1930**, 263-301.
- [72] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim, **1990**, 418.
- [73] Gebrüder Bornträger, *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, erster Band, Gruppentheoretische Tafeln, Berlin, **1935**, 138.
- [74] F. A. Carey, R. G. Sundberg, *Organische Chemie - ein weiterführendes Lehrbuch*, (Hrsg.: H.J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker), VCH-Verlag, Weinheim, **1995**, 7-13.
- [75] A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, **1990**, 1204.
- [76] siehe [75], 573.
- [77] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VHC-Verlag, Weinheim, **1988**, 766.
- [78] siehe [73], 99.
- [79] siehe [72], 419.
- [80] J. F. W. McOmie, *Adv. Org. Chem.*, *3*, **1963**, 228.
- [81] siehe [75], 288.
- [82] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VHC-Verlag, Weinheim, **1988**, 191.

- [83] siehe [75], 463.
- [84] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1995**, 86-142.
- [85] F. Ullmann, P. Sponagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, *38, II*, **1905**, 2211.
- [86] C. M. Suter, F. O. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, *59*, **1937**, 2578-2580.
- [87] H. E. Ungnade, K. T. Zilch, *J. Org. Chem.*, *16*, **1951**, 64-69.
- [88] K. J. Sax, W. S. Saari, C. L. Mahoney, J. M. Gordon, *J. Org. Chem.*, *25*, **1960**, 1590-1595.
- [89] P. E. Weston, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, *50*, **1928**, 859-866.
- [90] R. I. Meltzer, D. M. Lustgarten, A. Fischman, *J. Org. Chem.*, *22*, **1957**, 1577-1581.
- [91] C. J. Dinsmore, C. Blair Zartman, *Tetrahedron Lett.*, *40*, **1999**, 3989-3990.
- [92] S. Rebouillat, Privatmitteilung.
- [93] V. Selig, Privatmitteilung.
- [94] siehe [84], 192.
- [95] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1990**, 198.