

Chalkonhaltige Polymere

**Synthese, Charakterisierung und Photochemie
von chalkonhaltigen Kammpolymeren**

sowie

Oxidationspolymerisation von Aminochalkonen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung
des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -



vorgelegt von
Christian Goretzki
aus Hattingen
2000

*Phantasie ist wichtiger als Wissen,
denn Wissen ist begrenzt.*

Albert Einstein

*Für Tanja und Viktoria,
meine Eltern und Claudia.*

Die praktischen Tätigkeiten dieser Arbeit wurden im Fach Makromolekulare Chemie im Fachbereich Chemie der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal, in der Zeit von Juni 1994 bis März 1997, durchgeführt.

1. Gutachter:	Prof. Dr. H. Ritter
2. Gutachter:	Prof. Dr. R. Zentel
Tag der mündlichen Prüfung:	01.12.2000

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Betreuung von
Herrn Prof. Dr. H. Ritter,
dem ich an dieser Stelle für die anregenden Gespräche und die fruchtbaren
Diskussionen, aber auch für das erwiesene Engagement meinen herzlichen Dank
aussprechen möchte.

Mein weiterer Dank gilt auch *Herrn Prof. Dr. R. Zentel* für seine Mühe, in seiner
Eigenschaft als 2. Gutachter, die vorliegende Arbeit zu beurteilen.

Danken möchte ich zudem meinem Arbeitskreis, der mir mit Rat und Tat manche
Schwierigkeit aus dem Weg räumte und auch in kritischen Zeiten seine
Unterstützung erwies; namentlich Herrn M. Born, Herrn T. Deutschmann, Herrn G.
Draheim, Herrn O. von Egen, Frau J. Jeromin, Herrn T. Koch, Herrn M. Niggemann,
Herrn O. Noll, Herrn K. Pavel, Herrn M. Reinecke, Herrn K. Rettig, Frau B.
Rodewald, Frau Ch. Rüdiger, Herrn R. Sperber und Herrn R. Warck.

Besonderen Dank möchte ich folgenden Damen und Herren aussprechen, die durch
ihren Einsatz in analytischer Arbeit, zum Gelingen der vorliegenden Arbeit
beigetragen haben:

Frau *I. Polanz*, NMR-Messungen (*Ilka, kannst Du mal ..., jetzt ??? Bitte, bitte...*)

Frau *J. Kösters*, Frau *A. Kessler*, Massenspektrometrie

Herr *Dipl. Ing. R. Radon*, Elementaranalysen und thermische Analysen

Herr *Dr. Wünsche*, Herr *Dipl. Ing. Musche*, Bayer AG Wuppertal, FAB-Messungen

Frau *Dipl. Chem. C. Waldinger*, Herr *Dipl. Chem. J. Hermann*, HPLC-Messungen

Herr *Dipl. Chem. R. Warck*, GPC-Messungen

Ein großes Dankeschön geht auch an Frau *K. Muchina* und Herrn *Dr. Th. Heinze*,
Friedrich-Schiller-Universität Jena, für die ausführlichen UV/VIS-Messungen.

Danken möchte ich auch meiner Schwester Claudia für die Durchsicht gewisser
Passagen des Manuskriptes und für dies und das.

Meiner Frau Tanja und Tochter Viktoria möchte ich für ihre moralische Unterstützung
während der Entstehung dieser Arbeit sehr herzlich danken.

Nicht zuletzt möchte ich einen lieben Dank an meine Eltern aussprechen, die mir das
Privileg eines eigenwilligen Studiums ermöglicht haben.

Abstract

The first part of the present work describes the synthesis, characterization and the photochemical behaviour of new comb-like polymers bearing chalcone (1,3-diphenyl-2-propen-1-one) groups in the side chains. The photochemical analysis of these polymers showed that homopolymers, in which the chalcone group is directly attached to the main chain, showing only the E/Z-isomerization during the irradiation with UV-light; while building in MMA-units in the chain, retardet the reaction. Building in different spacers between the main chain and the chalcone group, causes the polymers with 5- respectively 7 CH₂-units to be done during the irradiation a E/Z-isomerization and a [2+2]-photocycloaddition.

Further could the synthesis of a polyrotaxan with radical polymerization be realized. The prove of the existence of the complex would be realized with the help of NMR-spectroscopy and FAB-measurement. The comparison of the complex with a model compound showed prominent signal shifts, different solutionsattributs and a differentiated thermal behaviour, too. The photochemical analysis demonstated also that the complex did only the isomerization during the irradiation with UV-light, while the model compound showed beside also a crosslinking reaction.

The radical polymerisation of methacrylmonomers, which included the 3-(9-anthracenyl)-1-phenyl-2-propen-1-one group, could not be realized. This group inhibited in a still unknown way any chainstarting and so the polymerization.

The second part of the work is occupied in the enzymic polymerization of aminochalcons with HRP/H₂O₂. It could be shown, that proper aminochalcones, according to the period of reaction, react to oligomeres, polymers and insoluble products. These products are seen as thermalstable polymers until ca. 300 °C.

1. Einleitung	1
1.1. Natürlich vorkommende Chalkone	1
1.2. Chemie der Chalkone - ein Überblick	3
1.3. Chalkone in der Polymerchemie	4
1.4. Photochemie der Chalkongruppe	7
1.4.1. Allgemeine Betrachtungen	7
1.4.2. Isomerisierungsreaktionen	8
1.5. Problemstellung	10
2. Allgemeiner Teil	11
Kapitel 1: Synthesen und Photochemie chalkonhaltiger Methacryl-Kamm- polymere	11
2.1. Synthese und Charakterisierung von chalkonhaltigen Methacryl- polymeren	11
2.1.1. Chalkonhaltige Methacrylpolymere ohne Spacer	11
2.1.1.1. Die isomeren Monomere 1-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2- propen-1-on (2) und 3-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-pro- pen-1-on (5)	11
2.1.1.2. ¹ H-NMR-Spektroskopie	12
2.1.1.3. ¹³ C-NMR-Spektroskopie	14
2.1.1.4. IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie	16
2.1.1.5. Polymerisation der Monomere 2 und 5	17
2.1.1.6. IR- und ¹ H-NMR-Spektroskopie	18
2.1.1.7. GPC- und thermische Untersuchung	19
2.1.1.8. Halochromie	20
2.1.1.9. Synthese der isomeren Modellverbindungen 1-(N-Isobutyryl-4-amino- phenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (10) und 3-(N-Isobutyryl-4-aminophenyl)- 1-phenyl-2-propen-1-on (11)	20
2.1.1.10. IR- und NMR-Spektroskopie	21

2.1.1.11. Massenspektrometrie	21
2.1.1.12. Photochemische Untersuchung.....	22
2.1.2. Chalkonhaltige Methacrylpolymere mit Spacer.....	31
2.1.2.1. Synthese der Methacrylmonomere 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (16), 1-(N-Methacryloyl-8-amino-octanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (17), 1-(N-Methacryloyl-11-aminoundecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (18), 1-(N-Methacryloyl-12-aminododecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (19) und 3-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (20).....	31
2.1.2.2. IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie	32
2.1.2.3. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	33
2.1.2.4. ¹³ C-NMR-Spektroskopie	34
2.1.2.5. Synthese der Methacrylmonomere 1-(N-Methacryloyl-3-aminopropanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (26) und 1-(N-Methacryloyl-4-aminobutanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (27)	36
2.1.2.6. Charakterisierung der Harnstoffderivate 25 und 28	37
2.1.2.7. Radikalische Polymerisation der Monomere mit Spacer	39
2.1.2.8. IR- und NMR-Spektroskopie der Homopolymere mit Spacer	40
2.1.2.9. GPC- und thermische Untersuchung	40
2.1.2.11. Photochemische Untersuchung der Polymere 29-35	42
2.1.2.12. Synthese des Methacrylmonomeren 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(N'-triphenylacetyl-4-aminophenyl)-2-propen-1-on (38)	51
2.1.2.13. Charakterisierung der Zwischenprodukte 36 , 37 und 38	53
2.1.2.14. Massenspektrometrie	56
2.1.2.15. Synthese und Charakterisierung eines Semirotaxans 38/Me₂-CD (39) ...	58
2.1.2.16. IR- und NMR-Spektroskopie	59
2.1.2.17. Massenspektrometrie	61

2.1.2.18. Synthese eines Seitenketten-Polyrotaxans (40) und seiner Modellverbindung (41) mittels radikalischer Polymerisation.....	62
2.1.2.19. IR- und NMR-Spektroskopie.....	65
2.1.2.20. GPC- und thermische Untersuchung.....	67
2.1.2.21. Photochemische Untersuchung.....	68
2.1.2.22. Synthese und Charakterisierung von 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on (42)	73
2.1.2.23. Spektroskopische Charakterisierung von 42	73
2.1.2.24. Photochemische Untersuchung.....	75
2.1.2.25. Versuche zur radikalischen Polymerisation von 42 und 43	76
2.1.2.26. Untersuchung des Inhibierungsverhaltens.....	78
Kapitel 2: Enzymatische Reaktionen	80
2.2. Enzymatisch katalysierte Oxidationspolymerisation von Aminochalkonen	80
2.2.1. Überblick.....	80
2.2.2. Synthese der Aminochalkone	81
2.2.2.1. Synthese der Nitrochalkone.....	81
2.2.2.2. Reduktion der Nitrochalkone	82
2.2.2.3. Charakterisierung der Aminochalkone 4 , 51-55 (¹ H-NMR- und IR-Spektroskopie).....	83
2.2.2.4. Synthese eines Aminochalkon/Cyclodextrin - Komplexes	84
2.2.2.5. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	84
2.2.2.6. ¹³ C-NMR-Spektroskopie	86
2.2.2.7. IR-Spektroskopie	87
2.2.2.8. Massenspektrometrie	88
2.2.3. Umsetzung der Aminochalkone mit dem System Peroxidase/H ₂ O ₂	89
2.2.3.1. Das System Peroxidase/H ₂ O ₂	89
2.2.3.2. Enzymatisch katalysierte Oxidationspolymerisation	90

2.2.3.3. GPC- und thermische Untersuchung	91
2.2.3.4. IR-Spektroskopie	92
2.2.3.5. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	93
2.2.3.6. ¹³ C-NMR-Spektroskopie	95
2.2.3.7. Mechanistische Betrachtungen.....	97
3. Zusammenfassung und Ausblick.....	100
4. Experimenteller Teil	104
4.1. Verzeichnis der verwendeten Geräte.....	104
4.2. Synthesen.....	105
4.2.1. N-Methacryloyl-4-aminoacetophenon (1).....	105
4.2.2. 1-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (2).....	106
4.2.3. 3-(4-Nitrophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (3).....	107
4.2.4. 3-(4-Aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (4)	108
4.2.5. 3-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (5).....	110
4.2.6. Poly-[1-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (6)	111
4.2.7. Poly-[1-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on-co- methacrylsäuremethylester] (7)	112
4.2.8. Poly-[3-(N-methacryloyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on] (8)	113
4.2.9. N-Isobutaryl-4-aminoacetophenon (9)	114
4.2.10. 1-(N-Isobutyryl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (10)	115
4.2.11. 3-(N-Isobutyryl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (11)	117
(AAV 1) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der modifizierten Acetophenone 12-15.....	119
4.2.12. N-Methacryloyl-N'-(6-aminohexanoyl)-4-aminoacetophenon (12)	119
4.2.13. N-Methacryloyl-N'-(8-aminooctanoyl)-4-aminoacetophenon (13)	120
4.2.14. N-Methacryloyl-N'-(11-aminoundecanoyl)-4-aminoacetophenon (14)	121

4.2.15.	N-Methacryloyl-N'-(12-aminododecanoyl)-4-aminoacetophenon (15)	123
(AAV 2) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der chalkonhaltigen Monomere mit Spacer 16-19		
124		
4.2.16.	1-(N-Methacryloyl-(6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (16).....	124
4.2.17.	1-(N-Methacryloyl-(8-aminooctanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (17).....	125
4.2.18.	1-(N-Methacryloyl-(11-aminoundecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (18).....	126
4.2.19.	1-(N-Methacryloyl-(12-aminododecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (19).....	127
4.2.20.	3-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (20).....	129
4.2.21.	N-Methacryloyl-3-aminopropionsäure (21).....	130
4.2.22.	N-Methacryloyl-4-aminobuttersäure (22)	131
4.2.23.	N-Methacryloyl-N'-(3-aminopropanoyl)-4-aminoacetophenon (23).....	132
4.2.24.	N-Methacryloyl-N'-(4-aminobutanoyl)-4-aminoacetophenon (24)	134
4.2.25.	N,N'-Di-[1-(4-aminoacetophenon)-harnstoff (25)	135
4.2.26.	1-(N-Methacryloyl-3-aminopropanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (26).....	136
4.2.27.	1-(N-Methacryloyl-4-aminobutanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (27).....	137
4.2.28.	N,N'-Di-[1-(4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on]-harnstoff (28).....	138
(AAV 3) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die radikalische Polymerisation der Monomere 16-20, 26 und 27		
140		
4.2.29.	Poly-[1-(N-methacryloyl-3-aminopropanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (29).....	140

4.2.30.	Poly-[1-(N-methacryloyl-4-aminobutanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (30).....	141
4.2.31.	Poly-[1-(N-methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (31).....	141
4.2.32.	Poly-[1-(N-methacryloyl-8-aminooctanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (32).....	142
4.2.33.	Poly-[1-(N-methacryloyl-11-aminoundecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (33).....	143
4.2.34.	Poly-[1-(N-methacryloyl-12-aminododecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (34).....	143
4.2.35.	Poly-[3-(N-methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-1-phenyl]-2-propen-1-on] (35).....	144
4.2.36.	1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-2-propen-1-on (36).....	145
4.2.37.	1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(4-aminophenyl)-2-propen-1-on (37).....	147
4.2.38.	1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(N'-triphenylacetyl-4-aminophenyl)-2-propen-1-on (38).....	148
4.2.39.	Synthese des Semirotaxans 38 / Me₂-CD (39)	150
4.2.40.	Umsetzung von 39 mit MMA zum Seitenketten-Polyrotaxan (40).....	152
4.2.41.	Poly-[1-(N-methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(N'-triphenylacetyl-4-aminophenyl)-2-propen-1-on-co-methacrylsäuremethyl-ester] (41).....	154
4.2.42.	1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on (42).....	155
4.2.43.	1-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on (43).....	156
4.2.44.	2,3-Epoxy-1-(N-methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-propan-1-on (44).....	157

4.2.45. Poly-[2,3-epoxy-1-(N-methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-propan-1-on] (45)	159
(AAV 4) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Nitrochalkone	
4.2.46. 1-(4-Ethoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-2-propen-1-on (46)	160
4.2.47. 1-(4-Fluorophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-2-propen-1-on (47)	161
4.2.48. 3-(4-Nitrophenyl)-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-2-propen-1-on (48)	162
4.2.49. 1-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (49)	163
4.2.50. 3-(9-Anthracenyl)-1-(4-nitrophenyl)-2-propen-1-on (50)	164
(AAV 5) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Aminochalkone ..	
4.2.51. 3-(4-Aminophenyl)-1-(4-ethoxyphenyl)-2-propen-1-on (51)	167
4.2.52. 3-(4-Aminophenyl)-1-(4-fluorophenyl)-2-propen-1-on (52)	169
4.2.53. 3-(4-Aminophenyl)-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-2-propen-1-on (53) ..	170
4.2.54. 1-(4-Aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (54)	171
4.2.55. 1-(4-Aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on (55)	172
4.2.56. Synthese des Komplexes 4/ Me₂-CD (56)	173
Enzymatisch katalysierte oxidative Polymerisation der Aminochalkone	
(standardisierte Durchführung)	
4.2.57. Umsetzung von 4 mit HRP/H ₂ O ₂	178
4.2.58. Umsetzung von 51 mit HRP/H ₂ O ₂	179
Durchführung der Gegenversuche	
5. Literaturverzeichnis	181

1. Einleitung

1.1. Natürlich vorkommende Chalkone

Die Derivate des Chalkons (1,3-Diphenyl-2-propen-1-ons) sind in der Natur weit verbreitet. Die Chalkone, die zur Gruppe der Flavonoide gehören, kommen in den Pflanzen sowohl frei als auch als O-Glycoside vor und stellen meistens gelbe bis orange Pflanzenfarbstoffe dar¹. So kommt z.B. das *Butein* [1-(2,4-Dihydroxy-phenyl)-3-(3,4-dihydroxy-phenyl)-2-propen-1-on] in mehreren Dahlienarten vor. Das Dihydrochalkon *Phloretin* [3-(4-Hydroxy-phenyl)-1-(2,4,6-trihydroxy-phenyl)-propan-1-on] kommt z.B. in Apfelbaumblättern sowie in der Wurzelrinde von Obstbäumen als Farbstoff vor, während das als β -D-Glucopyranosid vorkommende Dihydrochalkon *Phlorizin* als Proteinhemmer wirkt² (Abb. 1).

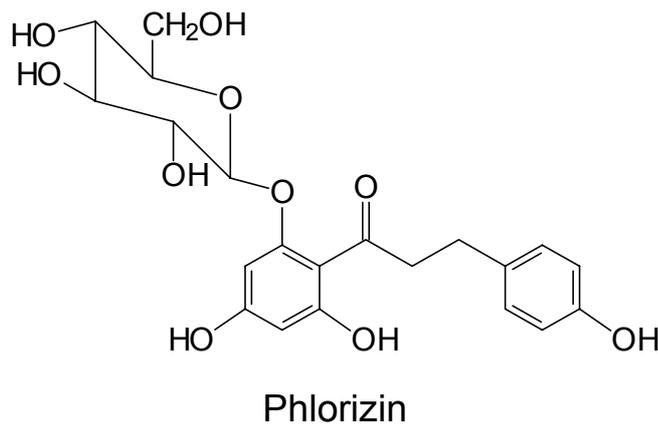
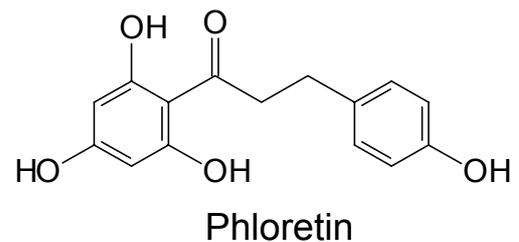
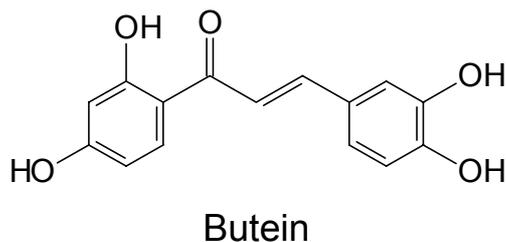


Abb. 1) Beispiele für einige in der Natur vorkommende Chalkone

Neben den schon seit einiger Zeit bekannten, natürlich vorkommenden Chalkonen werden mit Hilfe modernster Analysemethoden ständig neue Chalkone entdeckt, isoliert und charakterisiert³. So konnte z.B. in den Blüten des Baumes *Clerodendron phlomidis* erst 1994 ein neuer Chalkondiglycosid (Abb. 2), neben einigen

Flavonderivaten, isoliert werden⁴. Über die biologische Wirksamkeit des neuen Chalkonderivates ist noch nichts bekannt.

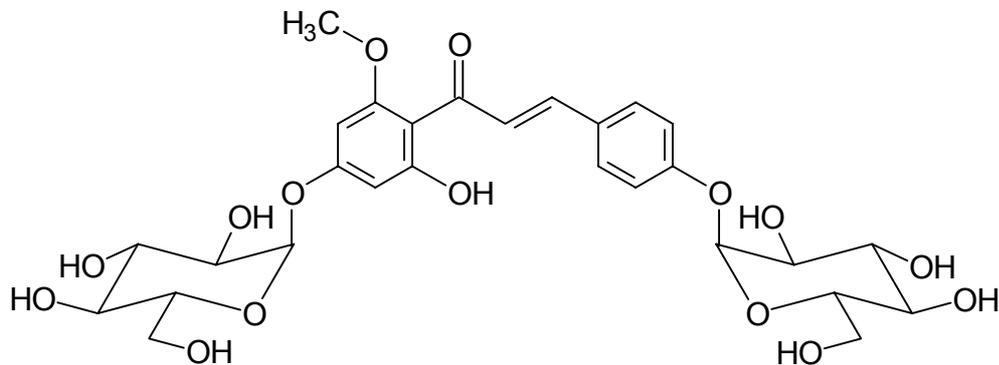


Abb. 2) Chalkon- α -D-diglycosid aus *Clerodendron phlomidis*

Die Chalkone sind desweiteren wichtige Intermediärprodukte bei der Flavonoidbiosynthese^{2,5,6,7}. So entsteht der rote, in Hibiscusblüten vorkommende Farbstoff *Cyanidin* aus dem als Intermediat auftretenden Chalkon *Eriodictyol*, das seinerseits in mehreren biosynthetischen Schritten aus Kaffeesäure und Malonyl-CoA synthetisiert wird⁸. Abbildung 3 gibt eine stark vereinfachte Biosynthese von *Cyanidin* wieder.

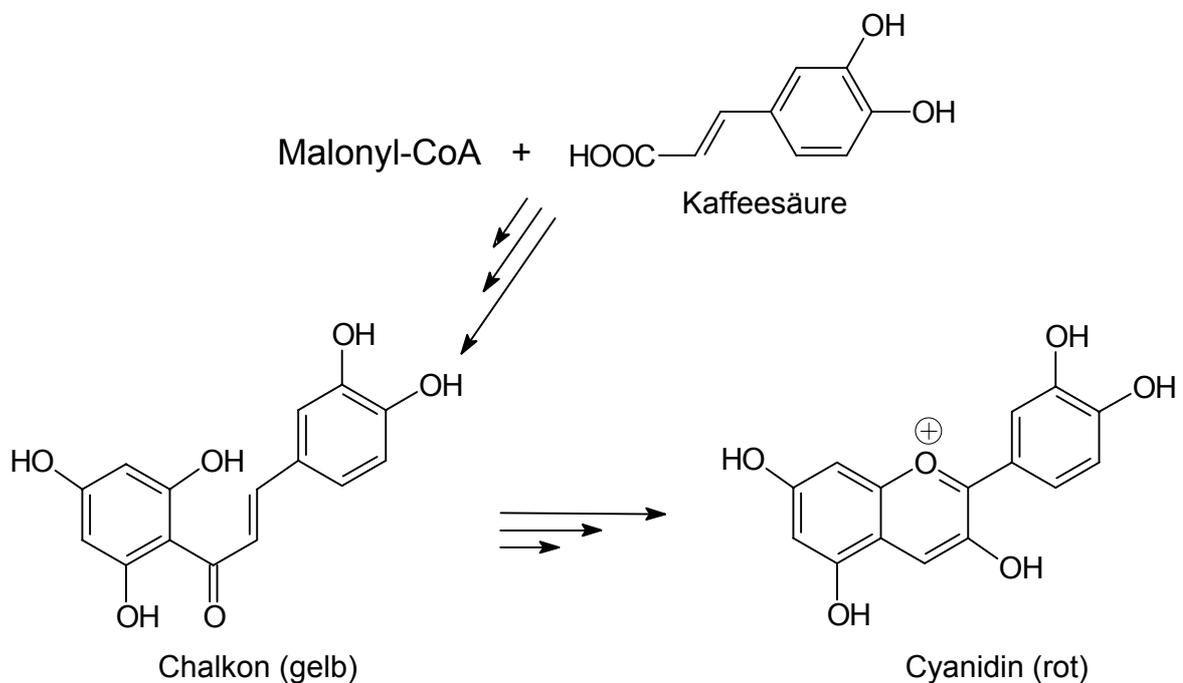


Abb. 3) Stark vereinfachte Biosynthese von *Cyanidin*

1.2. Chemie der Chalkone - ein Überblick

Das Chalkon selbst wurde erstmalig 1881 von L. CLAISEN durch Kondensation von Acetophenon mit Benzaldehyd synthetisiert^{9,10}. Die nachfolgenden Arbeiten beschäftigten sich mit den Synthesen von verschiedenen, niedermolekularen Chalkonen^{11,12,13,14,15}, deren Modifizierung^{16,17} sowie deren Photochemie^{18,19}. In den 60-iger Jahren

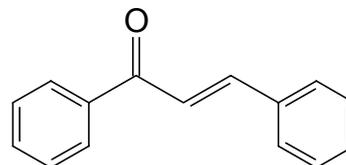


Abb. 4) 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on
Chalkon
(L. Claisen 1881)

wurden mehrere Untersuchungen durchgeführt, die sich mit der Verwendung von Chalkonderivaten als Pflanzenschutzmittel²⁰ beschäftigten. Auch die Eignung von Chalkonen und Derivaten als Arzneimittel²¹ wurde untersucht. Es zeigte sich u.a., daß das Chalkon 1-(4-Ethoxy-2-hydroxy-6-methoxy-phenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-propen-1-on (Ro 09-0410) die Vermehrung von Rhinoviren (Erreger von Atemwegserkrankungen) in Zellkulturen unterbindet²² (nur 0,002 µg/mL des Chalkons genügen um die Vermehrung zu inhibieren). Ein anderes Beispiel für biologisch aktive Chalkone ist das in Abb.

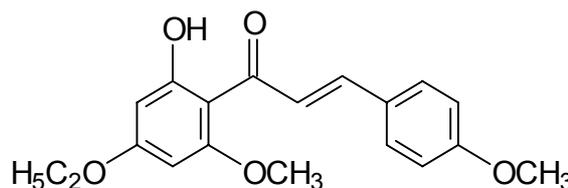


Abb. 5) Ein Chemotherapeutikum
Chalkon Ro 09-0410

6 dargestellte Sulfanilamidochalkon, das eine sehr starke antibakterielle Wirkung zeigt²³.

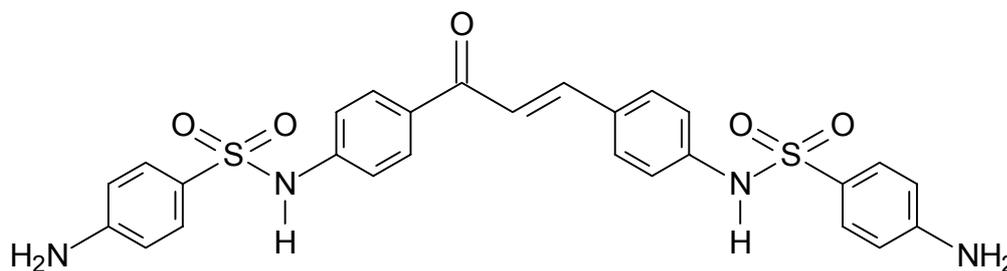


Abb. 6) Beispiel für ein Sulfanilamidochalkon mit antibakterieller Wirkung

Die elektronenarme Doppelbindung des Chalkons ist für Oxidationsreaktionen wie z.B. Epoxidationen^{24,25,26}, Bromierungen²⁷ oder Hydroxylierungen²⁸ besonders gut geeignet, was die Verwendung des Chalkons als Testsubstanz für die Erforschung neuer Syntheserouten so interessant macht. Desweiteren werden Chalkone auch als

Ausgangsverbindungen für MICHAEL-Additionen verwendet als auch für die Herstellung von neuen SCHIFF'schen Basen²⁹.

1.3. Chalkone in der Polymerchemie

Die ersten Polymere mit Chalkongruppen wurden 1959 von C. C. UNRUH^{30,31} und nachfolgend auch von M. KATO et al.³² als auch von S. P. PANDA³³ synthetisiert. Dabei handelte es sich um Kammpolymere³⁴, die die Chalkongruppen in den Seitenketten besaßen. Die von UNRUH durchgeführte Synthese FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Polystyrol mit Acetylchlorid zu Poly-(4-vinylacetophenon) sowie die nachfolgende polymeranaloge Kondensation des Acetophenons mit Benzaldehyd lieferte ein Produkt mit wechselnden Anteilen an Vinylchalkon-Einheiten in Polymeren (Abb. 7). Ähnlich wurden auch die Polymere von S. P. PANDA synthetisiert.

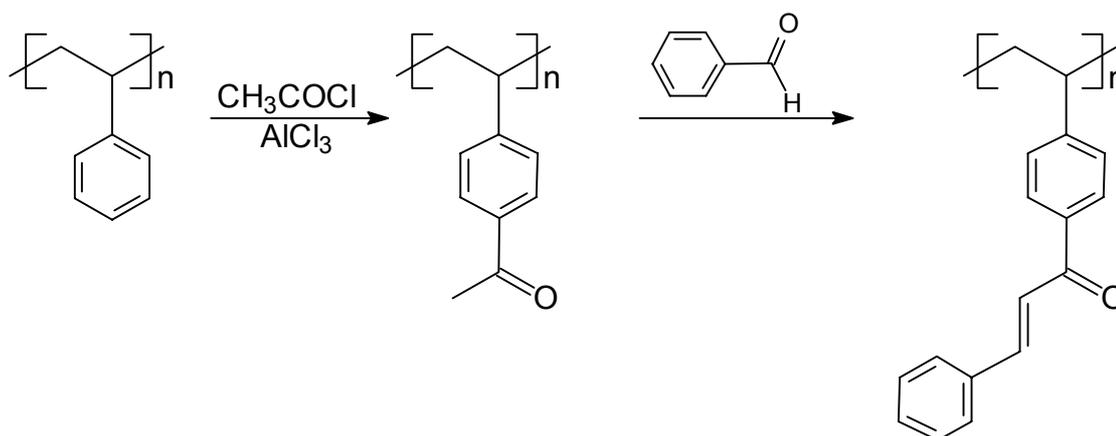


Abb. 7) Synthese von Poly-(4-vinylchalkon) nach C. C. UNRUH (1959)

M. KATO et al. wählte dagegen eine andere Syntheseroute: ausgehend von 4-(β -Vinyloxyethoxy)chalkon konnten Homopolymere, mittels $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als kationischer Initiator, hergestellt werden (Abb. 8). Auch Copolymere mit Isobutylvinylether als Co-Monomer konnten auf diesem Wege erhalten werden.

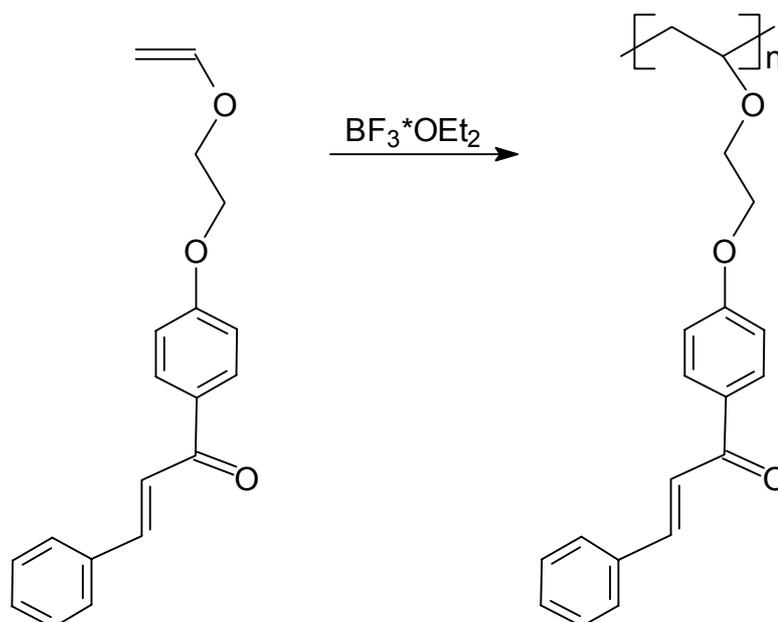


Abb. 8) Chalkonhaltige Kammpolymere nach M. KATO et al.

Erste radikalisch polymerisierbaren Monomere wurden 1975 von H. HATANAKA et al. beschrieben³⁵. Die Synthese des Monomeren erfolgte durch die Reaktion von 2-Hydroxyethylmethacrylat mit 1-(4-Chlorocarboxy-phenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on in der Anwesenheit von Pyridin; die anschließende Polymerisation erfolgte mit AIBN als Initiator (Abb. 9).

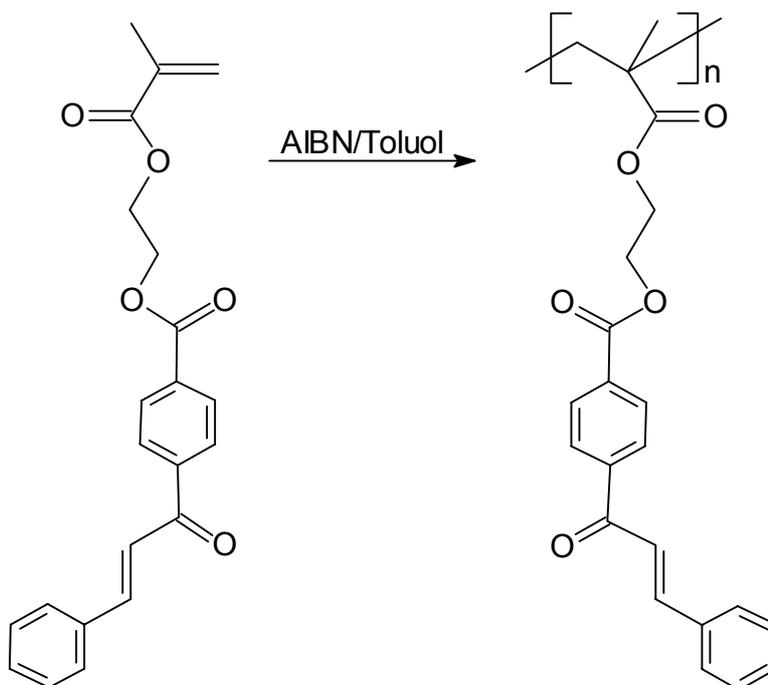


Abb. 9) Chalkonhaltige, radikalisch polymerisierte Kammpolymere nach H. HATANAKA et al.

Bei den bisher beschriebenen Polymeren mit Chalkongruppen handelte es sich ausnahmslos um Polymere in denen sich die Chalkongruppe in der Seitenkette befand. Eine andere Möglichkeit chalkonhaltige Polymere herzustellen besteht darin, geeignete Chalkone in die Hauptketten der Polymere einzubauen. Eine Synthesemöglichkeit ergibt sich durch Polyaddition³⁶ von z.B. Dihydroxychalkonen mit Diisocyanaten³⁷ oder geeigneten Diepoxiden³⁸. Eine andere und vielseitigere Methode ist die Polykondensation³⁸, bei der z.B. geeignete aromatische Dialdehyde und geeignete Diacetylverbindungen Verwendung finden³⁹ (Abb. 10).

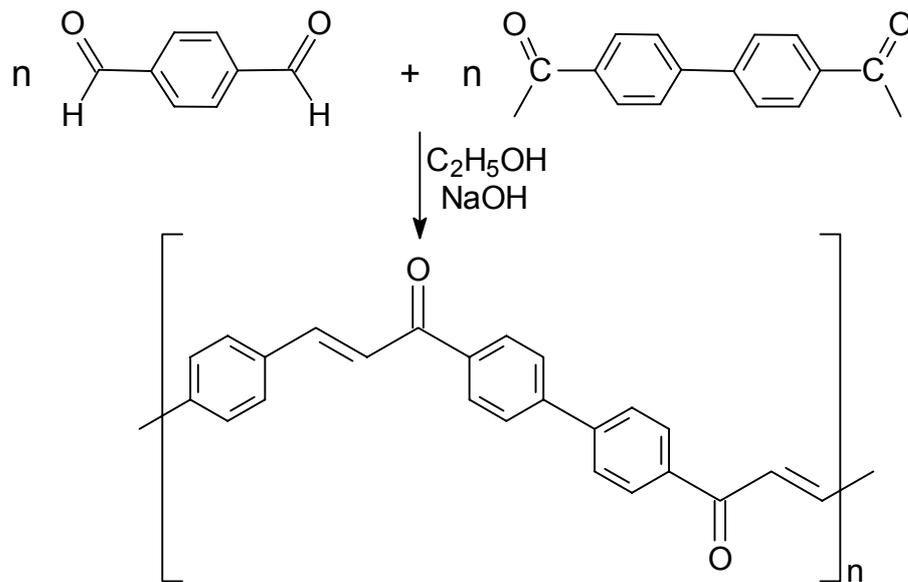


Abb. 10) Hauptketten-Polychalkone nach H. OLEINEK et al.

Die so hergestellten, unverzweigten Polychalkone zeichnen sich durch hohe Wärmebeständigkeit aus. Ferner weisen diese Polymere paramagnetische Eigenschaften auf und sind Halbleiter.

Ein anderer Typ von Polymeren mit Chalkongruppen in der Hauptkette wurde 1996 von A. S. HAY et al. synthetisiert⁴⁰ (Abb. 11):

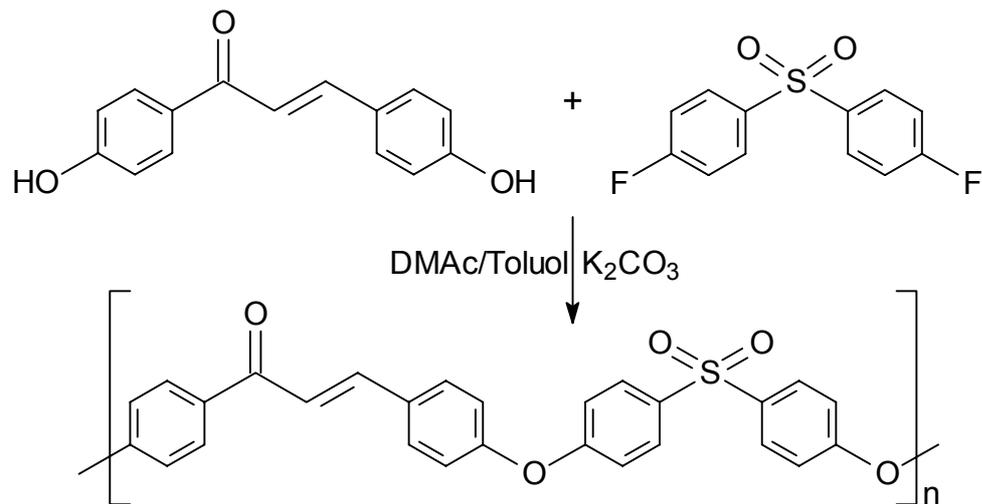


Abb. 11) Chalkonhaltige Poly(arylether) nach A. S. HAY et al.

Diese Typen der Polymere können thermisch vernetzt sowie durch polymeranaloge Reaktionen modifiziert werden⁴¹.

Sowohl die Hauptketten-Polychalkone als auch Polymere mit Chalkongruppen in den Seitenketten zeigen eine relativ gute thermische Stabilität, desweiteren sind sie lichtempfindlich und photochemisch vernetzbar. Diese Tatsache macht diese Polymere zu interessanten Materialien für Anwendungen in verschiedenen Bereichen der Technik wie z.B. als Materialien für den Offset-Druck⁴² aber auch als Materialien für chemikalienresistente Überzüge und als photovernetzbare Harze^{43,44}. Auch die Verwendung dieser Polymere als nichtlinear optische Materialien^{45,46} (NLO-Materialien) wird verstärkt untersucht. Daneben werden auch die Eigenschaften von verschiedenen anorganischen Polymeren mit Chalkongruppen wie z.B. chalkonhaltige Polyphosphazene⁴⁷, und deren Verwendung als neue Werkstoffe untersucht.

1.4. Photochemie der Chalkongruppe

1.4.1. Allgemeine Betrachtungen

Die klassische und am meisten untersuchte lichtempfindliche Gruppe ist die Zimtsäuregruppe. Diese Gruppe wird für die Darstellung von zahlreichen photovernetzbaren Polymeren verwendet^{48,49,50}. Eine andere lichtempfindliche Gruppe ist die Chalkongruppe. Die wichtigsten photochemischen Reaktionen von niedermolekularen Chalkonen, die E/Z-Isomerisierung und die [2π+2π]-Cycloaddition sind schon eingehend untersucht worden^{18,19,51,52,53}. Photochemische Studien an

chalkonhaltigen Polymeren können nur vereinzelt in der Literatur gefunden werden^{30,31,35,42,54,55}. In diesen Studien konnte gezeigt werden, daß in der Lösung die E/Z-Isomerisierung bis zu der Einstellung des photostationären Zustandes die dominantere Reaktion ist und die [2+2]-Cycloaddition erst danach einsetzt. Bei der Bestrahlung von chalkonhaltigen Polymerfilmen wird dagegen primär eine Vernetzungsreaktion beobachtet, die E/Z-Isomerisierung spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

1.4.2. Isomerisierungsreaktionen

Zu den fundamentalsten lichtinduzierten Vorgängen in der Natur gehört neben der Photosynthese der Sehvorgang. Ein wichtiger Schritt des Sehvorgangs ist eine E/Z-Isomerisierungsreaktion des Rhodopsins, das aus dem Protein Opsin und 11-Z-Retinal aufgebaut ist. Bei dem Sehvorgang d.h. bei der Belichtung des Rhodopsins entsteht in mehreren Schritten das all-E-Isomere, das sehr leicht in Opsin und all-E-Retinal gespalten wird⁵⁶. Die Umwandlung des all-E-Retinals in das 11-Z-Isomere erfolgt in Gegenwart eines Enzyms durch Licht. Die anschließende Reaktion des 11-Z-Isomeren mit Opsin zum Rhodopsin schließt den Kreislauf. Zu den wichtigsten Isomerisierungsreaktionen gehören neben der E/Z-Isomerisierung die Valenzisomerisierung (z.B. Ring-Ketten-Valenzisomerie) sowie die Tautomerie (z.B. Keto-Enol-Tautomerie). Die meisten photoinduzierten Isomerisierungen⁵⁷ verlaufen reversibel. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist von mehreren Faktoren abhängig, z.B. vom Medium oder der Methode (photokatalytisch, sensibilisiert oder unsensibilisiert). Prinzipiell werden dabei zwei Routen diskutiert. Die erste Route beschreibt dabei einen unabhängigen Weg, d.h. die gegenseitige Bildung der Isomere verläuft über zwei unterschiedliche Zwischenprodukte während die zweite Route die Bildung eines gemeinsamen Zwischenproduktes beschreibt. Daneben unterscheiden sich auch die beiden Wege in den erreichbaren Quantenausbeuten: während im ersten Fall die Summe der Quantenausbeuten den Wert zwei erreichen kann, kann im anderen Fall maximal der Wert von eins erreicht werden⁵⁸.

Die E/Z-Isomerisierungen können photokatalytisch in Gegenwart z.B. von katalytischen Mengen an Iod erfolgen, wobei man in das Absorptionsmaximum des verwendeten Photokatalysators einstrahlt, was zur Bildung von Iodatomen führt. Diese werden von den Olefin-Molekülen addiert, wobei sich gleichzeitig neue

Radikale bilden, in welchen die C-C-Bindung frei drehbar ist und nach anschließender Eliminierung des Iods ein E/Z-Gemisch des Olefins entsteht, sensibilisiert (es werden geeignete Sensibilisatoren verwendet wie z.B. Acetophenon, Benzophenon oder α - und β -Naphthaldehyd, mit deren Hilfe Triplettzustände der Olefine direkt angeregt werden können ohne die Singulettzustände anzuregen) und unsensibilisiert ablaufen. Die unsensibilisierte E/Z-Isomerisierung ist die am häufigsten verwendete Methode bei der man in die Absorptionsbande des Olefins einstrahlt. Der Mechanismus der unsensibilisierten E/Z-Isomerisierung kann mit Hilfe von Abb. 12 erklärt werden.

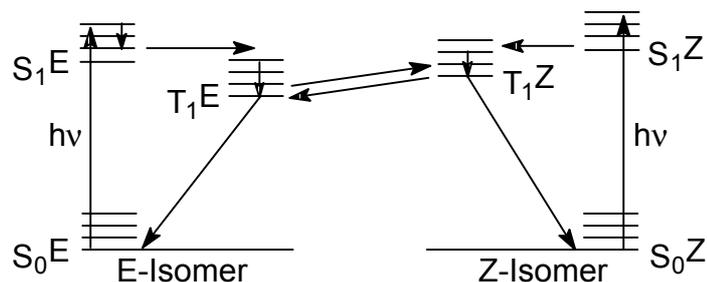


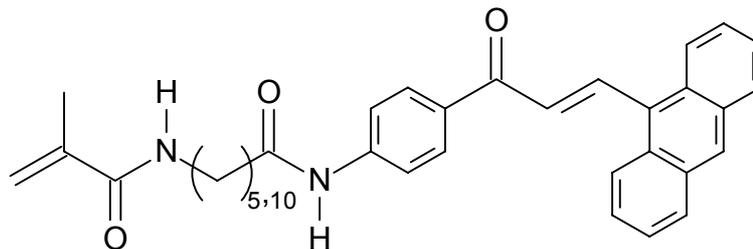
Abb. 12) Jablonski-Diagramm für eine E/Z-Isomerisierung nach Lit. **56**

Da in der Regel das Z-Isomere bei kürzeren Wellenlängen absorbiert als das E-Isomere, wird dementsprechend für eine Anregung der Z-Form mehr Energie benötigt. Das bedeutet aber, daß der S_1 -Zustand der Z-Form höher liegt als der der E-Form und daß bei einer Bestrahlung eines E/Z-Isomerengemisches der angeregte S_1 -Zustand der E-Form stärker besetzt wird als der der Z-Form. Dieser S_1 -Zustand kann durch ISC in die entsprechenden T_1 -Zustände übergehen in denen die C-C-Bindung einen Einfachbindungscharakter besitzt, was eine Rotation um diese Bindung erlaubt. Somit kann sich aus einem E-Triplett ein Z-Triplett bilden (für die Bildung eines E-Tripletts aus einem Z-Triplett ist meistens eine Energiezufuhr notwendig⁵⁹) das nach Übergang in die S_0 -Zustände die jeweiligen Isomere liefert. Daraus folgt, daß in einem E/Z-Gemisch die Konzentration des E-Isomeren während der Bestrahlung bis zum Erreichen eines konstanten Verhältnisses der beiden Isomere abnimmt. Beim Erreichen dieses Verhältnisses befindet sich das System im photostationären Zustand. In diesem Zustand ist das Isomerenverhältnis unabhängig von dem eingesetzten Isomerenverhältnis.

1.5. Problemstellung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der Chemie von chalkonhaltigen Kammpolymeren leisten. Dabei interessieren insbesondere folgende Fragen:

- ist eine einfache Synthese von radikalisch polymerisierbaren, chalkonhaltigen Monomeren möglich und lassen sich diese Monomere ohne Nebenreaktionen polymerisieren?
- welche photochemische Reaktionen können bei Bestrahlung der Polymeren-Lösungen mit UV-Licht beobachtet werden?
- ist die Synthese von geeigneten Monomer/Cyclodextrin-Komplexen möglich und lassen sich diese Komplexe radikalisch polymerisieren?
- können photochemische Reaktionen an diesen Polymeren beobachtet werden?
- warum lassen sich Methacryl-Monomere des Typs A nicht radikalisch polymerisieren?



A

- ist eine enzymatische Polymerisation von geeigneten Chalkonderivaten möglich?

Die oben aufgeworfenen Fragestellungen werden in den folgenden Abschnitten behandelt. Desweiteren sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß etwaige Begriffserklärungen sowie die theoretischen Grundlagen der einzelnen Teilgebiete dieser Arbeit in den jeweiligen Abschnitten vorzufinden sind.

2. Allgemeiner Teil

Kapitel 1: Synthesen und Photochemie chalkonhaltiger Methacryl-Kammpolymere

2.1. Synthese und Charakterisierung von chalkonhaltigen Methacrylpolymeren

2.1.1. Chalkonhaltige Methacrylpolymere ohne Spacer

2.1.1.1. Die isomeren Monomere 1-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (2) und 3-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (5)

Der Aufbau des polymerisationsfähigen Chalkonderivates erfolgte durch die Umsetzung von 4-Aminoacetophenon mit Methacrylsäureanhydrid in CH_2Cl_2 zu N-Methacryloyl-4-aminoacetophenon **1** und anschließender Kondensation dieser Vorstufe mit Benzaldehyd (Abb. 13).

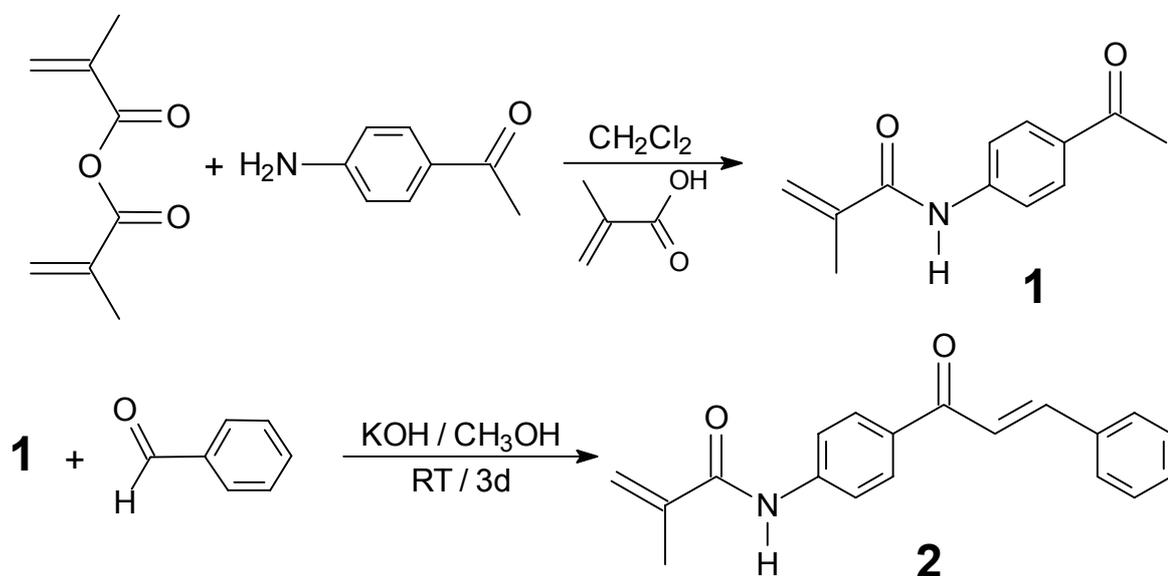


Abb. 13) Synthesefolge zur Darstellung von **2**

Die Darstellung des Stellungsisomeren (oder Konstitutionsisomeren: diese Isomerie beruht auf der unterschiedlichen Anordnung der Propenon-Atome) Monomeren erfolgte in drei Schritten: die Synthese des entsprechenden Nitro-Chalkons **3** aus Acetophenon und 4-Nitrobenzaldehyd, dessen Reduktion zu dem

entsprechenden Aminochalkon **4** mittels konz. HCl/SnCl₂·2H₂O^{60,17} sowie der anschließenden Reaktion mit Methacrylsäureanhydrid in CH₂Cl₂ (Abb. 14).

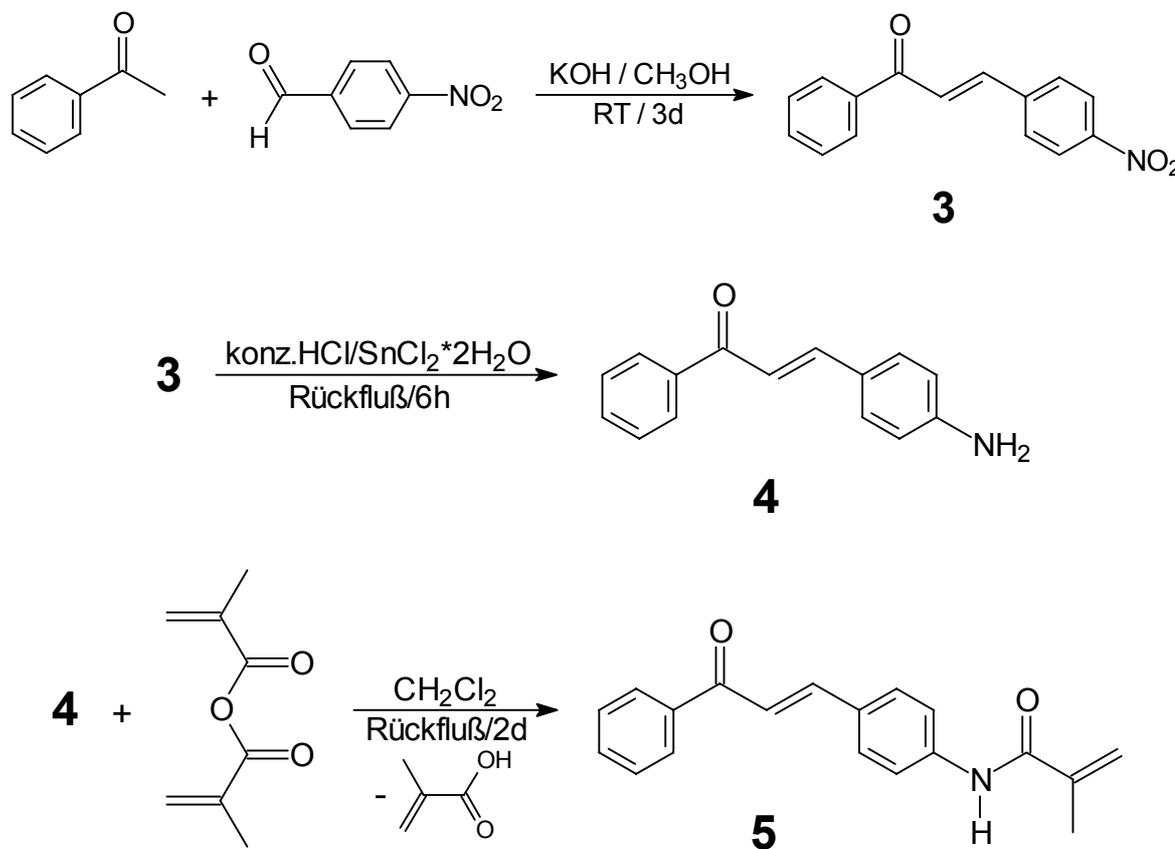


Abb. 14) Synthesefolge zur Darstellung von **5**

2.1.1.2. ¹H-NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** zeigt die Absorption der Methylgruppe des Methacryl-Restes bei 2,11 ppm als Singulett, die olefinischen Protonen, die ein AB-Spinsystem bilden, erscheinen als Pseudosinguletts bei 5,55 und 5,87 ppm. Die Absorptionen der α , β -ungesättigten Protonen des Chalkon-Teils werden bei 7,53 und 7,78 ppm als zwei Dubletts beobachtet. Die Kopplungskonstante der als AB-System auftretenden Protonen beträgt im Falle von **2**: ³J=15,68 Hz, was auf eine (E)-Anordnung der Substituenten schließen lässt⁶¹. Die Protonen der beiden aromatischen Ringe können im Bereich von 7,3-8,2 ppm als Signalgruppen höherer Ordnung (AA'BB'-Spinsystem und ein AA'BB'C-Spinsystem) beobachtet werden. Das amidische Proton erscheint bei 8,15 ppm als Singulett (Abb. 15).

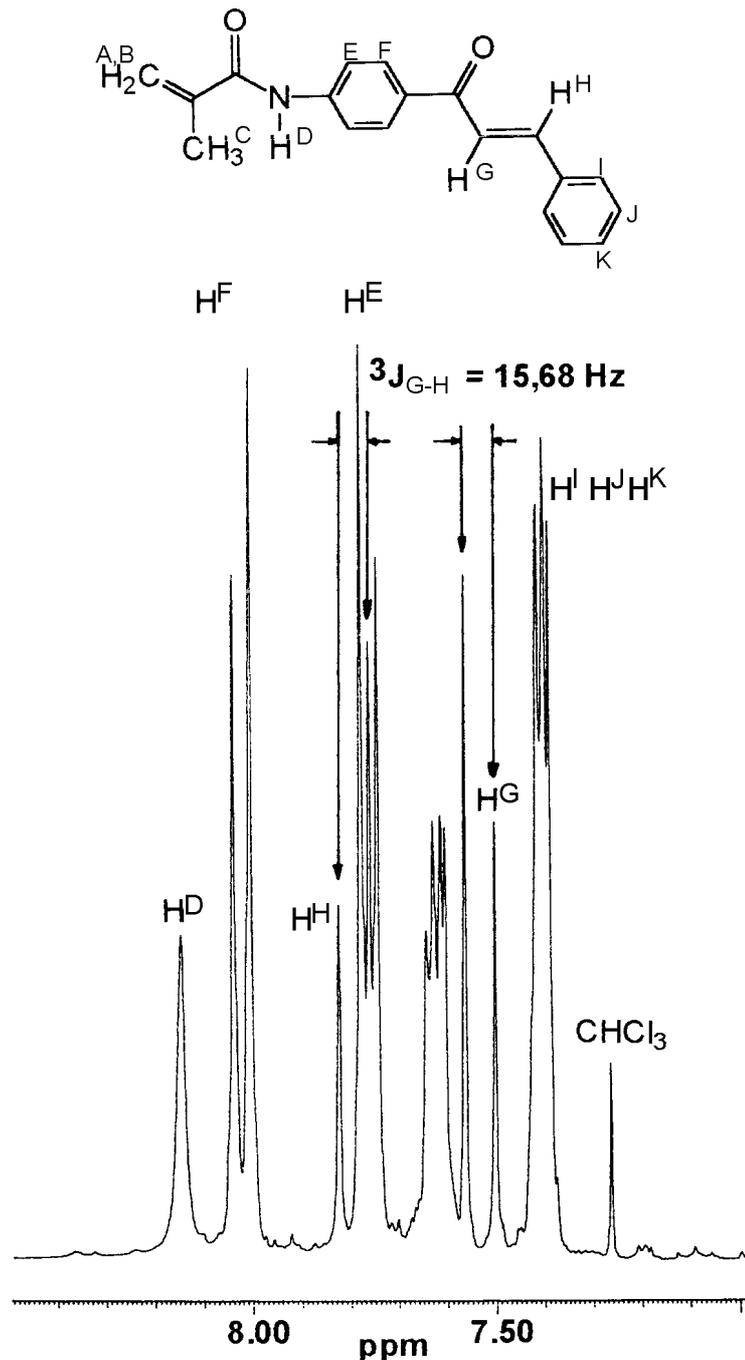
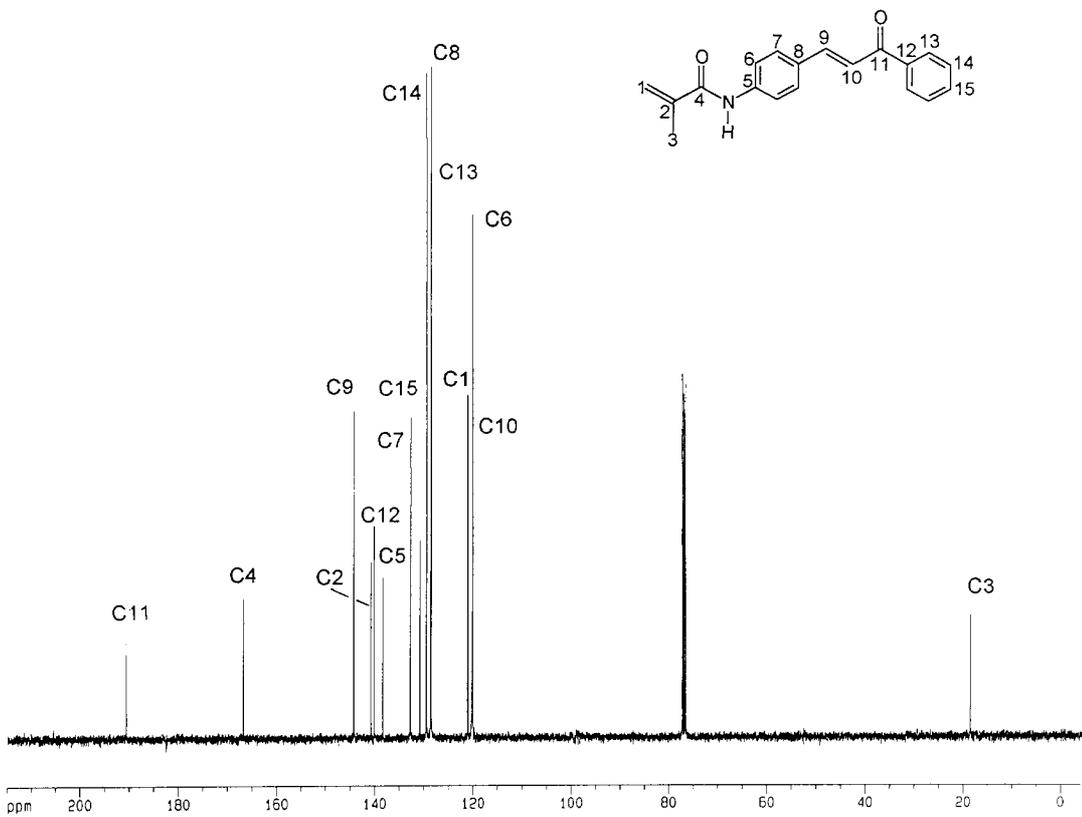
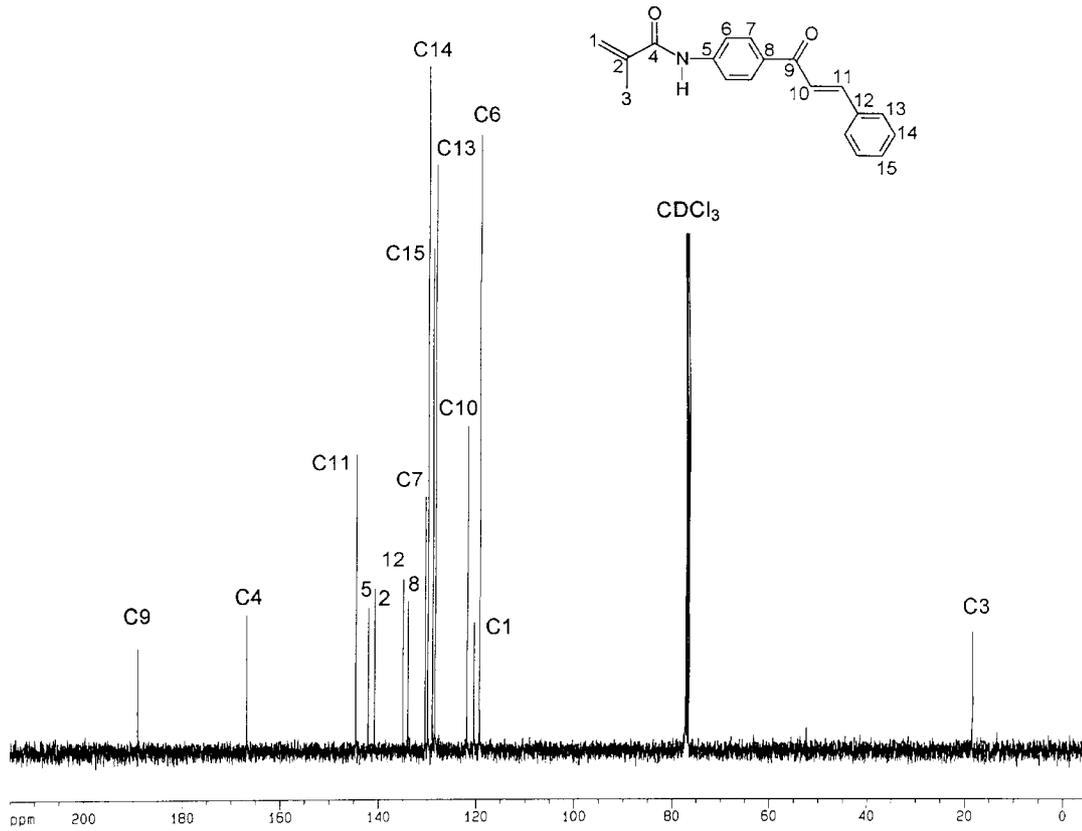


Abb. 15) ¹H-NMR-Spektrum von **2**, Vergrößerung von 7,0-8,5 ppm (400 MHz, CDCl₃)
 Ähnliche Verhältnisse findet man im Spektrum von **5**. Das Signal der Methylgruppe des Methacryl-Restes wird bei 2,07 ppm beobachtet, die beiden olefinischen Protonen erscheinen als Pseudosingulets bei 5,49 und 5,85 ppm. Die AB-Protonen des Chalkon-Teils können als zwei Dubletts bei 7,48 und 7,77 ppm beobachtet werden. Auch die gefundene Kopplungskonstante beträgt 15,67 Hz. Die aromatischen Protonen können analog zu **2** als Signalgruppen höherer Ordnung im

Bereich von 7,3-8,2 ppm beobachtet werden, ebenso wird das amidische Proton bei 8,15 ppm als Singulett gefunden.

2.1.1.3. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Isomere sind in Abb. 16 dargestellt. Die Analyse der beiden Spektren zeigt, daß neben der unterschiedlichen Lage der Carbonyl-Kohlenstoffatome C9 (**2**, $\delta = 188,97$ ppm) und C11 (**5**, $\delta = 190,57$ ppm) nur die direkt an die 2-Propen-1-on-Einheit angebondenen Kohlenstoffatome C8 (**2**, $\delta = 133,92$ ppm; **5**, $\delta = 128,41$ ppm) und C12 (**2**, $\delta = 134,95$ ppm; **5**, $\delta = 140,07$ ppm) sowie die dazu "para"-ständigen Kohlenstoffatome C5 (**2**, $\delta = 142,05$ ppm; **5**, $\delta = 138,27$ ppm) und C15 (**2**, $\delta = 128,93$ ppm; **5**, $\delta = 130,75$ ppm) eine unterschiedliche Verschiebung erfahren. Die Signale der übrigen Kohlenstoffatome erscheinen in beiden Spektren bei etwa den gleichen Werten.

Abb. 16) Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von **2** (oben) und **5** (100,6 MHz, CDCl₃)

2.1.1.4. IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie

Ein Vergleich der IR-Spektren der beiden Isomere **2** und **5** zeigt nur geringfügige Unterschiede. Diese Unterschiede manifestieren sich nur durch eine geringfügige Verschiebung der einzelnen Banden um ca. 5-10 cm^{-1} . So ist im Bereich um 3340 cm^{-1} im Spektrum von **2** bzw. 3320 cm^{-1} im Spektrum von **5** die NH-Streckschwingungsbande dominant, während die Bande der C=O-Streckschwingung der α,β -ungesättigten Keto-Carbonyl-Funktion bei 1680 cm^{-1} (**2**) bzw. 1670 cm^{-1} (**5**), als eine scharfe Bande auftritt. Die C=O-Streckschwingung der Amid-Gruppe (Amid I-Bande) wird bei 1645 cm^{-1} im Falle von **2** bzw. 1640 cm^{-1} (**5**) beobachtet.

Im Massenspektrum zeigen die isomeren Monomere **2** und **5** einen M^+ -Peak. Die Fragmentierung dieser Verbindungen verläuft jedoch unterschiedlich (Abb. 17).

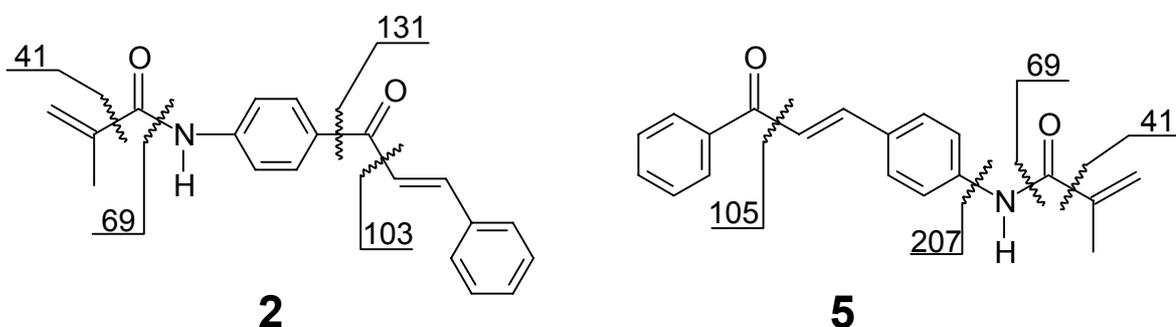


Abb. 17) Zerfall der Monomere **2** und **5**

Als primäre Spaltungsreaktion von **2** kann der Bindungsbruch zwischen dem Carbonyl-C-Atom und dem Phenyl-Rest mit der Bildung des Fragmentes $m/z=131$ angesehen werden. Die weitere Fragmentierung dieses Bruchstückes lieferte einen Peak mit $m/z=103$, der durch Abspaltung von CO entstand. Im Falle von **5** begann die Fragmentierung mit dem Bruch der Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Chalkon-Rest wobei ein Signal mit $m/z=207$ registriert werden konnte. Der weitere Zerfall dieses Bruchstückes lieferte ein Signal mit $m/z=105$. Den Basispeak der beiden Spektren bildete das Signal des Propenyl-Kations C_3H_7^+ mit $m/z=41$ welches durch Verlust von CO aus dem Methacryloyl-Kation mit $m/z=69$, entstand.

2.1.1.5. Polymerisation der Monomere 2 und 5

Die chalconhaltigen Homopolymere **6** und **8** wurden durch radikalische Polymerisation der Monomere **2** und **5** mit AIBN in THF erhalten (Abb. 18). Das Copolymer **7** wurde durch Copolymerisation von **2** mit fünf Anteilen MMA unter den gleichen Bedingungen erhalten (Abb. 19). In beiden Fällen wurden keine Nebenprodukte isoliert⁶².

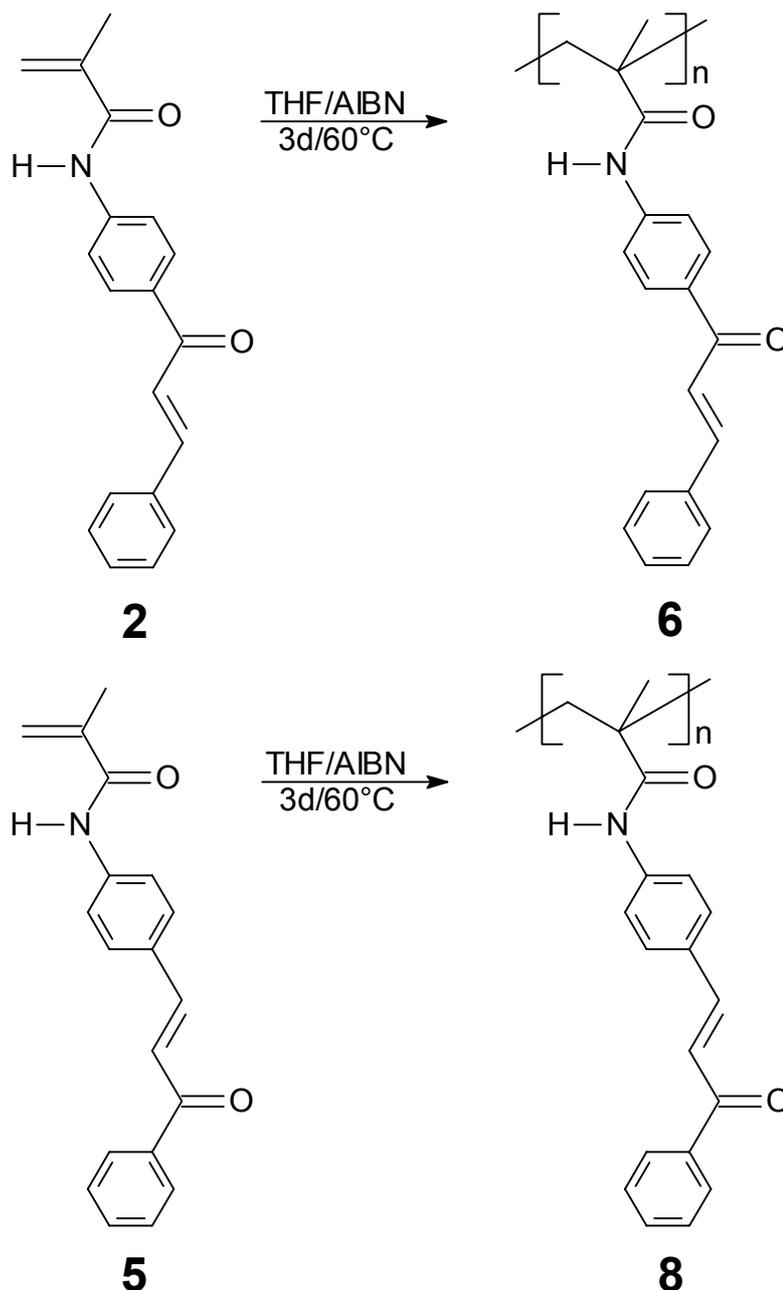


Abb. 18) Synthese der chalconhaltigen Homopolymere **6** und **8**

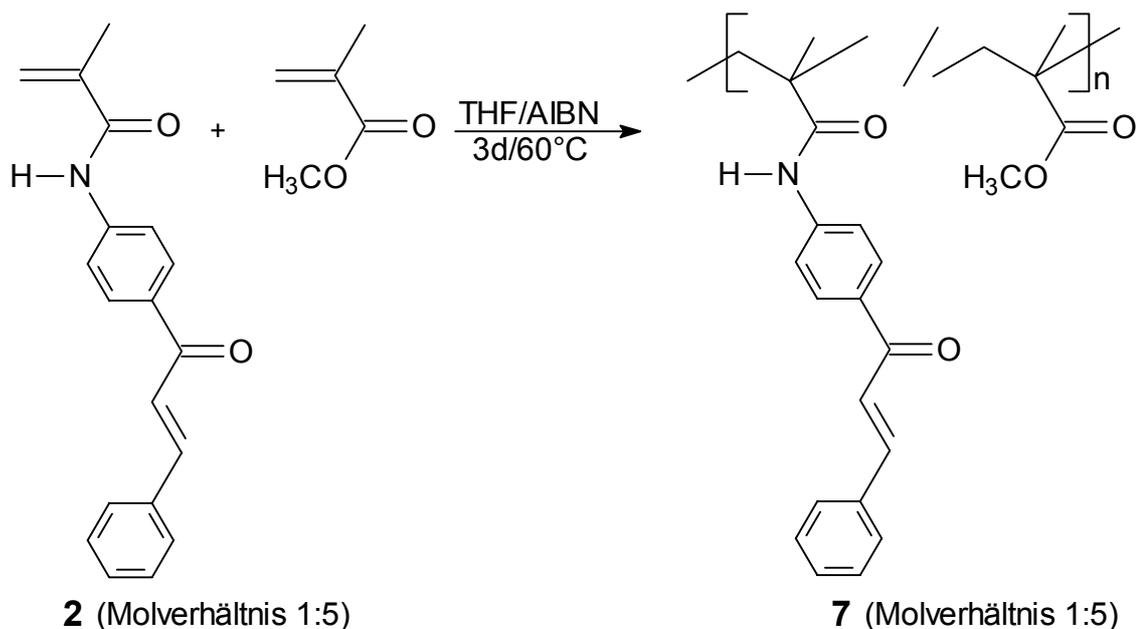


Abb. 19) Synthese des Copolymeren 7

2.1.1.6. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die IR-Spektren der Polymere **6** und **8** entsprechen weitgehend denen der Monomere. Die Unterschiede ergeben sich durch das Verschwinden der C=C-Valenzschwingungsbande bei ca. 1630 cm^{-1} und das Auftreten von stark verbreiteten Polymer-Banden. Im Spektrum von **7** konnte dagegen zusätzlich eine starke Bande des Methylesters bei 1730 cm^{-1} beobachtet werden.

Auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere weisen stark verbreitete Signale auf. Der markanteste Unterschied ergibt sich durch das polymerisationsbedingte Verschwinden der olefinischen Protonen der Methacrylgruppe bei ca. 5,2 und 5,6 ppm. Das Signal der Methyl-Protonen der Methacrylgruppe konnte im Bereich von ca. 0,5-1,5 ppm beobachtet werden, während das Signal der Protonen der Polymerkette im Bereich von ca. 1,7-2,5 ppm gefunden wurde. Im Spektrum von **7** konnte zusätzlich das Signal der Methylester-Protonen bei ca. 3,5 ppm gefunden werden. Die Signale der anderen Strukturelemente wurden in den gleichen Bereichen beobachtet wie in den Spektren der entsprechenden Monomere.

Die Zusammensetzung des Copolymeren **7** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt. Dazu wurde das Verhältnis aus den Integralen der Signale der Methylester-Protonen bei 3,5 ppm und der Chalkon-Protonen bei 7,4-8,2 ppm

bestimmt. Das gefundene Einbauverhältnis im Copolymer **7** entsprach dem eingesetzten Monomerenverhältnis 2:MMA = 1:5.

2.1.1.7. GPC- und thermische Untersuchung

Die Bestimmung der Molmassen der Polymere **6**, **7** und **8** erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie in THF und Polystyrol als Standard. Die ermittelten Werte für das Gewichtsmittel M_w und das Zahlenmittel M_n sind in Tab. 1 aufgelistet.

Die thermischen Untersuchungen der Polymere erfolgten mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) und Thermogravimetrie (TG). Mit Hilfe von DSC können thermische Effekte wie z.B. die Glasumwandlung, die Polymorphie und das Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten⁶³ der Polymere beobachtet werden. Da Kammpolymere sowohl in der Hauptkette als auch in den Seitenketten kristallisieren können^{64,65,66,67} wurde diese Methode zur Bestimmung des Kristallisationsverhaltens der Polymere verwendet. Die Thermogravimetrie dagegen ist eine Methode, bei der die Massenabnahme einer definierten Probe während eines Aufheizvorgangs in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden kann⁶⁸. Bei kontrollierten und vollständigen Zersetzungen ist es möglich aus den prozentualen Masseverlusten Δm und der Molmasse der Monomereinheit $M_{Mon.}$ die Molmasse des abgespaltenen Fragmentes $M_{Frag.}$ zu bestimmen. Dabei gilt:

$$M_{Frag.} = \Delta m \cdot M_{Mon.} / 100\%$$

Die aufgenommenen DSC-Diagramme der Homopolymere **6** und **8** sowie des Copolymeren **7** zeigten sowohl beim ersten als auch beim zweiten Aufheizen (25-200°C) keine Peaks. Die TG-Analyse ergab, daß bis ca. 300°C die Polymere keinen Masseverlust erfahren und somit bis zu diesen Temperaturen stabil sind.

Tab. 1) GPC- und TG-Daten der Polymere **6**, **7** und **8**

Polymer	M_w	M_n	P_n	U	$T_{Zers.}$ [°C]	Gew.verl. [%]
6	28000	10600	36,4	2,6	311	54
7	46000	16000	20,4	2,9	303	82
8	17000	6100	20,9	2,8	330	29

2.1.1.8. Halochromie

Halochromie ist die Bezeichnung für die Erscheinung, daß schwach gefärbte oder farblose Verbindungen durch Zugabe von Säuren farbig oder intensiver farbig werden, durch Bildung salzartiger Molekülverbindungen^{69,70}. Während die Erscheinung der Halochromie bei Hauptketten-Polychalkonen schon beobachtet wurde³⁹ ist sie bei Polymeren mit Chalkongruppen in den Seitenketten noch nicht beschrieben worden. Die durchgeführten Versuche mit den Polymeren **6** und **8** zeigten, daß das schwach gelbe Polymer **6** und das gelbe Polymer **8** in konz. Schwefelsäure orange bzw. rot-orange wurden. In konz. Salzsäure zeigte **6** keine Farbveränderung, **8** wurde dagegen intensiv rot. In konz. Perchlorsäure zeigten beide Polymere keine Farbveränderung.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist in der Literatur noch nicht ausführlich beschrieben worden.

2.1.1.9. Synthese der isomeren Modellverbindungen 1-(N-Isobutyryl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (**10**) und 3-(N-Isobutyryl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (**11**)

Die Modellverbindung 1-(N-Isobutyryl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (**10**) wurde durch die Reaktion von N-Isobutyryl-4-aminoacetophenon (**9**), das aus der Umsetzung von 4-Aminoacetophenon und Isobutyrylchlorid isoliert wurde, mit Benzaldehyd in methanolischer KOH-Lösung erhalten. Die isomere Modellverbindung 3-(N-Isobutyryl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (**11**) konnte aus der Umsetzung des Aminochalkons **4** mit Isobutyrylchlorid isoliert werden (Abb. 20).

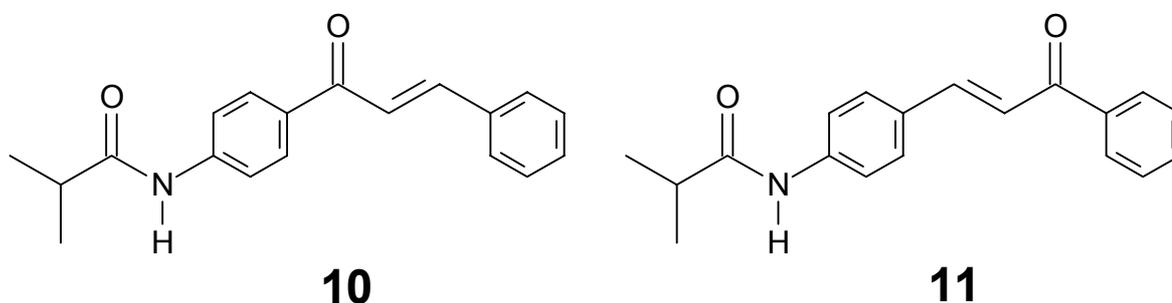


Abb. 20) Die beiden isomeren Modellverbindungen **10** und **11**

2.1.1.10. IR- und NMR-Spektroskopie

Ein Vergleich der IR-Spektren der Modellverbindungen **10** und **11** mit denen der Monomere **2** und **5** zeigt, daß bis auf die starken Banden der CH₃-Valenz-schwingung der Isopropylgruppe bei ca. 2970, 2930 und 2880 cm⁻¹, die Spektren sich sehr ähnlich sind. Die Unterschiede ergeben sich in den Intensitäten der Banden und den um 5-10 cm⁻¹ verschobenen einzelnen Banden. Auch die ¹H-NMR-Spektren von **10** und **11** zeigen die gleichen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster des Chalkon-Teils wie die Monomere **2** und **5** jedoch zusätzlich dazu das typische Aufspaltungsmuster des Isopropyl-Restes im Bereich 1,2 bis 2,6 ppm. Die sechs Methyl-Protonen spalten ihre Absorption bei ca. 1,25 ppm, durch Kopplung mit dem Methin-Proton, zu einem Dublett auf. Das Methin-Proton erscheint bei ca. 2,6 ppm als Septett mit einer Kopplungskonstante von ca. 6,8 Hz.

Da die gleichen Befunde auch in den ¹³C-NMR-Spektren gefunden wurden, wird auf diese an dieser Stelle nicht näher eingegangen.

2.1.1.11. Massenspektrometrie

Beide Verbindungen zeigen im Spektrum einen M⁺-Peak. Als primäre Spaltungsreaktion konnte in beiden Fällen die Abspaltung des Isobutyryl-Restes (m/z=71) beobachtet werden, welche zu dem Peak mit m/z=223 führte.

2.1.1.12. Photochemische Untersuchung

Es wurden THF-Lösungen der Polymere **6-8** (Abb. 21 und 22) sowie der beiden Modellverbindungen **10** und **11** mit UV-Licht bestrahlt.

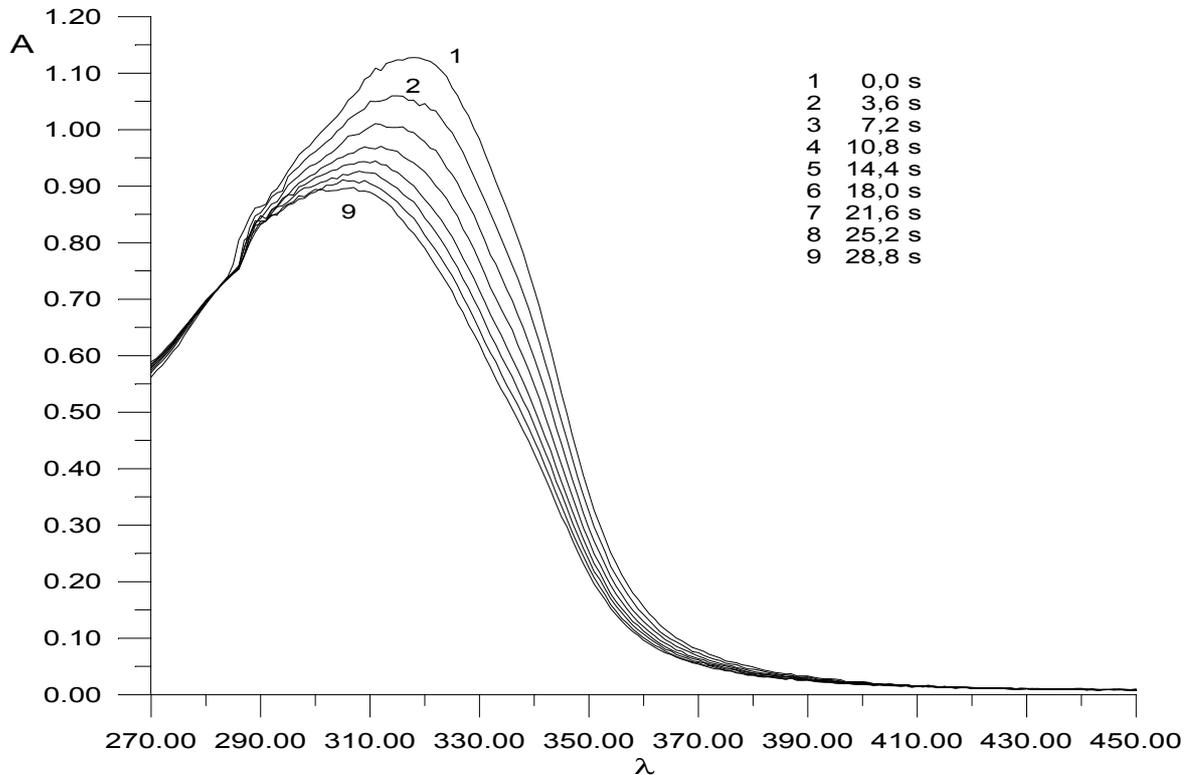


Abb. 21) UV-Spektrum von **6**, Bestrahlung mit $\lambda=313$ nm in THF

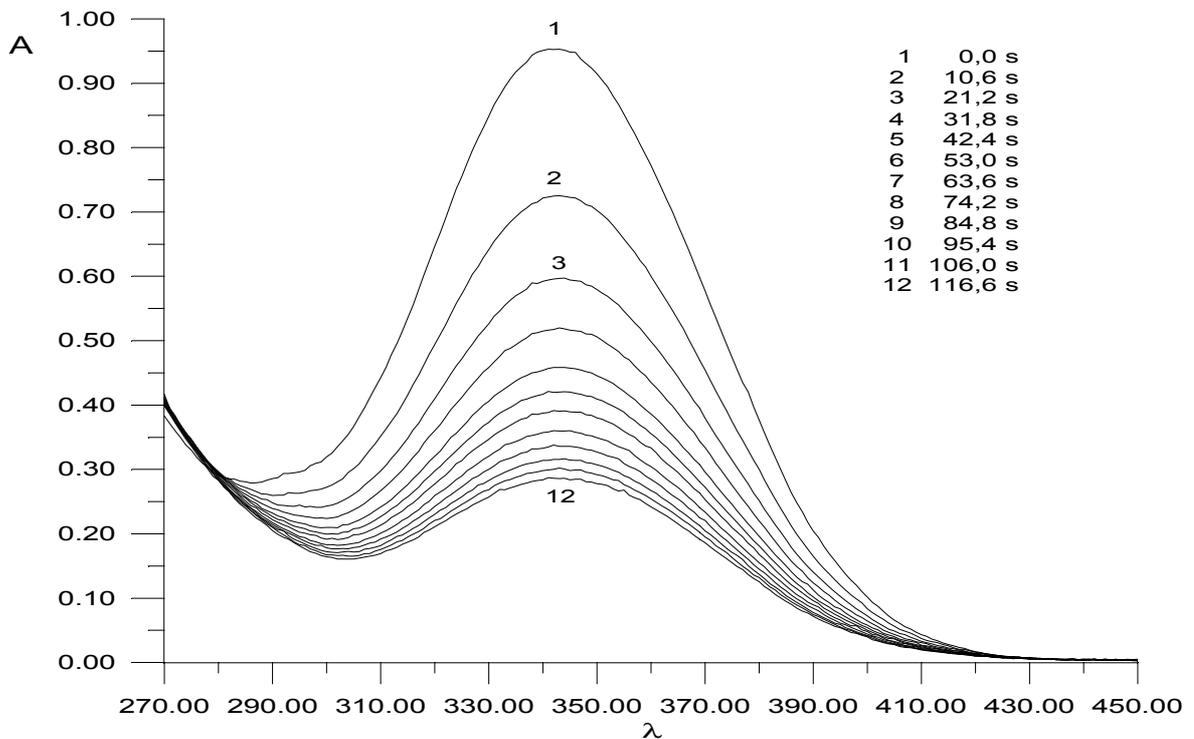


Abb. 22) UV-Spektrum von **8**, Bestrahlung mit $\lambda=336$ nm in THF

Erste Aussagen über die Anzahl der linear unabhängigen Teilreaktionen können mit Hilfe der gefundenen isosbestischen Punkte in den Spektren der Polymere **6-8** sowie der Modellverbindungen **10** und **11** gemacht werden. Ein gefundener isosbestische Punkt deutet darauf hin, daß die Photoreaktion einheitlich abläuft⁷¹. Diese Bedingung ist jedoch nicht ausreichend. Es müssen zusätzliche Kriterien erfüllt werden die den Rang einer Photoreaktion festlegen. Neben dem schon erwähnten isosbestischen Punkt müssen auch die Extinktions-Diagramme und die Extinktions-Differenzen-Diagramme auf ihre Gültigkeit überprüft werden⁷². Im Falle einer einheitlichen Reaktion (Rang $s=1$) müssen sich im Extinktions-Diagramm $[E_i(t)=f(E_1(t))]$ (Auftragung der gemessenen Extinktionen bei einer Wellenlänge λ_i gegen die bei λ_1) Geraden ergeben, ist der Rang höher so ergeben sich Kurven. Auch im Falle der Extinktions-Differenzen-Diagramme $[\Delta E_i(t)=f(\Delta E_1(t))]$ sind bei einheitlichen Reaktionen Geraden zu erwarten, die jedoch durch den Nullpunkt laufen müssen⁷³. Die für die Polymere **6-8** sowie die beiden Modellverbindungen **10** und **11** angefertigten Extinktions-Diagramme zeigen alle einen linearen Verlauf. Die Abb. 23 und 24 zeigen die Extinktions-Diagramme der Polymere **6** und **8**.

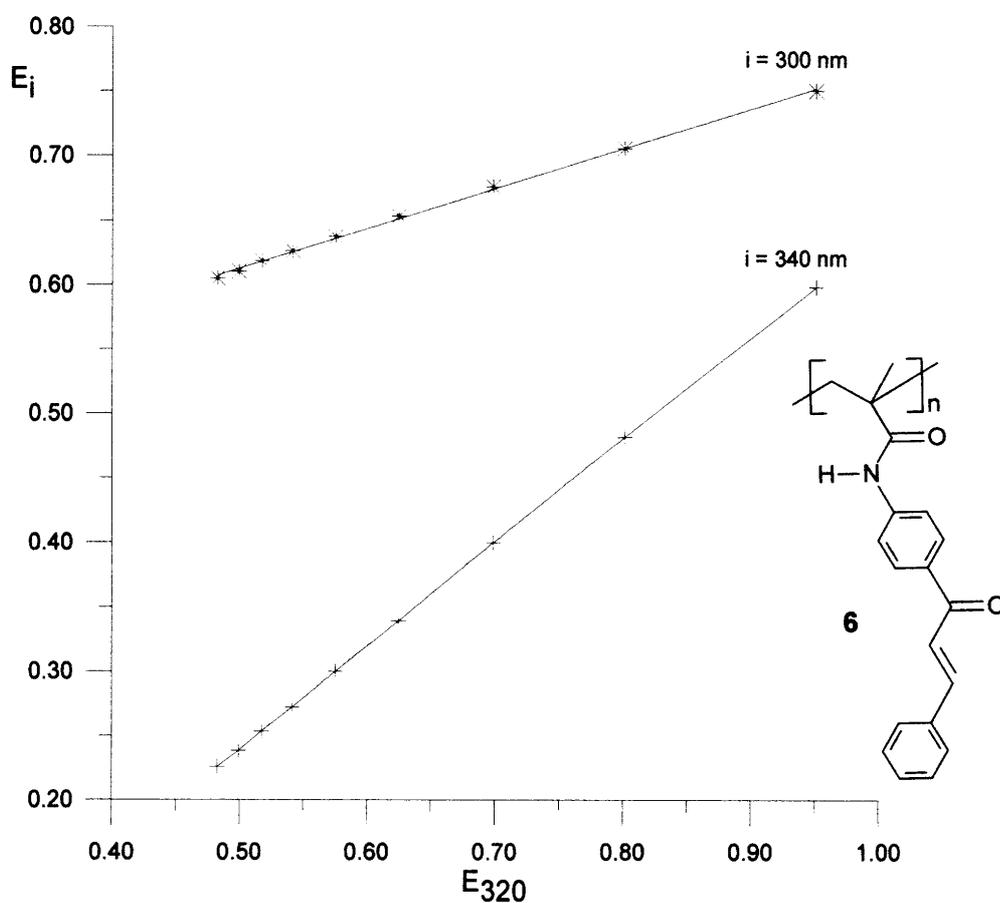


Abb. 23) Extinktions-Diagramm des Polymeren **6**, Bestrahlung mit $\lambda=313$ nm

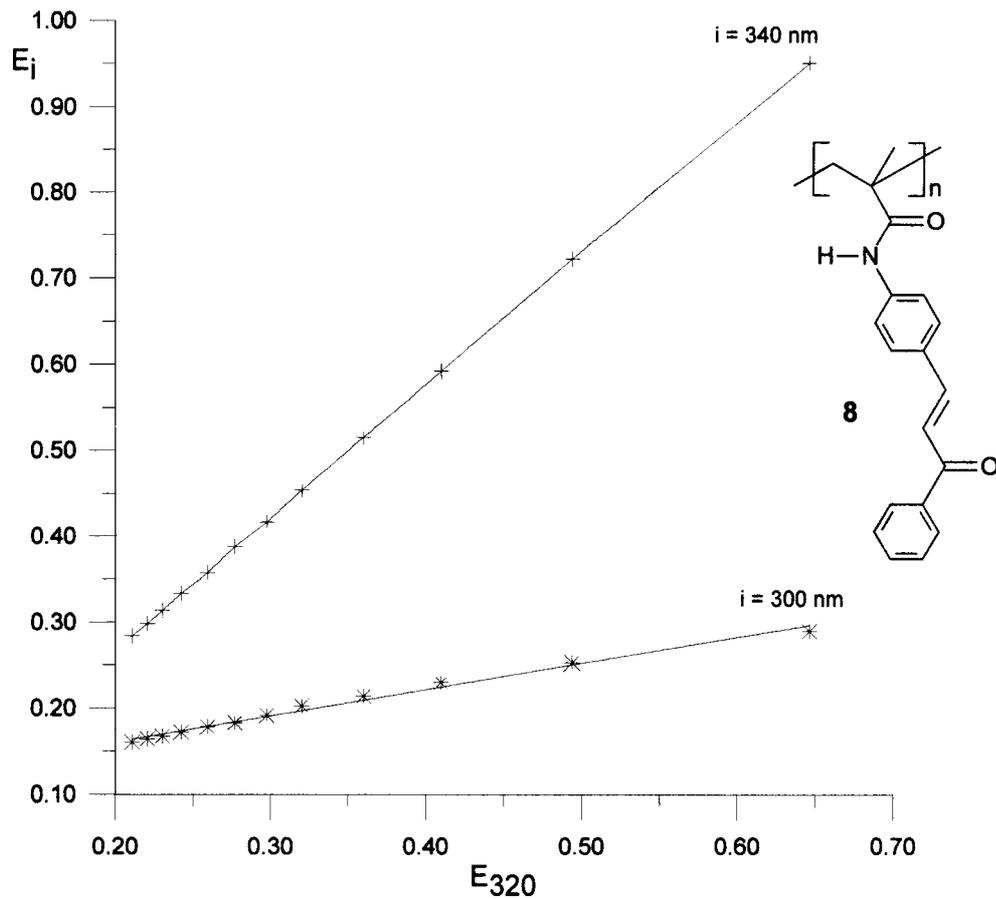


Abb. 24) Extinktions-Diagramm des Polymeren **8**, Bestrahlung mit $\lambda=336 \text{ nm}$

Die Überprüfung der Einheitlichkeit der Photoreaktion mit Hilfe von Extinktions-Differenzen-Diagrammen ergab sowohl für die Polymere **6-8** als auch die Modellverbindungen **10** und **11** einen linearen Verlauf (Abb. 25 und 26). Damit konnte gezeigt werden, daß die drei Kriterien, die die Reaktion auf ihre Einheitlichkeit hin untersuchen, erfüllt werden konnten und somit die Reaktion als Einheitlich verlaufend identifizierten.

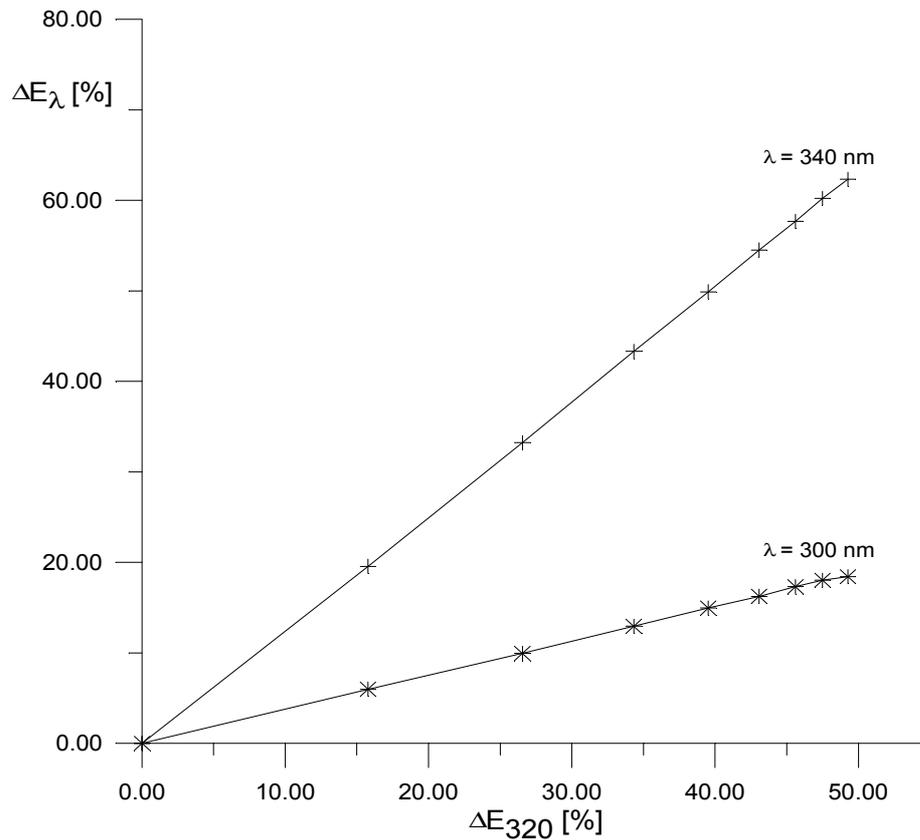


Abb. 25) Extinktions-Differenzen-Diagramm des Polymeren **6** beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm

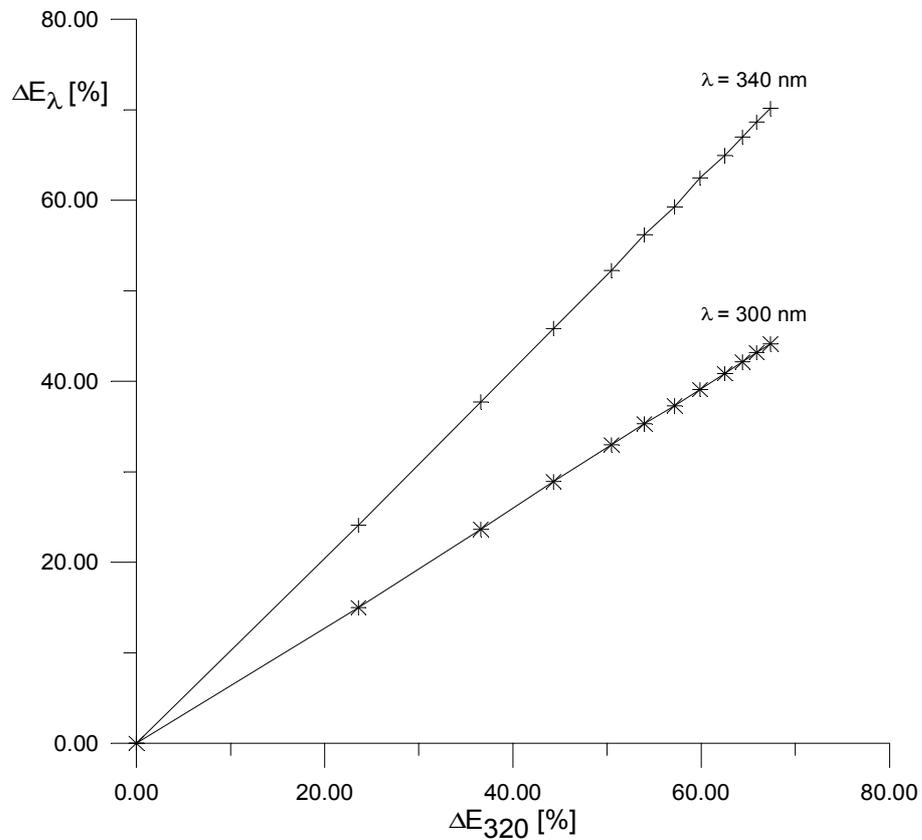


Abb. 26) Extinktions-Differenzen-Diagramm des Polymeren **8** beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 336$ nm

Wie schon unter **1.4.1.** erwähnt verläuft bei der Bestrahlung von chalkonhaltigen Lösungen bevorzugt eine E/Z-Isomerisierungsreaktion. Erste Aussagen über die Kinetik der E/Z-Isomerisierung können mit Hilfe von Extinktions-Zeit-Diagramme gemacht werden. Dabei gilt: $E_{\lambda,t} = f(t)$. Wenn man aber $(E_{\lambda,t} / E_{\lambda,t=0})$ bildet und gegen t aufträgt, so ergeben sich die gleichen Kurven jedoch mit dem normierten Ordinatenwert von 1. Damit können erste Aussagen über die Schnelligkeit der Photoreaktion von verschiedenen Polymeren gemacht werden ohne die Geschwindigkeitskonstante zu kennen. Abbildung 27 dokumentiert die Abnahme der Extinktion der Polymere **6** und **7** sowie der Modellverbindung **10** in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer.

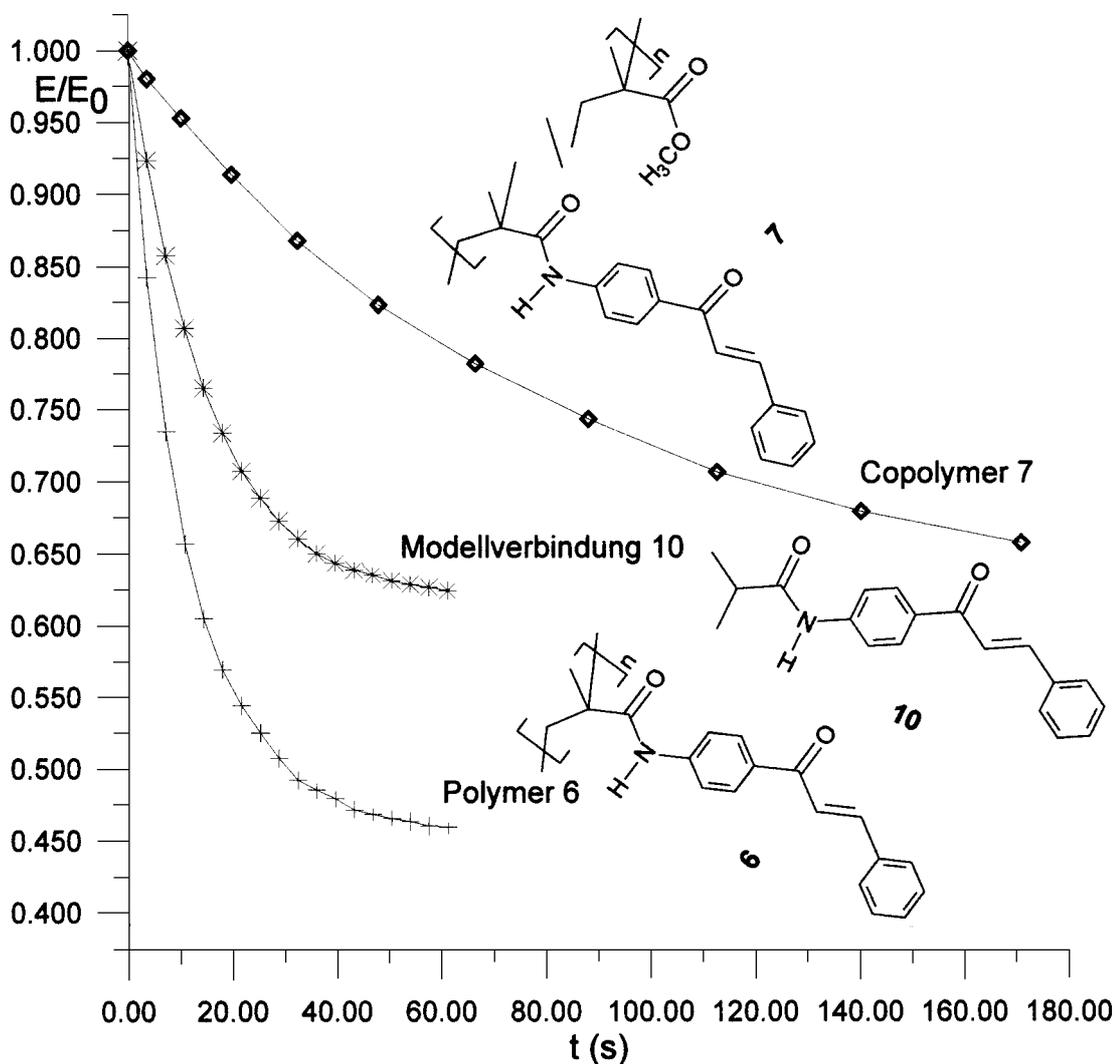


Abb. 27) Abnahme der relativen Extinktion (E/E_0) während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=313$ nm

Erster Vergleich der Kurven von **6** und **10** zeigt, daß die E/Z-Isomerisierung des Homopolymeren schneller verläuft als die der niedermolekularen Modellverbindung **10**. Dies könnte auf eine sterisch bedingte Vorordnung der direkt an die Hauptkette

gebundenen Chalkongruppen hindeuten, so daß es zu einem Beschleunigungs-effekt (Domino-Effekt) der E/Z-Isomerisierung kommt. Die Vorordnung der Chalkongruppen und damit auch die Beschleunigung der Isomerisierung müßten durch den Einbau von Spacer-Molekülen zwischen die Chalkon-Einheiten in die Hauptkette eliminiert werden, so daß die Isomerisierung insgesamt langsamer verlaufen müßte als die der Modellverbindung **10**. Diese Annahme bestätigte sich mit der Vermessung des Copolymeren **7**. In diesem Molekül wurden die Abstände zwischen den einzelnen Chalkon-Einheiten, durch den Einbau von MMA-Einheiten, so vergrößert, daß sich diese Einheiten nicht mehr beeinflussen können. Als Ergebnis dieser "inneren Verdünnung" wurde der langsamere Verlauf der E/Z-Isomerisierung gefunden.

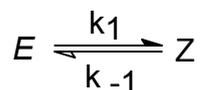
Bei dem Vergleich des Polymeren **6** und der Modellverbindung **10** mit ihren Isomeren **8** und **11** fällt zunächst auf, daß die Veränderung der Lage der Doppelbindung in **8** und **11** einen bathochromen Effekt verursacht. Die Lage des Absorptionsmaximums ändert sich von 319 nm (**6**) zu 341 nm (**8**) bzw. von 314 nm (**10**) zu 344 nm (**11**). Untersucht man die Kinetik des Polymeren **8** und der Modellverbindung **11** mit Hilfe eines Extinktions-Zeit-Diagramms (Abb. 28), so fällt auf, daß das Polymer **8** ein ähnliches Verhalten zeigt wie Polymer **6**. Das gefundene Ergebnis bestärkt die oben gemachte Annahme eines Domino-Effekts.

Die Grundlage für Messungen im UV-VIS-Bereich ist das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}cd \quad (\text{Gl. 1})$$

wobei $E_{\lambda} = -\log(I/I_0)$ = Extinktion; ε = molare dekadische Extinktionskoeffizient; c = Konzentration und d = Schichtdicke

Wie schon unter **1.4.2.** angedeutet, verlaufen die meisten E/Z-Isomerisierungen reversibel und nach den Gesetzen für Reaktionen erster Ordnung. Dabei gilt:



wobei k_1 und k_{-1} = Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion sind.

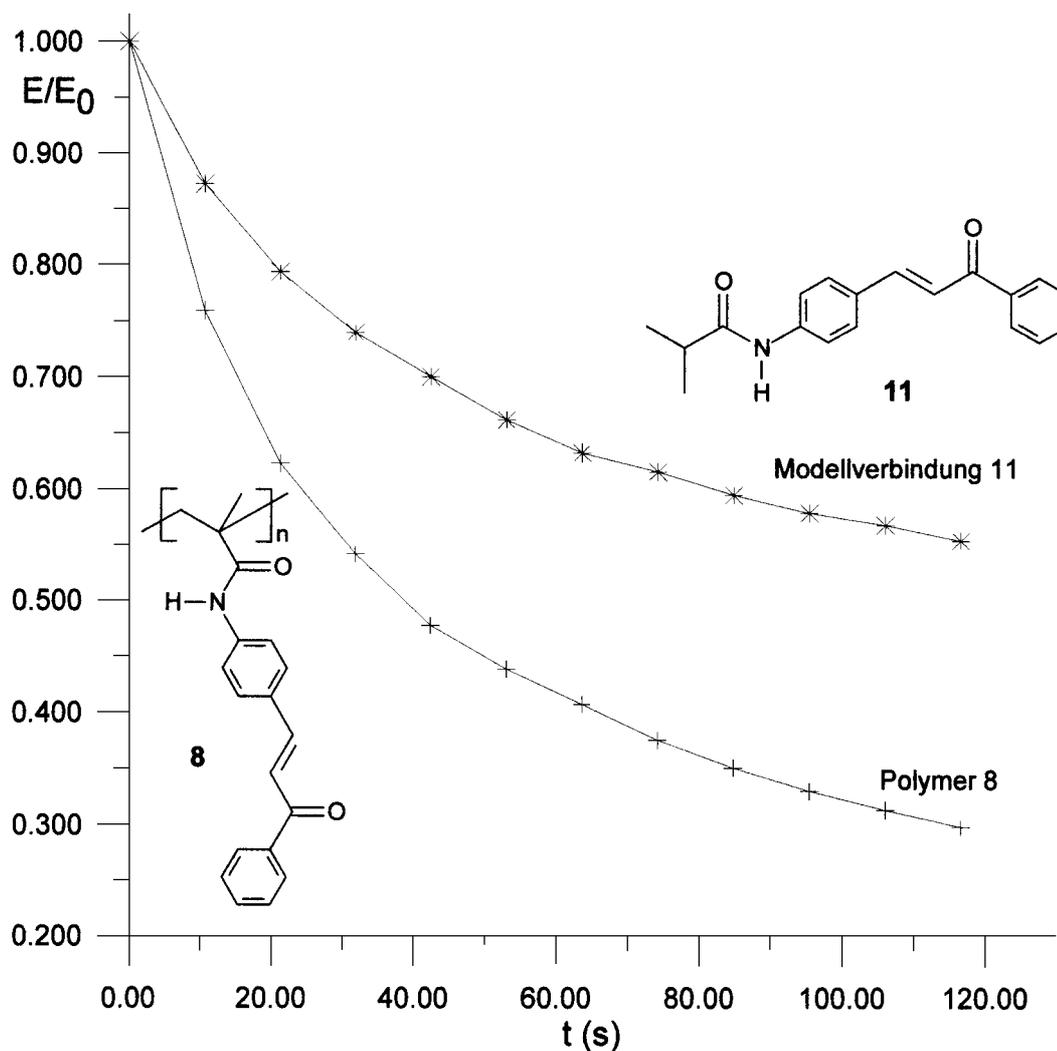


Abb. 28) Abnahme der relativen Extinktion (E/E_0) während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=336$ nm

Mit der Annahme, daß die Reaktion einheitlich und nach erster Ordnung verläuft gilt dann^{74,75}:

$$\ln \frac{(E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty})}{(E_{\lambda,t} - E_{\lambda,\infty})} = (k_1 + k_{-1}) t \quad (\text{Gl. 2})$$

mit $k = (k_1 + k_{-1})$

Es ist nun möglich mit Hilfe von verschiedenen Auswertungsverfahren die Geschwindigkeitskonstante k zu ermitteln. Dazu wurden die Verfahren nach *Swinbourne*⁷⁶, *Guggenheim*⁷⁷ und die Auswertung durch formale Integration^{70,71,78} verwendet.

Für die Auswertung nach *Swinbourne* ergibt sich die folgende Beziehung:

$$E_{\lambda,t+\Delta t} = E_{\lambda,\infty} (1 - e^{-k \Delta t}) + E_{\lambda,t} e^{-k \Delta t} \quad (\text{Gl.3})$$

bei der die Auftragung $E_{\lambda,t+\Delta t}$ gegen $E_{\lambda,t}$, bei konstantem Δt , eine Gerade liefert (Abb. 29).

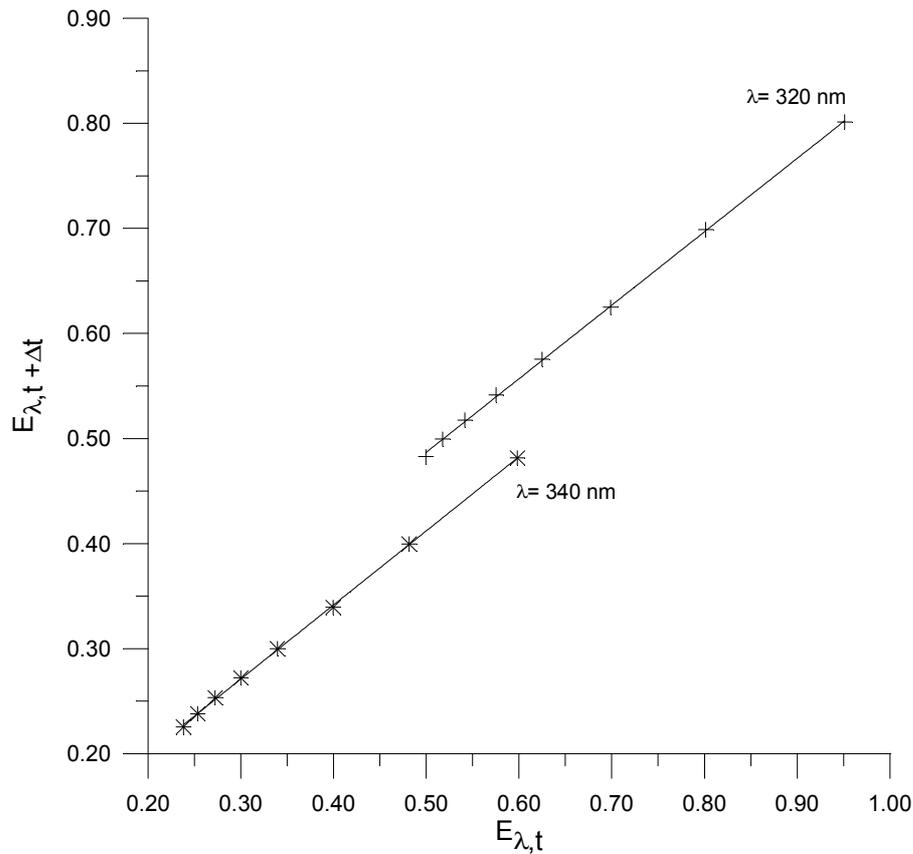


Abb. 29) Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k nach *Swinbourn* für Polymer

6

Für die Auswertung nach *Guggenheim*, die auch konstantes Δt erfordert, gilt folgende Beziehung:

$$\ln [E_{\lambda,t+\Delta t} - E_{\lambda,t}] = -k t + \ln |(E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) (e^{-k \Delta t} - 1)| \quad (\text{Gl. 4})$$

und für die Auswertung durch formale Integration ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{E_{\lambda,t''} - E_{\lambda,t'}}{t'' - t'} = k E_{\lambda,\infty} - k \frac{\int_{t'}^{t''} E_{\lambda,t} dt}{t'' - t'} \quad (\text{Gl. 5})$$

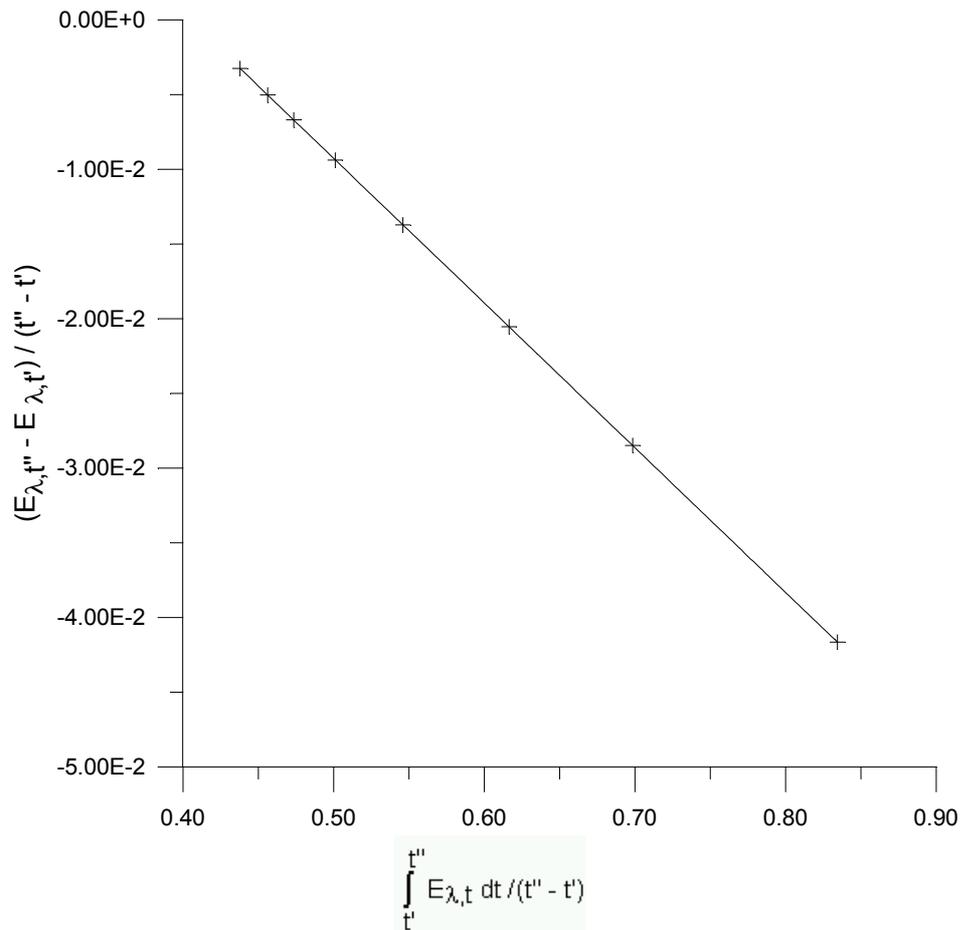


Abb. 30) Bestimmung von k mit Hilfe der formalen Integration am Beispiel des Polymeren **6**

Die mit Hilfe der oben genannten Auswertungsverfahren ermittelten k -Werte sind in Tab. 2 aufgelistet.

Tab. 2) Ermittelte k -Werte für die E/Z-Isomerisierung der Polymere **6-8** und der Modellverbindungen **10** und **11**

Verbindung	λ (nm)	Gl. 3	Gl. 4	Gl. 5
6	320	$9,73 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$9,85 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$9,68 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
	340	$9,70 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$9,71 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$9,64 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
7	320	$0,35 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$0,38 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$0,33 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
10	320	$6,45 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6,68 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6,60 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
	340	$6,65 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6,69 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6,58 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
8	340	$4,58 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$4,62 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$4,38 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
11	340	$0,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$0,69 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$0,66 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, bestätigen die berechneten k -Werte den Verlauf der Kurven in Abb. 27 und 28. Die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten k

der E/Z-Isomerisierung stimmt mit den in der Literatur gefundenen Konstanten überein. So wurde z.B. für ein Derivat des 4,4'-Dihydroxychalkons ein k-Wert von $4,66 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ermittelt⁵⁴.

2.1.2. Chalkonhaltige Methacrylpolymere mit Spacer

2.1.2.1. Synthese der Methacrylmonomere 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (16), 1-(N-Methacryloyl-8-aminooctanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (17), 1-(N-Methacryloyl-11-aminoun-decanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (18), 1-(N-Methacryloyl-12-aminododecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (19) und 3-(N-Methacryloyl-6-amino-hexanoyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (20)

Neben den Monomeren **2** und **5**, deren polymerisationsfähige Methacrylgruppe direkt an die Chalkon-Einheit angebunden war, wurden auch Monomere synthetisiert die zwischen der Methacrylgruppe und der Chalkon-Einheit unterschiedlich lange Spacer-Einheiten enthielten. Die Synthese erfolgte in zwei Schritten: die Bildung der entsprechenden, modifizierten Acetophenone nach dem "Verfahren der gemischten Anhydride"⁷⁹ und der anschließenden Aldolkondensation mit Benzaldehyd. Dazu wurden die N-methacryloylierten, langkettigen Aminosäuren N-Methacryloyl-6-aminocaprinsäure und N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure⁸⁰, N-Methacryloyl-8-aminocaprylsäure sowie die N-Methacryloyl-12-aminododecansäure⁸¹ mit Chlorameisensäureethylester und nachfolgend mit 4-Aminoacetophenon umgesetzt. Die aus dieser Reaktion resultierenden Produkte **12**, **13**, **14** und **15** wurden nachfolgend mit Benzaldehyd in die entsprechenden Monomere **16**, **17**, **18** und **19** überführt (Abb. 31):

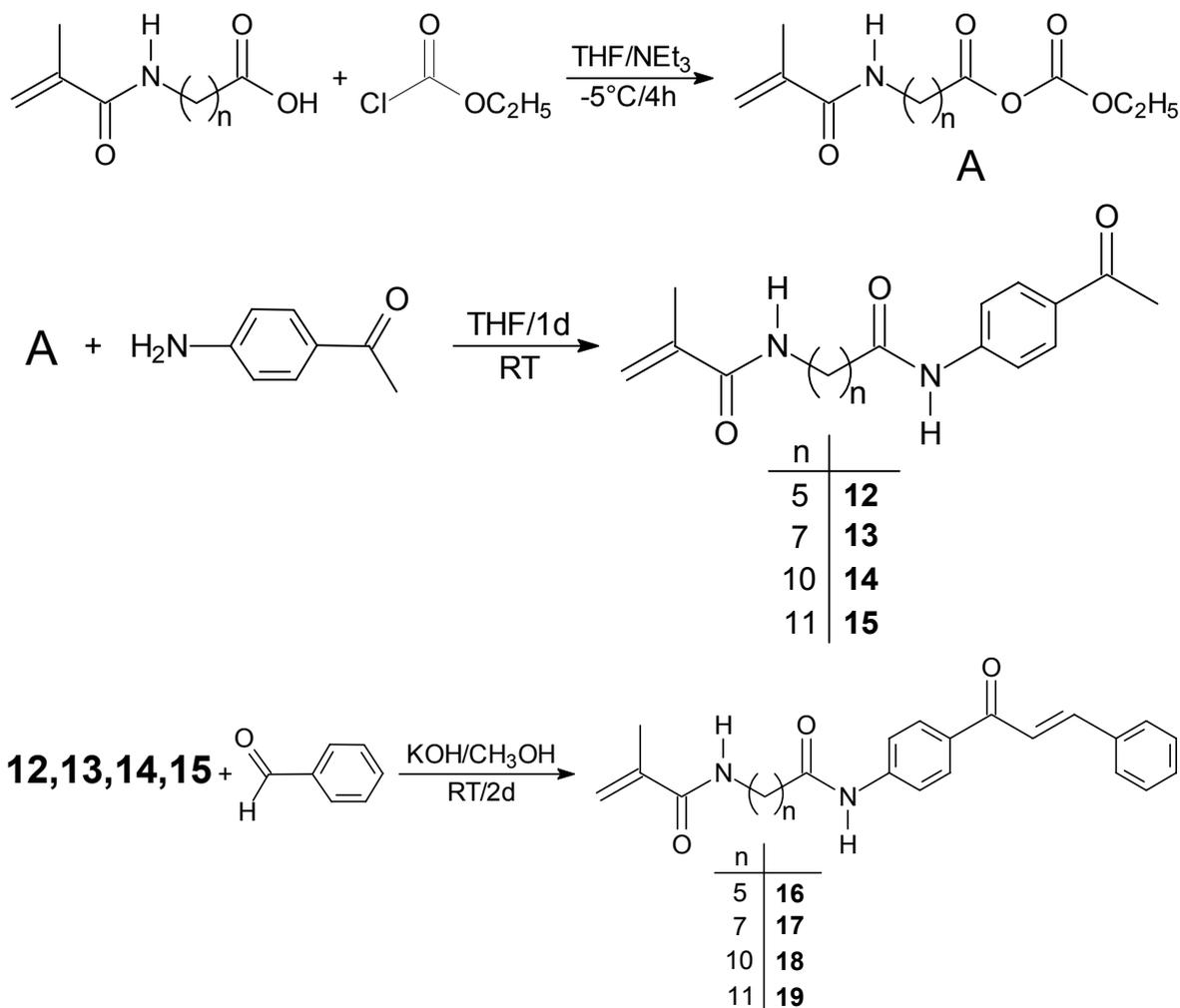


Abb. 31) Synthesefolge zur Darstellung von Methacrylmonomeren mit Spacer

Daneben wurde auch ein zu **16** isomeres Monomer **20** hergestellt. Die Synthese erfolgte wie oben dargestellt, jedoch mit dem Aminochalkon **4** an Stelle des 4-Aminoacetophenons.

Die spektroskopischen Daten der Zwischenprodukte **12**, **13**, **14** und **15** sind im experimentellen Teil (**4.2.12-4.2.15**) aufgeführt.

2.1.2.2. IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie

In den IR-Spektren der diamidhaltigen Monomere **16-19** und **20** konnten bei ca. 3340-3280 cm⁻¹ die NH-Valenzschwingungsbanden der Amidgruppen, als intensive und z.T. aufgesplante Banden, beobachtet werden. Bei ca. 2920 cm⁻¹ erscheint eine sehr intensive, durch die große Anzahl an Methylengruppen bedingt, C-H-Valenzschwingungsbande. Die Carbonylbande des Chalkon-Teils und die Amid-I-Banden konnten in diesen Spektren nicht mehr als Einzelbanden beobachtet werden, sondern nur als eine verbreitete und bei ca. 1660 cm⁻¹ erscheinende

Bande. Ebenso wurde nur eine stark verbreitete Bande bei ca. 1600 cm^{-1} beobachtet, die auf das Zusammenfallen der olefinischen und aromatischen C=C-Valenzschwingungsbande zurückzuführen ist.

Alle Monomere zeigten im Massenspektrum einen M^+ -Peak. Der primäre Bindungsbruch erfolgt zw. dem Carbonyl-C-Atom der Spacerkette und dem der Chalkongruppe benachbarten N-Atom. Die Fragmentierung des Bruchstückes mit $m/z=223$ (Chalkon-Kation) entspricht dem Zerfall der Modellverbindung **10**. Die Fragmentierung der Spacer-Bruchstücke zeigt neben der Entstehung des Methacryloyl-Kations ($m/z=69$, Basispeak) den weiteren Abbau der Alkylkette.

2.1.2.3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Monomeren **16** (Abb. 32) bzw. **20** können im Bereich von 1,3-1,8 ppm die Signale der "inneren" Methylenprotonen beobachtet werden. In den Spektren der Monomere **17**, **18** und **19** sind die Signale der Methylengruppen nicht aufgelöst und es wird daher nur ein verbreitetes Signal bei ca. 1,3 ppm beobachtet. Die Signale der Carbonyl- bzw. der Amidgruppe benachbarten Methylenprotonen erscheinen in allen Spektren bei ca. 2,3 bzw. 3,2 ppm als nicht aufgelöste Multipletts. Das Signal der CH_3 -Gruppe des Methacryl-Teils kann bei ca. 1,9 ppm beobachtet werden, während die Absorptionen der olefinischen Protonen bei 5,2 und 5,6 ppm als Pseudosinguletts in Erscheinung treten. Die Signale der olefinischen Protonen des Chalkon-Teils sowie der aromatischen Protonen können ebenso wie im Spektrum von **2**, als Signalgruppen höherer Ordnung, zw. 7-8,3 ppm beobachtet werden.

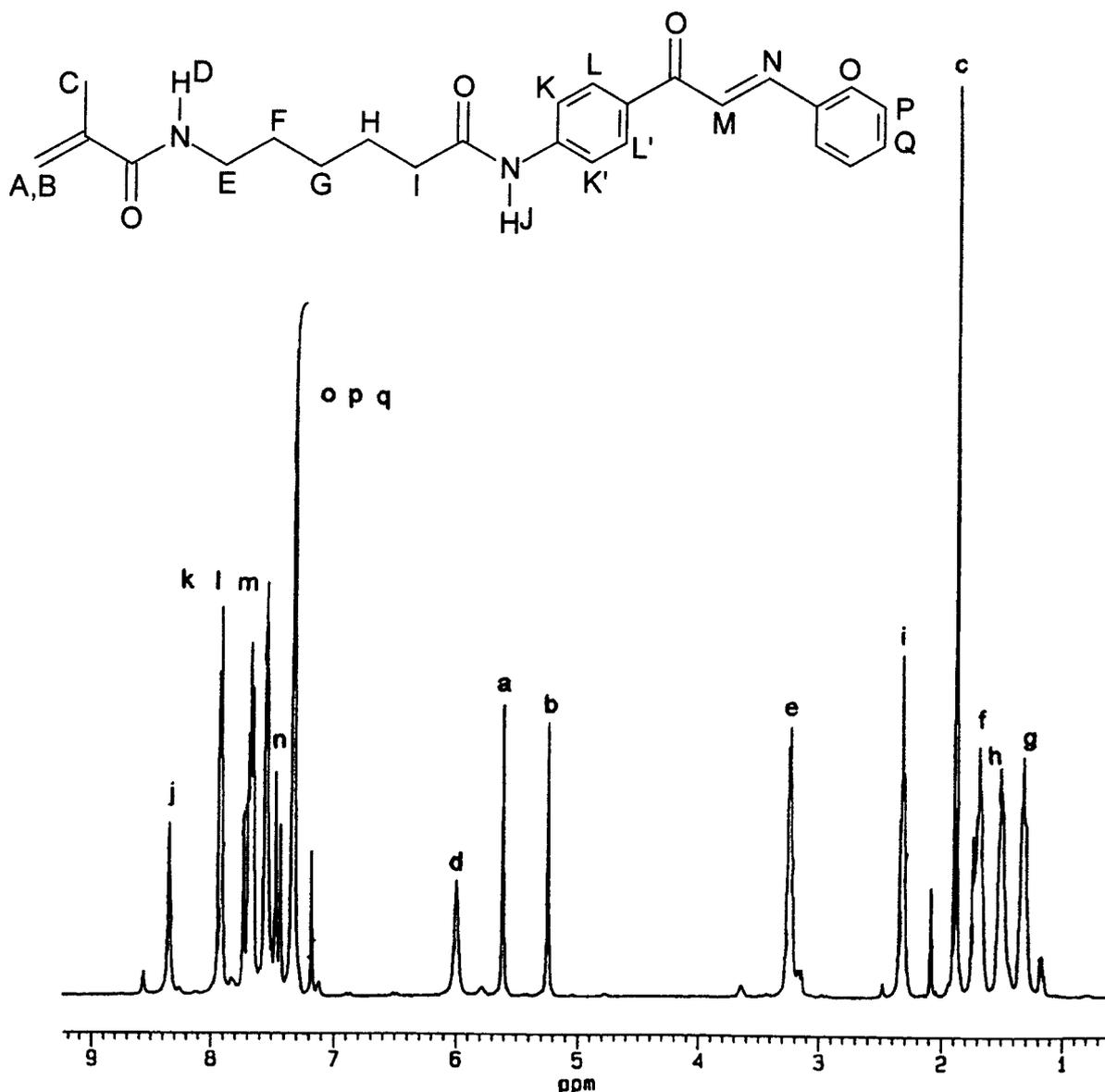


Abb. 32) ¹H-NMR-Spektrum von **16** mit Zuordnung (400 MHz, CDCl₃)

2.1.2.4. ¹³C-NMR-Spektroskopie

In den ¹³C-NMR Spektren der Verbindungen **16-19** und **20** können im Bereich zw. 15-45 ppm die Signale der Spacer-C-Atome beobachtet werden. Die Zuordnung dieser Signale wurde mittels GRAND-PAUL-Regeln⁸² und eines Simulationsprogrammes⁸³ durchgeführt. Die Absorptionen der beiden amidischen C-Atome werden bei ca. 169 ppm (C4 in Abb. 33) und bei ca. 172 ppm (C10 in Abb. 33) gefunden. Da sich die Verschiebungen der C-Atome des Chalkon-Teils gegenüber den Verschiebungen des Chalkon-Teils von **2** nicht relevant verändert haben, gilt auch hier die unter **2.1.1.3** gemachte Zuordnung.

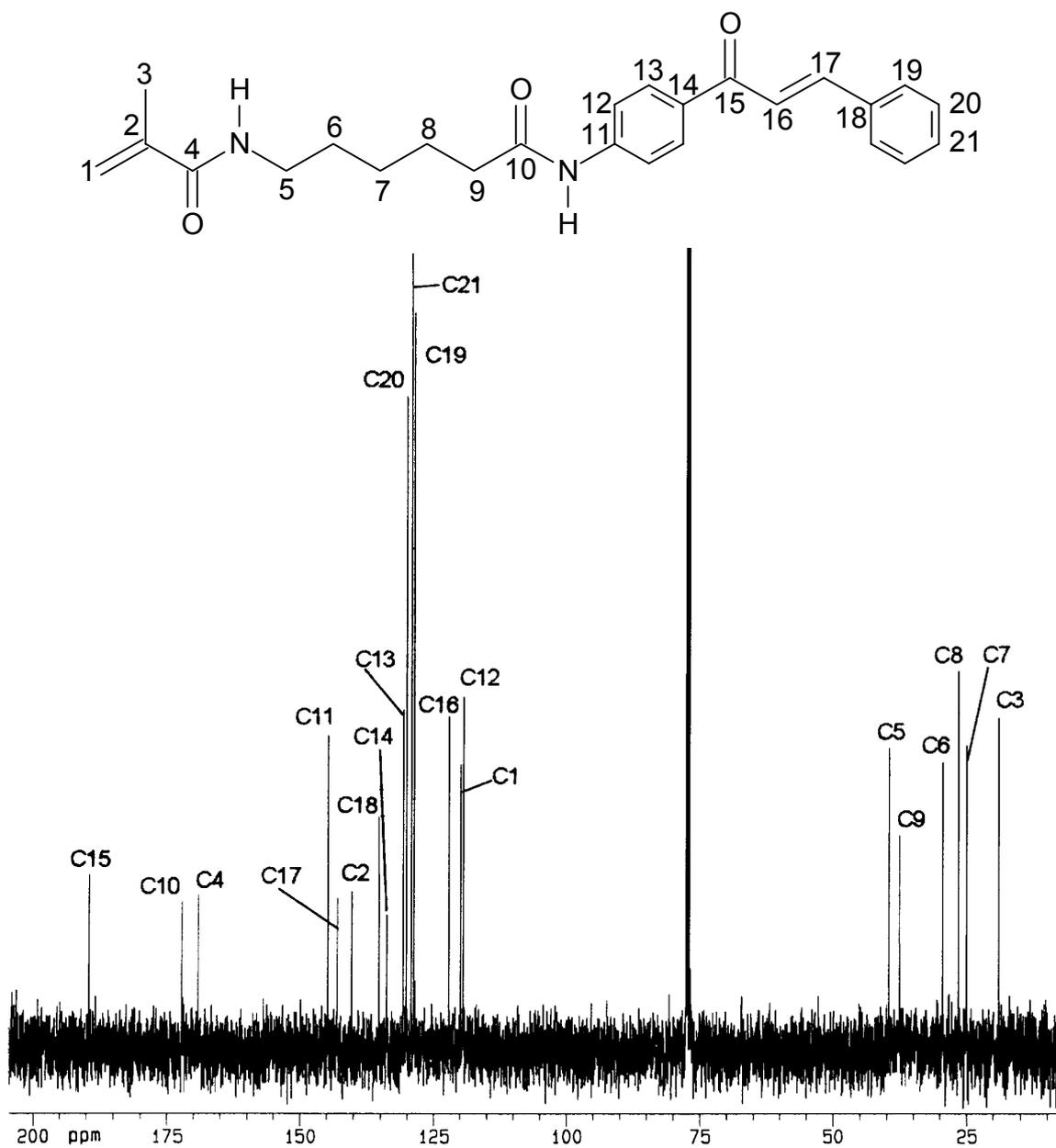


Abb. 33) ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** mit Zuordnung (100,6 MHz, CDCl_3)

2.1.2.5. Synthese der Methacrylmonomere 1-(N-Methacryloyl-3-aminopropanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (26) und 1-(N-Methacryloyl-4-aminobutanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (27)

Bei dem Versuch, die Monomere mit den kurzen Spacern mit Hilfe der gleichen Synthesefolge wie die Monomere **16-19** zu erhalten, zeigte es sich, daß diese nicht ohne die Bildung eines Nebenproduktes erhältlich waren. Ausgehend von N-Methacryloyl-3-aminopropionsäure **21** bzw. N-Methacryloyl-4-aminobuttersäure **22**, die durch zweitägiges Kochen der Aminosäuren in Methacrylsäureanhydrid erhalten wurden, wurden diese bei verschiedenen Temperaturen (-5°C, -10°C, und -15°C) mit Chlorameisensäureethylester und nachfolgend mit 4-Aminoacetophenon umgesetzt (Abb. 34):

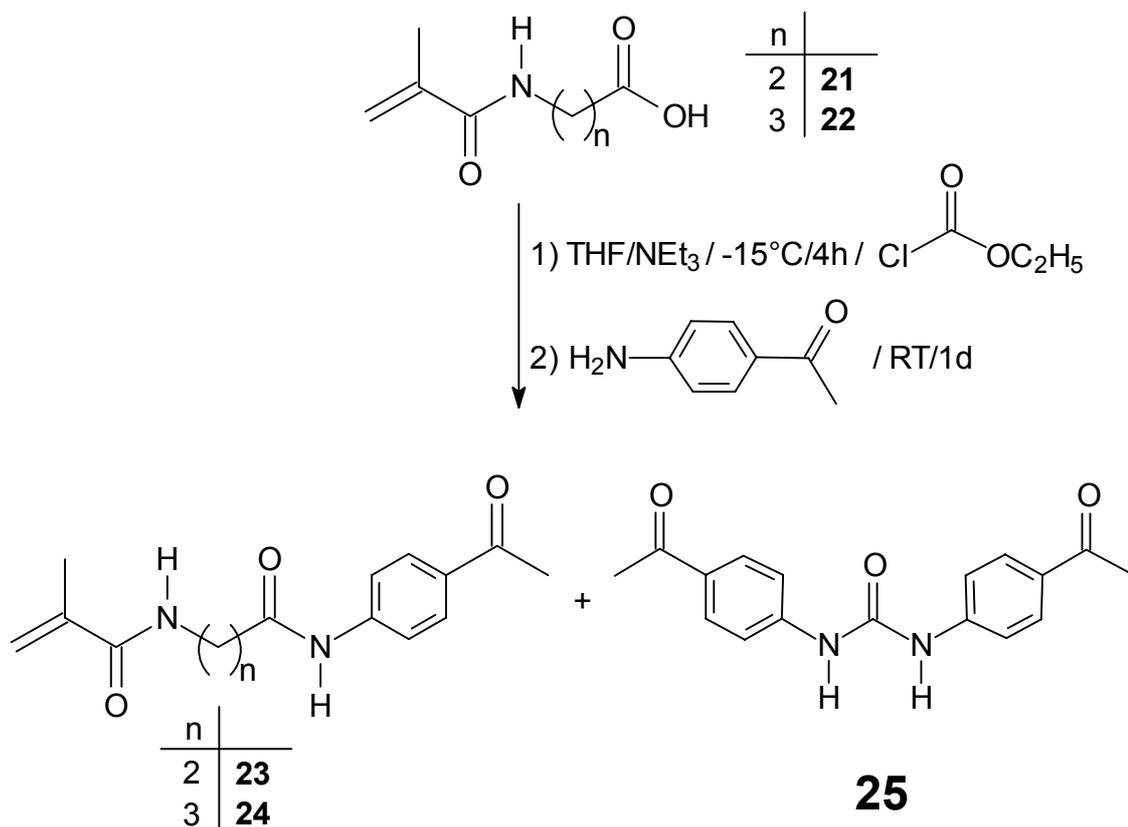


Abb. 34) Synthese der Acetophenone **23** und **24** mit Nebenprodukt **25**

In allen Fällen entstand neben den eigentlichen Produkten **23** und **24** auch ein Nebenprodukt, das als N,N'-Di-(4-Aminoacetophenon)-harnstoff **25** identifiziert wurde. Im Verlaufe dieser Arbeit ist es nicht gelungen die Acetophenone **23** und **24** nebenproduktfrei zu synthetisieren. Aber auch die Versuche die Acetophenone **23** und **24** mit Hilfe der Kopplungsreagenzien wie DCC^{84,85} (Dicyclohexylcarbodiimid),

EEDQ⁸⁶ (1-Ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolin) oder IIDQ⁸⁷ (1-Isobutyloxycarbonyl-2-isobutyloxy-1,2-dihydrochinolin) Die Abtrennung des Harnstoffderivates **25** von **23** und **24** erfolgte mittels fraktionierter Kristallisation. Die nachfolgende Umsetzung von **23** und **24** mit Benzaldehyd lieferte die Methacrylmonomere **26** und **27**. Die Kondensation von **25** mit 2 Mol Benzaldehyd ergab das Harnstoffderivat **28** (Abb. 35).

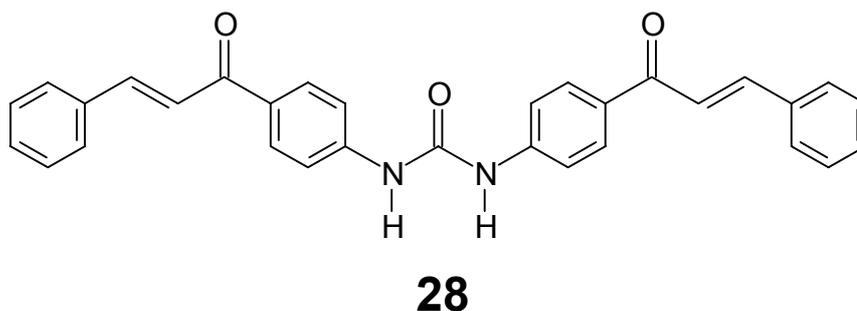


Abb. 35) Synthetisierter N,N'-Di-[1-(4-Aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on]-harnstoff
28

Auf eine spektroskopische Charakterisierung der Produkte **23**, **24**, **26** und **27** wird an dieser Stelle verzichtet, da die spektroskopischen Befunde die gleichen sind wie unter **2.1.2.2-2.1.2.5** beschrieben. Die wichtigsten Daten dieser Substanzen sind im experimentellen Teil aufgelistet.

2.1.2.6. Charakterisierung der Harnstoffderivate **25** und **28**

Charakteristisch für beide Harnstoffderivate ist das Auftreten einer NH-Valenzschwingungsbande bei ca. 3350 cm⁻¹ sowie einer C=O-Valenzschwingungsbande der Harnstoffgruppe bei ca. 1660 cm⁻¹ im IR-Spektrum. Die Bande der Ketogruppe von **25** erscheint bei 1710 cm⁻¹, die der Chalkongruppe von **28** bei 1645 cm⁻¹. Die restlichen Banden können in den gleichen Bereichen beobachtet werden wie bei den entsprechenden Monomeren. Ähnliche Verhältnisse findet man in den ¹H-NMR-Spektren der beiden Harnstoffderivate. Diese Spektren entsprechen weitgehendst denen des 4-Aminoacetophenons sowie des 1-(4-Aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-ons (**48**) jedoch mit dem Signal des NH-Protons bei ca. 9,3 ppm im DMSO-*d*₆. Die Identifizierung der beiden Verbindungen **25** und **28** als Harnstoffderivate ist mit Hilfe von ¹³C-NMR-Spektren am einfachsten. Die Absorption des C1-Kohlenstoffes erscheint bei ca. 152 ppm, was für diese

Verbindungskategorie typisch ist. Die Zuordnung der restlichen ^{13}C -Signale ist am Beispiel von **28** in Abb. 36 dokumentiert.

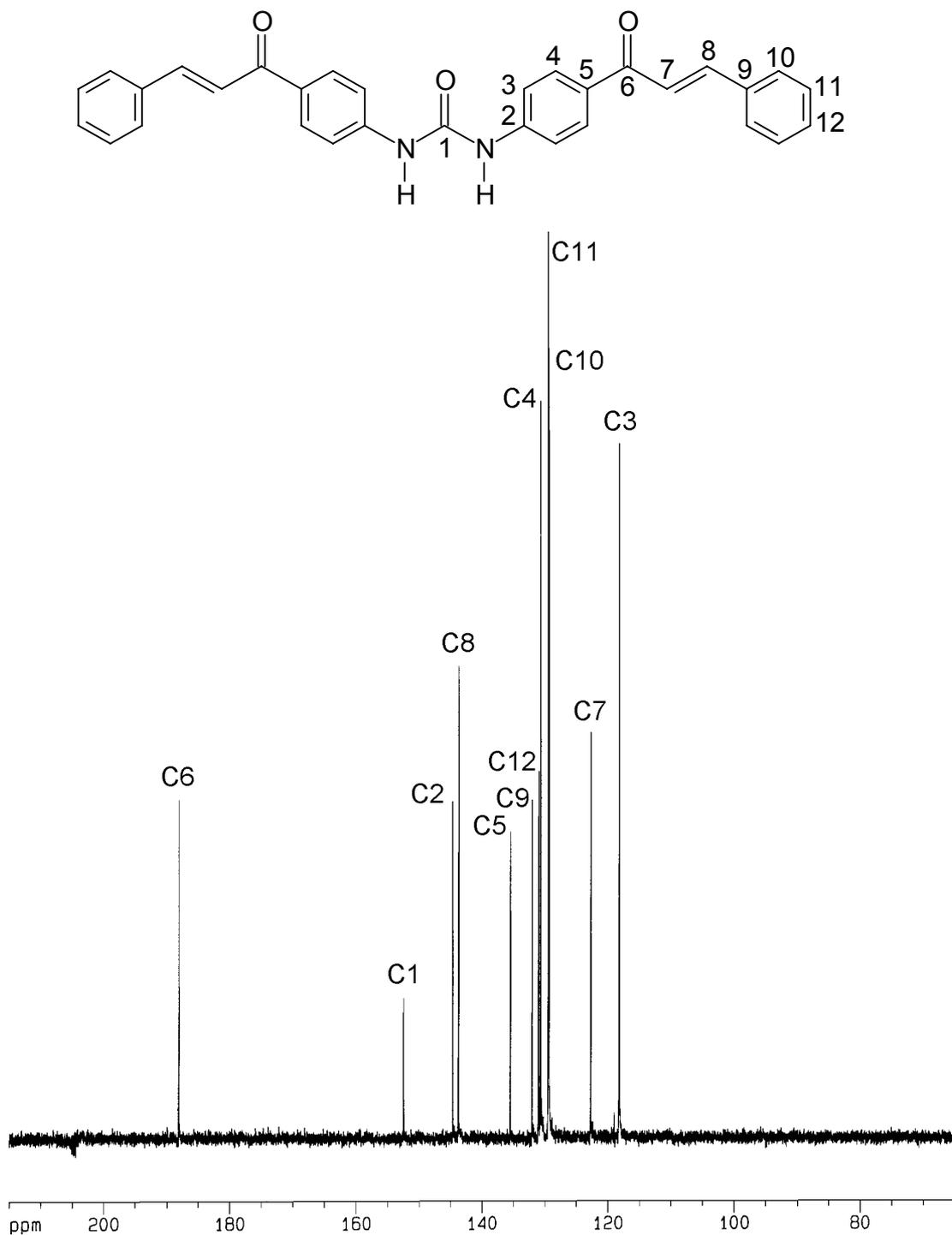


Abb. 36) Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **28** im Bereich von 80 bis 200 ppm (100,6 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

2.1.2.7. Radikalische Polymerisation der Monomere mit Spacer

Es ist bekannt, daß die radikalische Polymerisation von Monomeren mit photoreaktiven Gruppen oft zu Vernetzungsreaktionen oder Cyclopolymerisation führt^{88,89,90}. Die in dieser Arbeit synthetisierten Monomere mit verschiedenen langen Spacern konnten alle ohne Nebenreaktionen radikalisch polymerisiert werden (Abb. 37 und 38).

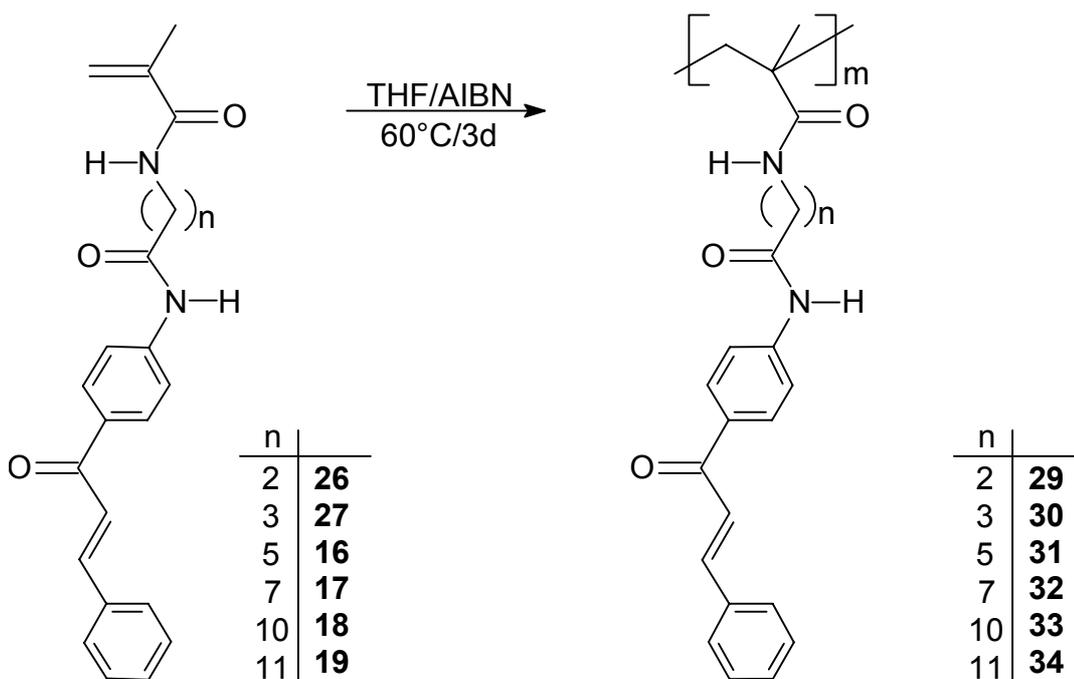


Abb. 37) Synthetisierte Homopolymere mit Spacer

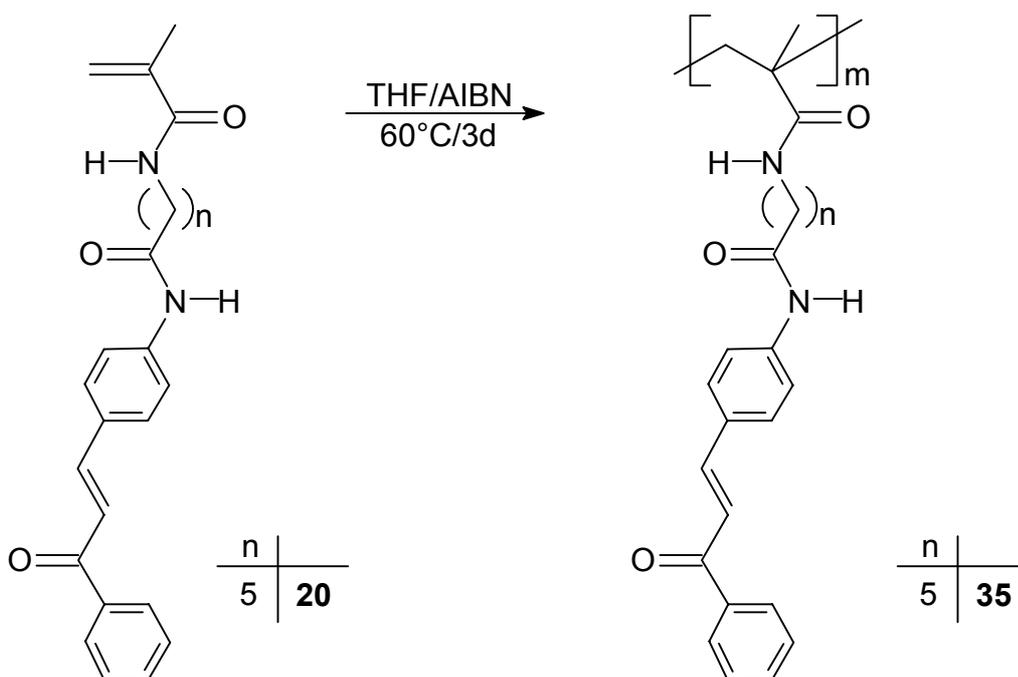


Abb. 38) Ein zu **31** isomeres Homopolymer **35**

2.1.2.8. IR- und NMR-Spektroskopie der Homopolymere mit Spacer

Die aus der spektroskopischen Analyse der Homopolymere **29-35** erhaltenen Befunde gleichen denen, die unter Punkt **2.1.1.7** beschrieben wurden. Stellvertretend für die Polymere **29-35** ist das ^1H -NMR-Spektrum von **30** abgebildet (Abb. 39). Auf weitere Diskussion der Spektren wird an dieser Stelle verzichtet.

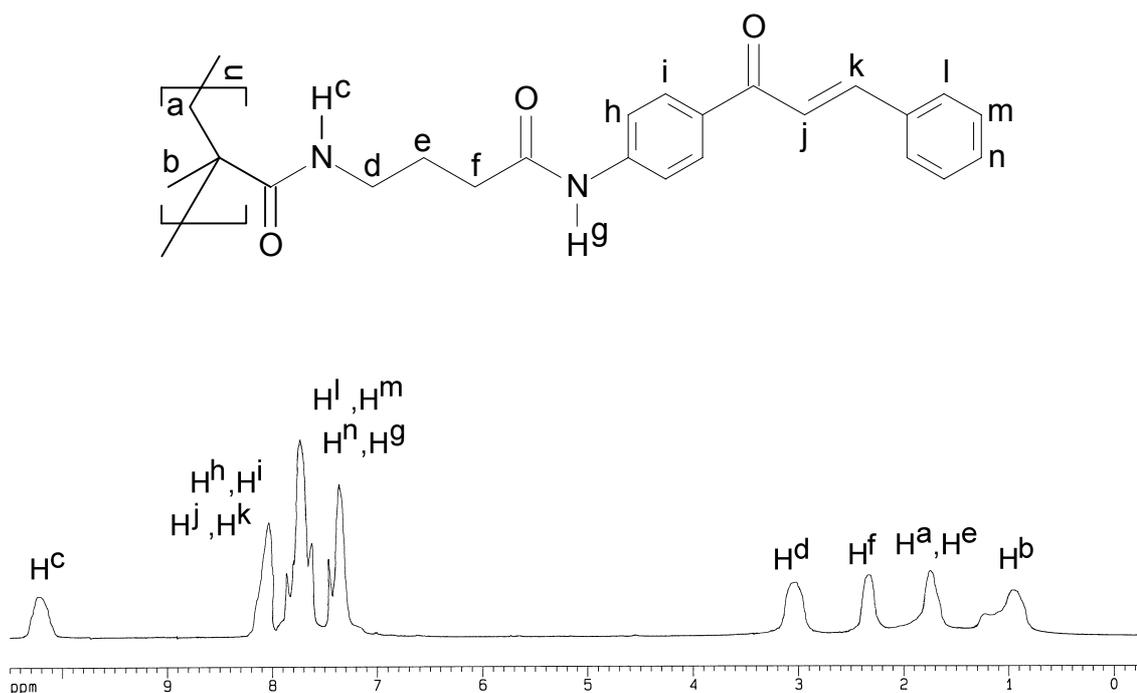


Abb. 39) ^1H -NMR-Spektrum von **30** mit Zuordnung (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

2.1.2.9. GPC-und thermische Untersuchung

Die Molmassen der Polymere **29-35** wurden mittels GPC-Messungen, in THF und mit Polystyrol als Standard, ermittelt. Die gefundenen Werte sind in Tab. 3 aufgelistet.

Die TG-Untersuchung ergab, daß alle Polymere bis ca. 400°C stabil sind und erst oberhalb dieser Temperatur ein Kettenabbau stattfindet. Während die Homopolymere **6** und **8** in den DSC-Messungen keinen Glasübergang zeigten konnte bei den Polymeren **29-34** ein interessanter T_g -Verlauf beobachtet werden. Dabei zeigte es sich, daß mit zunehmender Spacerlänge die Glasübergangstemperatur bis zu einem Maximalwert anstieg um anschließend trotz weiterer Zunahme der Spacerlänge abzunehmen (Abb. 40).

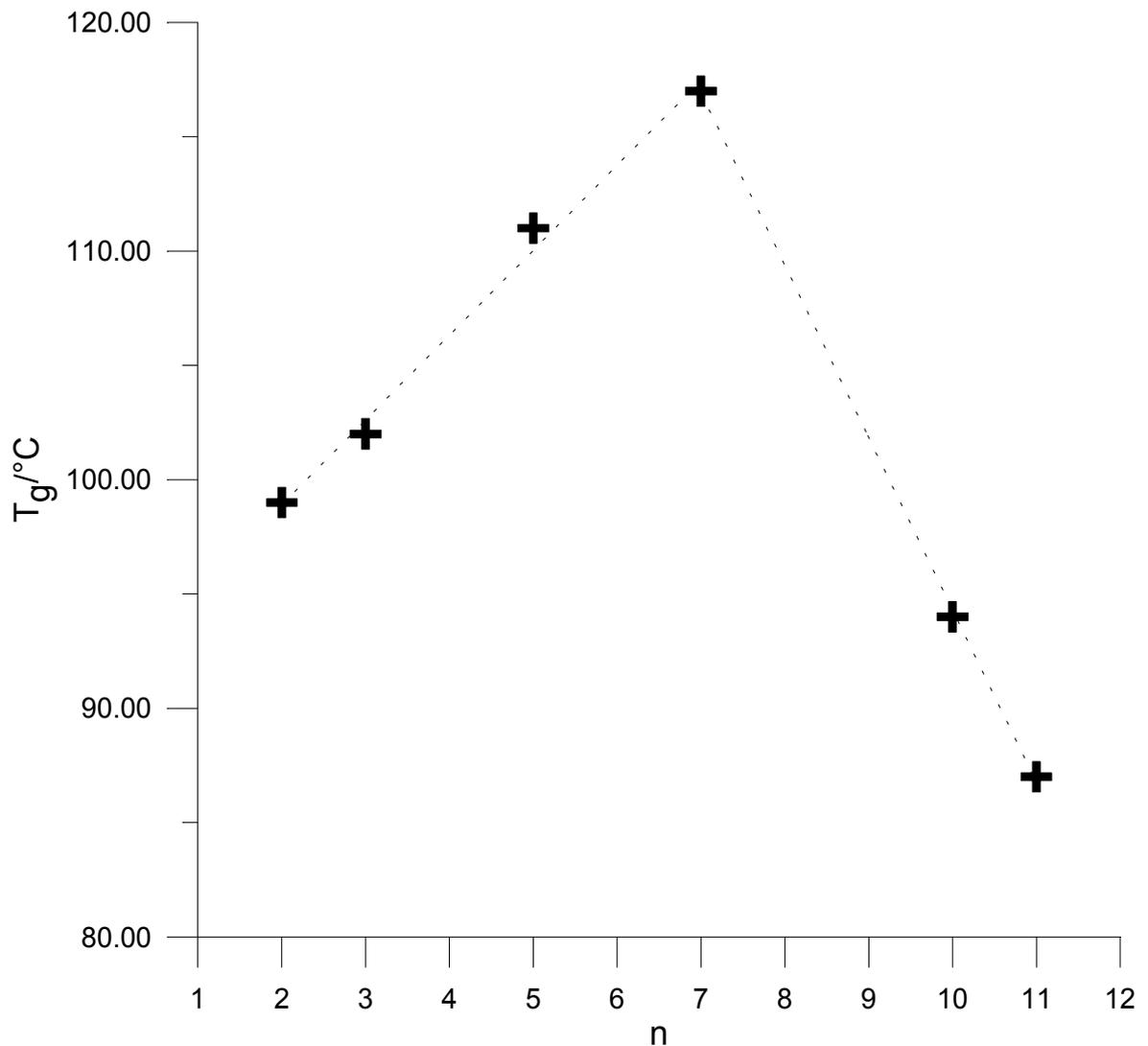


Abb. 40) Glastemperatur T_g als Funktion von der Anzahl n der CH_2 -Gruppen in der Seitenkette

Der Anstieg der Glastemperatur in dem ersten Teil des Diagramms könnte dadurch erklärt werden, daß die Chalkon-Einheiten mit den relativ kurzen Spacern sich sehr gut anordnen können was zu einer Erhöhung der Packungsdichte als auch der Steifigkeit der Seitenketten führt. Mit zunehmender Spacerlänge erniedrigt sich die Packungsdichte der Polymerketten was gleichzeitig zu einer Erniedrigung der Glastemperatur führt⁹¹.

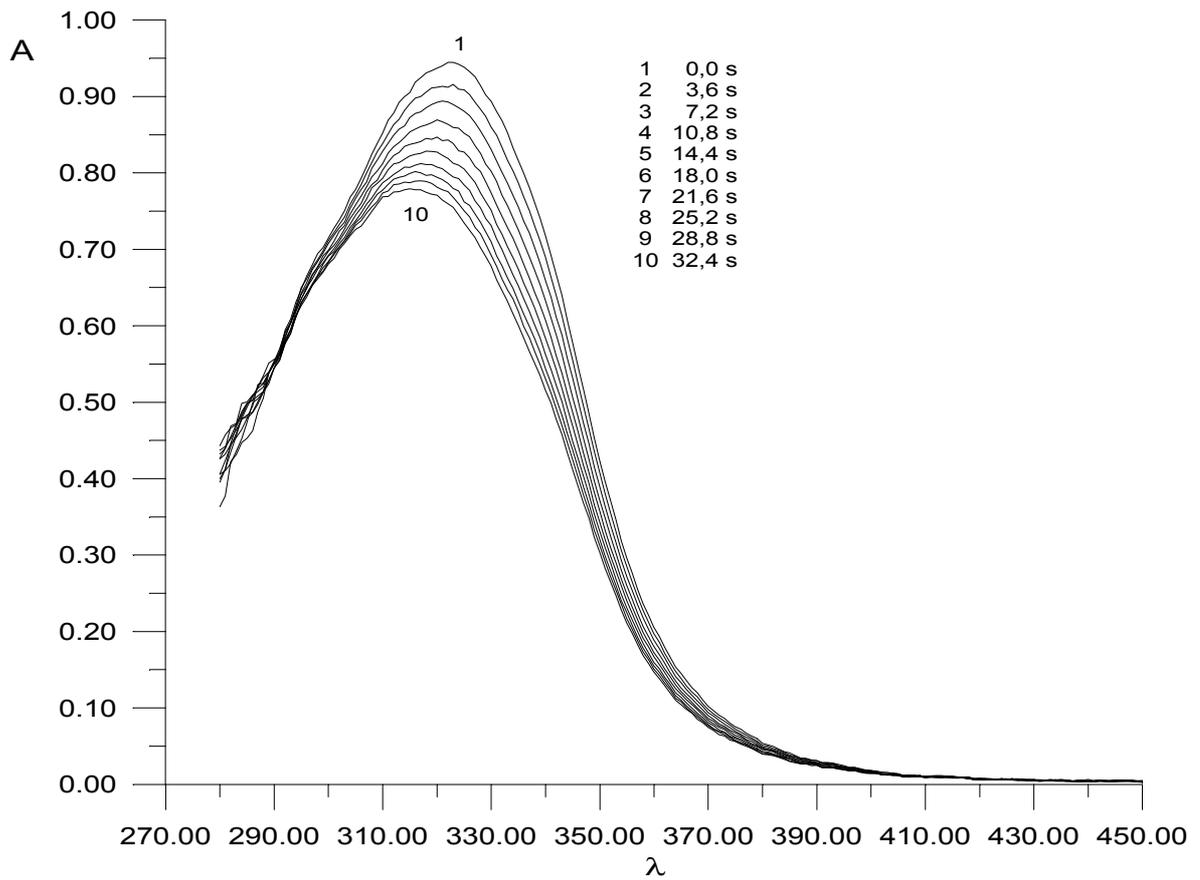
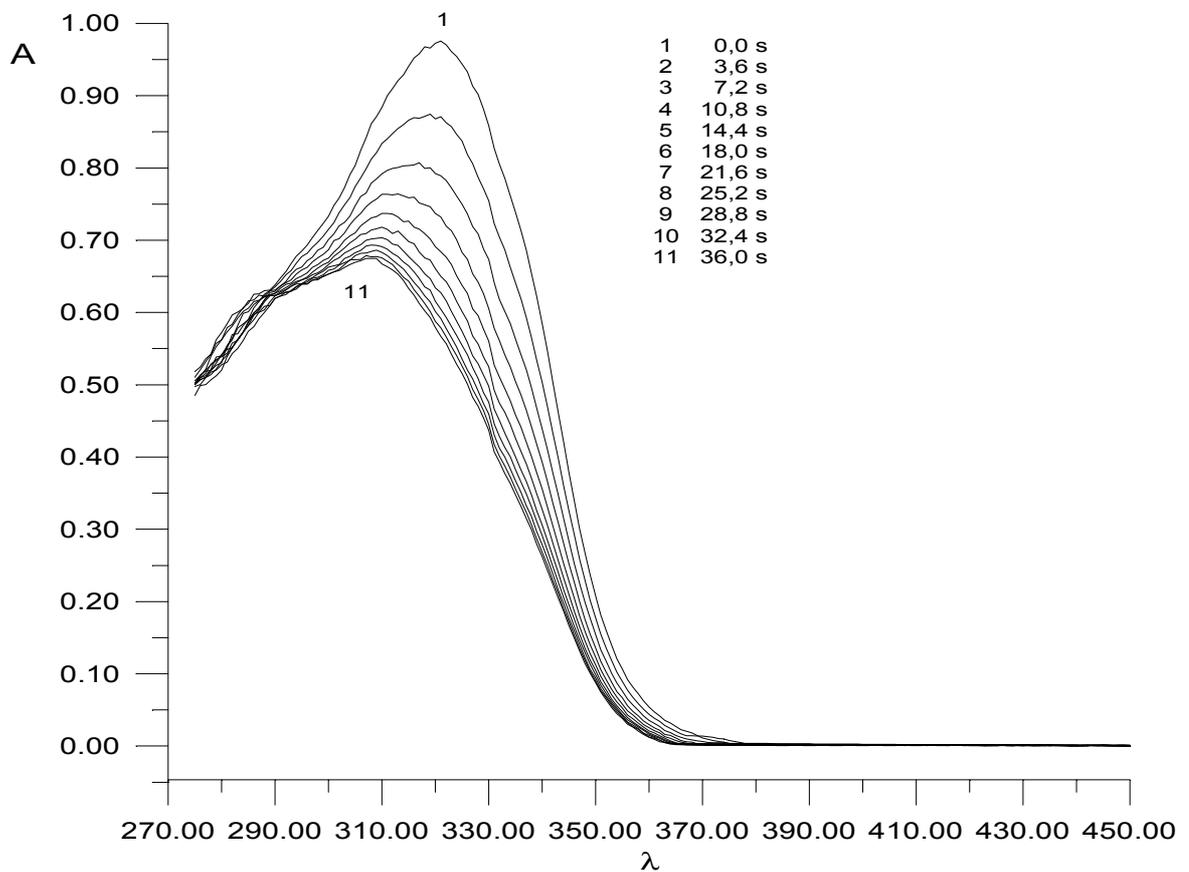
Die wichtigsten Daten aus den GPC- und thermischen Untersuchungen sind in Tab. 3 dokumentiert.

Tab. 3) Wichtigste Daten der Polymere **29-35**

Polymer	M _w	M _n	P _n	U	T _g [°C]	T _{Zers.} [°C]	Gew.verl. [%]
29	21000	8800	24,3	2,4	99	425	45
30	16000	6200	16,5	2,6	102	435	52
31	32000	12000	29,7	2,6	111	440	48
32	18000	5800	13,4	3,1	117	455	56
33	34000	11200	23,6	3,0	94	448	64
34	34000	14000	28,6	2,4	87	462	57
35	28000	10000	24,7	2,8	92	445	58

2.1.2.11. Photochemische Untersuchung der Polymere **29-35**

Analog zu Kapitel **2.1.1.12** wurden die Polymere **29-34** sowie das zu **31** isomere Polymer **35** einer photochemischen Untersuchung unterzogen. Dazu wurden die THF-Lösungen der Polymere mit UV-Licht bestrahlt. Exemplarisch wurden in den Abbildungen 41 bis 43 die UV-Spektren der Polymere **30-31** sowie des Isomeren **35** abgebildet. Die UV-Spektren der Polymere **29, 32-34** zeigen sehr ähnliche Verläufe und werden an dieser Stelle nicht weiter behandelt. Etwaige Aussagen über die Anzahl der linear unabhängigen Teilreaktionen können ohne weiteres nicht gemacht werden, da die Spektren keine eindeutigen isosbestischen Punkte liefern. Um eindeutige Aussagen über den Rang der Photoreaktion machen zu können, wurden die Extinktions-Diagramme als auch die Extinktions-Differenzen-Diagramme auf ihre Gültigkeit überprüft.

Abb. 41) UV-Spektrum von **30**, Bestrahlung mit $\lambda=313$ nm in THFAbb. 42) UV-Spektrum von **31**, Bestrahlung mit $\lambda=313$ nm in THF

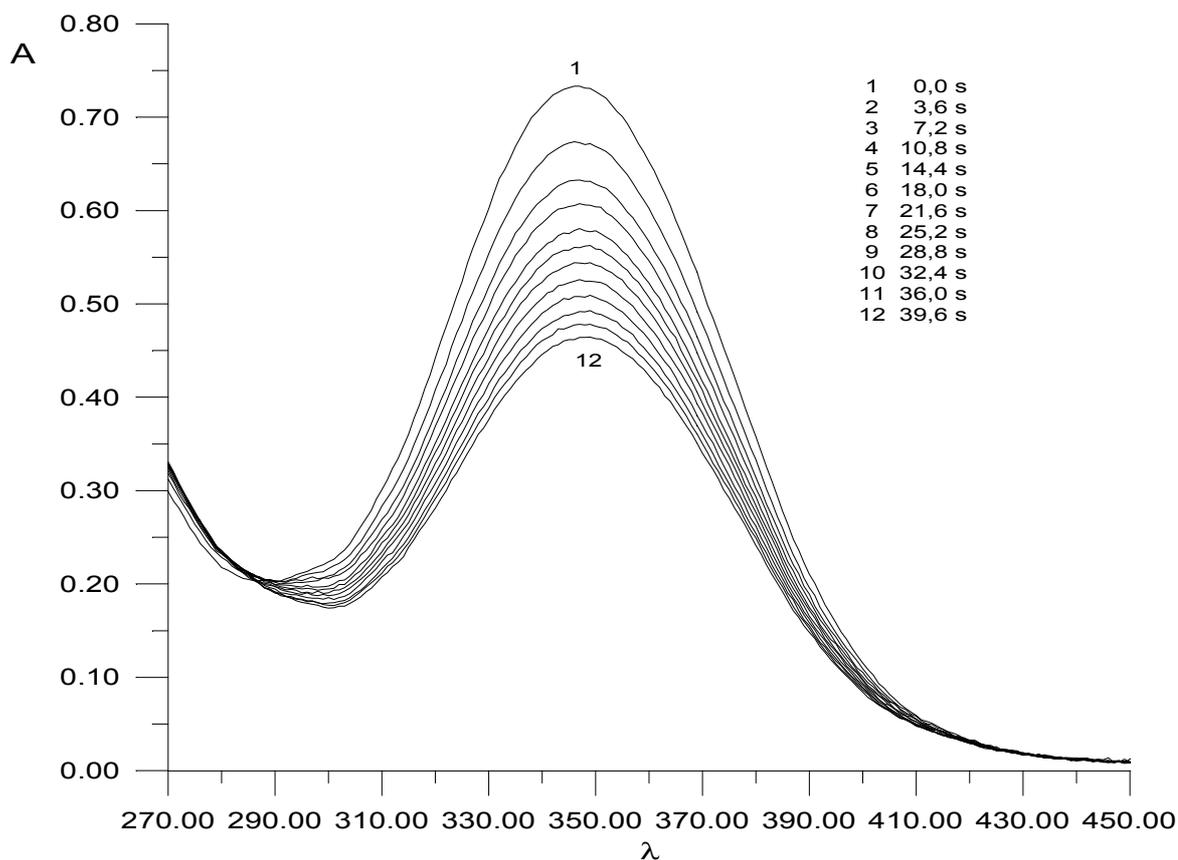


Abb. 43) UV-Spektrum von **35**, Bestrahlung mit $\lambda=336$ nm in THF

Die Abbildungen 44-45 zeigen jeweils das Extinktions-Diagramm bzw. Extinktions-Differenzen-Diagramm des Polymeren **30**. Man erkennt in beiden Fällen einen guten linearen Verlauf was auf eine einheitliche Photoreaktion hinweist. Anders verhält es sich mit den Diagrammen der Polymere **31** und **32** (Abb. 46-49). Während in den Extinktions-Diagrammen nur ein teilweiser linearer Verlauf der Graphen beobachtet werden kann, können in den Extinktions-Differenzen-Diagrammen keine linearen Zusammenhänge erkannt werden. Dies bedeutet, daß keine einheitliche Reaktion während der Bestrahlung der Polymerlösung abläuft sondern zu Beginn der Bestrahlung die E/Z-Isomerisierung stattfindet die nach einer gewissen Zeit in eine [2+2]-Cycloaddition übergeht.

Die Extinktions- bzw. Extinktions-Differenzen-Diagramme der Polymere **33** und **34** zeigen wiederum einen linearen Verlauf der Graphen woraus resultiert, daß nur die E/Z-Isomerisierung während der Bestrahlung stattfindet.

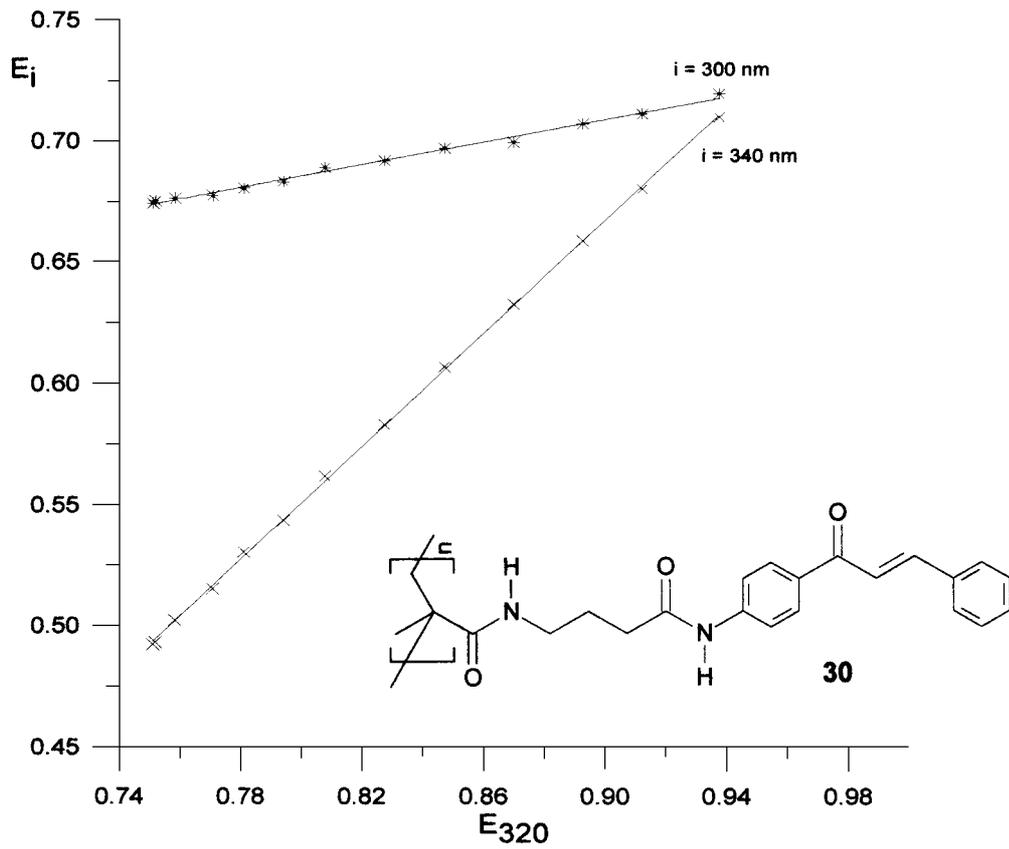


Abb. 44) Extinktions-Diagramm des Polymeren **30**, Bestrahlung mit $\lambda=313$ nm

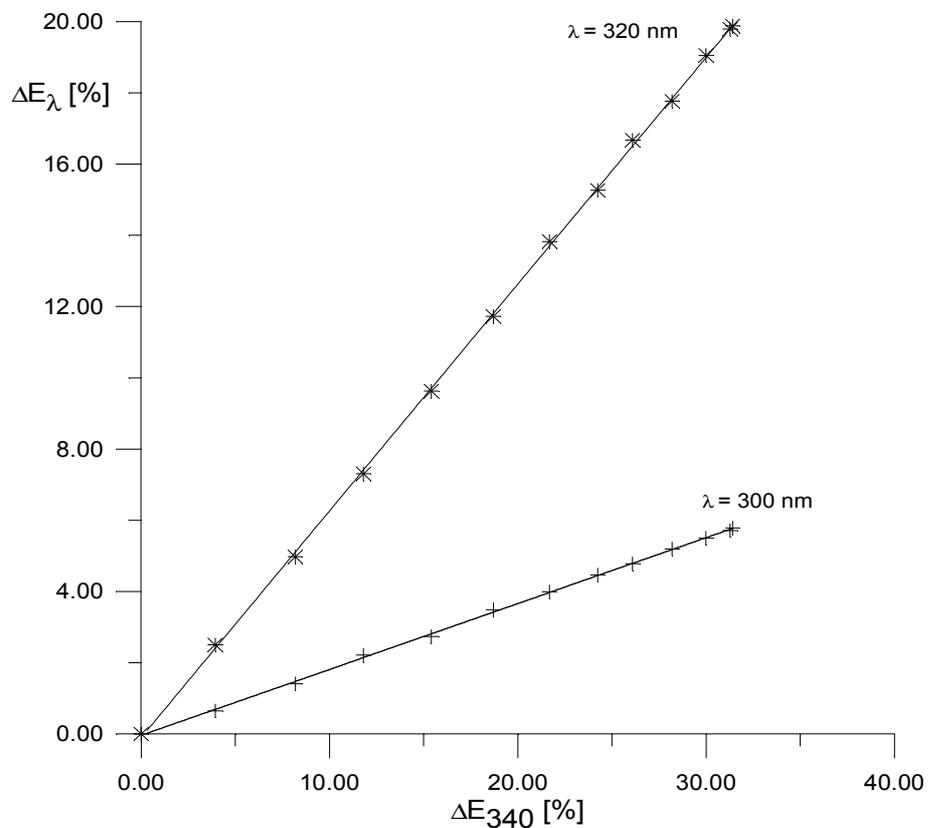
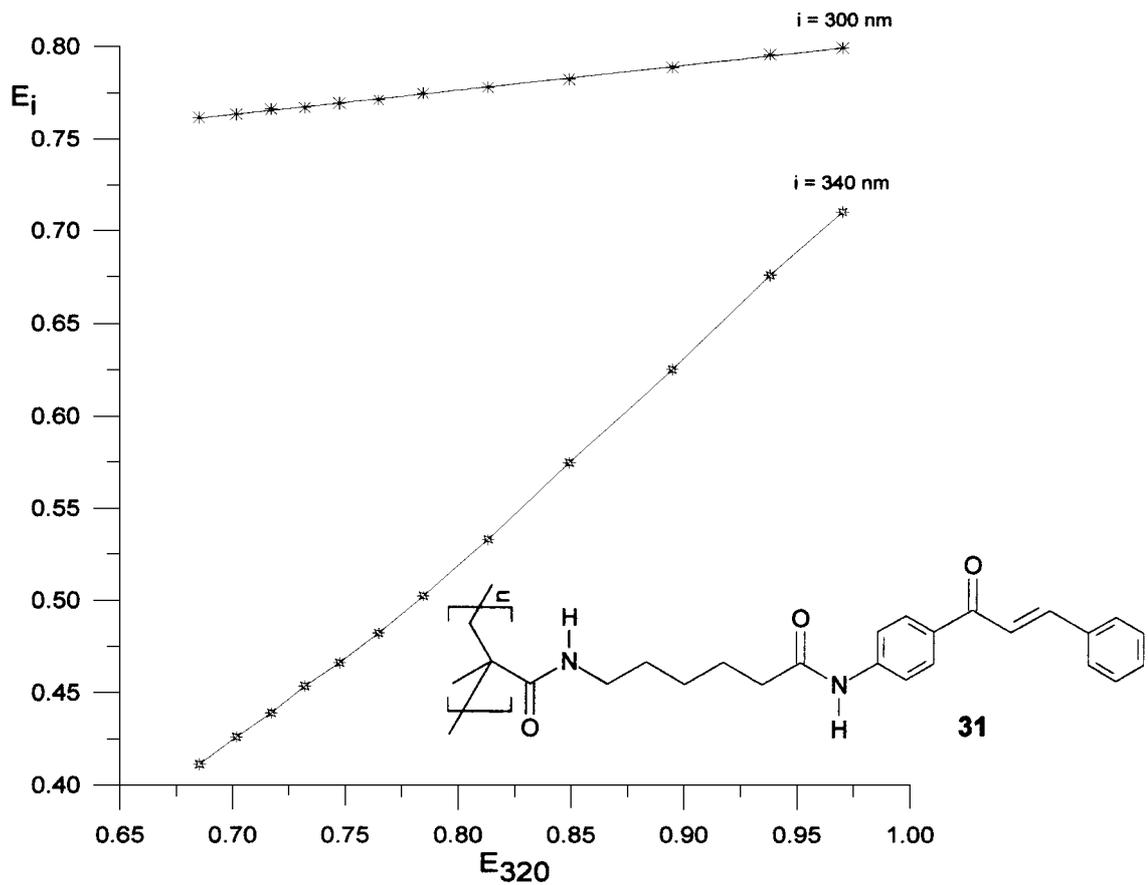
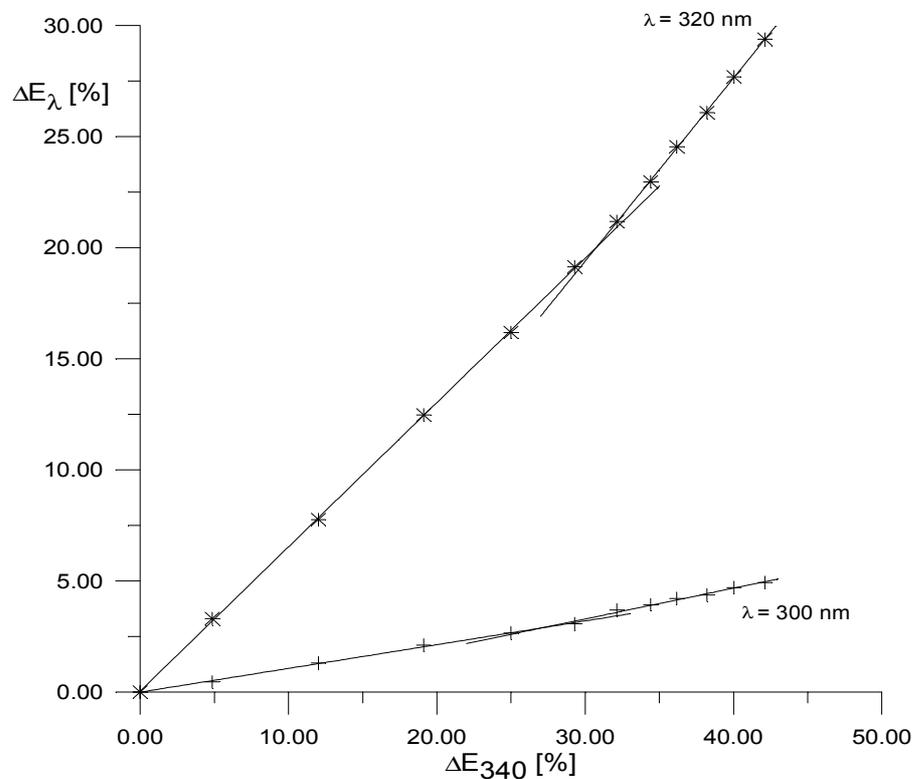


Abb. 45) Extinktions-Differenzen-Diagramm des Polymeren **30** bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=313$ nm

Abb. 46) Extinktions-Diagramm des Polymeren **31**, Bestrahlung mit $\lambda=313 \text{ nm}$ Abb. 47) Extinktions-Differenzen-Diagramm des Polymeren **31** bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=313 \text{ nm}$

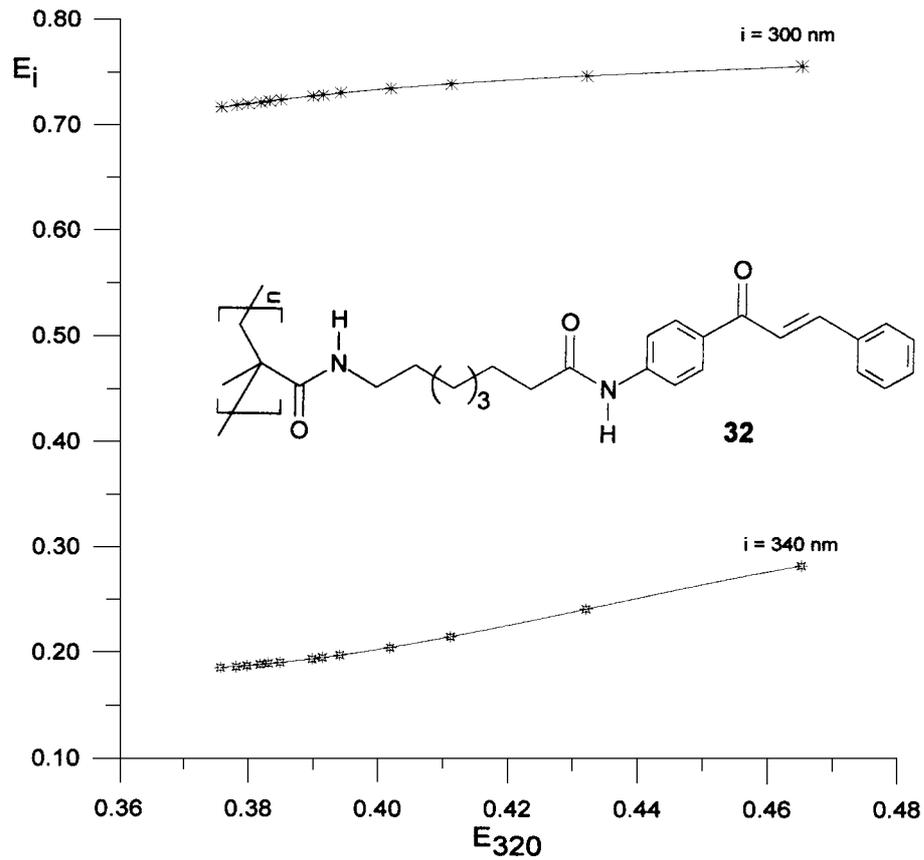


Abb. 48) Extinktions-Diagramm des Polymeren **32**, Bestrahlung mit $\lambda=313 \text{ nm}$

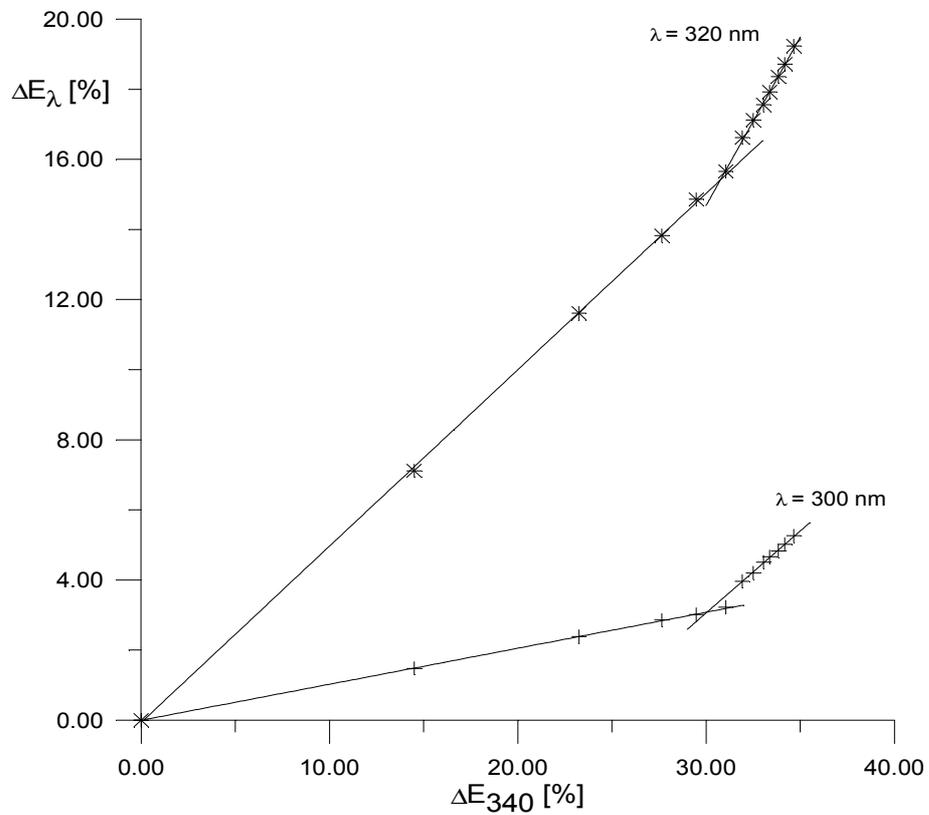


Abb. 49) Extinktions-Differenzen-Diagramm des Polymeren **32** bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=313 \text{ nm}$

Betrachtet man das Extinktions-Zeit-Diagramm der untersuchten Polymere mit Spacern (Abb. 50) so fällt zunächst auf, daß Polymer **32** innerhalb der ersten Sekunden der Bestrahlung sehr schnell reagiert und nach ca. 20s sich die Reaktion verlangsamt. Diese Abnahme der Geschwindigkeit ist auf die zu diesem Zeitpunkt stattfindende [2+2]-Cycloaddition zurückzuführen. Dieses Verhalten ist bei Polymer **31** nicht so stark ausgeprägt. Der Vergleich der übrigen Polymere zeigt daß erwartungsgemäß **29** schneller isomerisiert als **30** und diese beiden schneller reagieren als die langkettigen Polymere **33** und **34**.

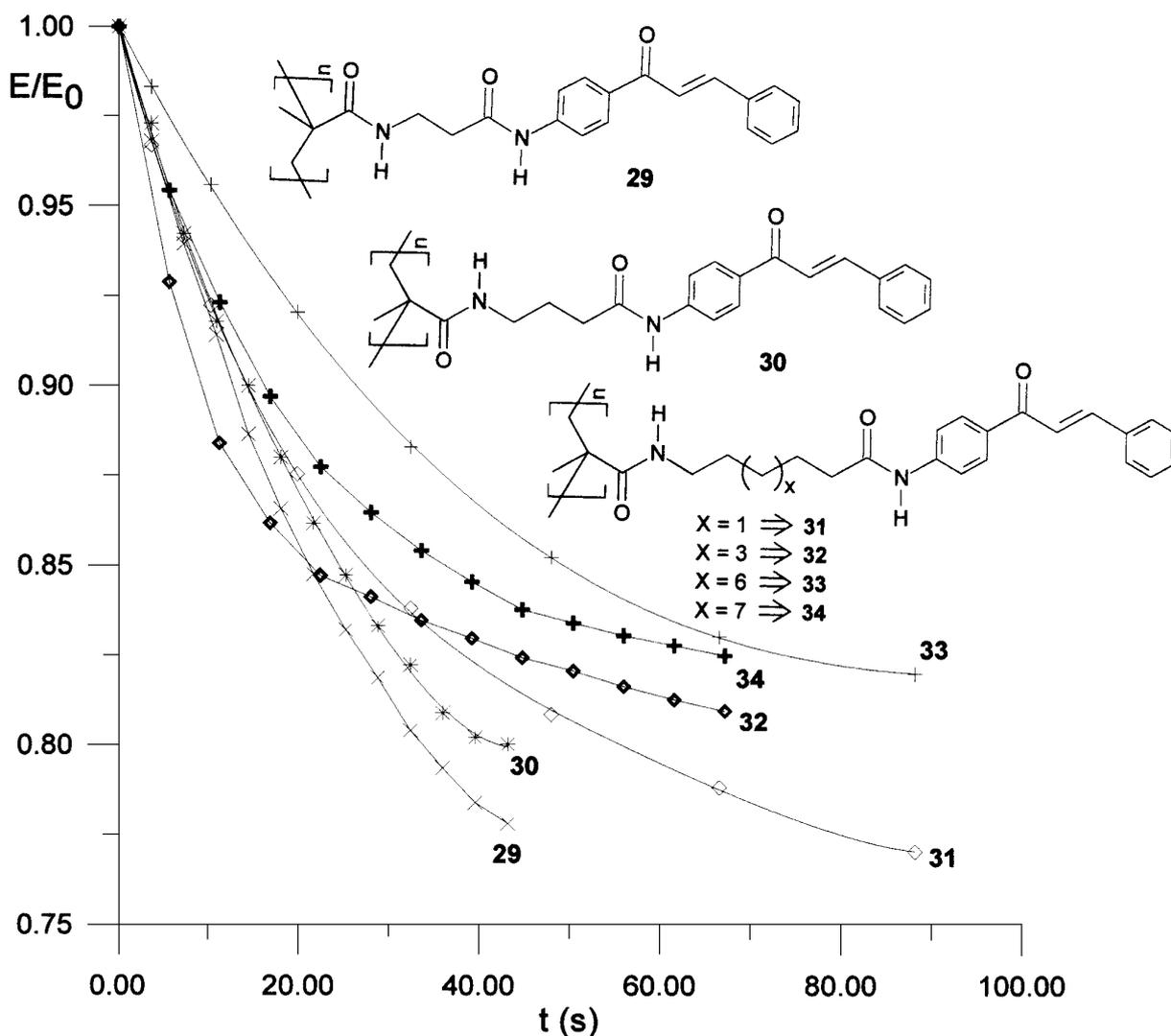


Abb. 50) Abnahme der relativen Extinktion (E/E_0) während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=313$ nm

Analog zu den auf Seite 28ff beschriebenen Verfahren zu Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k wurden für die Polymere **29**, **30**, **33** und **34** die Konstanten ermittelt.

Tab. 4) Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten k für die E/Z-Isomerisierung der Polymere **29**, **30**, **33** und **34**

Polymer	λ (nm)	Gl. 3	Gl. 4	Gl. 5
29	320	$3,39 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$3,45 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
	340	$3,34 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$3,39 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$3,33 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
30	320	$3,05 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$3,17 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$3,08 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
	340	$2,97 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$3,03 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$3,05 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
33	320	$1,39 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,45 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,42 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
	340	$1,43 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,45 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
34	320	$1,51 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,55 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
	340	$1,57 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,58 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,62 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Betrachtet man die in der Tab. 4 berechneten k -Werte so fällt die relativ große Streuung der Werte auf was jedoch auf die Meßapparatur zurückzuführen ist. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten geben jedoch sehr gut den Verlauf der Kurven in Abb. 50. wieder.

Aus dem auf S. 44 abgebildeten UV-Spektrum des Polymeren **35** (Abb. 43) ist das Vorhandensein eines isosbestischen Punktes nicht eindeutig, jedoch zeigt eine Analyse der Extinktions- und Extinktions-Differenzen-Diagramme (Abb. 51 und 52) daß zwei photochemische Reaktionen während der Bestrahlung stattfinden. Dieser Befund zeigt, daß sowohl Polymer **31** als auch **35** sich sehr ähnlich bei Bestrahlung der jeweiligen Lösungen verhalten. Dies deutet jedoch darauf hin, daß nicht die Lage der Doppelbindung in dem Chalkon-Rest ausschlaggebend für das photochemische Verhalten dieser Polymere ist, sondern die optimale Spacer-Länge (5- bzw. 7-CH₂-Einheiten) eine Anordnung der Chalkon-Einheiten ermöglicht so daß sowohl eine E/Z-Isomerisierung als auch eine [2+2]-Cycloaddition stattfinden können. Sind die CH₂-Spacer kürzer bzw. sehr lang ($n=10$ und mehr) so ist eine optimale Anordnung der Chalkon-Reste nicht mehr möglich so daß nur die E/Z-Isomerisierung beobachtet wird.

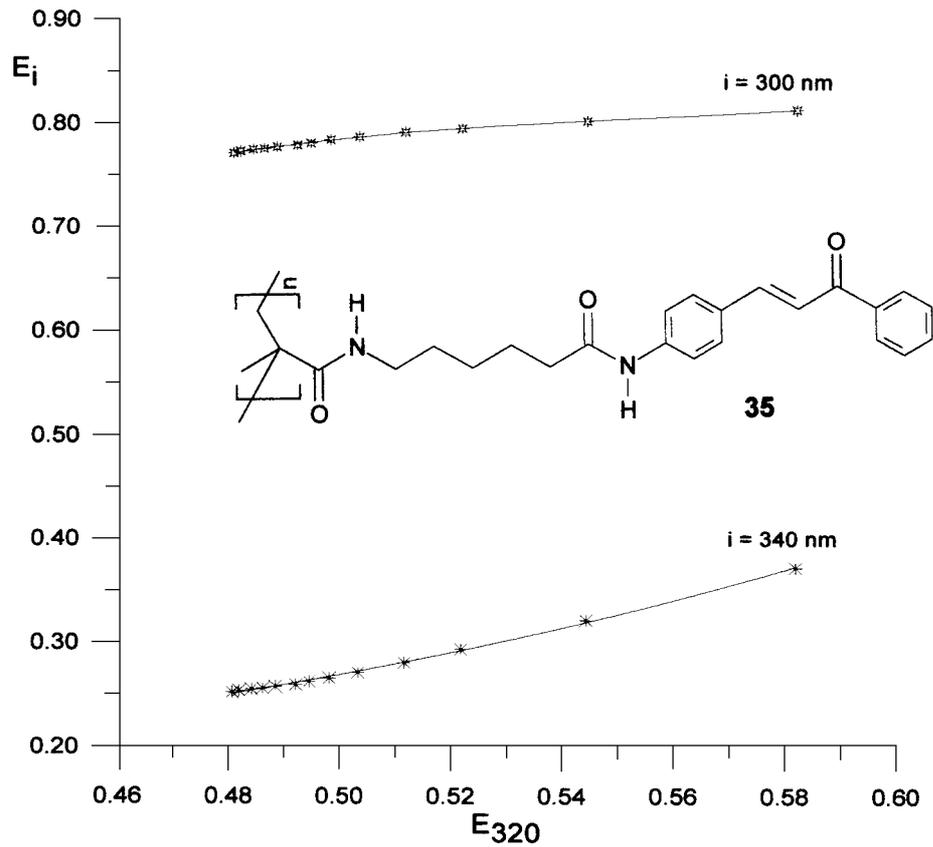


Abb. 51) Extinktions-Diagramm des Polymeren **35**, Bestrahlung mit $\lambda=336 \text{ nm}$

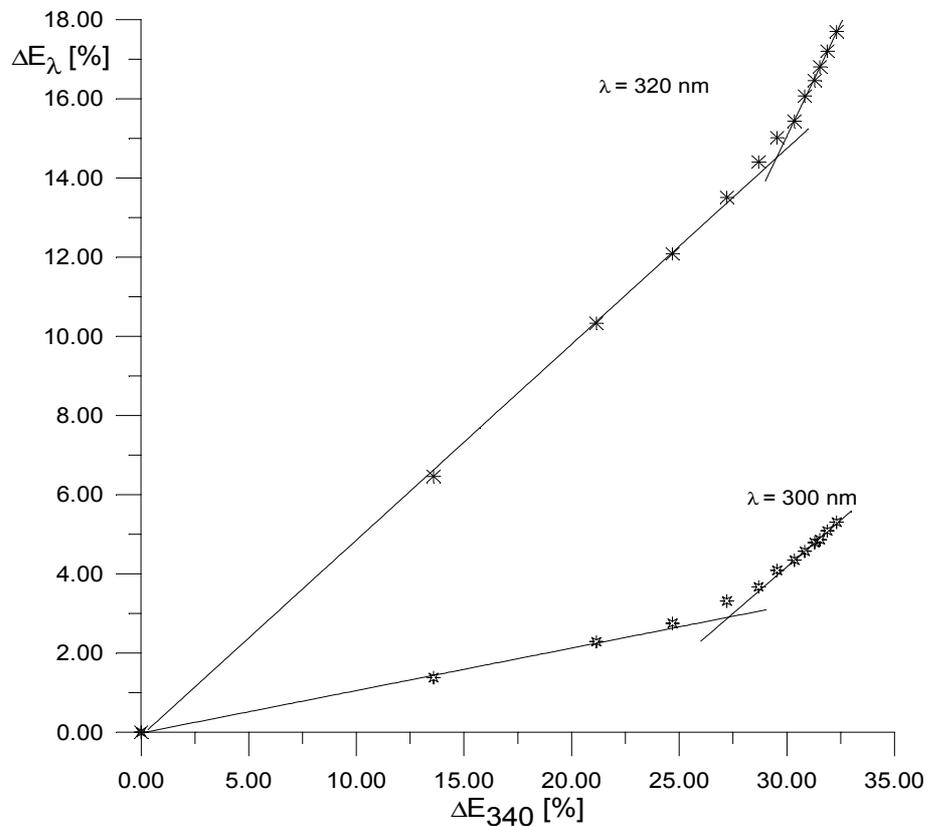
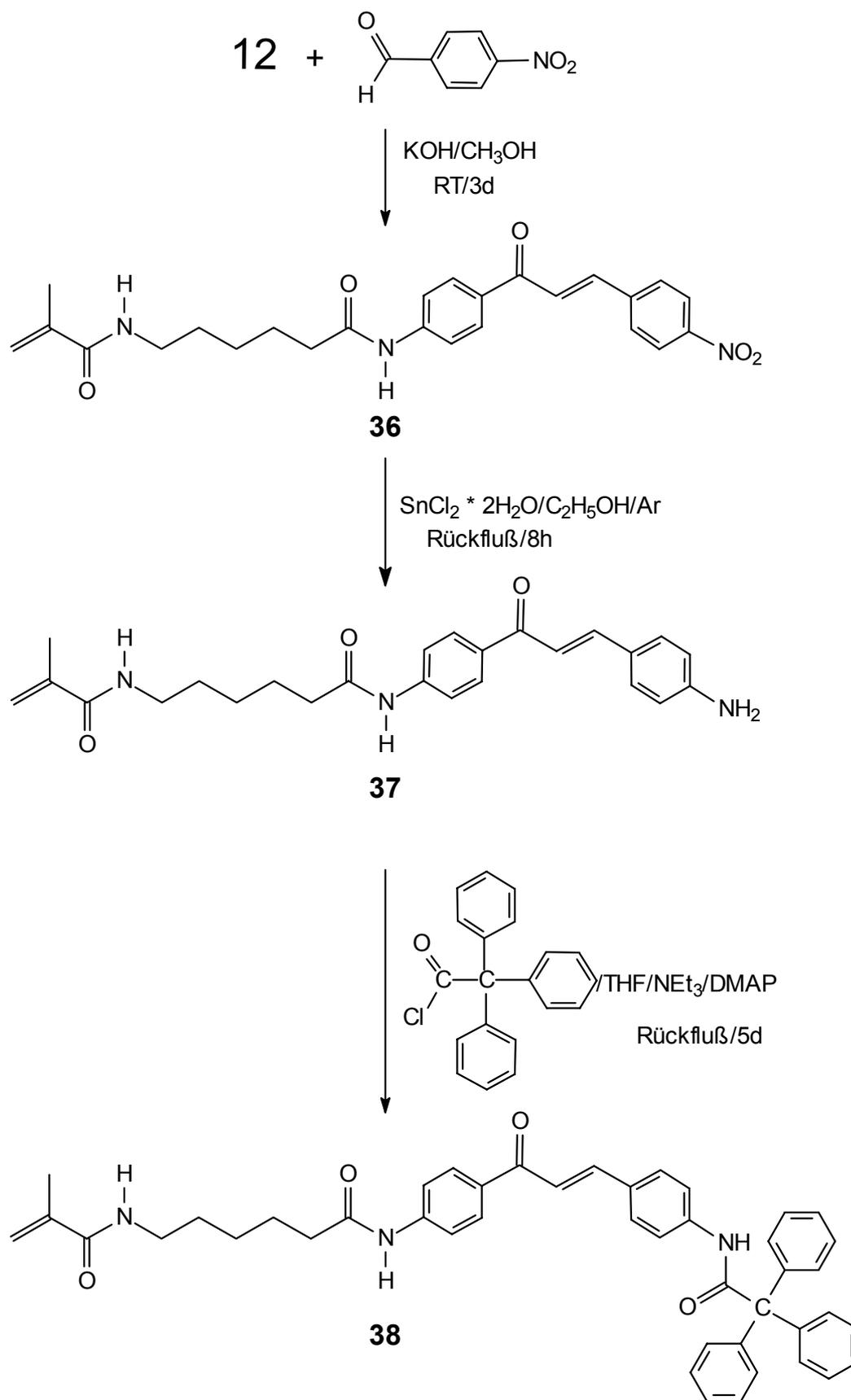


Abb. 52) Extinktions-Differenzen-Diagramm des Polymeren **35** bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=336 \text{ nm}$

2.1.2.12. Synthese des Monomeren 1-(N-Methacryloyl-6-amino-hexanoyl-4-aminophenyl)-3-(N'-triphenylacetyl-4-aminophenyl)-2-propen-1-on (38)

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit lag darin, ein mit einer Sperrgruppe versehenes Monomer zu synthetisieren und dieses anschließend mit Cyclodextrin zu komplexieren. Nachfolgend sollte versucht werden, dieses Semirotaxan unter Beibehaltung des Komplexzustandes mit geeigneten Comonomeren radikalisch zu polymerisieren. Gleichzeitig sollte auch ein Modellcopolymer hergestellt werden, welches sich durch die Abwesenheit des Ringes auszeichnet. Diese beiden Polymere können einen Vergleich ermöglichen, um den Einfluß des Ringes auf die Eigenschaften des Polymeren festzustellen.

Die mehrstufige Synthesefolge läßt sich folgendermaßen aufgliedern (Abb. 53): die Umsetzung von **12** mit 4-Nitrobenzaldehyd liefert das Nitrochalkon **36** das durch selektive Reduktion der Nitrogruppe mittels $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁹² in das entsprechende Aminochalkon **37** überführt wird. Parallel dazu wurde Triphenylelessigsäure durch zweitägiges Kochen in Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid überführt. Die nachfolgende Reaktion von **37** mit frisch hergestelltem Triphenylacetylchlorid in THF und in Gegenwart von NEt_3 und DMAP lieferte nach fünftägigen Kochen das Methacrylmonomere **38**.

Abb. 53) Synthesefolge zur Darstellung von **38**

2.1.2.13. Charakterisierung der Zwischenprodukte **36**, **37** und **38**

Die Charakterisierung der drei Zwischenprodukte erfolgte mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Das IR-Spektrum des diamidhaltigen Prämonomeren **36** ist gekennzeichnet durch das Auftreten von starken NH-Valenzschwingungsbanden im Bereich von 3360-3260 cm^{-1} . Bedingt durch die große Anzahl an Methylengruppen erscheint auch die C-H-Valenzschwingungsbande bei ca. 2930 cm^{-1} , als eine sehr intensive Bande. Analog zu **16** kann auch die Carbonylbande als auch die Amid-I-Bande nicht mehr als Einzelbanden beobachtet werden, sondern nur als eine stark verbreitete Bande bei ca. 1650 cm^{-1} . Die bei ca. 1520 cm^{-1} auftretenden und z.T. aufgespaltenen Banden können sowohl als Amid-II-Banden als auch NO_2 -Valenzschwingungsbande identifiziert werden. Die asym. NO_2 -Valenzschwingungsbande erscheint bei ca. 1340 cm^{-1} . Die C-H-"out of plane"-Schwingung der *trans*-substituierten Doppelbindung wurde wie bei allen Monomeren bei ca. 980 cm^{-1} , die C-H-Deformationsschwingung der 1,4-disubstituierten aromatischen Ringe bei ca. 850 cm^{-1} als eine starke Bande beobachtet.

Im Spektrum von **37** fällt zunächst ein Banden-Tripel der NH_2 -Valenzschwingung bei 3460-3320 cm^{-1} auf. Die restlichen Banden werden in den wie schon beschriebenen Bereichen beobachtet. Die C-H-Deformationsschwingungsbande der 1,4-disubstituierten aromatischen Ringe erscheint nach der Reduktion bei ca. 820 cm^{-1} und wird als eine starke Bande beobachtet.

Im IR-Spektrum des mittlerweile drei Amidgruppen enthaltenden Monomeren **38** erscheint neben den starken NH-Valenzschwingungsbanden bei 3340-3200 cm^{-1} auch eine relativ starke C-H-Valenzschwingungsbande der arom. Ringe bei ca. 3040 cm^{-1} . Die C=O-Bande des Chalkon-Teils als auch die Amid-I-Banden können aufgrund von Überlappung der einzelnen Banden nicht mehr als getrennte Banden beobachtet werden, sondern nur als eine verbreitete Bande bei ca. 1650 cm^{-1} . Die restlichen Banden werden in den gleichen Bereichen beobachtet wie schon beschrieben. Die C-H-Deformationsschwingungsbande der beiden 1,4-disubstituierten aromatischen Ringe erscheint bei ca. 840 cm^{-1} und die der monosubstituierten aromatischen Ringe bei 760 und 690 cm^{-1} .

Auf die Diskussion der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von **36** wird an dieser Stelle verzichtet, da bis auf das Auftreten eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystems im Bereich von 7,5-8,5 ppm das Spektrum dem von **16** sehr ähnlich ist. Das ^1H -NMR-Spektrum von

37 ist charakterisiert durch das Auftreten einer Absorption der NH₂-Protonen bei ca. 4,1 ppm neben den fünf Signalen der fünf CH₂-Gruppen im Bereich von 1,3-3,3 ppm und der Absorption der CH₃-Gruppe des Methacryl-Teils bei ca. 1,9 ppm. Die Signale der olefinischen Protonen können bei 5,3 und 5,7 ppm als Pseudosingulets neben dem Signal des amidischen Protons des Methacryl-Teils bei ca. 6,0 ppm beobachtet werden. Die Signale des Chalkon-Teils sowie die der aromatischen Protonen können im Bereich von 6,6-8,2 als Signalgruppen höherer Ordnung beobachtet werden. Abb. 54 dokumentiert die erfolgreiche Reduktion von **36** zu dem Aminochalkon **37**.

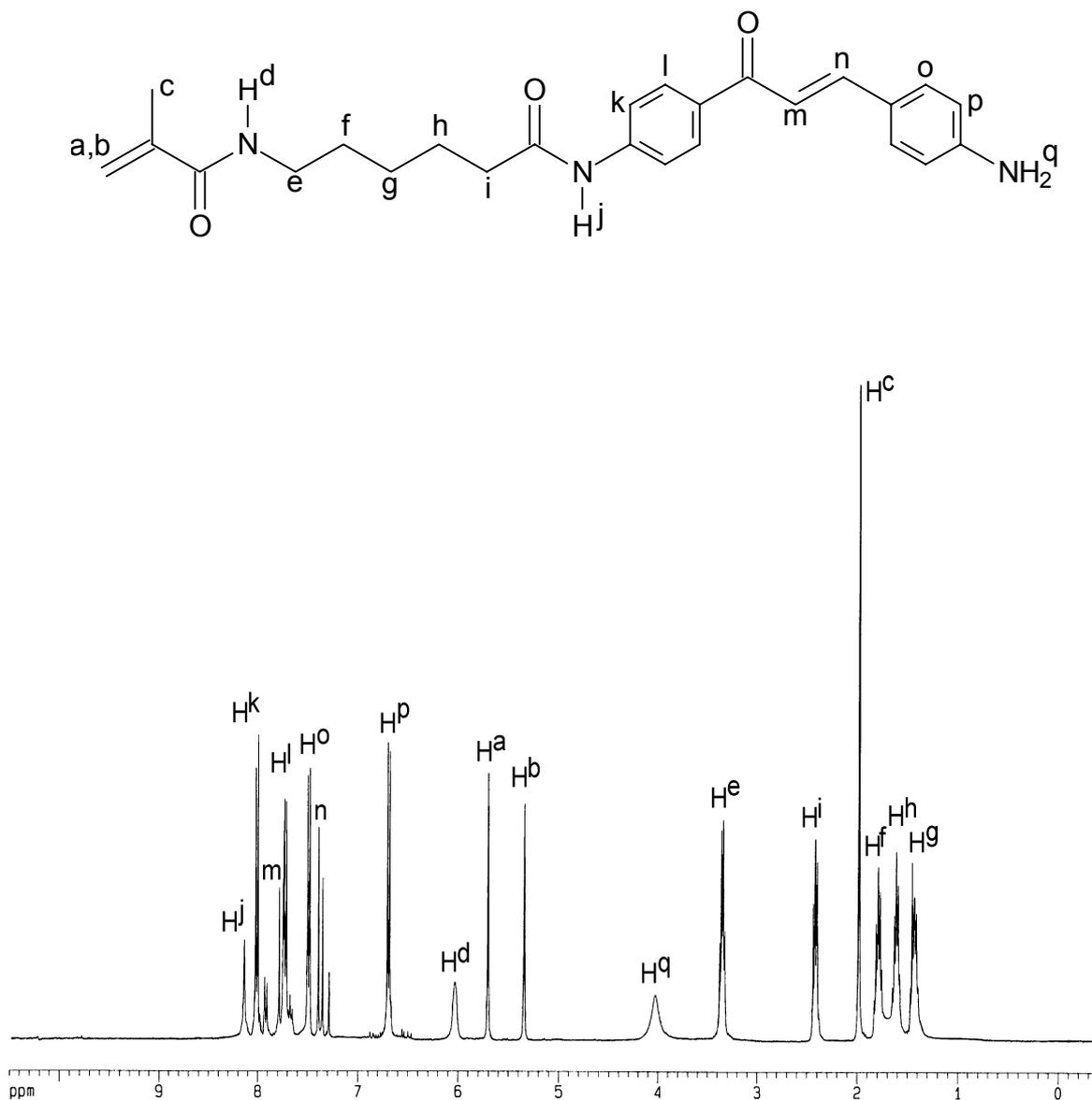


Abb. 54) ¹H-NMR-Spektrum von **37** mit Zuordnung (400 MHz, CDCl₃)

Das Protonenspektrum von **38** ist gekennzeichnet durch das Verschwinden der Absorption der NH₂-Protonen bei 4,1 ppm sowie dem Auftreten eines starken Signals der aromatischen Protonen des Triphenylacetyl-Restes bei ca.7,3 ppm. Abb. 55 zeigt das Spektrum von **38** mit den jeweiligen Signalzuordnungen.

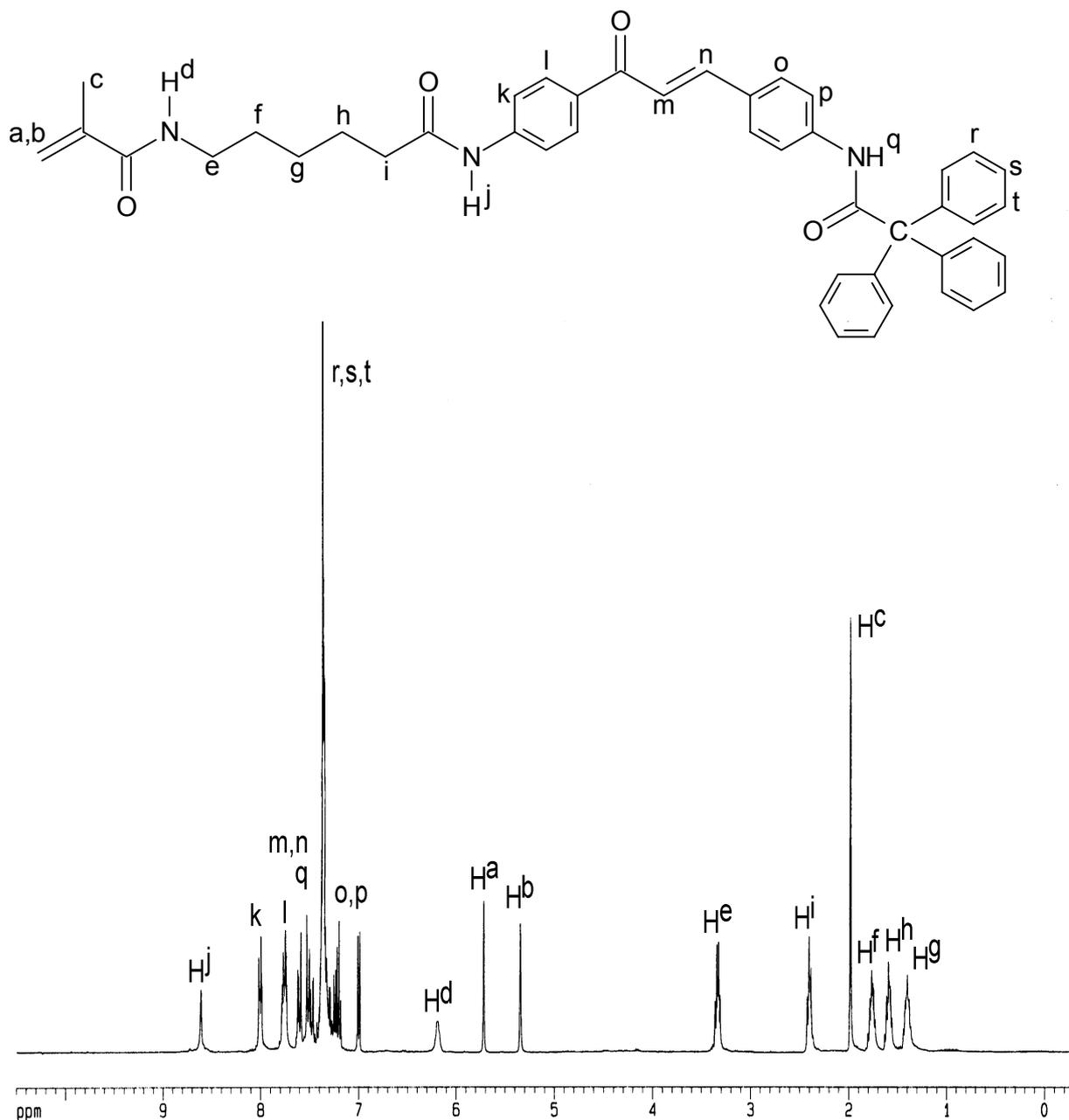


Abb. 55) ¹H-NMR-Spektrum von **38** mit Zuordnung (400 MHz, CDCl₃)

Auf die Diskussion der ¹³C-NMR-Spektren wird an dieser Stelle verzichtet, da die Unterschiede in den jeweiligen Spektren sehr geringfügig sind. Die Zuordnung der jeweiligen Signale ist im experimentellen Teil dokumentiert.

2.1.2.14. Massenspektrometrie

Das Massenspektrum von **37** (Abb. 56) dokumentiert das Vorhandensein eines $[M^+]$ -Peaks des synthetisierten Amins mit $m/z=419$ sowie einiger Fragmente. Als primäre Spaltungsreaktion kann der Bindungsbruch zw. dem amidischen N-Atom des Chalkon-Restes und dem Carbonyl-C-Atom des Spacers angesehen werden, woraus ein Fragment mit $m/z=238$ resultiert. Den Basispeak des Spektrums bildet das Signal des Methacryloyl-Kations mit $m/z=69$.

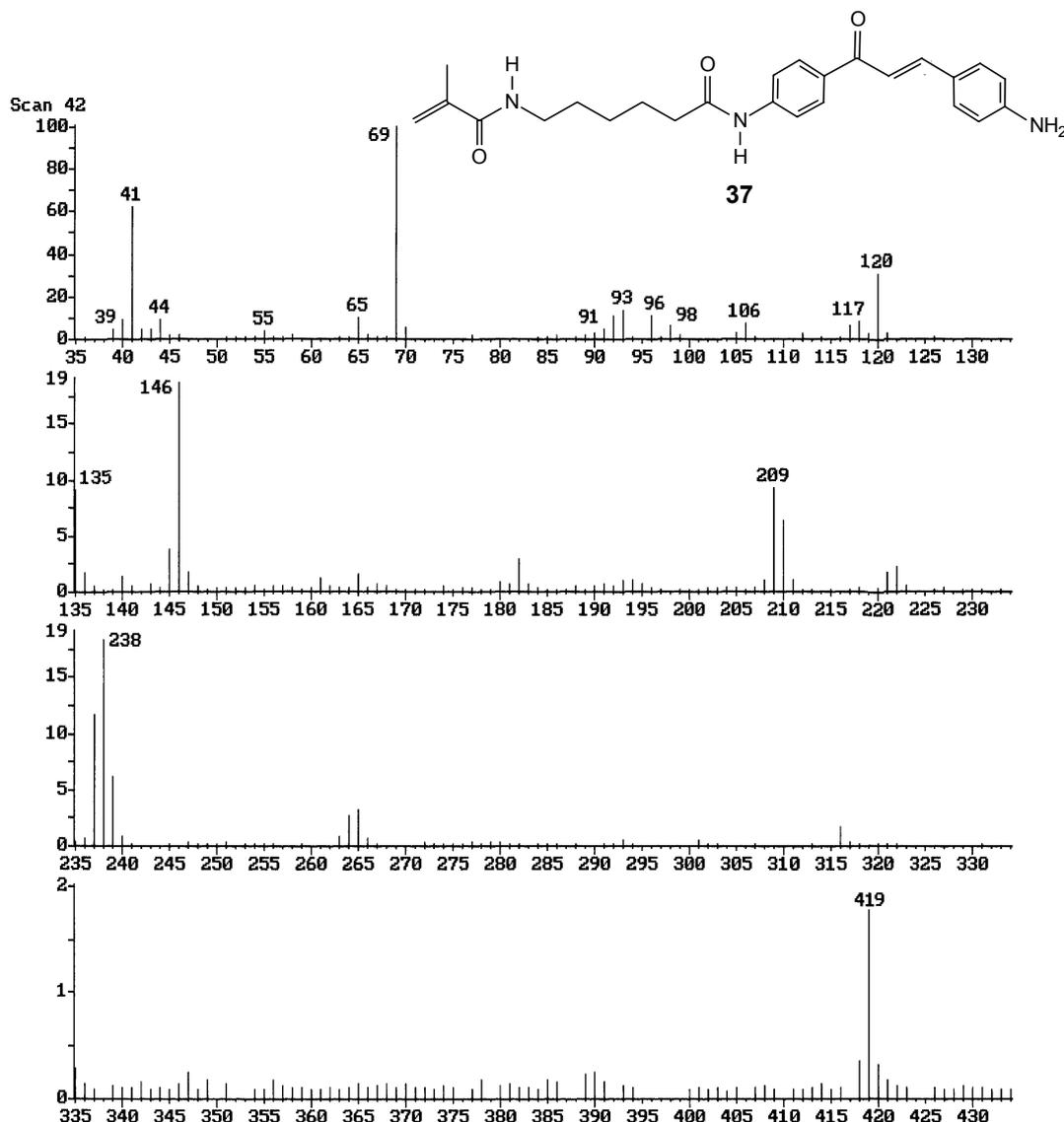


Abb. 56) EI-Massenspektrum von **37**

Im Massenspektrum von **38** (Abb. 57) kann auch ein $[M^+]$ -Peak mit $m/z=689$ beobachtet werden. Als primäre Spaltungsreaktion kann im Falle von **38** der Bindungsbruch zw. dem Triphenylmethyl-Rest und dem Rest des Moleküls angesehen werden. Diese Annahme wird durch das Auftreten des Basispeaks mit

$m/z=243$ unterstützt, der dem Fragment $[(C_6H_5)_3C^+]$ zugeordnet wird. Aber auch die gefundenen Peaks mit $m/z=446$ $[M^+-243]$ sowie $m/z=418$ $[M^+-(C_6H_5)_3C-C=O]$ unterstützen diese Annahme. Die erfolgreiche Umsetzung des Amino-Chalkons **37** mit Triphenylacetylchlorid zum Zielmolekül **38** dokumentiert die Abb. 57.

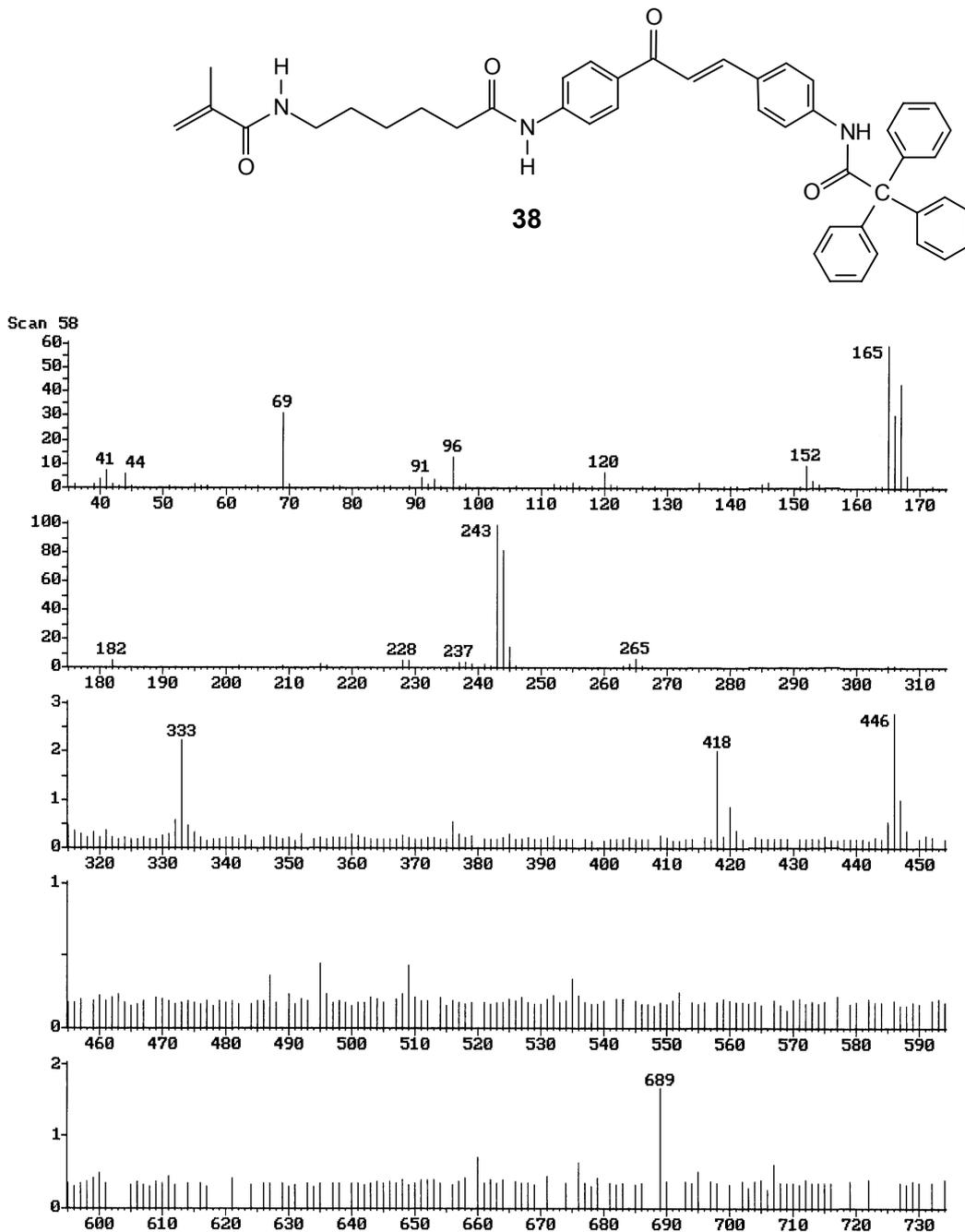


Abb. 57) EI-Massenspektrum von **38**

2.1.2.15. Synthese und Charakterisierung eines Semirotaxans 38/Me₂-CD (39)

Das synthetisierte Monomer **38** wurde in einem weiteren Schritt mit 2,6-Dimethyl- β -Cyclodextrin (abgekürzt Me₂-CD) zu einem Semirotaxan **39** (Abb. 58) umgesetzt⁹³:

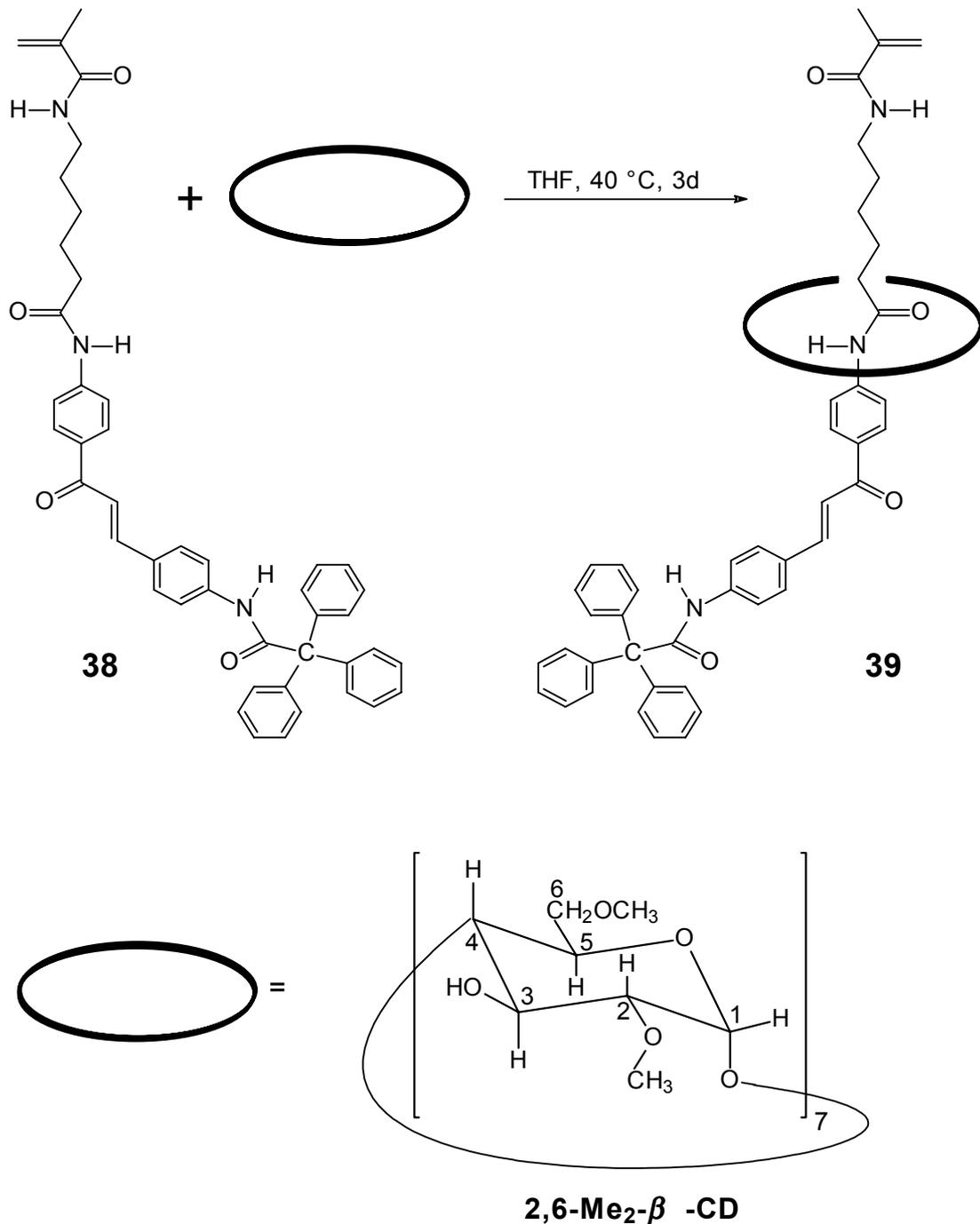


Abb. 58) Synthese eines polymerisationsfähigen Semirotaxans **39**

Die Charakterisierung des Semirotaxans erfolgte mittels IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Ferner wurde ein massenspektrometrischer Nachweis des gebildeten Komplexes mittels FAB-Technik durchgeführt.

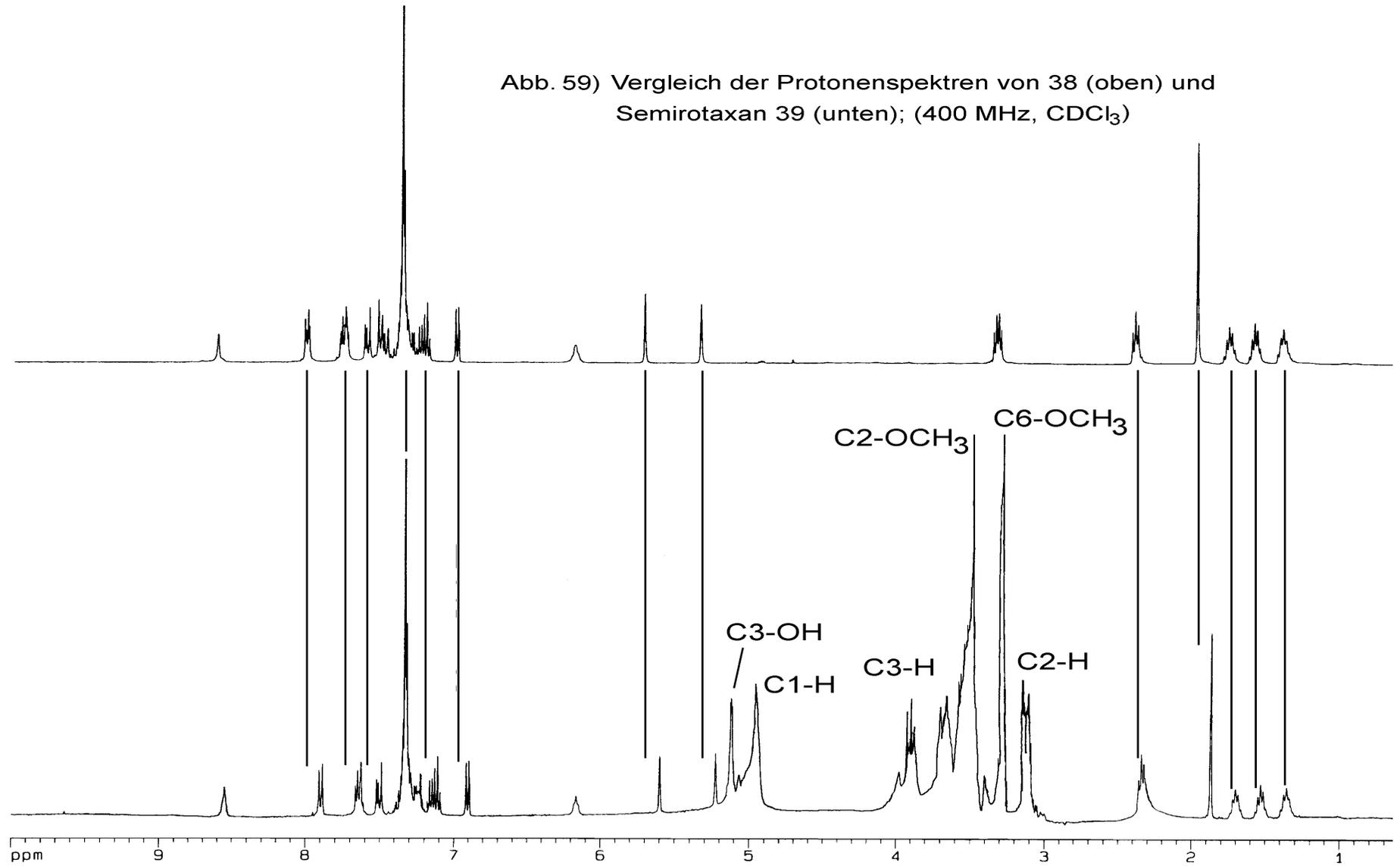
2.1.2.16. IR- und NMR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von **39** dokumentiert eine ausgeprägte OH-Valenzschwingungsbande bei ca. 3420 cm^{-1} die Anwesenheit des Cyclodextrins. Diese Bande überlagert die sonst in diesem Bereich auftretenden NH-Valenzbanden. Die Banden des eingeschlossenen Gastes werden in den gleichen Bereichen vorgefunden wie in der unkomplexierten Verbindung. Geringfügige Verschiebungen der Banden erbringen jedoch keinen Beweis für das Vorliegen eines echten Komplexes.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **39** wird dominiert von den Signalen des Cyclo-dextrins im Bereich von 3-3,9 ppm (C2-H, C6-OCH₃, C2-OCH₃, C3-H) sowie 4,9-5,1 ppm (C1-H und C3-OH). Die Signale des komplexierten Gastes können als scharfe Signale beobachtet werden, die allerdings um bis ca. 0,1 ppm zum höherem Feld verschoben sind. Die Ausnahme bilden die Signale der Sperrgruppe sowie die Signale des Spacers, die eine sehr geringe bzw. keine sichtbare Verschiebung erfahren. Dies bedeutet, daß der Cyclodextrinring sich sehr langsam entlang der Kette bis zur Sperrgruppe bewegen muß, da schnellere Prozesse zwangsläufig zu einer Signalverbreiterung führen⁹⁴ und daß der bevorzugte Aufenthaltsort des Ringes entweder die Methacrylgruppe oder die Chalkon-Einheit ist. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des unkomplexierten und komplexierten Gastes ist in Abb. 59 wiedergegeben.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum gibt die schon im Protonenspektrum gefundenen Befunde wieder. Die Signale des Gastes erfahren eine Hochfeldverschiebung die deutlich höher ausfällt als in den Protonenspektren. Die Verschiebung beträgt zw. 0,25 und 0,35 ppm. Die Signale der C-Atome des Cyclodextrins sind alle zum tieferen Feld verschoben. Diese Verschiebung beträgt zw. 0,20 und 0,25 ppm. Anhand der gefundenen Verschiebungen läßt es sich leider nicht eindeutig feststellen über welche Öffnung des Cyclodextrins bevorzugt der Komplexierungsprozess abläuft.

Abb. 59) Vergleich der Protonenspektren von 38 (oben) und Semirotaxan 39 (unten); (400 MHz, CDCl_3)



2.1.2.17. Massenspektrometrie

Abb. 60 dokumentiert das FAB-Massenspektrum des Komplexes **39**.

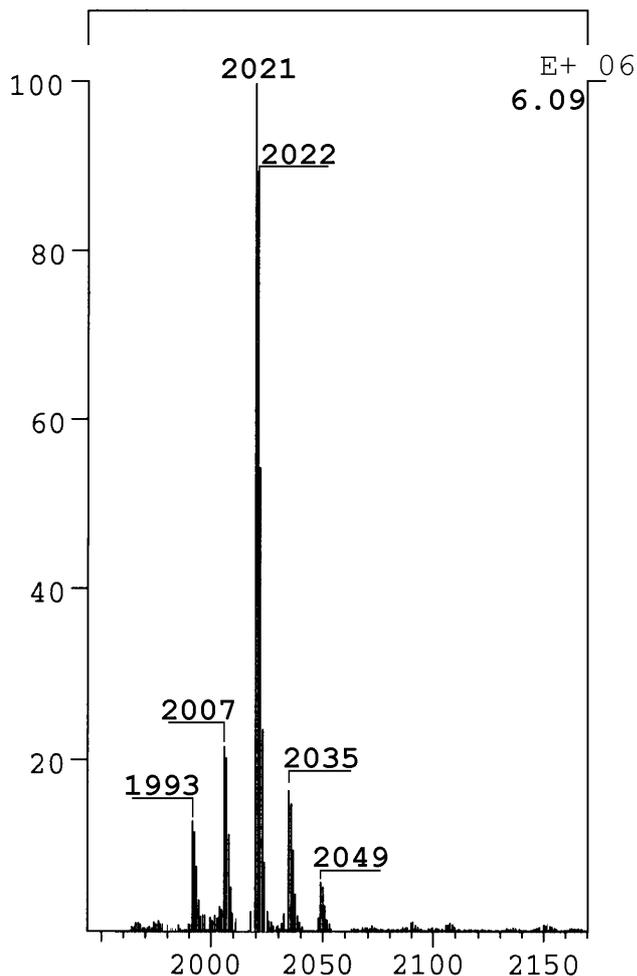


Abb. 60) FAB-Massenspektrum von **39**

Der Peak mit $m/z=2021$ kann der protonierten Form des Komplexes zugeordnet werden, also der Summe aus $[689 + 1331 + 1]$. Das entspricht einem Cyclodextrinring pro Gastmolekül. Der Peak der ^{13}C -Isotope mit $m/z=2022$ ergibt sich aus der hohen Anzahl der C-Atome (C_{101}). Dieser Peak ist auch sehr intensitätsstark. Der Abstand der benachbarten Peaks beträgt jeweils 14 Massenzahlen. Daraus folgt, daß die Peaks mit $m/z=1993$, 2007 bzw. 2035 und 2049 die Methylether-Verteilung der unsymmetrisch derivatisierter Cyclodextrine wiedergeben.

2.1.2.18. Synthese eines Seitenketten-Polyrotaxans **40 und seiner Modellverbindung **41** mittels radikalischer Polymerisation**

Die meisten Darstellungen von Seitenketten-Polyrotaxanen erfolgten bisher mittels Kondensationen von geeigneten Semirotaxanen und vorgefertigten Polymeren mit reaktiven Gruppen. Polyrotaxan **40** sollte mittels radikalischer Polymerisation von **39** mit MMA als Co-Monomer polymerisiert werden. Da Dekomplexierungen des Semirotaxans **39** so weit wie möglich reduziert werden sollten, wurden fünf Anteile MMA für die Copolymerisation verwendet. Allerdings ist eine Dissoziation des Semirotaxans **39** bei der Polymerisationstemperatur nicht ausgeschlossen, so daß die Struktur des gebildeten Polymers wahrscheinlich der in Abb. 61 abgebildeten Struktur entspricht. In gleicher Weise sollte Modellcopolymer **41** durch die Polymerisation von **38** mit MMA hergestellt werden (Abb. 62).

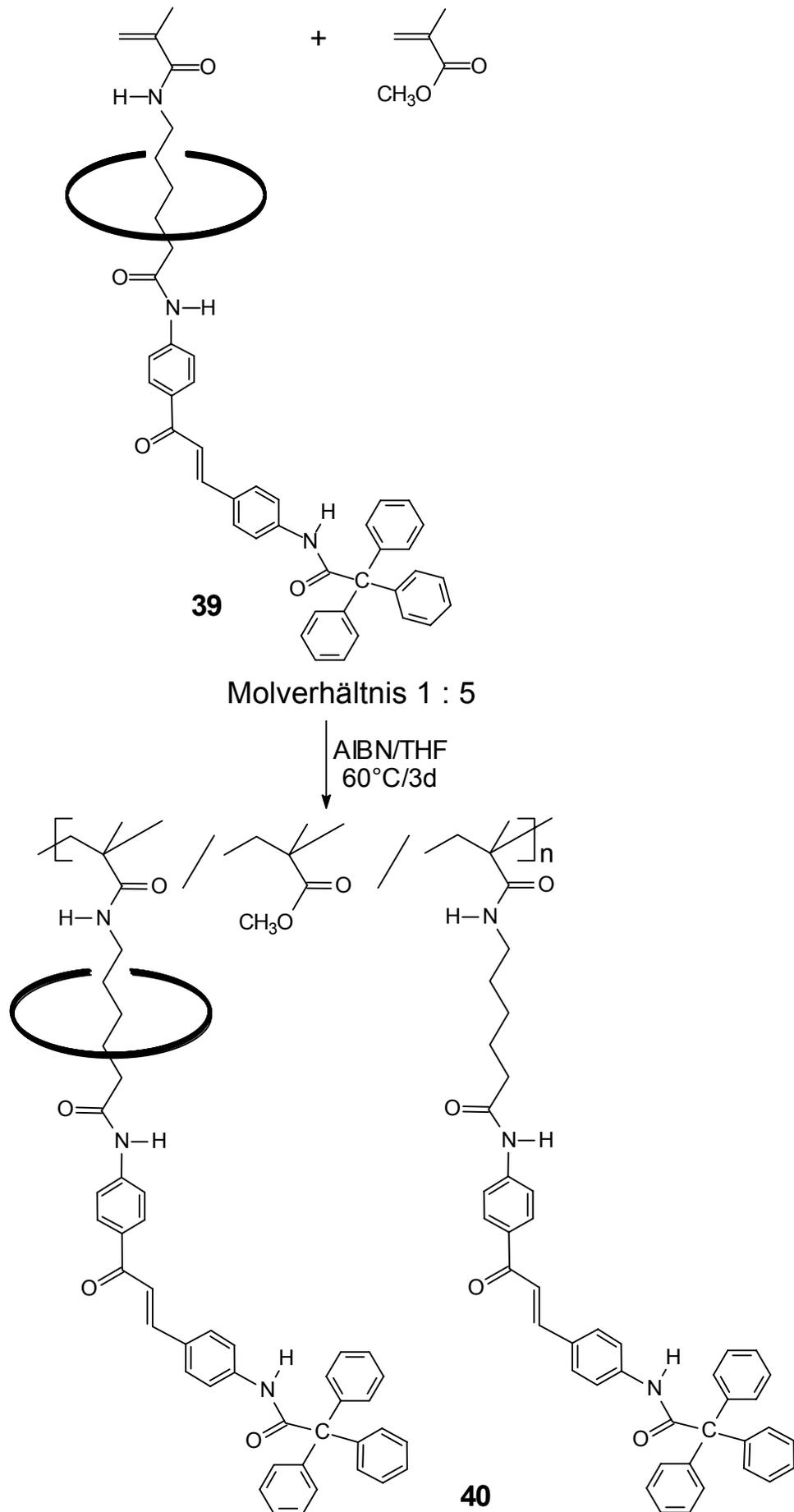
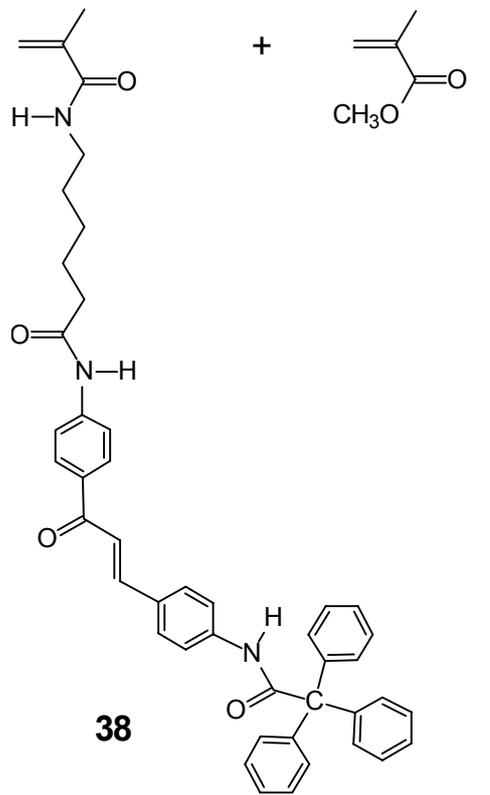


Abb. 61) Synthese eines Seitenketten-Polyrotaxans 40



Molverhältnis 1 : 5

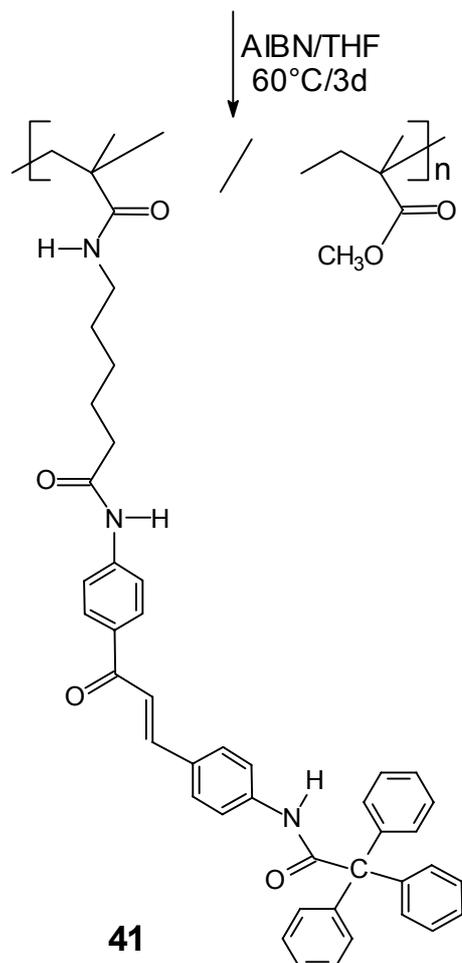


Abb. 62) Synthese des Modellcopolymers 41

2.1.2.19. IR- und NMR-Spektroskopie

Das Auftreten einer starken Esterbande bei 1730 cm^{-1} in den Spektren von **40** und **41** ist durch den Einbau von MMA bedingt. Im Unterschied zu **41** zeigt im Spektrum von **40** die sehr starke Bande der OH-Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} das Vorhandensein von Cyclodextrin. Das Spektrum von **41** zeigt im etwa gleichen Bereich eine verbreitete Bande der NH-Valenzschwingung. In beiden Fällen können die Amid-I-Banden als auch die C=O-Bande des Chalkons als eine verbreitete Bande bei ca. 1650 cm^{-1} beobachtet werden.

Beide ^1H -NMR-Spektren sind charakterisiert durch Signalverschiebungen und Verbreiterungen. Das Einbauverhältnis von **41** konnte durch Integrationsvergleich der Protonensignale j-s mit den Esterprotonen des Methylmethacrylats t bei ca. 3,5 ppm bestimmt werden. Dabei ergab sich ein Einbauverhältnis von 1:4,3. Im Falle von **40** ist die Bestimmung des Einbauverhältnisses nicht möglich, da die Esterprotonen des Methylmethacrylats von Cyclodextrinsignalen überlagert sind. Abb. 63 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **40** mit überlagerten Teilspektrum von **41** im Bereich von 0-3,2 ppm. Dabei ist erkennbar, daß die "inneren" CH_2 -Protonen des Spacers e, g und f des Polyrotaxans **40** einen Hochfeld-Shift erfahren. Diese Verschiebungen beweisen in eindeutiger Weise eine Wechselwirkung des Cyclodextrinrings mit der Seitenkette des Polymers aber auch mit dessen Hauptkette sowie mit den Hauptketten-Protonen des Methylmethacrylats. Im aromatischen Bereich (nicht abgebildet) konnten wiederum die gleichen Verschiebungen der Protonen j-o gefunden werden wie in Abbildung 59. Etwaige Verschiebungen der Signale der aromatischen Protonen q, r und s im Spektrum von **40** konnten auch hier nicht bestätigt werden.

Die These, daß bei der Copolymerisation des Semirotaxans mit MMA auch eine Abfädelung des Cyclodextrins stattfindet und daß dementsprechend neben dem Semirotaxan **39** auch partiell **38** in das Polymer eingebaut wird kann anhand des Spektrums nicht bewiesen werden, da die starke Signalverbreiterung die Differenzierung der einzelnen Komponenten unmöglich macht.

2.1.2.20. GPC- und thermische Untersuchung

Mit Hilfe von GPC-Messungen konnten die Gewichtsmittel M_w und die Zahlenmittel M_n der Polymere **40** und **41** bestimmt werden (Polystyrol als Standard, Lsm. THF). Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 4) Wichtigste Daten der Polymere **40** und **41**

Polymer	M_w	M_n	P_n	U	T_g [°C]
40	22000	10600	-	2,3	124,8
41	27000	10200	8,6	2,6	114,8

Dabei fällt auf, daß der berechnete Polymerisationsgrad sehr gering und die Molmassenverteilung relativ breit ist.

Mittels DSC-Messungen konnten die Glastemperaturen T_g der beiden Polymere bestimmt werden (Abb. 64). Dabei konnte ein Unterschied von 10°C beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung dieser Differenz kann durch eine Reduzierung der Beweglichkeit der Seitenketten gegeben werden. Diese eingeschränkte Beweglichkeit ist bedingt durch die räumliche Ausdehnung des Cyclodextrins was zu einer Einschränkung der Seitenkettenflexibilität führt.

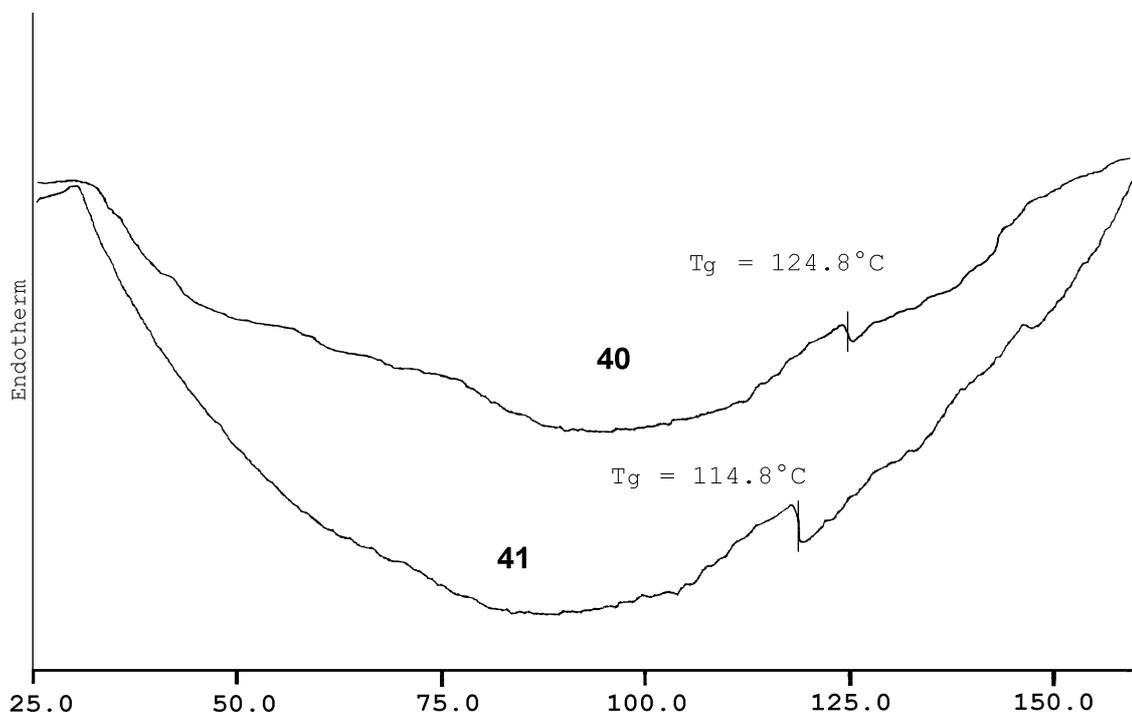


Abb. 64) DSC-Diagramme von **40** und **41**

2.1.2.21. Photochemische Untersuchung

Das Polyrotaxan **40** und die Modellverbindung **41** wurden einer photo-chemischen Untersuchung unterzogen. Dazu wurden THF-Lösungen der Polymere mit UV-Licht bestrahlt.

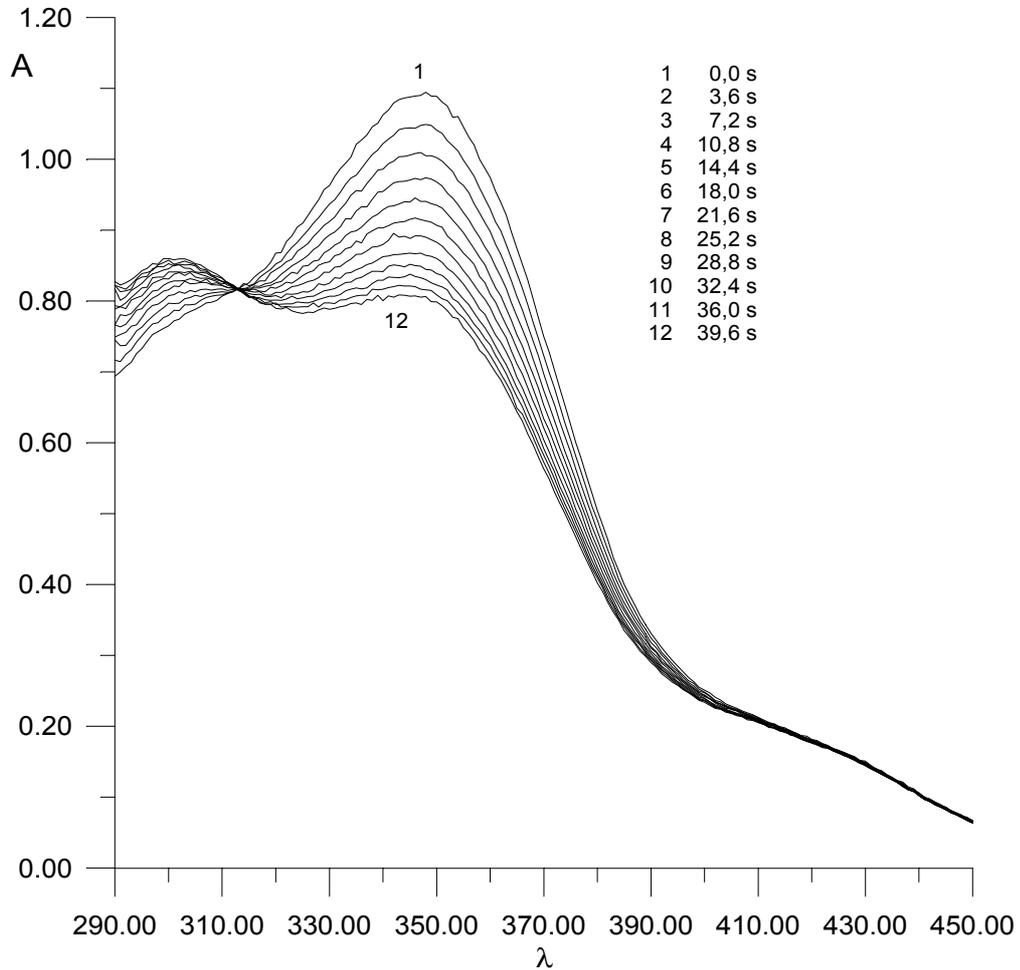


Abb. 65) UV-Spektrum von **40**, Bestrahlung mit $\lambda=366$ nm

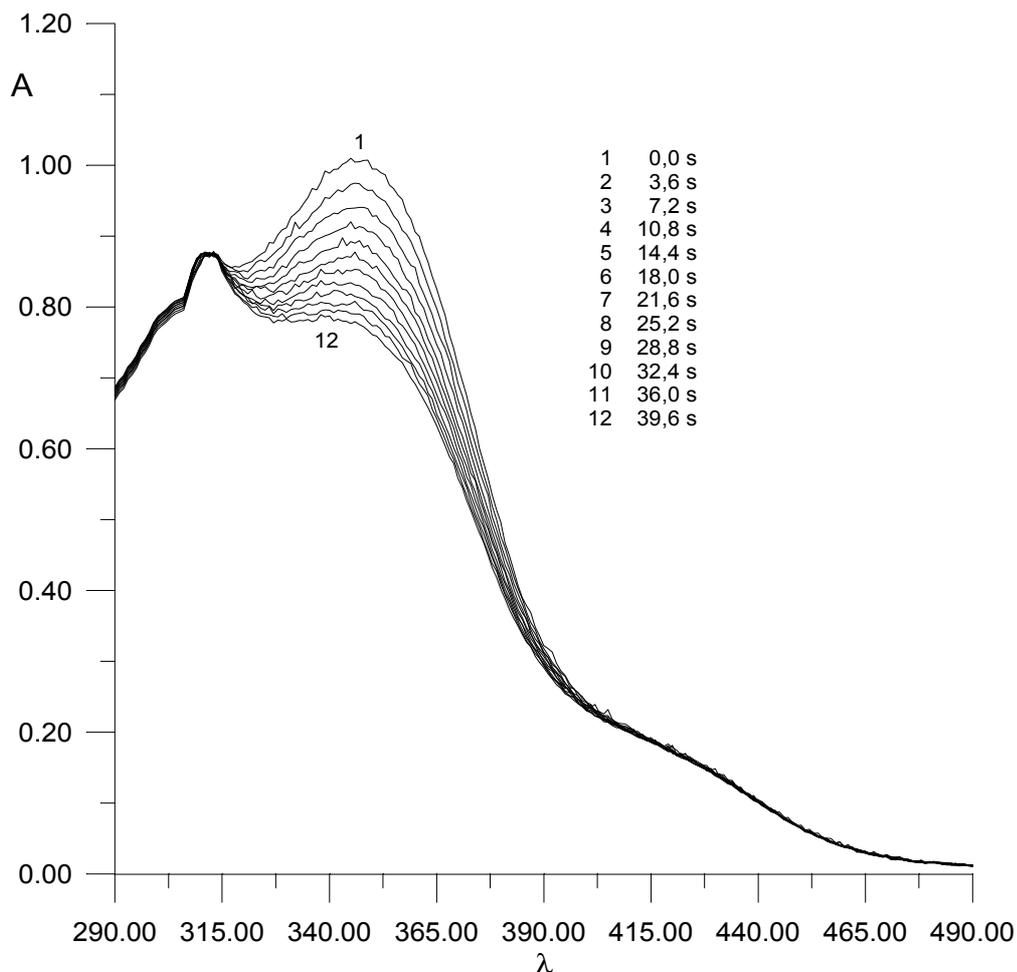


Abb. 66) UV-Spektrum von **41**, Bestrahlung mit $\lambda=366$ nm

Bei der Betrachtung der beiden Arbeitsspektren fällt zunächst das Vorhandensein eines isosbestischen Punktes im Spektrum von **40** auf und der etwas sonderbare Verlauf des Spektrums von **41**. Bei der nachfolgenden Analyse der Extinktions- und Extinktions-Differenzen-Diagramme zeigte es sich, daß Polyrotaxan **40** nur eine Photoreaktion während der Bestrahlung zeigte während die Modellverbindung **41** einem uneinheitlichen Reaktionsverlauf folgte. Die Abbildungen 67-70 dokumentieren die aus den Spektren erhaltenen Diagramme.

Dabei erkennt man den sehr guten linearen Zusammenhang der Graphen in den Extinktions- bzw. Extinktions-Differenzen-Diagramm des komplexierten Polymeren **40** (Abb. 67 und 68). Die Diagramme des unkomplexierten Modellpolymeren **41** lassen keinen linearen Zusammenhang mehr erkennen (Abb. 69 und 70), was auf mehrere Reaktionen während der Bestrahlung hinweist.

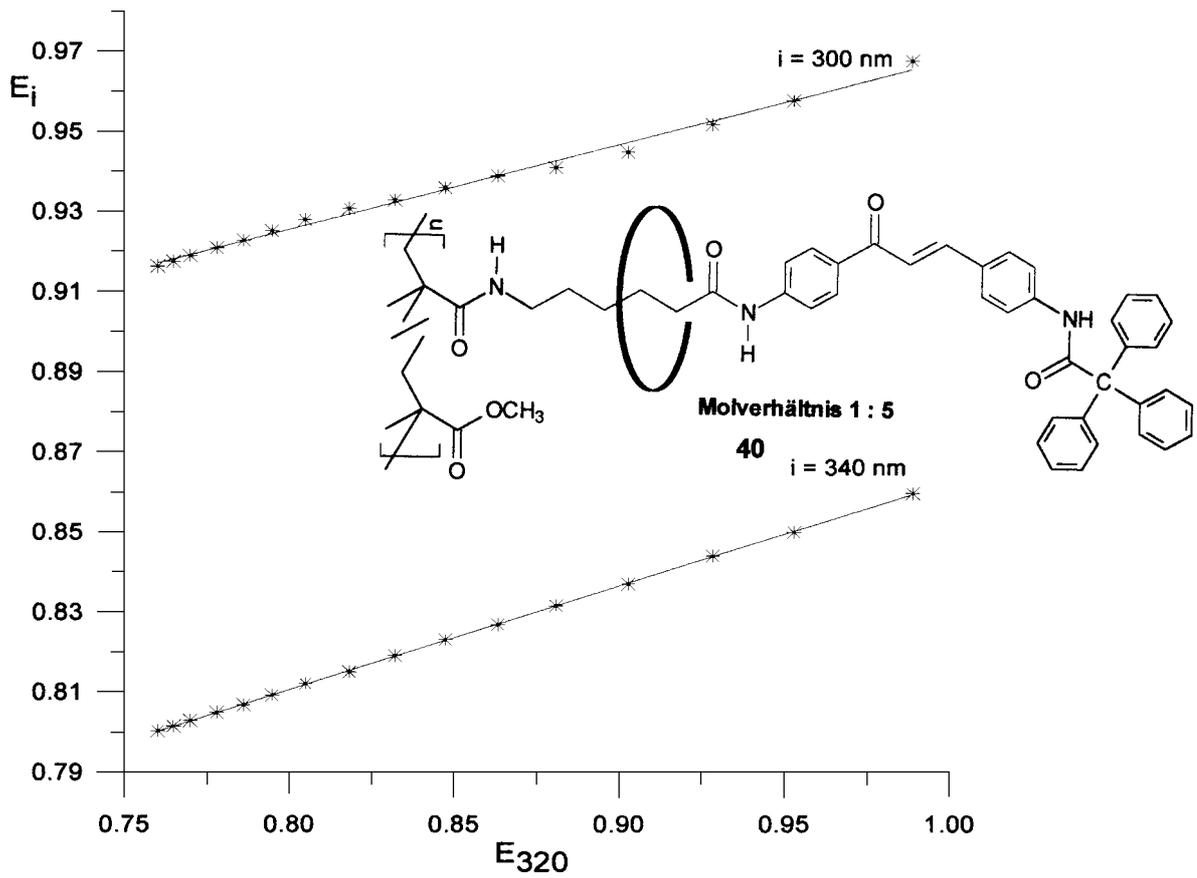


Abb. 67) Extinktions-Diagramm des Polyrotaxans **40**, Bestrahlung mit $\lambda=366 \text{ nm}$

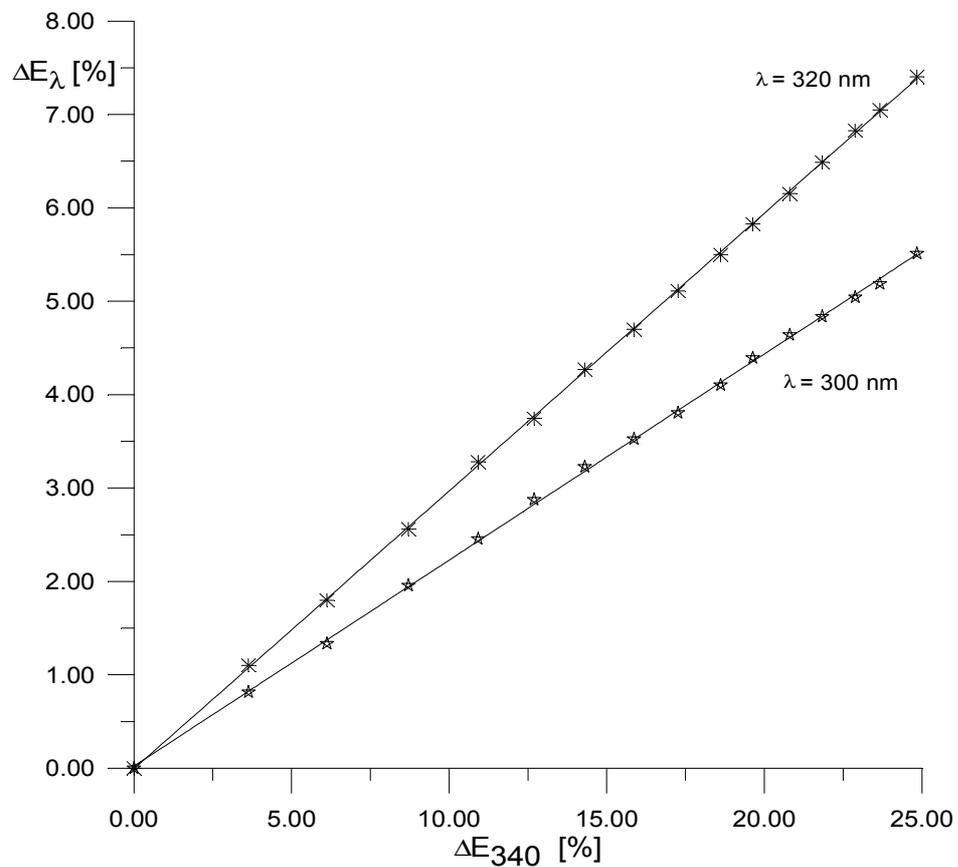


Abb. 68) ED-Diagramm des Polyrotaxans **40**, Bestrahlung mit $\lambda=366 \text{ nm}$

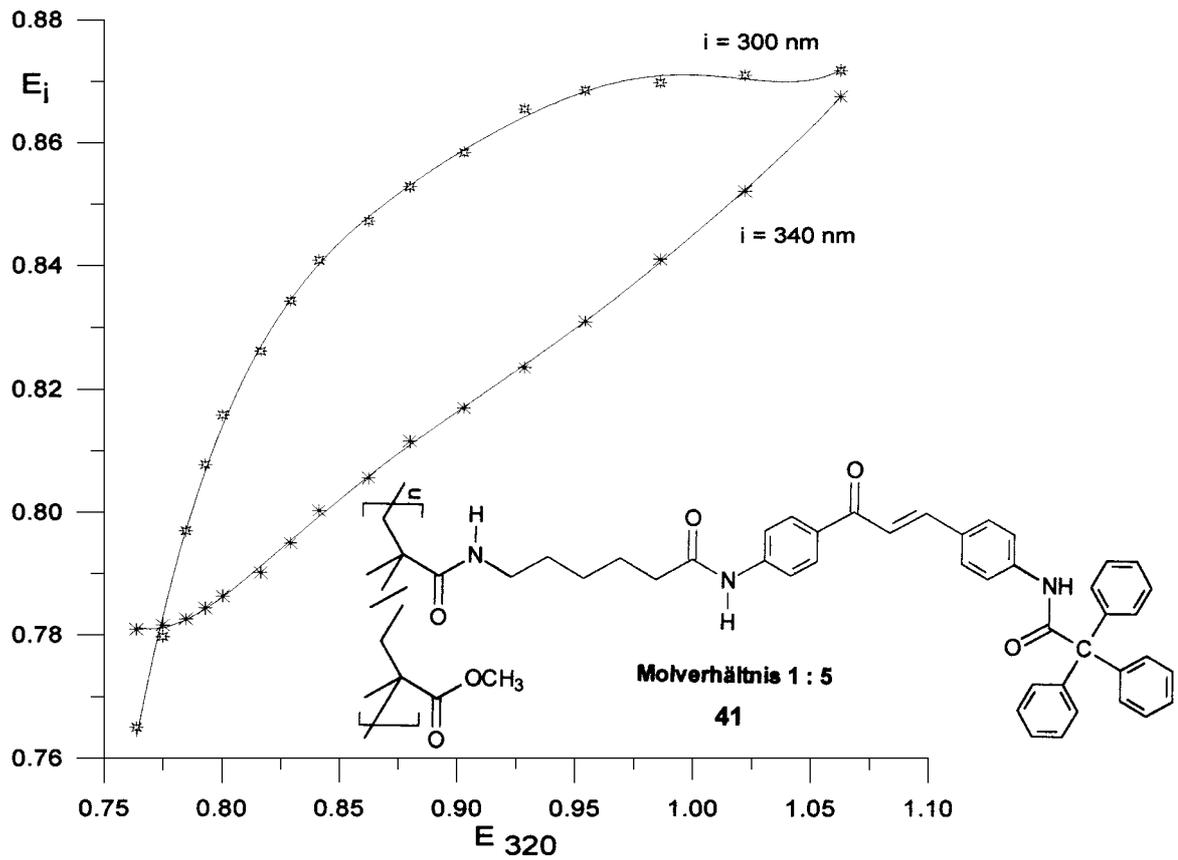


Abb. 69) Extinktions-Diagramm des Polymeren **41**, Bestrahlung mit $\lambda=366 \text{ nm}$

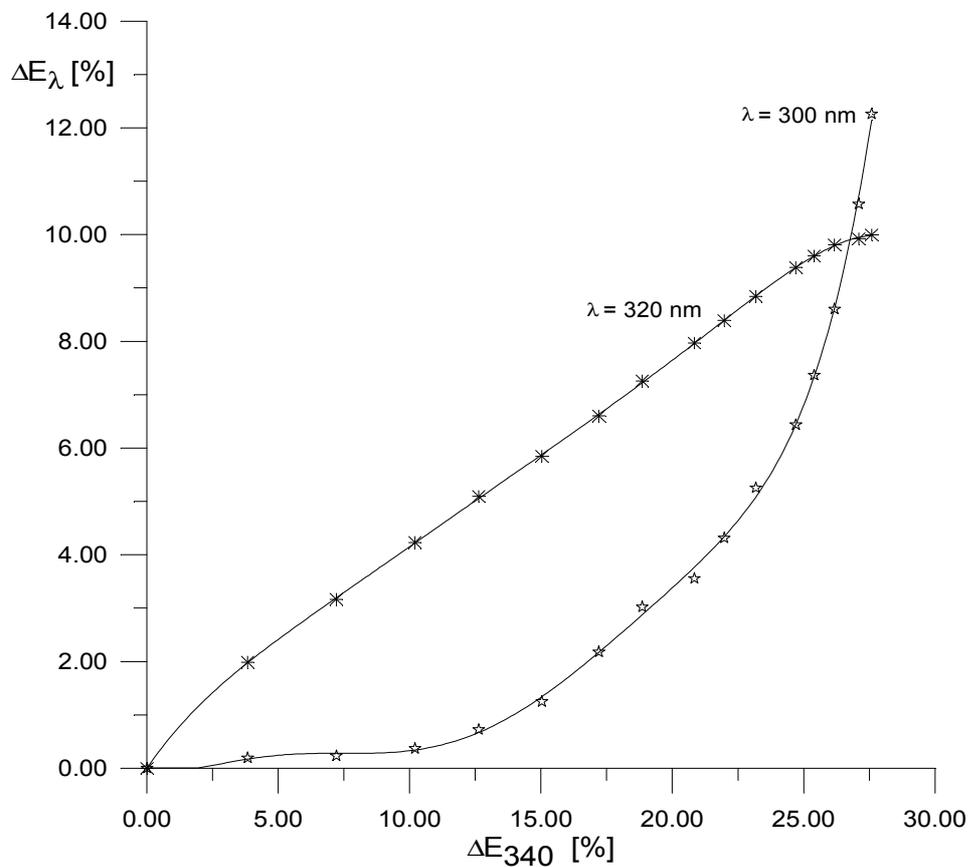


Abb. 70) ED-Diagramm des Polymeren **41**, Bestrahlung mit $\lambda=366 \text{ nm}$

Die nach den schon besprochenen Methoden berechnete Geschwindigkeits-konstante für die E/Z-Isomerisierung von **40** beträgt $k = 8,43 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Daraus folgt, daß die Anwesenheit von Cyclodextrinringen in den Seitenketten des Polymers zum einen nur eine Photoreaktion erlauben und zum anderen die E/Z-Isomerisierung sehr stark verlangsamen. Das abgebildete Extinktions-Zeit-Diagramm (Abb. 71) der beiden Polymere bekräftigt die gemachten Annahmen.

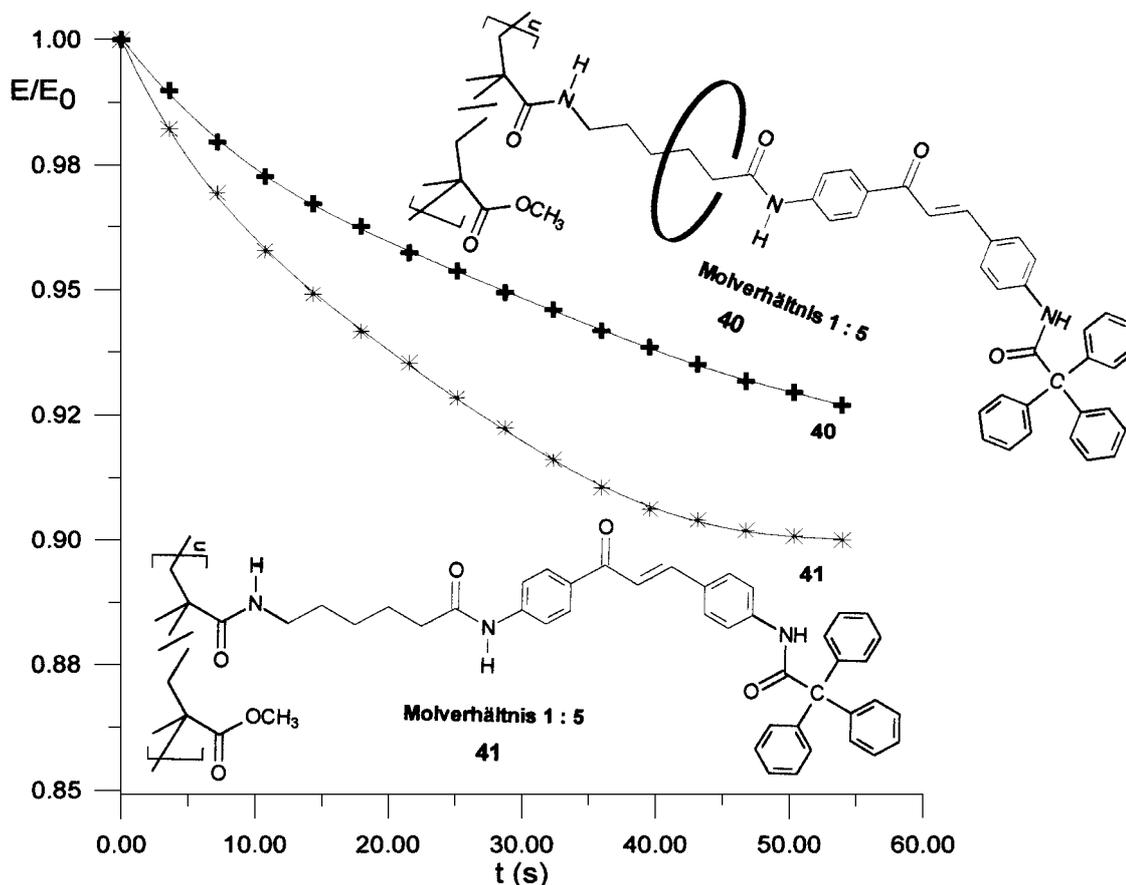


Abb. 71) Extinktions-Zeit-Diagramm von **40** und **41**, Bestrahlung mit $\lambda=366 \text{ nm}$

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß ein Polyrotaxan mittels radikalischer Polymerisation hergestellt werden konnte neben einer cyclodextrinfreien Modellverbindung. Ein Vergleich des Polyrotaxans **40** mit dem Modellpolymeren **41** erbrachte Ergebnisse, die einen starken Einfluß der nicht kovalent gebundenen Cyclodextrine aufzeigen konnte. Neben Signalverschiebungen in den NMR-Spektren zeigte sich auch ein differenziertes thermisches als auch photochemisches Verhalten. Darüber hinaus konnte neben unterschiedlichen Elementaranalysen auch ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten z.B. in CHCl_3 , Diethylether und Wasser (**40** löslich, **41** unlöslich) beobachtet werden.

2.1.2.22. Synthese und Charakterisierung von 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on (42)

Ein anderer Aspekt dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese und der Polymerisation von modifizierten Methacrylmonomeren, die anders als unter Punkt 2.1.2.12 beschrieben, die Sperrgruppe als einen Bestandteil des 2-Propen-1-on-Systems besaß. Diese Monomere sollten anschließend mit 2,6-Dimethyl- β -Cyclodextrin in die entsprechenden Semirotaxane und nachfolgend mit MMA als Comonomer radikalisch in die entsprechenden Polyrotaxane überführt werden. Auch hier sollte der Einfluß der Cyclodextrinringe auf die thermischen und photochemischen Eigenschaften untersucht werden.

Der erste Teil des Vorhabens wurde zunächst mit der Synthese des Monomeren 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on (**42**) realisiert, das aus **12** durch Kondensation mit 9-Anthracencarbaldehyd erhalten wurde (Abb. 72):

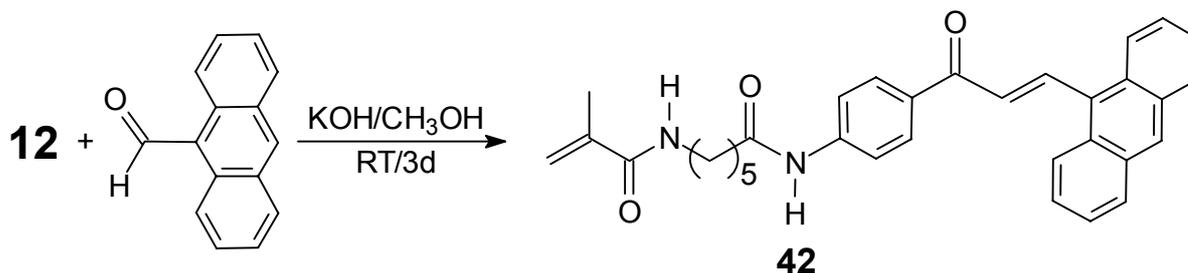


Abb. 72) Beispiel einer Synthese eines modifizierten Methacrylmonomeren **42**

2.1.2.23. Spektroskopische Charakterisierung von 42

Das erhaltene Monomer **42** stellt ein orange gefärbtes und hochschmelzendes, amorphes Pulver dar. Das IR-Spektrum der Verbindung ähnelt stark an die der Methacrylmonomere **16** und **18** nur mit dem Unterschied, daß im Bereich um ca. $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ die C-H-Valenzschwingung der aromatischen Ringe sehr stark ausgeprägt ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **42** (Abb. 73) zeigt im Bereich von 7-9 ppm ein kompliziertes Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonen sowie der beiden ungesättigten Protonen der 2-Propen-1-on-Gruppe. Die Lage der restlichen Protonen entspricht den Verschiebungen von **16**. Ähnliche Verhältnisse können in

dem aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet werden. Auch hier ist die Lage der einzelnen, aromatischen C-Atome nicht eindeutig bestimmbar, die Verschiebungen der Methacryloyl- und der Spacer-C-Atome entspricht den bereits erwähnten Verschiebungen des Monomeren **16**. Abb. 73 gibt exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum von **42** wieder.

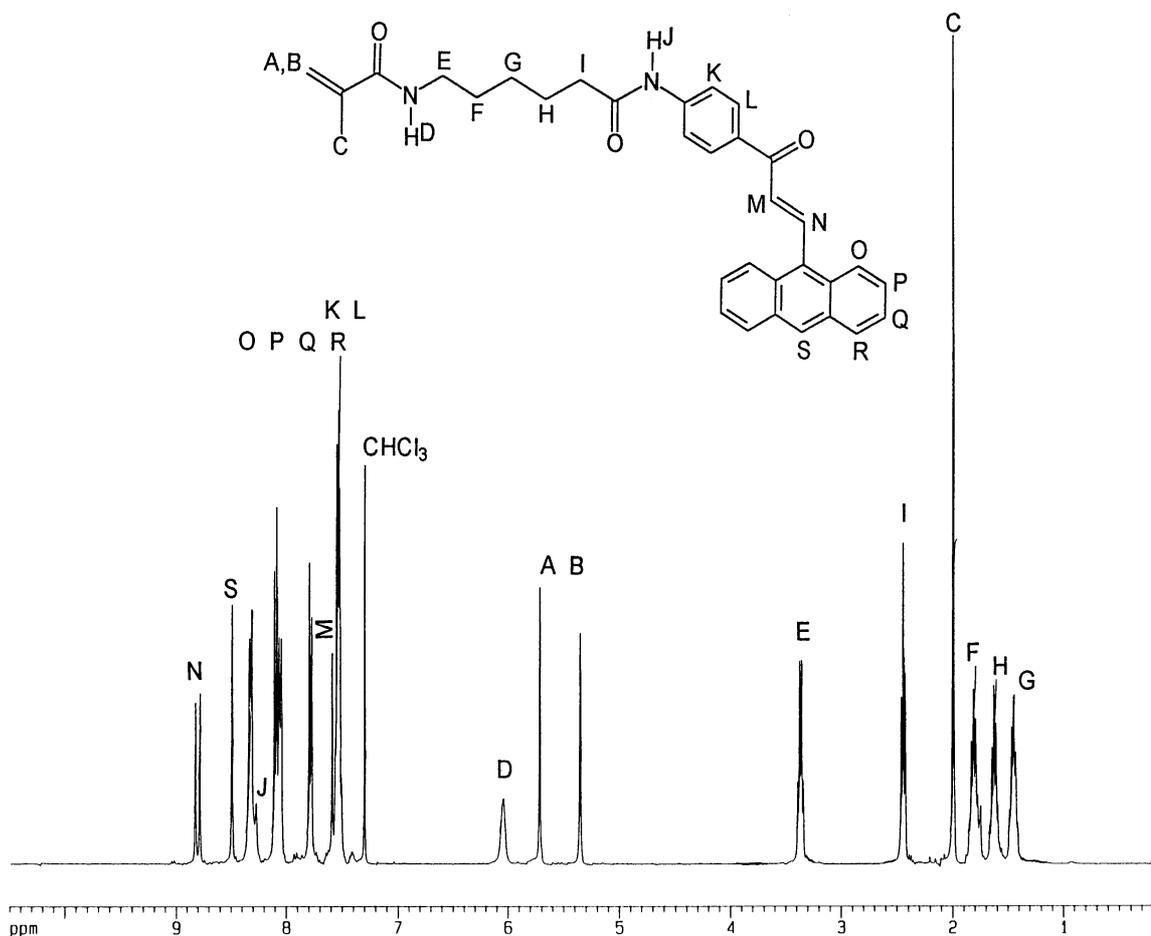


Abb. 73) ^1H -NMR-Spektrum von **42** (400 MHz, CDCl_3)

2.1.2.24. Photochemische Untersuchung

Es ist bekannt, daß 2-Propen-1-on-Derivate wie z.B. das 3-(9-Anthracenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on **A1** und am Phenylring substituierte Derivate bei Bestrahlung mit UV-Licht eine Umlagerungsreaktion^{95,96} eingehen (Abb. 74):

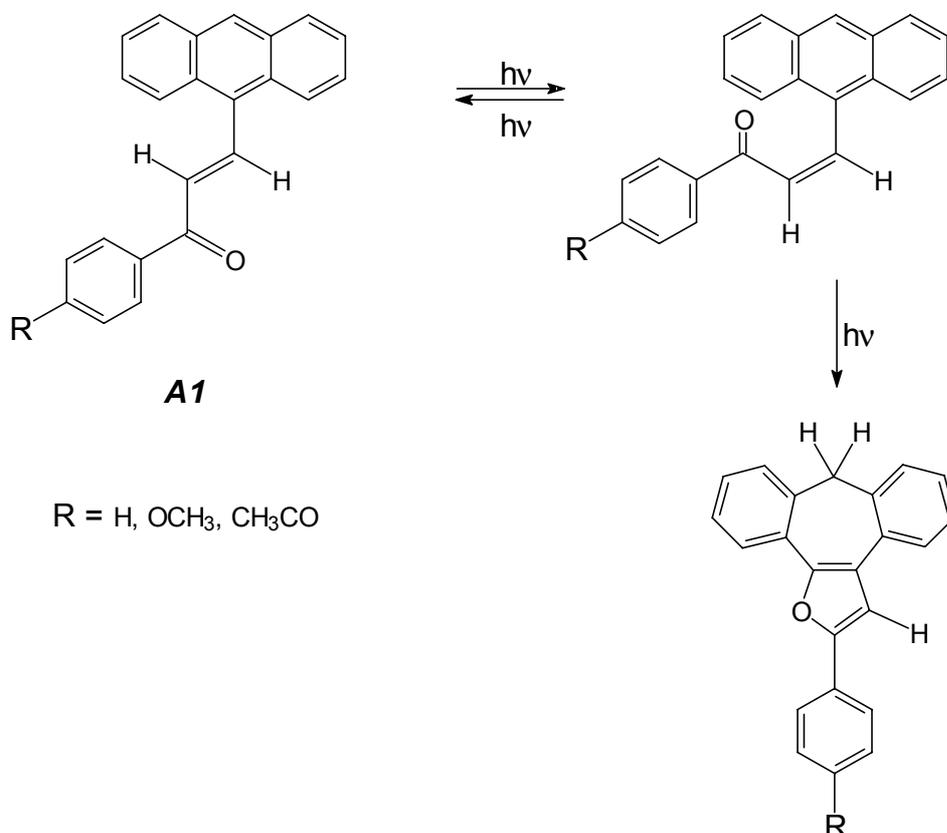


Abb. 74) Umlagerung eines 2-Propen-1-on-Derivats

Diese Umlagerung konnte am Beispiel von **A1** verifiziert werden. Analog dazu wurde das Monomer **42** sowie das zu **2** entsprechende 1-(N-Methacryloyl-4-amino-phenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on (**43**) unter den gleichen Bedingungen bestrahlt jedoch konnte hierbei kein einheitliches Produkt isoliert werden (Abb. 75). Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung der bestrahlten Lösung zeigte, daß mindestens acht unterschiedliche Produkte gebildet wurden.

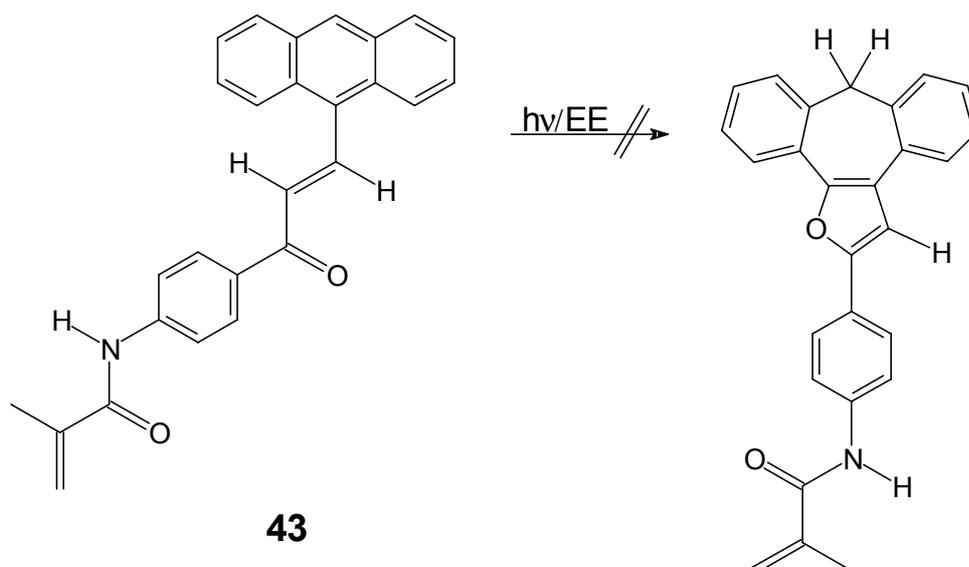
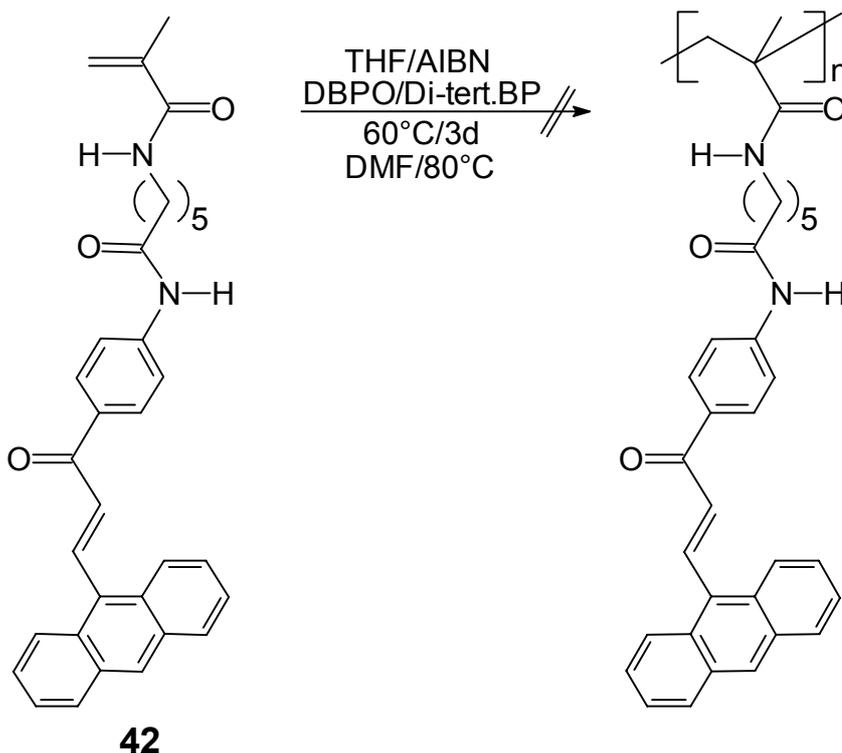


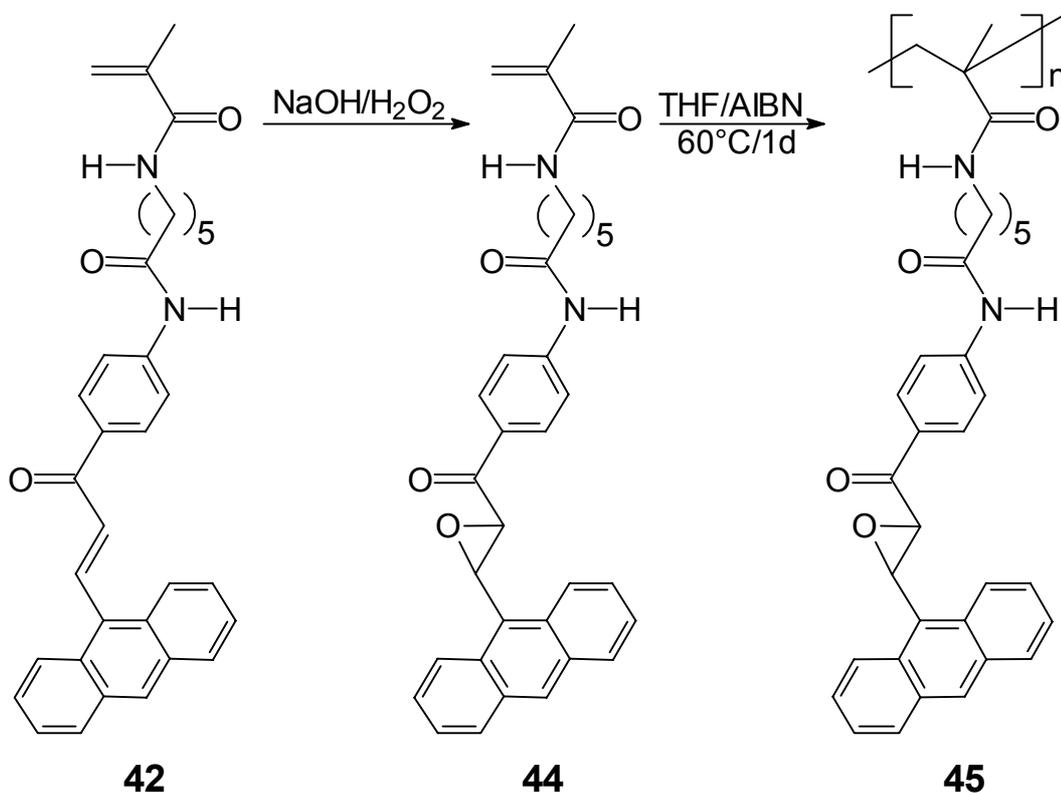
Abb. 75) Versuch einer Umlagerung eines modifizierten Methacrylmonomeren. Aller Wahrscheinlichkeit nach erfolgte der primäre Bindungsbruch zw. der C=O- und der NH-Gruppe, was zu sehr reaktiven Zwischenstufen führt, die anschließend mit den teilumgelagerten Molekülen zu einer Vielzahl an Produkten abreagieren.

2.1.2.25. Versuche zur radikalischen Polymerisation von 42 und 43

Es wurde versucht, die Monomere **42** und **43** radikalisch zu polymerisieren (Abb. 76). Es zeigte sich jedoch, daß eine radikalische Polymerisation dieser Methacrylmonomere nicht möglich war. In mehreren Versuchen konnte gezeigt werden, daß sowohl die Wahl des Initiators als auch die Änderung der Versuchsbedingungen zu keinem positiven Ergebnis führten.

Abb. 76) Versuch einer radikalischen Polymerisation von **42**

Wurden jedoch die beiden Monomere epoxydiert radikalischen Polymerisation so konnten problemlos die entsprechenden Homopolymere (AIBN als Initiator) isoliert werden (Abb. 77).

Abb. 77) Synthesefolge zur Darstellung eines epoxydierten Homopolymere **45**

Diese Beobachtungen deuten auf ein Einfluß der 3-(9-Anthracenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on-Gruppe auf die radikalische Polymerisation hin.

2.1.2.26. Untersuchung des Inhibierungsverhaltens

Um den Einfluß des 3-(9-Anthracenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on-Restes auf die radikalische Polymerisation untersuchen zu können wurde eine standardisierte Polymerisation von MMA in Gegenwart von **A1** sowie verschiedenen Initiatoren durchgeführt. Tabelle 5 gibt die Ergebnisse der durchgeführten Versuche wieder.

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen folgende Schlüsse zu: in Anwesenheit von **A1** konnte in keinem der Versuche PMMA isoliert werden. Daraus kann man folgern, daß der Abfangmechanismus der gebildeten Radikale immer der gleiche ist, d.h. daß die Reaktion nicht initiatorspezifisch ist. Im Falle von **A3** konnte auch kein PMMA isoliert werden, was aber wahrscheinlich auf den Zerfall des Komplexes zurückzuführen ist. Epoxidiert man **A1** zu **A2** so kann man keine inhibierende Wirkung mehr beobachten und man erhält PMMA in hohen Ausbeuten. Das gleiche Ergebnis erhält man bei dem Einsatz des zu **A1** isomeren 1-(9-Anthracenyl)-3-phenyl-2-propen-1-ons **A4**. Auch hierbei konnte keine inhibierende Wirkung beobachtet werden. Daraus folgt, daß die Anordnung des Anthracenyl-Restes in Verbindung mit der Lage der Doppelbindung für die Abfangreaktion der Radikale verantwortlich ist. Desweiteren konnte beobachtet werden, daß erst bei dem Einsatz eines Überschusses des Initiators PMMA isoliert werden konnte (Versuche 4, 5 und 6) woraus folgt, daß 1 Mol des "Inhibitors" 2 Mol der gebildeten Radikale abfangen muß.

Eine Beschreibung des gefundenen Verhaltens des 3-(9-Anthracenyl)-1-phenyl-2-propen-1-ons auf die radikalische Polymerisation konnte bis jetzt in der Literatur noch nicht gefunden werden.

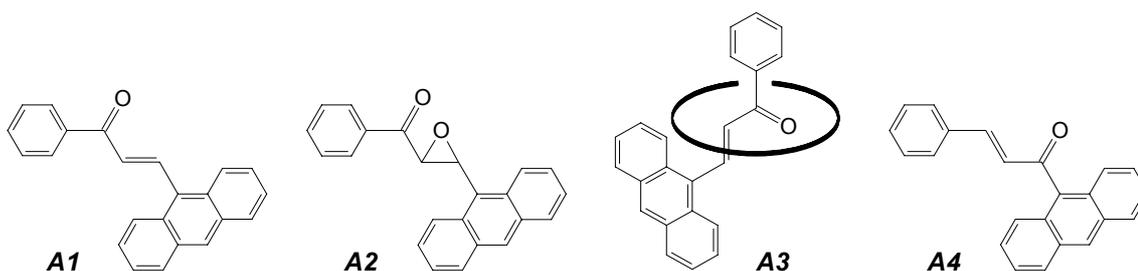
Abschließend läßt sich festhalten, daß es zu diesem Zeitpunkt nicht möglich war Polymere mit der photochemisch aktiven und antiproliferativ^{97,98} wirkenden 3-(9-Anthracenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on-Gruppe zu synthetisieren. Auch alle Versuche zur Aufklärung des Inhibierungsmechanismus sowie zur Charakterisierung des aus der Umsetzung von AIBN mit **A1** entstandenen Produktes brachten keinen Erfolg.

Tab. 5) Übersicht über Versuche zur Feststellung des Inhibierungsverhaltens

Vers.-Nr.	Monomer	Initiator	Zusatzverb.	Mol.Verh. Initiator/Zusatzverb.	Polymer Ausb. (%)
1	MMA ¹	AIBN 5mol%	-	-	80
2	MMA	AIBN	A1	1/1	0
3	MMA	AIBN	A1	1/1,25	0
4	MMA	AIBN	A1	1,25/1	12
5	MMA	AIBN	A1	1,5/1	38
6	MMA	AIBN	A1	2/1	69
7	MMA	AIBN	A2	1/1	74
8	MMA	AIBN	9-Anthracenaldehyd	1/1	63
9	MMA	AIBN	A3	1/1	0
10	MMA	AIBN	A4	1/1	68
11	MMA ²	DBPO 5Mol%	-	-	75
12	MMA	DBPO	A1	1/1	0
13	MMA	DBPO	A2	1/1	70
14	MMA	DBPO	A3	1/1	0
15	MMA	DBPO	A4	1/1	67
16	MMA ¹	di-Tert.BPO	-	-	69
17	MMA	di-Tert.BPO	A1	1/1	0
18	MMA	di-Tert.BPO	A2	1/1	65
19	MMA	di-Tert.BPO	A3	1/1	0
20	MMA	di-Tert.BPO	A4	1/1	65

1) Polymerisation in THF/60°C/24 h unter Ar

2) Polymerisation in DMF/80°C/24 h unter Ar



Kapitel 2: Enzymatische Reaktionen

2.2. *Enzymatisch katalysierte Oxidationspolymerisation von Aminochalkonen*

2.2.1. Überblick

Enzymatisch katalysierte Oxidationspolymerisationen bieten sich immer mehr als Alternativen zu herkömmlichen Polymerisationen an. Auch die Anwendungsbreite der enzymatischen Oxidationspolymerisation steigt schnell an. In mehreren Studien konnte gezeigt werden, daß neben Anilin^{99,100}, o-Phenylendiamin¹⁰¹ und anderen Anilinderivaten¹⁰² auch Phenole¹⁰³ und Phenolderivate¹⁰⁴ mit dem System Peroxidase/H₂O₂ polymerisiert werden können. Vor allem die enzymatische Oxidationspolymerisation von Phenolen und Phenolderivaten wurde intensiv untersucht da die mittels dieser Polymerisation erhaltenen Phenol-Polymere sich als Alternativprodukte zu den herkömmlich hergestellten Phenol-Formaldehyd-Harzen anbieten. Weitere Vorteile dieser Polymere gegenüber den Phenol-Formaldehyd-Harzen liegen zum einen in der Tatsache, daß sie ohne Formaldehyd hergestellt werden und zum anderen, daß die Reaktion unter milden Bedingungen und ohne viele Nebenprodukte verläuft.

Der vorliegende Abschnitt beschäftigt sich mit der Frage, ob nur einfache aromatische Amine wie das schon oben erwähnte Anilin, o-Phenylendiamin oder die p-Aminobenzoesäure¹⁰⁵ mit Hilfe von Meerrettichperoxidase (HRP)/H₂O₂ polymerisiert werden können oder auch größere und anspruchsvollere aromatische Amine wie die Aminochalkone unter den gleichen Bedingungen reagieren. Ferner stellt sich die Frage ob die Reaktion einheitlich verläuft d.h. nur zu einem Produkt führt oder mehrere Produkte entstehen wie im Falle von schon untersuchten Reaktionen (Abb. 78).

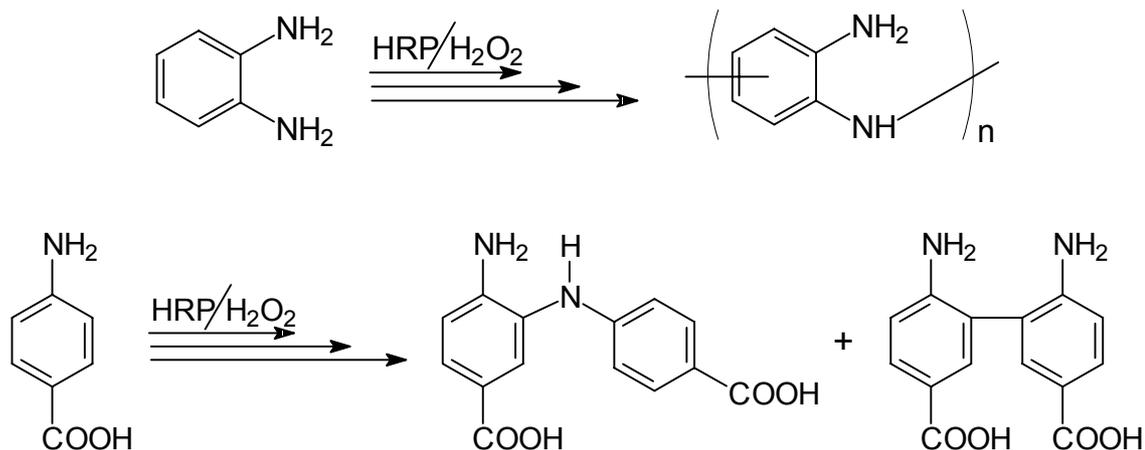


Abb. 78) Beispiele für enzymatische Polymerisation von Anilinderivaten

Um diese Fragen beantworten zu können, wurden sechs verschiedene Aminochalkone wie das 3-(4-Aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on **4**, 3-(4-Aminophenyl)-1-(4-ethoxyphenyl)-2-propen-1-on **45**, 3-(4-Aminophenyl)-1-(4-fluorophenyl)-2-propen-1-on **46**, 3-(4-Aminophenyl)-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-2-propen-1-on **47**, 1-(4-Aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on **48**, 1-(4-Aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on **49** sowie ein Aminochalkon-Cyclo-dextrinkomplex (**4**/Me₂-β-CD) **50** mit dem System HRP/H₂O₂ zu Reaktion gebracht und die aus diesen Umsetzungen resultierende Produkte untersucht.

2.2.2. Synthese der Aminochalkone

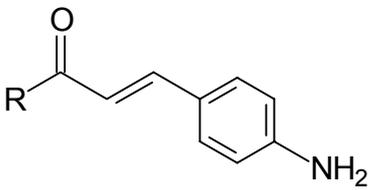
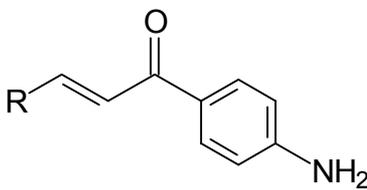
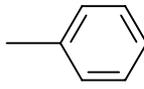
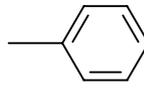
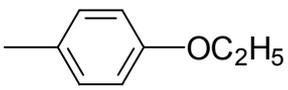
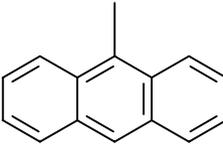
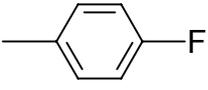
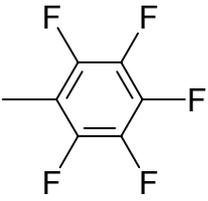
2.2.2.1. Synthese der Nitrochalkone

Die Darstellung der Nitrochalkone erfolgte mit Hilfe der schon auf S.12 beschriebenen Aldolkondensation. Ausgehend von verschiedenartig substituierten Acetophenonen wurden diese mit 4-Nitrobenzaldehyd zu den entsprechenden Nitrochalkonen **46**, **47** und **48** kondensiert. Die Nitrochalkone **49** und **50** wurden aus 4-Nitroacetophenon und den entsprechenden Aldehyden hergestellt. Die wichtigsten spektroskopischen Daten der Nitrochalkone sind im experimentellen Teil in den Tabellen 9 und 10 zusammengefaßt.

2.2.2.2. Reduktion der Nitrochalkone

Die Überführung der synthetisierten Nitrochalkone in die entsprechenden Aminochalkone erfolgte zum einen mit dem schon auf Seite 12 beschriebenen Verfahren von *W. Davey* und *J.R. Gwilt* (Lit. 17, Methode 1: konz. HCl/SnCl₂) und zum anderen mit dem auf Seite 51 erwähnten Verfahren von *F.D. Bellamy* und *K. Ou* (Lit. 88, Methode 2: SnCl₂*2H₂O/Essigester). Mit Hilfe der Methode 1 konnten die Aminochalkone **4**, **51**, **52** und **54** erhalten werden während die Aminochalkone **53** und **55** mit Hilfe der Methode 2 isoliert werden konnten.

Tab. 6) Synthetisierte Aminochalkone für die enzymatische Oxidationspolymerisation

			
	R		R
4		54	
51		55	
52			
53			
56	4 als Komplex mit 2,6-Dimethyl-β-cyclodextrin		

2.2.2.3. Charakterisierung der Aminochalkone 4, 51-55 (¹H-NMR und IR-Spektroskopie)

Die ¹H-NMR-Spektren der Aminochalkone sind sich sehr ähnlich^{106,107}. Das Signal der Aminogruppe kann im Bereich zwischen 4-4,5 ppm, als ein breites Singulett, beobachtet werden (CDCl₃ als Lösungsmittel) während im DMSO-*d*₆ das Singulett im Bereich zwischen 5,5-6,3 ppm gefunden werden kann. Die Signale der restlichen Protonen können im Bereich zwischen 6,7-8,2 ppm beobachtet werden. In den IR-Spektren der Aminochalkone ist das Auftreten eines intensiven Bandentripels im Bereich von 3500-3200 cm⁻¹ charakteristisch. Diese Banden können der NH₂-Valenzschwingung zugeordnet werden.

2.2.2.4. Synthese eines Aminochalkon/Cyclodextrin-Komplexes

Das Aminochalkon **4** wurde in einem weiteren Schritt mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (2,6-Me₂- β -CD) komplexiert¹⁰⁸ (Abb. 79). Dabei entstand ein wasser-löslicher Komplex. Ein Indiz für das Vorhandensein dieses Komplexes ist u.a. die unterschiedliche Löslichkeit des Komplexes und des eingeschlossenen Gastes: **56** ist wasserlöslich, Aminochalkon **4** dagegen nicht. Wird versucht ein Gemisch aus **4** und Cyclodextrin im Wasser zu lösen so fällt **4** aus.

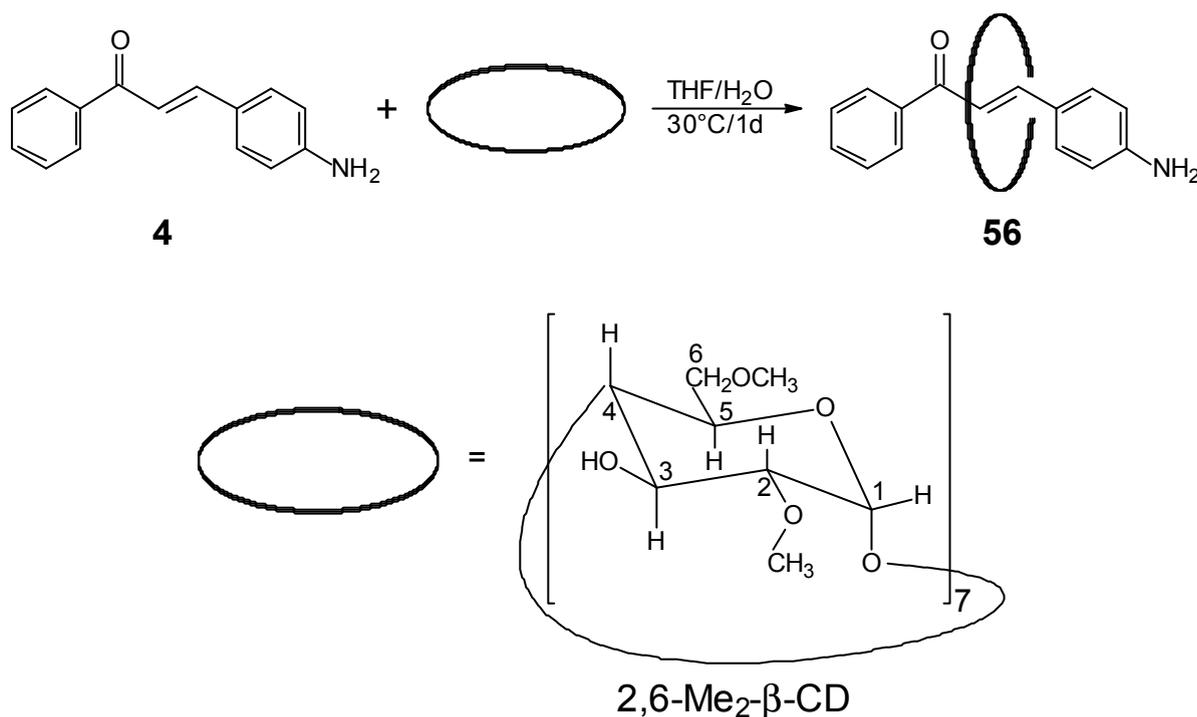


Abb. 79) Synthese eines Semirotaxans **56**

2.2.2.5. ¹H-NMR-Spektroskopie

Im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **56** (400 MHz, CDCl₃) können sowohl scharfe Signale des eingeschlossenen Gastes **4** als auch des Cyclodextrins beobachtet werden. Dies bedeutet, daß der Cyclodextrinring durch den Gast fixiert sein muß da etwaige dynamische Prozesse wie z.B. laterale Bewegungen zwangsläufig zu einer Signalverbreiterung führen¹⁰⁹. Die Signale des komplexierten Gastes **4** zeigen alle einen Hochfeldshift, der zwischen 0,02 und 0,03 ppm beträgt, gegenüber der unkomplexierten Verbindung **4**. Erklärbar wird dieser Befund durch eine Wechselwirkung des hydrophoben und unpolaren Innenraumes des Ringes mit

dem Gast. Diese Wechselwirkungen müßten sich aber auch durch Veränderungen der Cyclodextrinsignale bemerkbar machen. Ein Vergleich der Cyclodextrinsignale des Komplexes mit den des substratfreien Cyclodextrins zeigt, daß z.B. das Signal der nach innen weisenden **C3-H**-Protonen im Komplex um 0,03 ppm zum tieferen Feld verschoben ist gegenüber den **C3-H**-Protonen des freien Cyclodextrins. Dieser Befund wird in Abb. 80 dokumentiert:

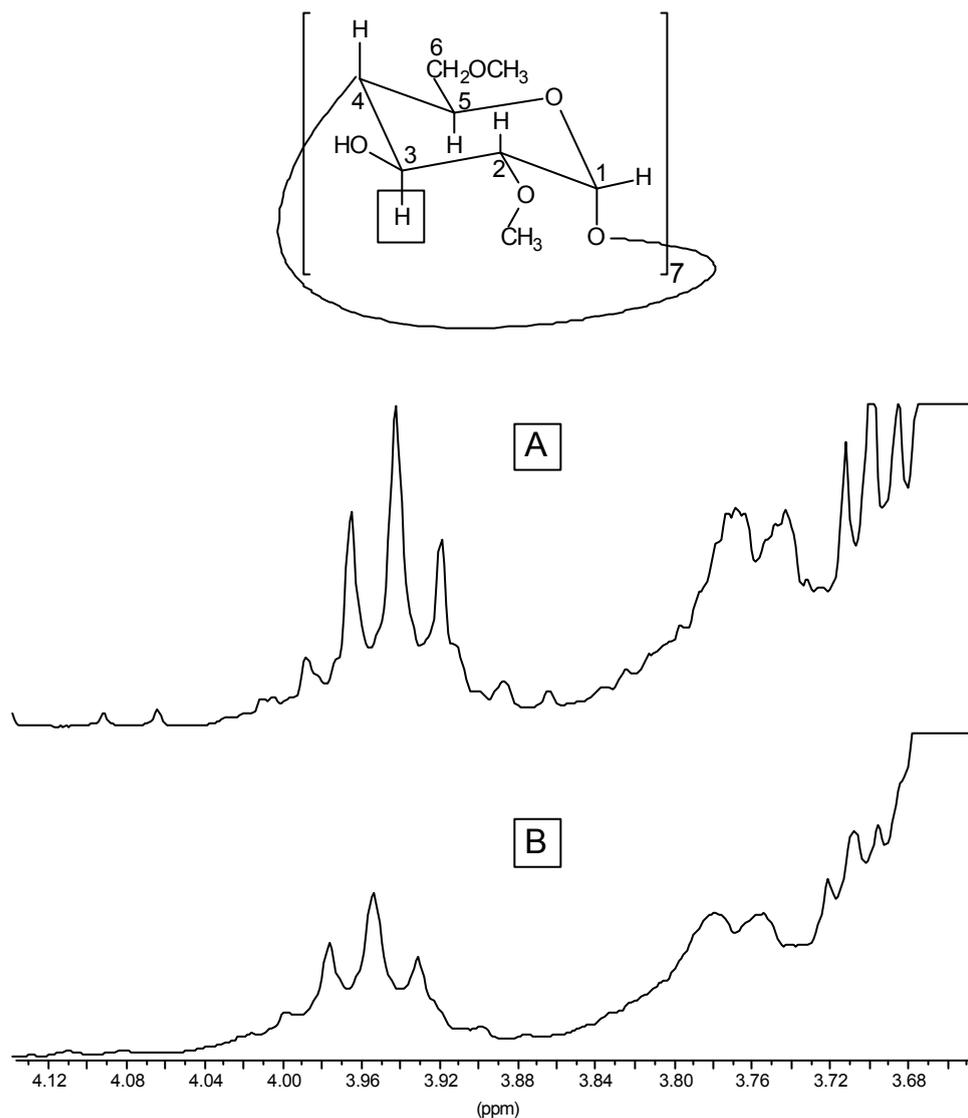


Abb. 80): Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von freiem Cyclodextrin (**A**) und **56** $\{4/\text{Me}_2\text{-b-CD}\}$ (**B**) im Bereich von 3,68-4,12 ppm (400 MHz, CDCl_3)

Die Lage des Singulett der Aminogruppe kann aus den Spektren nicht mehr entnommen werden.

2.2.2.6. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Abb. 81 dokumentiert das ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **56**.

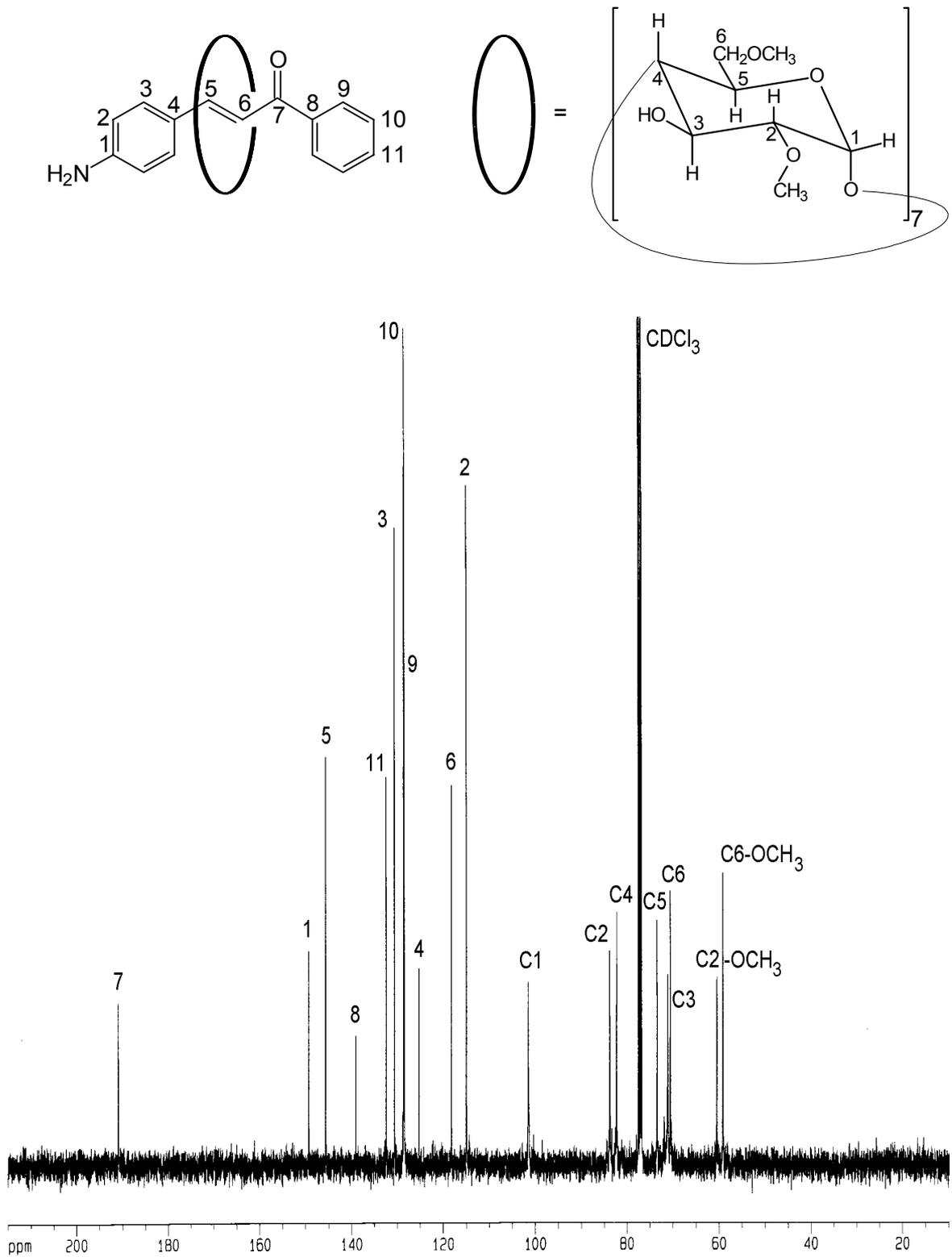


Abb. 81) ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **56** (4/Me₂- β -CD); 100,6 MHz, CDCl₃

Nach der Komplexierung von **4** durch Cyclodextrin können im ^{13}C -NMR-Spektrum deutlichere Signalverschiebungen beobachtet werden als im Protonenspektrum. Die Signale des Gastes sind alle zum höheren Feld verschoben. Die Hochfeldverschiebung beträgt zw. 0,28 und 0,32 ppm. Betrachtet man dagegen die Signale der C-Atome des Cyclodextrins im Komplex, so wird erkennbar, daß alle Signale zum tieferen Feld verschoben sind. Diese Tieffeldverschiebung beträgt zw. 0,22 und 0,25 ppm.

Da die Verschiebungen des Gastes und des Cyclodextrins eine Konstanz in ihren Werten aufzeigen kann auf eine gleichmäßige Beeinflussung des gesamten Gastmoleküls durch das Wirtsmolekül geschlossen werden, d.h. daß der Gast vollständig vom Cyclodextrin eingeschlossen ist und daß keine Fragmente des Gastes aus dem Cyclodextrin herausragen. Ferner muß auch angenommen werden, daß die Komplexierung nach statistischen Kriterien verläuft und nicht selektiv über eine bevorzugte Ringöffnung, da der Signalshift des **C3**-Kohlenstoffs (große Öffnung) und des **C5**-Kohlenstoffs (kleine Öffnung) von ähnlicher Größenordnung ist.

2.2.2.7. IR-Spektroskopie

Im Spektrum des Komplexes **56** zeigt eine breite OH-Valenzschwingungsbande zw. $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ die Anwesenheit von Hydroxylgruppen des Cyclodextrins an. Diese Bande überdeckt die Bande der Aminogruppe, die zw. $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ liegt. Als gasttypische Banden lassen sich z.B. die bei 1650 cm^{-1} liegende C=O-Valenzschwingungsbande oder die bei $1580\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ liegende C=C-Valenzschwingungsbande der aromatischen Ringe identifizieren.

2.2.2.8. Massenspektrometrie

Den endgültigen Beweis über das Vorhandensein des Komplexes **56** liefert das abgebildete FAB-Massenspektrum (Abb. 82)

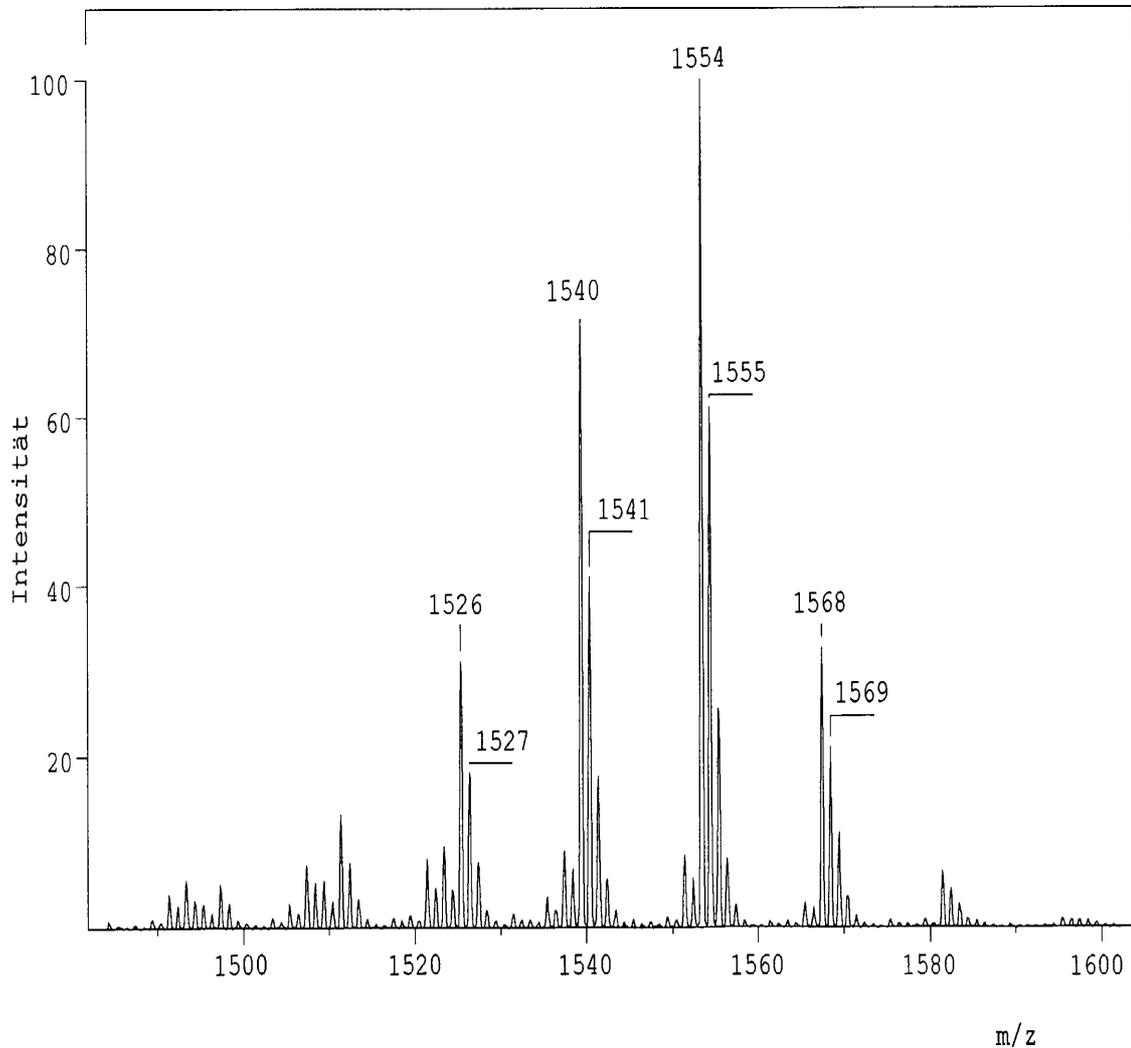


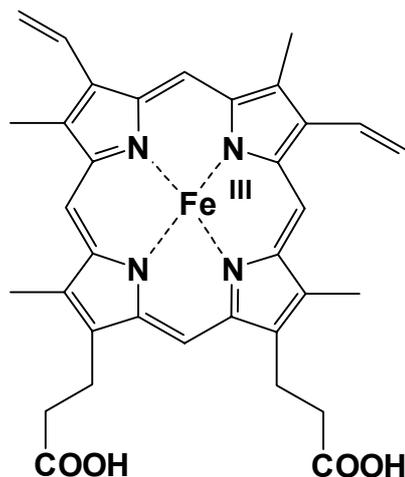
Abb. 82) FAB-Massenspektrum des Komplexes **56** (gespreizt)

Dabei dokumentiert das Signal bei 1554 m/z die protonierte Form des Komplexes gemäß $[1554=1330+223+1]^+$. Die Signale bei 1568, 1540 und 1526 m/z belegen dabei eine uneinheitliche Methylierung des Cyclodextrins.

2.2.3. Umsetzung der Aminochalkone mit dem System Peroxidase/H₂O₂

2.2.3.1. Das System Peroxidase/H₂O₂

Peroxidasen gehören zu den Enzymen, die Oxidationen von verschiedenen organischen aber auch anorganischen Verbindungen mit Hilfe von H₂O₂ oder organischer Hydroperoxide katalysieren. Die Peroxidasen werden gewonnen z.B. aus Meerrettich (HRP=horseradish peroxidase), Rindermilch (Lactoperoxidase) und menschlichen Leukozyten (MPO=Myeloperoxidase). Sie unterscheiden sich primär durch ihre Molekulargewichte. Die in dieser Arbeit verwendete Meerrettich-Peroxidase (EC 1.11.1.7) besitzt ein Molekulargewicht von ca. 44 kD. HRP gehört zu den globulären (kugelförmigen) Glycoproteinen mit *Ferriprotoporphyrin IX* (=Hämin) als prosthetische Gruppe (Abb. 83)



Ferriprotoporphyrin IX

"Hämin"

Mit Fe^{II}: "Häm"

Abb. 83) Prosthetische Gruppe von HRP

Die in der Analytischen Chemie sehr häufig verwendete Reaktion zur Bestimmung von H₂O₂ ist die Peroxidase/p-Hydroxyphenylelessigsäure-Reaktion^{110,111}. Es konnte gezeigt werden, daß nach kurzer Reaktionszeit das sogenannte "PES-Dimer" entsteht¹¹² (Abb. 84), mit anderen Phenolen auch Oligo- und Polymere gebildet werden¹¹³.

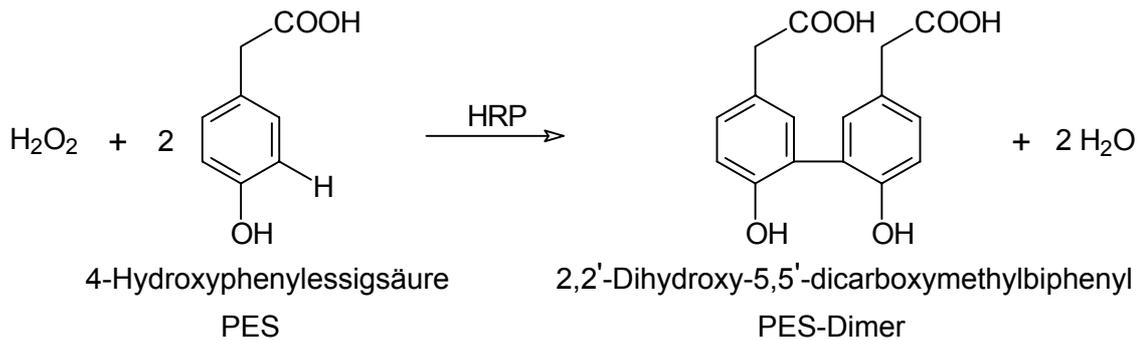
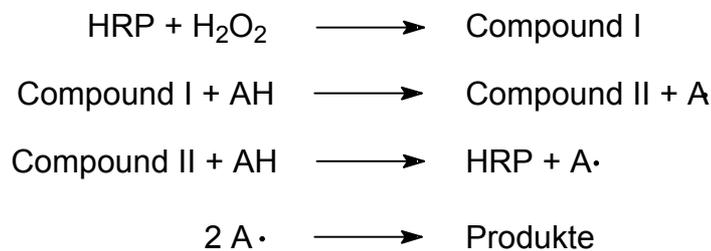


Abb. 84) Die HRP/4-Hydroxyphenylacetic acid-Reaktion

Die Oxidationsreaktion verläuft dabei nach einem allgemein akzeptierten Mechanismus^{114,115,116,117,118,119,120,121}:



wobei:

HRP = Peroxidase mit Fe (+III)

AH = Reduktionsmittel (Donor)

Compound I = zweifach oxidierte Peroxidase; formale Oxidationsstufe Fe (+V)

Compound II = einfach oxidierte Peroxidase; formale Oxidationsstufe Fe (+IV)

Als Reduktionsmittel werden bevorzugt einfache aromatische Phenole oder Amine eingesetzt. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß bei der Oxidation der Donorsubstanzen ein Elektron an das oxidierte Enzym übertragen und ein Proton an die Lösung abgegeben wird¹²².

2.2.3.2. Enzymatisch katalysierte Oxidationspolymerisation

Die Peroxidase-katalysierte Oxidationspolymerisation der Aminochalkone mittels H_2O_2 erfolgte in einem 1,4-Dioxan/Phosphatpuffer (pH 7) Gemisch (2/1) und in nicht stöchiometrischem Verhältnis zw. Peroxidase und dem eingesetzten

Aminochalkon^{3,123}. Es zeigte sich, daß von den sieben eingesetzten Verbindungen **4**, **51-55** und **56** nur die Aminochalkone **4** und **51** unter den Reaktionsbedingungen reagierten (Abb. 85), die Aminochalkone **52-55** und **56** zeigten sich dagegen der Reaktion völlig inert. Im Falle von **56** müssen die reaktiven Zentren des Gastes sterisch durch das Cyclodextrin blockiert sein was auch mit den spektroskopischen Befunden korreliert werden kann. In durchgeführten Modellreaktionen zeigte es sich, daß **4** und **51** mit H_2O_2 in Abwesenheit von Peroxidase nicht reagierten und auch mit einer $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung¹²⁴ keine Polymerisation stattfand.

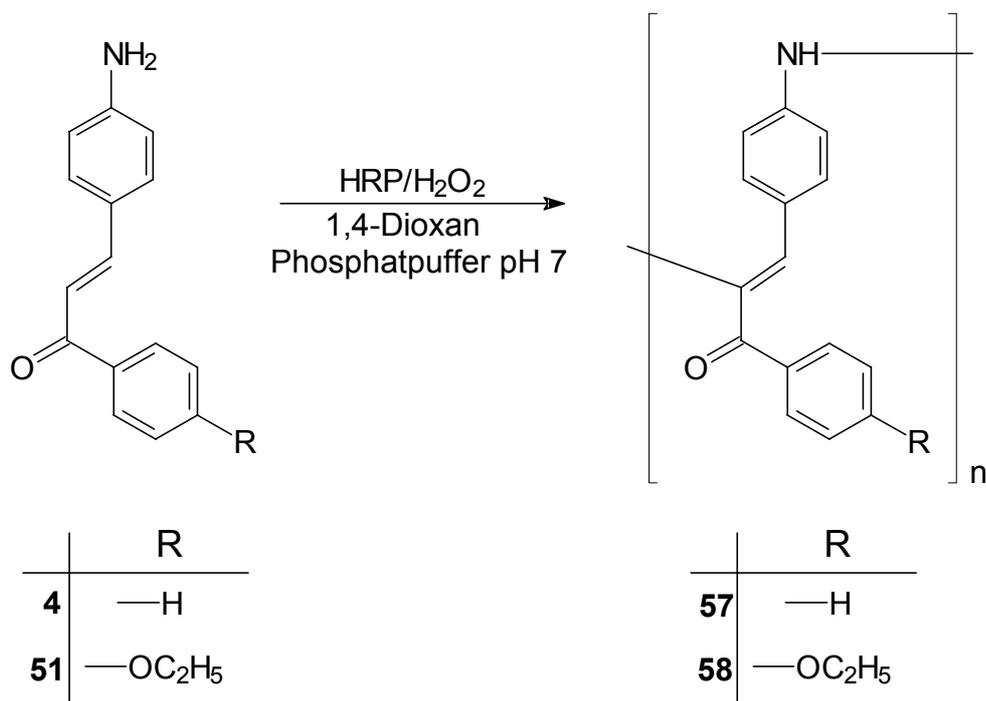


Abb. 85) Enzymatische Polymerisation der Aminochalkone **4** und **51**

Die aus der Reaktion erhaltenen Produkte **57** und **58** wurden eingehenden spektroskopischen Untersuchungen unterzogen.

2.2.3.3. GPC- und thermische Untersuchungen

Die Bestimmung des Gewichtsmittels M_w und des Zahlenmittels M_n der erhaltenen Produkte erfolgte mittels GPC, mit Polystyrol als Standard. Dabei wurde die Beobachtung bestätigt, daß mit zunehmender Reaktionsdauer auch die Molekulargewichte anstiegen und die Löslichkeiten von **57** und **58** in organischen Solventien immer schlechter wurden. Im Einzelnen wurden folgende

Molekulargewichte bestimmt: nach 2d Reaktionszeit konnte M_w zu 610 (**57**) bzw. 900 (**58**) bestimmt werden, nach 4d wurde M_w zu 3000 (**57**) bzw. 3600 (**58**) bestimmt. Nach 6d Reaktionszeit wurden die Produkte unlöslich in org. Lösungsmitteln, was auf eine Vernetzungsreaktion hinweist. Die langen Reaktionszeiten bis zur Bildung der Produkte deuten auf eine sehr langsame Reaktion hin. Dieser Reaktionsverlauf ist ungewöhnlich, da bei den Reaktionen mit einfachen aromatischen Aminen konstante Molekulargewichte der Polymere erhalten wurden¹²⁵. Die gemessene Glasübergangstemperatur (T_g) von **57** betrug 137°C, die von **58** 102°C. Die thermische Stabilität der Polymere wurde mittels Thermogravimetrie (TG) bestimmt. Die erhaltenen Werte für die Zersetzungstemperatur (T_d) betragen 282°C im Falle von **57** bzw. 307°C im Falle von **58**. Einen Überblick über die wichtigsten thermischen Daten der Polymere **57** und **58** gibt die Tabelle 7 wieder.

Tab. 7) Charakteristische Daten der Polymere **57** und **58**

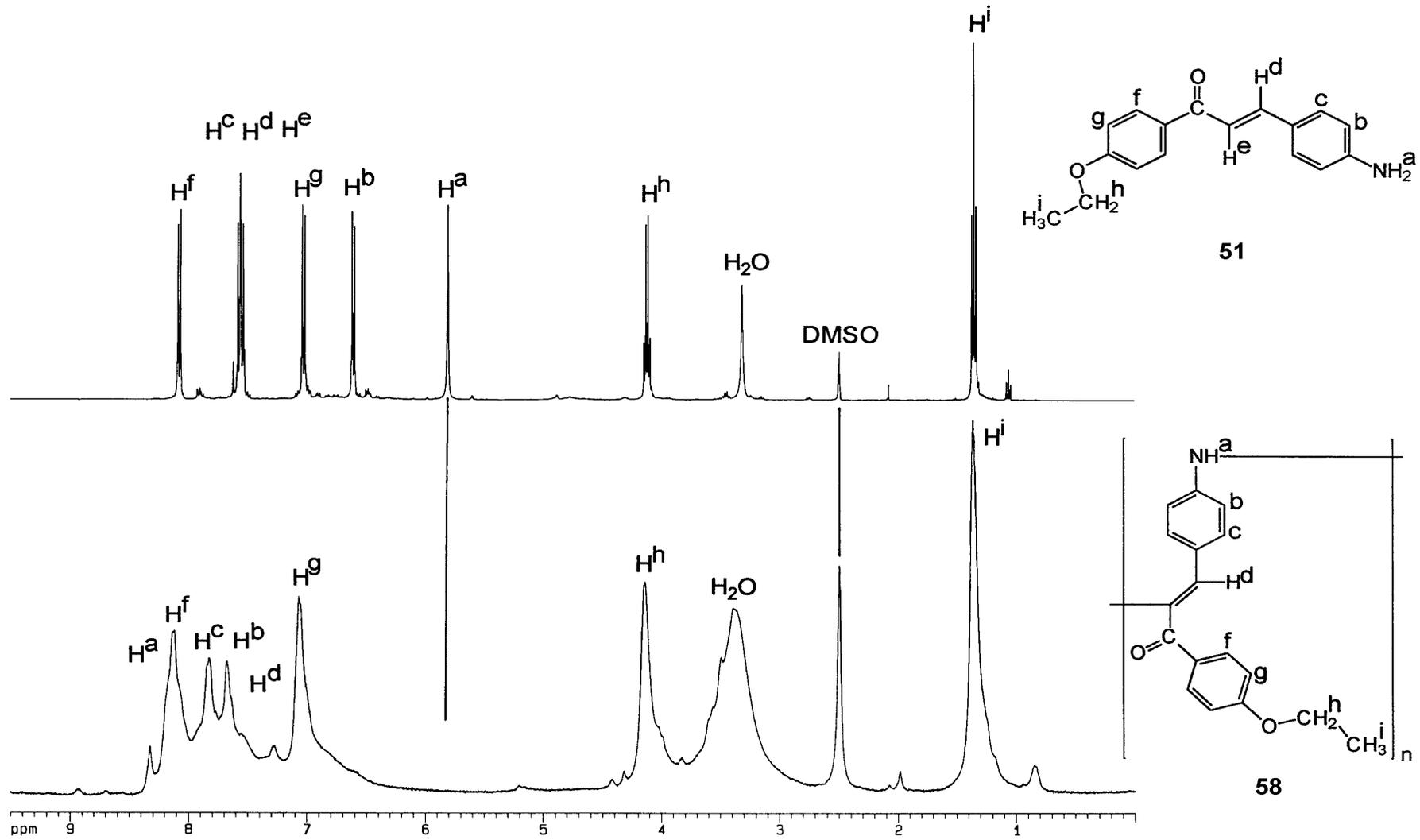
Produkt	Reaktionszeit [d]	M_w/M_n	U	P_n	T_g/T_d [°C]
57	2	610/450	1,4	2,1	-
	4	3000/1620	1,8	7,3	137/282
58	2	900/450	2	1,7	-
	4	3600/1060	3,4	4,1	102/307

2.2.3.4. IR-Spektroskopie

Ein Vergleich der IR-Spektren der Edukte mit den der Produkte zeigte das Verschwinden des charakteristischen NH_2 -Bandentripels bei ca. 3440, 3340 und 3220 cm^{-1} und das Auftreten einer verbreiteten NH-Bande bei ca. 3300 cm^{-1} in den Spektren der Produkte. Auch das Verschwinden der C-H-"out-of-plane"-Deformationsschwingungsbande bei ca. 990 cm^{-1} und das Erscheinen einer neuen Bande bei ca. 920 cm^{-1} konnte beobachtet werden. Desweiteren wurde eine Verschiebung der C=O-Bande von ca. 1640 cm^{-1} in den Spektren von **4** und **51** zu ca. 1655 cm^{-1} sowie das Auftreten einer Schulter bei 1680 cm^{-1} in den Spektren von **57** und **58** beobachtet.

2.2.3.5. ^1H -NMR-Spektroskopie

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **51** und **58** sowie die Signalzuordnung ist in Abb. 86 dargestellt. Dabei fällt insbesondere das Verschwinden der NH_2 -Protonen bei 5,80 ppm im Spektrum von **58** auf, neben der relativ starken und für Polymere typischen Signalverbreiterung. Das Verschwinden der NH_2 -Protonen wird gleichzeitig von einer Tieffeldverschiebung der der Amino-Gruppe benachbarten Protonen im Bereich von 6,6 zu 7,6 ppm begleitet sowie dem Erscheinen des NH -Protons bei ca. 8,4 ppm. Das Proton H^{d} kann bei ca 7,2 ppm als verbreitetes Singulett beobachtet werden. Diese Beobachtung zeigt eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten^{126,127}. Die Protonen H^{f} - H^{i} zeigen im Spektrum von **58** keine gravierenden Verschiebungen auf, was darauf hindeutet, daß die elektronische Umgebung dieses Teils des Moleküls nicht wesentlich verändert wurde.

Abb. 86) Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 51 und 58 (400MHz, DMSO-d_6)

2.2.3.6. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **51** und **58** (Abb. 87) ist eine Hochfeldverschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffs C7 von 187,62 ppm (**51**) zu 182,58 ppm (**58**) erkennbar. Desweiteren können mehrere Verschiebungen beobachtet werden so z.B. die Verschiebung des Signals des Kohlenstoffs C1 von 152,36 ppm (**51**) zu 134,98 ppm (**58**), die des Kohlenstoffs C5 von 145,17 ppm (**51**) zu 107,14 ppm (**58**) oder die des Kohlenstoffs C6 von 122,76 ppm (**51**) zu 115,90 ppm (**58**) sowie die des Kohlenstoffs C4 von 116,03 ppm (**51**) zu 119,57 ppm (**58**). Die Zuordnung der Signale wurde mit Hilfe von Simulationsprogrammen¹²⁸ und partiell mit Hilfe von Literaturdaten²⁷ durchgeführt. Die Signale der Kohlenstoffe C8-C13 können in den gleichen Bereichen der beiden Spektren beobachtet werden. Auch dieser Befund deutet darauf hin, daß dieser Teil des Moleküls der Reaktion nicht zugänglich war und somit auch die elektronische Umgebung der Kohlenstoff-Atome nicht gravierend verändert wurde.

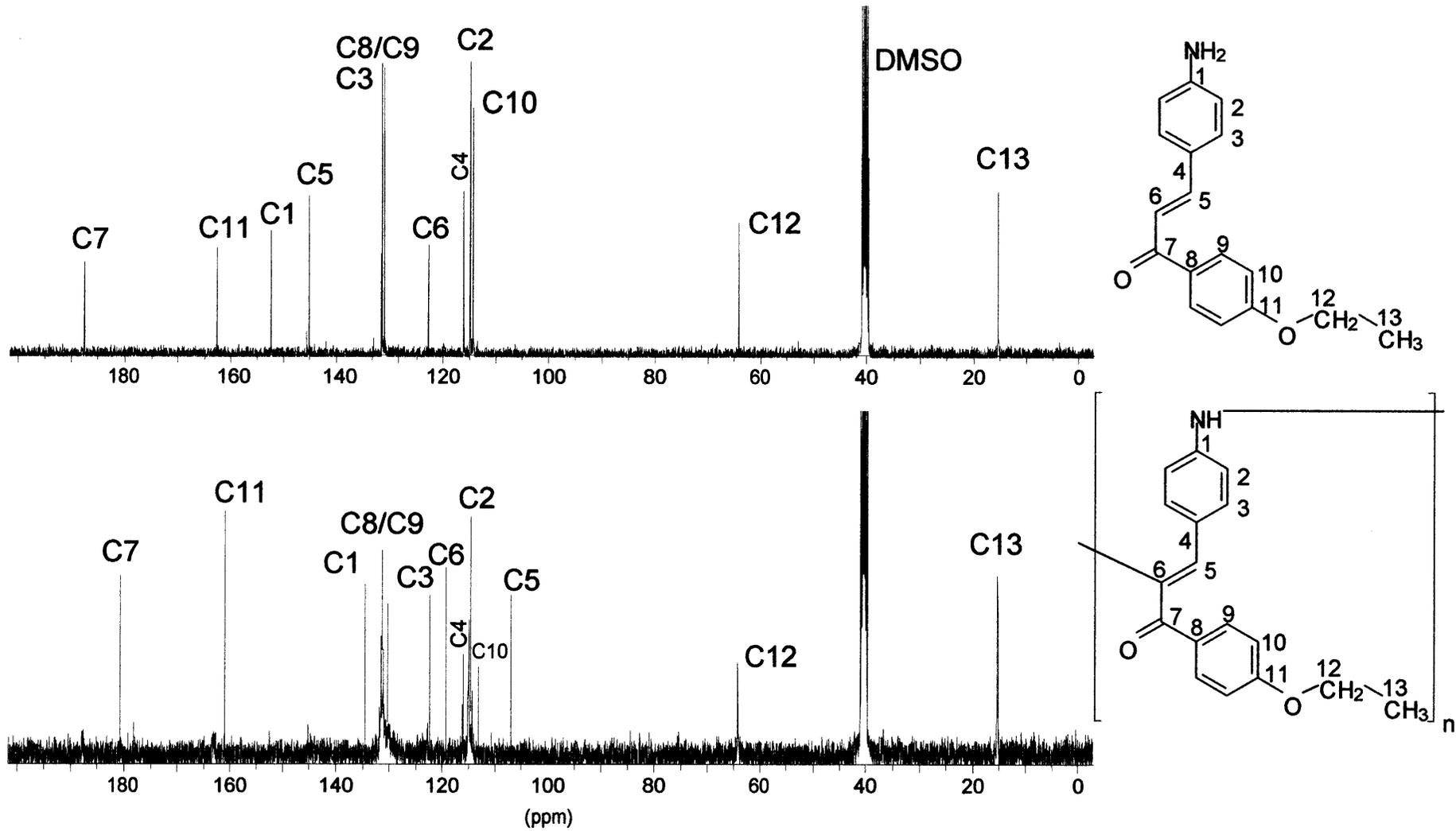


Abb. 87) ^{13}C -NMR-Spektren von **51** und **58** ($\text{DMSO-}d_6$, 100,6 MHz)

2.2.3.7. Mechanistische Betrachtungen

Basierend an den unter 2.2.3.1 aufgeführten Reaktionsmechanismus für das System Peroxidase/H₂O₂ und den spektroskopischen Befunden der erhaltenen Produkte kann folgender Mechanismus zur Bildung der Polymere vorgeschlagen werden (Abb. 88):

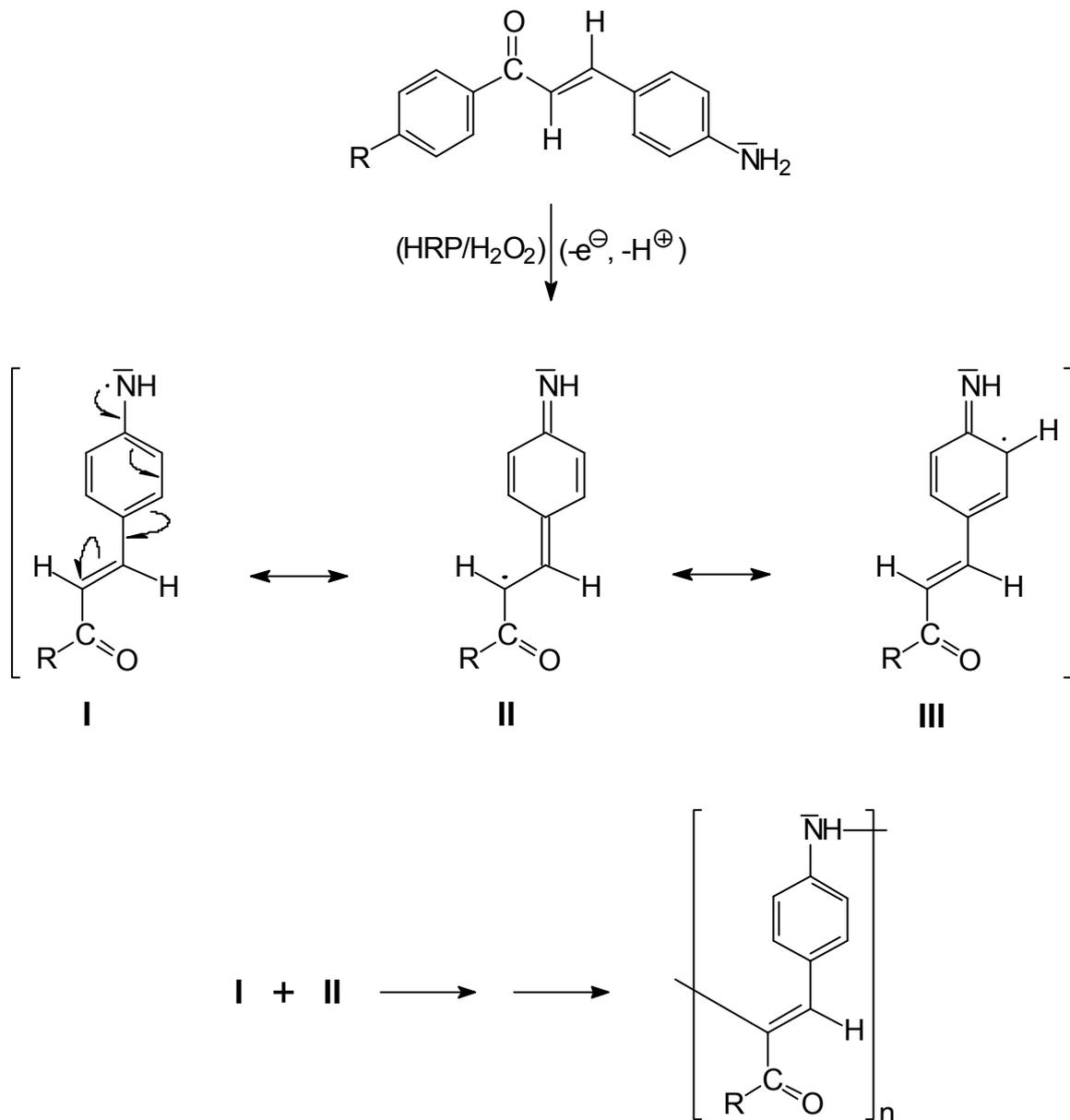


Abb. 88) Vorgeschlagener Mechanismus der enzymatisch katalysierten Oxidationspolymerisation von Aminochalkonen

Prinzipiell können die nach der VB-Theorie gezeichneten mesomeren Grenzstrukturen I-III unter Bildung verschiedener Produkte miteinander

rekombinieren. Wie in Abb. 88 angedeutet konnte jedoch nur das durch eine N-Olefin-Verknüpfung gebildete Produkt gefunden werden.

Im Gegensatz zu **4**, reagiert das isomere Aminochalkon **54** nicht unter den gleichen Versuchsbedingungen. Betrachtet man die mesomeren Strukturen des hypothetischen Radikals von **54** (Abb. 89), so erkennt man, daß die Doppelbindung des Chalkons nicht in die Stabilisierung des oxidierten und deprotonierten Moleküls involviert ist.

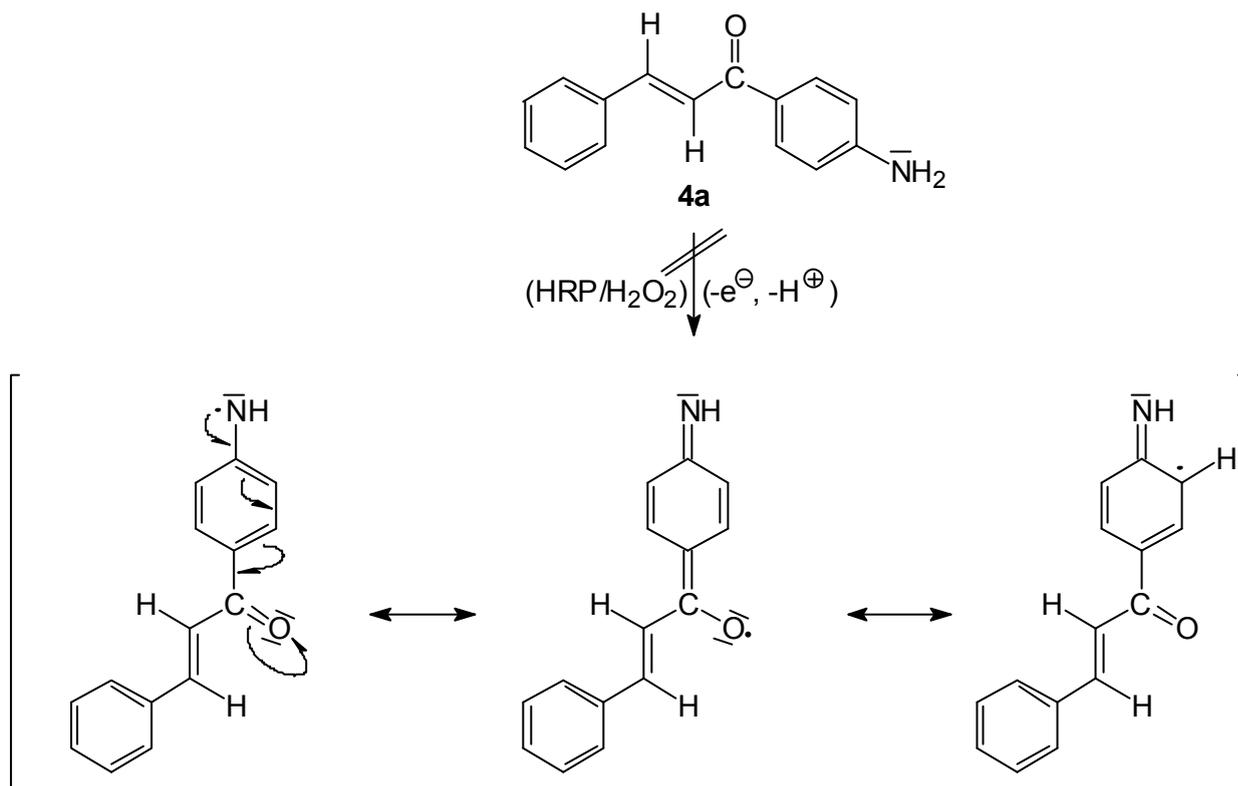
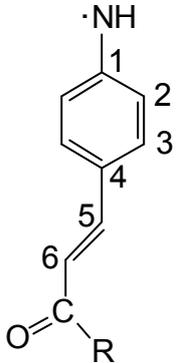
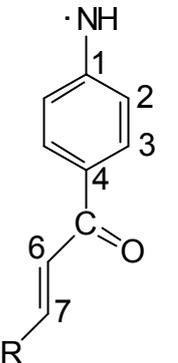


Abb. 89) Oxidation, Deprotonierung und Mesomeriestabilisierung von **54**

Diese Aussage wird auch durch die mit Hilfe von semiempirischen Methoden (AM1-Level) berechneten Spin-Dichten¹²⁹ der hypothetischen Radikale der Aminochalkone **4**, **51** und **54** unterstützt. Ein hoher positiver Wert deutet auf das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons in der Nähe des betreffenden Atoms. Die berechneten Werte sind in der Tabelle 8 aufgelistet.

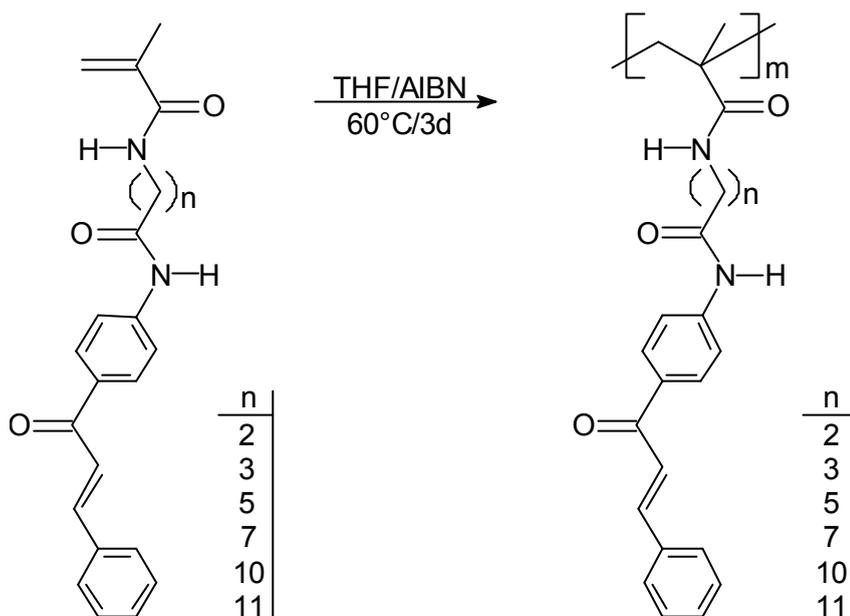
Tab. 8) Berechnete Spin-Dichten der Aminochalkone **4**, **51** und **54**
(AM1-Methode)

	4		51		54		
NH	0,849	0,704	NH	0,857			
C2	0,551	0,610	C2	0,548			
C3	-0,503	-0,533	C3	-0,464			
C5	-0,406	-0,468	C7	-0,018			
C6	0,447	0,531	C6	0,017			

Betrachtet man die Werte der Spin-Dichten der Radikale von **4** und **54**, so fällt auf, daß die Spin-Dichten der Doppelbindung von **54** sehr niedrige Werte aufweisen. Diese niedrigen Werte weisen darauf hin, daß die Doppelbindung nicht in die Stabilisierung des Radikals miteinbezogen wird. Dies steht in Einklang mit der oben getroffenen Aussage.

3. Zusammenfassung und Ausblick

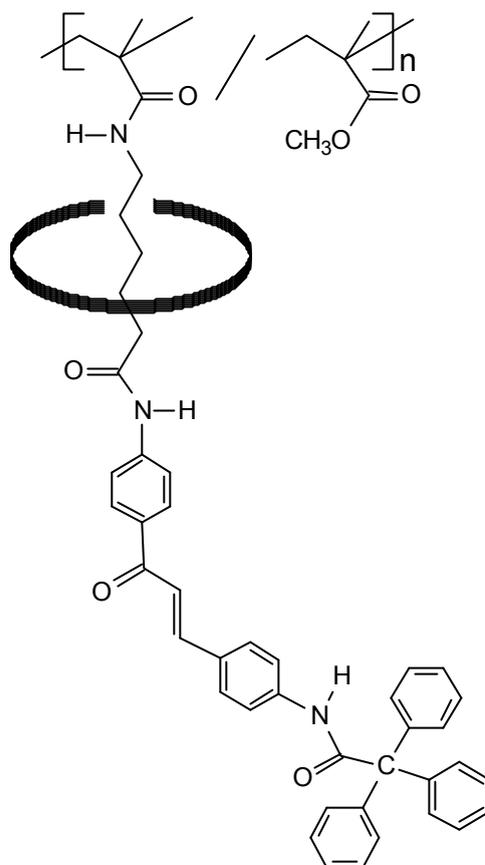
Der erste Abschnitt der vorliegenden Arbeit beschreibt die Synthesen und Charakterisierung von chalconhaltigen Kammpolymeren und deren Photochemie. Die Ergebnisse des ersten Abschnitts zeigen, daß verschiedene Polymere mit Chalkongruppen in hohen Ausbeuten und ohne Nebenreaktionen hergestellt werden konnten.



Die photochemische Untersuchung dieser Polymere zeigte, daß Homopolymere in denen die Chalkongruppe direkt an die Hauptkette angebunden ist nur die E/Z-Isomerisierung während der Bestrahlung in Lösung zeigen und daß bei dem Einbau von MMA-Einheiten in die Kette die Reaktion langsamer wird. Der Einbau von verschieden langen Spacern zw. der Hauptkette und der Chalkongruppe bewirkt, daß Polymerlösungen mit fünf bzw. sieben CH_2 -Einheiten bei der Bestrahlung neben der E/Z-Isomerisierung auch eine [2+2]-Photocycloaddition zeigen. Polymere mit längeren Spacern verhalten sich dagegen wie Polymere ohne Spacer. Darüber hinaus konnte auch ein interessanter Verlauf der Glastemperaturen in Abhängigkeit von der Spacer-Länge beobachtet werden.

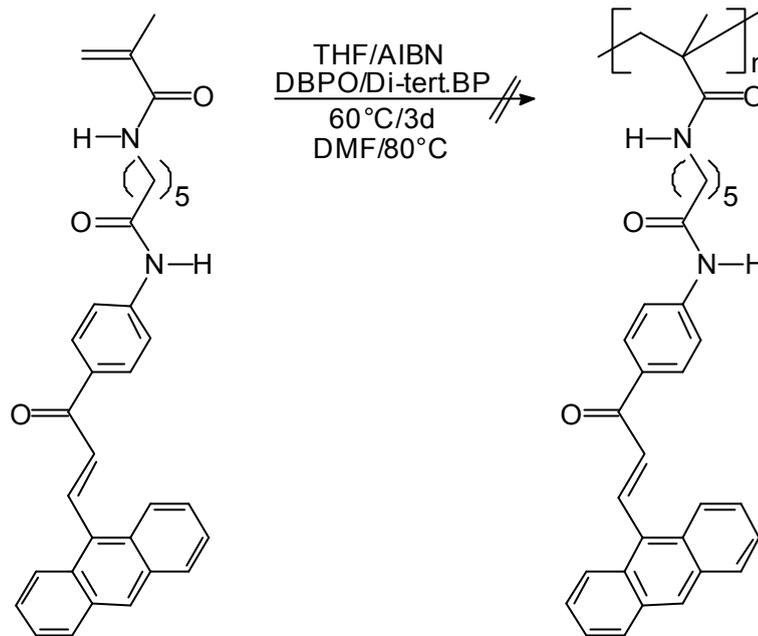
Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit, die Synthese eines Polyrotaxans mittels radikalischer Polymerisation, konnte realisiert werden. Zunächst wurde in mehreren Synthesestufen ein geeignetes Monomer aufgebaut und anschließend mit 2,6-Dimethyl-*b*-Cyclodextrin komplexiert. Der Nachweis über das

Vorhandensein eines Komplexes konnte mittels NMR-Spektroskopie sowie FAB-Massenspektrometrie erbracht werden.



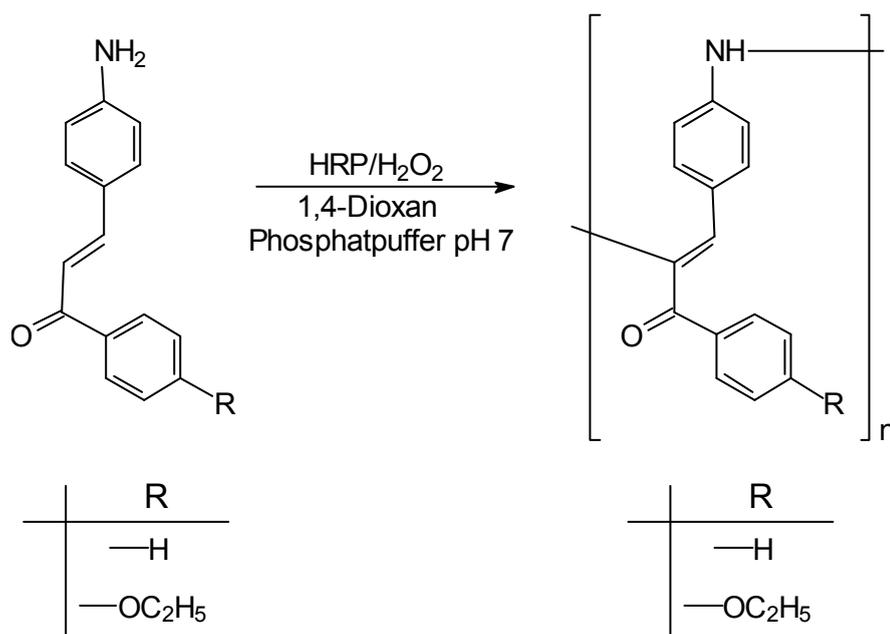
Der Vergleich des Komplexes mit einer Modellverbindung offenbarte neben markanten Signalverschiebungen auch unterschiedliche Löslichkeitseigenschaften sowie ein differenziertes thermisches Verhalten. Auch bei der photochemischen Untersuchung konnte ein unterschiedliches Verhalten beobachtet werden: während der Komplex bei der Bestrahlung nur isomerisierte konnte bei dem nicht komplexierten Polymeren auch eine Vernetzungsreaktion beobachtet werden.

Die Polymerisation von Methacrylmonomeren, die die interessante chromophore Gruppe 3-(9-Anthracenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on beinhalten konnte zu diesem Zeitpunkt nicht realisiert werden.



Bei den Versuchen diese Monomere zu polymerisieren zeigte es sich, daß das 3-(9-Anthracenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on in einer noch unbekanntenen Weise die gebildeten Radikale abfängt und somit der Kettenstartreaktion entzieht.

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit beschäftigte sich mit der enzymatischen Polymerisation von Aminochalkonen mittels Meerrettichperoxidase/ H_2O_2 . Dabei konnte gezeigt werden, daß geeignete Aminochalkone je nach Reaktionsdauer zu Oligomeren, Polymeren und bis hin zu unlöslichen Produkten reagieren. Die bei dieser Polymerisation entstandenen Produkte erwiesen sich als thermisch bis ca. 300°C stabile Polymere.



Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen, daß Polymere die Chalkongruppen beinhalten ein interessantes chemisches und photochemisches Verhalten aufweisen. Deshalb wird auch bei der Suche nach neuen Werkstoffen wie z.B. photovernetzbaren Lacken oder Materialien für optische oder elektronische Anwendungen aber auch bei der Suche nach neuen biologisch wirksamen Leitstrukturen die Chalkongruppe eine Rolle spielen.

4. Experimenteller Teil

4.1. Verzeichnis der verwendeten Geräte

IR-Spektren:	Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420
¹ H-NMR-Spektren	Bruker AC 250 (250 MHz), Bruker ARX 400 (400 MHz)
¹³ C-NMR-Spektren:	Bruker AC 250 (62,9 MHz) und ARX 400(100,6 MHz)
Massenspektren:	Varian MAT 311A, 70 eV
GPC:	Ultrastyragelsäulen von Waters mit Porenweiten von 10 ⁵ , 10 ⁴ , 10 ³ und 500 Å, Eichpolymere (Polystyrol) von 600- 2950000 g/mol, Lösung 0,5 %ig in THF, Filtration über 45 µm Membran-Filter, Detektor: Differentialrefraktometer von ARC bei 33 °C
UV-VIS-Spektren:	Shimadzu UV-160A
Elementaranalysen:	Perkin-Elmer 204B, Elementar Analyser
DSC:	Perkin-Elmer DSC 7
Thermogravimetrie:	Mettler TA 3000
Schmelzpunkte:	Büchi Meltingpoint Determinator 510
Polarimetrie:	Perkin-Elmer 241; thermostatisierte Quarzküvette, Probevolumen 1 mL, Länge 10 cm
Viskosimetrie:	Ostwald-Viskosimeter, Kapillardurchmesser 0,4 mm, Wasserbad: Haacke W13; Thermostat:Haacke 08
DC:	DC-Alufolien, Kieselgel 60 F ₂₅₄ (Schichtdicke 0,2 mm)
Lösungsmittel:	Reinigung und Trocknung erfolgten nach Standardverfahren
Chemikalien:	Substanzen, die nicht durch ein Literaturzitat gekennzeichnet sind, waren käuflich oder im Arbeitskreis vorhanden.

Die enzymatischen Reaktionen wurden durchgeführt mit: **Peroxidase** EC 1.11.1.7 aus Meerrettich (170 u/mg) der Fa. MERCK.

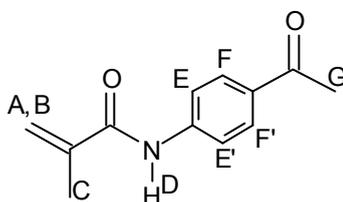
Die auf Seite 79 mit **A1-A4** bezeichneten Substanzen wurden frisch hergestellt, sind jedoch in der Literatur bekannt^{130,131,132,133,134}

Die Bestrahlungen und UV-Messungen der Polymere wurden durchgeführt von Fr. K. Muchina und Herrn Dr. Th. Heinze (Friedrich-Schiller Universität Jena) mit einem UV/VIS Spektrophotometer Zeiss Specord M 400 und 40.

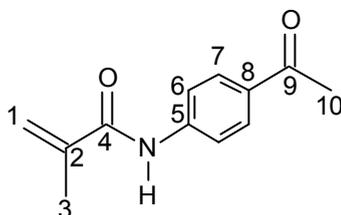
4.2. Synthesen

4.2.1. N-Methacryloyl-4-aminoacetophenon (1)

Zu einer Lösung von 5,00 g (36,99 mmol) 4-Aminoacetophenon in 30 mL Dichlormethan wurden bei 0°C unter Eiskühlung und Rühren 3,7 mL (37 mmol) Methacryloylchlorid in 5 mL Dichlormethan zugetropft. Nach 1d Rühren bei RT wurde die Lösung auf ca. 15 mL eingeeengt, mit Petrolether überschichtet und 12 h bei -20°C gelagert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, dreimal mit je 30 mL Wasser gewaschen und aus ca. 40 mL Ethanol umkristallisiert. Es entstanden 6,80 g (90%) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmp. von 137°C.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2,06 (s, 3H, H^C), 2,57 (s, 3H, H^G), 5,52;5,82 (ps, AB-System, 2H, H^{A,B}), 7,72 (d, ³J=8,68 Hz, 2H, H^{E,E'}), 7,91 (d, ³J=8,70 Hz, 2H, H^{F,F'}), 8,29 (s, 1H, H^D).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 19,03 (C3), 26,75 (C10), 119,76 (C6), 120,91 (C1), 129,98 (C7), 133,21 (C8), 140,99 (C2), 142,93 (C5), 167,45 (C4), 197,55 (C9).

IR (KBr): ν = 3320 (NH-Valenz), 2990 (CH-Valenz, aliph.), 1680 (-C=O -Valenz, Amid I + -C=O-Valenz, arom. Keton), 1630 (C=C-Valenz, Alken) 1610,1595, (Ringschw.), 1520 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH-Deform., aliph.), 1305 (-C-N -Valenz), 840 cm⁻¹ (1,4-disubst. Aromat).

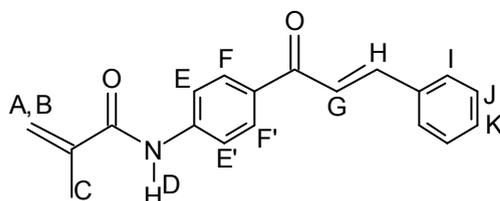
Weitere Banden bei 1505, 1440, 1360, 1280, 1180, 1120, 1020, 650 cm⁻¹.

MS (70 eV): $m/z(\%) = 203(7) [M^+]$, $188(5) [M-CH_3]$, $161(8) [-]$, $120(7) [H_2N-C_6H_4-C\equiv O^+]$, $69(99) [H_2C=C(CH_3)-C\equiv O^+]$, $65(10) [C_5H_5^+]$, $43(19) [C_3H_7^+]$, $41(100) [H_2C=C(CH_3)^+]$, $39(26) [C_3H_3^+]$.

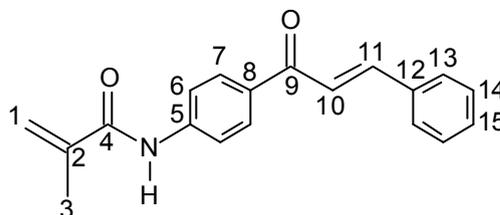
$C_{12}H_{13}NO_2$ (203,24)	Ber. C 70,92	H 6,45	N 6,89
	Gef. C 70,75	H 6,61	N 6,80

4.2.2. 1-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (2)

Zu einem Gemisch von 2,00 g (9,84 mmol) N-Methacryloyl-4-aminoacetophenon (**1**) und 0,99 mL (9,84 mmol) Benzaldehyd wurden 12 mL einer alkalischen Methanol-Lösung (1,0 g KOH/100 mL Methanol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3d im Dunkeln und bei RT kräftig gerührt und anschließend mit konz. Essigsäure neutralisiert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und aus ca. 15 mL Ethanol umkristallisiert. Es entstanden 2,50 g (87%) eines blaßgelben, kristallinen Feststoffs mit einem Schmp. von 162-163°C.



1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 2,11$ (s, 3H, H^C), 5,55;5,87 (ps, AB-System, 2H, $H^{A,B}$), 7,40-7,68 (m, 5H, $H^{I,J,K}$), 7,57 (d, $^3J=15,68$ Hz, 1H, H^G), 7,72 (d, $^3J=8,67$ Hz, 2H, $H^{E,E'}$), 7,84 (d, $^3J=15,68$ Hz, 1H, H^H), 8,03 (d, $^3J=8,67$ Hz, 2H, $H^{F,F'}$), 8,15 (s, 1H, H^D).



$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 100,6 MHz): $\delta = 18,65$ (C3), 119,31 (C6), 120,41 (C1), 121,91 (C10), 128,41 (C13), 128,93 (C15), 129,91 (C14), 130,46 (C7), 133,92 (C8), 134,95 (C12), 140,72 (C2), 142,05 (C5), 144,55 (C11), 166,68 (C4), 188,97 (C9).

IR (KBr): $\nu = 3340$ (NH-Valenz), 3060,3020 (=CH-Valenz, Aromat), 2920 (CH-Valenz, aliphat.), 1680 (-C=O -Valenz, arom. Keton), 1645 (-C=O-Valenz, Amid I), 1630 (C=C-Valenz, Alken), 1600,1570 (Ringschw.), 1515 (NH-Deform., Amid II), 1405 (CH-Deform., aliphat.), 1310 (-C-N-Valenz), 970 (=CH-Deform, (E)-Alken), 830 (1,4-disubst. Aromat), 760,690 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

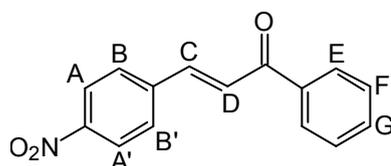
Weitere Banden bei 1445, 1335, 1320, 1220, 1190, 1150, 1040, 925, 890, 730 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 291(10)$ [M^+], 131(12) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-C}\equiv\text{O}^+$], 103(8) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}^+$], 77(10) [C_6H_5^+], 69(89) [$\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-C}\equiv\text{O}^+$], 65(5) [C_5H_5^+], 51(10) [C_4H_3^+], 41(100) [$\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)}^+$], 39(18) [C_3H_3^+].

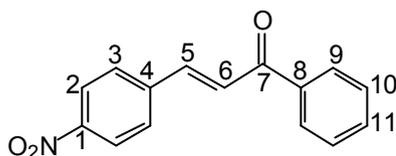
$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (291,35)	Ber. C 78,33	H 5,88	N 4,81
	Gef. C 78,05	H 5,89	N 5,07

4.2.3. 3-(4-Nitrophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (3)

10,00 g (83,22 mmol) Acetophenon und 12,57 g (83,22 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd wurden mit 100 mL einer 1%-igen KOH/Methanol-Lösung versetzt und 3d bei RT kräftig gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die erhaltene Suspension mit konz. Essigsäure schwach sauer gestellt und mit ca. 100 mL Wasser verdünnt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen (2x100 mL) und aus Ethanol/THF (v/v~2/1) umkristallisiert. Man erhielt 15,68 g (74%) eines hellgelben, amorphen Pulvers mit einem Schmp. von 164-165°C (Lit. **16**: 164°C).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,55\text{-}8,08$ (m, 5H, $\text{H}^{\text{E-H}^{\text{G}}}$), 7,67 (d, $^3\text{J}=15,75$ Hz, 1H, H^{D}), 7,82 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B,B}'}$), 7,84 (d, $^3\text{J}=15,75$ Hz, 1H, H^{C}), 8,81 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A,A}'}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ = 124,64 (C6), 126,25 (C2), 129,02 (C9), 129,24 (C10), 129,34 (C3), 133,75 (C11), 138,03 (C8), 141,51 (C5), 141,88 (C4), 149,06 (C1), 190,05 (C7).

IR (KBr): ν = 3090,3060 (=CH-Valenz, Aromat), 2920 (CH-Valenz), 1650 (-C=O - Valenz), 1600-1570 (Ringschw.), 1510,1340 (N=O-Valenz, symmetrisch und asymmetrisch), 1405 (CH-Deform., aliphatic.), 980 (=CH-Deform, (E)-Alken), 840 (1,4-disubst. Aromat), 780,680 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1440, 1280, 1220, 1010, 960, 890, 740, 700, 650, 620 cm^{-1} .

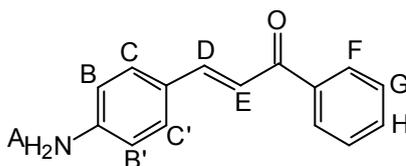
MS (70 eV): $m/z(\%)$ = 253(36) [M^+], 225(5) [$\text{M}^+ - \text{NO}$], 206(16) [$\text{M}^+ - \text{NO}_2$], 176(19) [$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 105(64) [$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 102(24) [$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}^+$], 77(100) [C_6H_5^+], 51(30) [C_4H_3^+].

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (253,26)	Ber. C 71,14	H 4,38	N 5,53
	Gef. C 71,20	H 4,40	N 5,46

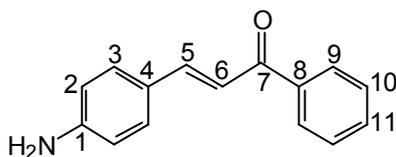
4.2.4. 3-(4-Aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (4)

7,00 g (27,63 mmol) **3** und 31,18 g (138,19 mmol) Zinnchlorid-Dihydrat wurden vorgelegt und mit 90 mL konz. HCl versetzt. Diese Mischung wurde langsam auf 90°C erwärmt und 6h auf dieser Temperatur gehalten. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0°C wurde der Niederschlag abgesaugt und mit einem Überschuß an konz. NH_4OH -Lösung verrührt. Diese Suspension wurde mit 50 mL siedenden Aceton verrührt und abgesaugt. Der Filterkuchen wurde 10 mal mit je 75 mL siedenden Aceton gewaschen. Die org. Phase wurde einrotiert, der Rückstand mit 50 mL Wasser verrührt, abgesaugt und aus ca. 50 mL Ethanol/Wasser (v/v~1/1)

umkristallisiert. Man erhielt 5,50 g (89%) goldgelber Blättchen mit einem Schmp. von 150-151°C (Lit. **16**: 151°C).



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4,05 (s, 2H, H^A), 6,71 (m, 2H, H^{B,B'}), 7,38 (d, ³J=15,66 Hz, 1H, H^E), 7,50-7,61 (m, 5H, H^{F,G,H}), 7,79 (d, ³J=15,66 Hz, 1H, H^D), 8,03 (m, 2H, H^{C,C'}).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 115,31 (C2), 118,49 (C6), 125,61 (C4), 128,77 (C9), 128,91 (C10), 130,92 (C3), 132,71 (C11), 139,32 (C8), 145,90 (C5), 149,58 (C1), 191,17 (C7).

IR (KBr): ν = 3420,3320,3220 (NH₂-Valenz), 3040,3000 (=CH-Valenz, Aromat), 2900 (CH-Valenz, aliph.), 1640 (-C=O-Valenz), 1610 (NH₂-Deform.), 1550-1510 (Ringschw.), 1310 (-C-N-Valenz), 990 (=CH-Deform., (E)-Alken), 830 (1,4-disubst. Aromat), 780,690 cm⁻¹ (monosubst. Aromat).

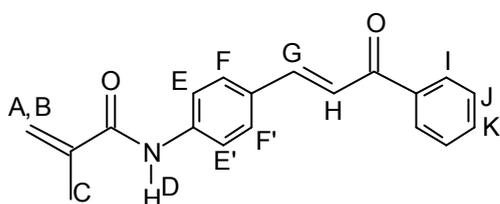
Weitere Banden bei 1430, 1220, 1170, 1030, 1010, 720, 660 cm⁻¹.

MS (70 eV): m/z(%) = 223(100) [M⁺], 194(16) [-], 146(70) [H₂N-C₆H₄-CH=CH-C≡O⁺], 118(32) [H₂N-C₆H₄-CH=CH⁺], 105(20) [C₆H₅-C≡O⁺], 93(57) [C₆H₅-NH₃⁺], 77(49), [C₆H₅⁺], 65(15) [C₅H₅⁺], 51(12) [C₄H₃⁺].

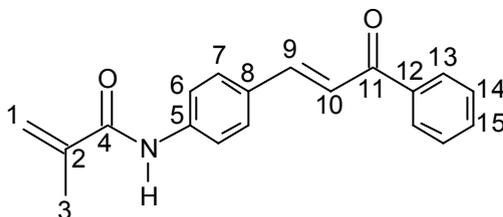
C ₁₅ H ₁₃ NO (223,28)	Ber. C 80,69	H 5,86	N 6,27
	Gef. C 80,26	H 5,90	N 6,10

4.2.5. 3-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (5)

Zu einer Suspension von 4,00 g (17,92 mmol) **4** in 40 mL CH₂Cl₂ wurden 5,0 mL (29,3 mmol) Methacrylsäureanhydrid zugegeben und diese Mischung wurde 16h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wurden ca. 150 mL eines 4:1 Gemisches aus Petrolether und Diethylether zugegeben und die Lösung wurde anschließend ca. 8h bei -20 °C gelagert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, in 100 mL 2 M Salzsäure suspendiert und ca. 4h gerührt, nochmals abgesaugt, säurefrei mit Wasser gewaschen und aus ca. 50 mL Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 3,45 g (66%) oranger Blättchen mit einem Schmp. von 154-155°C.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2,09 (s, 3H, H^D), 5,51;5,85 (ps, AB-System, 2H, H^{A,B}), 7,49 (d, ³J=15,68 Hz, 1H, H^H), 7,51 (d, ³J=7,90 Hz, 2H, H^{F,F'}), 7,54-7,71 (m, 5H, H^{I,J,K}), 7,78 (d, ³J=15,68 Hz, 1H, H^G), 8,03 (d, ³J=7,96 Hz, 2H, H^{E,E'}), 8,15 (s, 1H, H^D).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 18,63 (C3), 120,04 (C6), 120,20 (C1), 121,04 (C10), 128,41 (C8), 128,56 (C13), 129,37 (C14), 130,75 (C15), 132,67 (C7), 138,27 (C5), 140,07 (C12), 140,70 (C2), 144,20 (C9), 166,66 (C4), 190,57 (C11).

IR (KBr): ν = 3320 (NH-Valenz), 3090,3010 (=CH-Valenz, Aromat), 2910 (CH-Valenz, aliph.), 1670 (-C=O -Valenz), 1640 (-C=O-Valenz, Amid I), 1625 (C=C-Valenz, Alken), 1570 (Ringschw.), 1510 (NH-Deform.,Amid II), 1400 (CH-Deform., aliph.), 1320 (-C-N-Valenz), 970 (=CH-Deform, (E)-Alklen), 830 (1,4-disubst. Aromat), 770,680 cm⁻¹ (monosubst. Aromat).

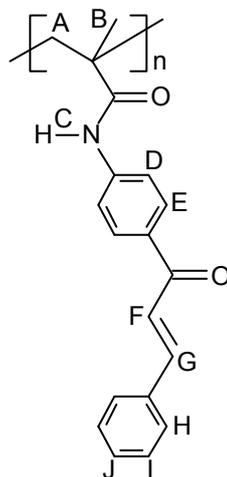
Weitere Banden bei 1440, 1340, 1290, 1220, 1150, 1030, 920, 890, 720 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 291(34) [M^+]$, $276(8) [M^+-CH_3]$, $207(5) [C_6H_5-C(O)-CH=CH-C_6H_4^+]$, $105(8) [C_6H_5-C\equiv O^+]$, $77(8) [C_6H_5^+]$, $69(86) [H_2C=C(CH_3)-C\equiv O^+]$, $41(100) [H_2C=C(CH_3)^+]$.

$C_{19}H_{17}NO_2$ (291,35)	Ber. C 78,33	H 5,88	N 4,81
	Gef. C 78,16	H 5,87	N 4,78

4.2.6. Poly-[1-(N-methacryloyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (6)

Eine Lösung von 1,50 g (5,13 mmol) **2**, 42,3 mg (5 mol%) AIBN und 51,9 mg (5 mol%) 1-Dodecanthiol in 15 mL abs. THF wurde ca. 3 Min. mit Argon gespült und im verschlossenen Kolben 3d bei 60°C gerührt. Die zähflüssig gewordene Lösung wurde nach Verdünnen mit 15 mL THF in 250 mL Diethylether eingetroppt, das Polymer abgesaugt, noch mal in 30 mL THF gelöst, in 300 mL Methanol ausgefällt und im Vakuum bei 60°C getrocknet. Man erhielt 1,35 g (90%) eines gelben Pulvers.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 0,8-1,4$ (br, H^B), $1,9-2,4$ (br, H^A), $7,1-7,4$ (br, $H^{H,I,J}$), $7,5-8,2$ (br, $H^{D,E}$, $H^{F,G}$), $9,3$ (br, H^C).

IR (KBr): $\nu = 3380$ (NH-Valenz), $3060,3020$ (=CH-Valenz, Aromat), 2920 (CH-Valenz, aliph.), 1655 (-C=O-Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1520 (NH-Deform.,

Amid II), 1405 (CH-Deform., aliph.), 1310 (-C-N-Valenz), 960 (=CH-Deform, (E)-Alken), 840 (1,4-disubst. Aromat), 770,690 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1445, 1335, 1220, 1180, 1040, 925, 890, 730 cm^{-1} .

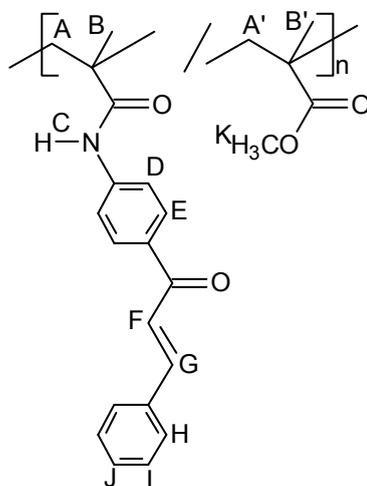
$$\lambda_{\text{max}} (\text{THF}) = 319,3 \text{ nm}; \lg [\epsilon / (\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})] = 4,41$$

T_g [°C]	$T_{\text{Zers.}}$ [°C]	M_w/M_n	P_n
-	311	28000/10600	36,4

$(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2)_n$ (291,35) _n	Ber. C 78,33	H 5,88	N 4,81
	Gef. C 76,73	H 6,11	N 4,95

4.2.7. Poly-[1-(N-methacryloyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on-co-methacrylsäuremethylester] (7)

Eine Lösung von 0,25 g (0,85 mmol) **2**, 0,45 mL (4,25 mmol) MMA (Molverhältnis 2:MMA=1:5), 42 mg (5 mol%) AIBN und 52,6 mg (5 mol%) 1-Dodecanthiol in 5 mL abs. THF wurde ca. 3 Min. mit Argon gespült und im verschlossenen Kolben 2d bei 60°C gerührt. Nach Beendigung der Polymerisation wurde die Lösung mit 10 mL THF verdünnt, in 150 mL Diethylether eingetroppt, das Polymer abgesaugt, in 10 mL THF gelöst, in 100 mL Methanol ausgefällt und im Vak. bei 60°C getrocknet. Man erhielt 0,62 g (91%) eines schwach gelben Pulvers.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 0,8-1,0$ (2s, br, $\text{H}^{\text{B},\text{B}'}$), $1,7-1,9$ (2s, br, $\text{H}^{\text{A},\text{A}'}$), $3,5$ (s, br, H^{K}), $7,4-8,2$ (m, br, $\text{H}^{\text{H},\text{I},\text{J}}$) + ($\text{H}^{\text{D},\text{E}}$, $\text{H}^{\text{F},\text{G}}$), $9,4$ (s, br, H^{C}).

IR (KBr): $\nu = 3400$ (NH-Valenz), 3000 (=CH-Valenz, Arom.), 2920 (CH-Valenz), 1730 (-C=O, Ester) 1660 (-C=O, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1515 (NH-Deform., Amid II), 970 (=CH-Deform, (E)-Alken), 840 (1,4-disubst. Aromat), $770,700\text{ cm}^{-1}$ (monosubst. Arom.).

Weitere Banden bei $1480, 1450, 1400, 1310, 1240, 1220, 1170, 1150, 1040\text{ cm}^{-1}$.

$$\lambda_{\text{max}} (\text{THF}) = 319,8\text{ nm}; \lg [\epsilon / (\text{l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1})] = 3,89$$

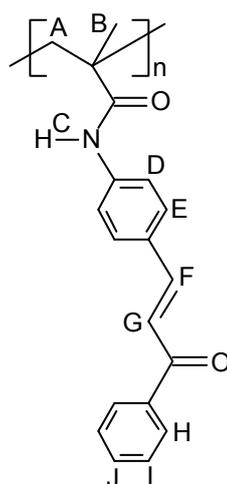
T_g [°C]	$T_{\text{Zers.}}$ [°C]	M_w/M_n	P_n
-	303	46000/16000	20,4

$(\text{C}_{44}\text{H}_{57}\text{NO}_{12})_n$ (793,97)_n Ber. C 66,56 H 7,23 N 1,76

Gef. C 65,91 H 6,95 N 1,87

4.2.8. Poly-[3-(N-methacryloyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on] (8)

Eine Lösung von 1,50 g (5,13 mmol) **5**, 42,3 mg (5 mol%) AIBN und 51,9 mg (5 mol%) 1-Dodecanthiol in 15 mL abs. THF wurde ca. 3 Min. mit Argon gespült und im verschlossenen Kolben 3d bei 60°C gerührt. Die weitere Aufarbeitung wurde analog zu **4.2.6.** durchgeführt. Man erhielt 1,22 g (81%) eines stark gelben Pulvers.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 0,9\text{-}1,4$ (br, H^{B}), $1,9\text{-}2,4$ (br, H^{A}), $7,2\text{-}8,2$ (br, $\text{H}^{\text{H,I,J}}$) + (br, $\text{H}^{\text{D,E}}$, $\text{H}^{\text{F,G}}$), $9,2$ (br, H^{C}).

IR (KBr): $\nu = 3420-3340$ (NH-Valenz), 3040 (=CH-Valenz, Aromat), $2980,2920$ (CH-Valenz, aliph.), 1650 (-C=O-Valenz, Amid I), 1570 (Ringschw.), 1500 (NH-Deform., Amid II), 1400 (CH-Deform., aliph.), 1310 (-C-N-Valenz), 980 (=CH-Deform, (E)-Alken), 820 (1,4-disubst. Aromat), $770,690\text{ cm}^{-1}$ (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei $1290, 1210, 1170, 1020, 720, 660\text{ cm}^{-1}$.

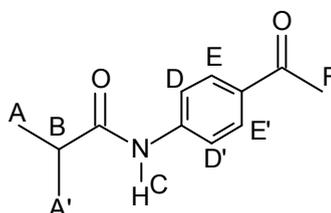
$$\lambda_{\max}(\text{THF}) = 341\text{ nm}; \lg [\epsilon/(\text{l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1})] = 5,06$$

T_g [°C]	$T_{\text{Zers.}}$ [°C]	M_w/M_n	P_n
-	330	17000/6100	20,9

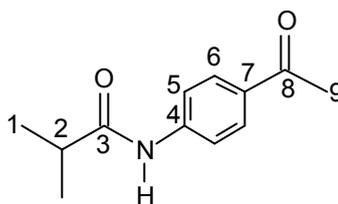
$(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2)_n$ (291,35) _n	Ber. C 78,33	H 5,88	N 4,81
	Gef. C 77,08	H 6,11	N 4,90

4.2.9. N-Isobutyryl-4-aminoacetophenon (9)

Zu einer Lösung von 5,0 g (36,99 mmol) 4-Aminoacetophenon und 6,0 mL Triethylamin in 30 mL Dichlormethan wurden bei 0°C unter Eiskühlung und Rühren 3,9 mL (37,22 mmol) Isobutyrylchlorid in 5 mL Dichlormethan zugetropft. Nach 3h Rühren bei RT wurde die Lösung auf ca. 250g Eis gegossen und mit verd. Salzsäure neutralisiert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit je 30 mL Wasser gewaschen und aus ca. 40 mL Ethanol/Wasser (4:1) umkristallisiert. Es entstanden 7,06 g (93%) blaßgelber Nadeln mit einem Schmp. von 131-132°C.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1,25$ (d, $^3J=6,85$ Hz, 6H, $\text{H}^{\text{A,A}'}$), $2,55$ (sep, 1H, H^{B}), $2,57$ (s, 3H, H^{F}), $7,57$ (d, $^3J=8,69$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{D,D}'}$), $7,78$ (d, $^3J=8,67$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{E,E}'}$), $8,18$ (s, 1H, H^{C}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 19,86$ ($2\times\text{C1}$), $26,77$ (C9), $36,97$ (C2), $119,49$ ($2\times\text{C5}$), $130,02$ ($2\times\text{C6}$), $132,94$ (C7), $143,34$ (C4), $176,54$ (C3), $197,70$ (C8).

IR (KBr): $\nu = 3310$ (NH-Valenz), 3100 (=CH-Valenz, Aromat), $2990, 2940, 2880$ (CH_3 -Valenz), $1650, 1670$ ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz, Amid I), $1610, 1590, 1470$ (Ringschw.), 1510 (NH-Deform., Amid II), $1410, 1365$ (CH_3 -Deform.), 1305 ($-\text{C}-\text{N}$ -Valenz), 825 cm^{-1} (1,4-disubst. Aromat).

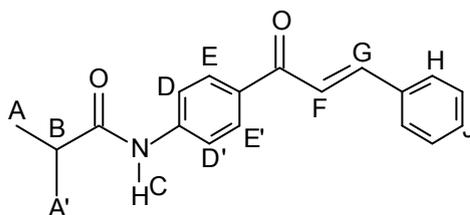
Weitere Banden bei $1270, 1120, 1100, 1050, 975, 950, 890, 850, 760, 685\text{ cm}^{-1}$.

MS (70 eV): $m/z(\%) = 205(15)$ [M^+], $135(28)$ [$\text{M}+1-(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$], $120(50)$ [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$], $92(14)$ [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4^+$], $77(5)$ [C_6H_5^+], $71(24)$ [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$], $65(22)$ [C_5H_5^+], $63(8)$ [C_5H_3^+], $51(5)$ [C_4H_3^+], $43(100)$ [C_3H_7^+], $39(28)$ [C_3H_3^+].

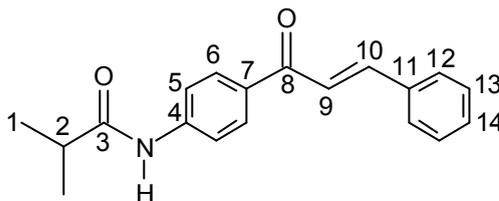
$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (205,26)	Ber. C 70,22	H 7,37	N 6,82
	Gef. C 69,73	H 7,25	N 7,29

4.2.10. 1-(N-Isobutyryl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (10)

Zu einem Gemisch von 3,0 g (14,62 mmol) N-Isobutyryl-4-aminoacetophenon **9** und 1,48 mL (14,62 mmol) Benzaldehyd wurden 30 mL einer alkalischen Methanol-Lösung (1,0 g KOH/100 mL Methanol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3d im Dunkeln und bei RT kräftig gerührt und anschließend mit konz. Essigsäure neutralisiert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und aus ca. 30 mL Ethanol/Wasser (v/v 4/1) umkristallisiert. Es entstanden 3,70 g (86%) eines gelben, kristallinen Feststoffs mit einem Schmp. von $132-133^\circ\text{C}$.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1,24$ (d, $^3J=6,88$ Hz, 6H, $\text{H}^{\text{A,A}'}$), 2,59 (sep, 1H, H^{B}), 7,39-7,61 (m, 5H, $\text{H}^{\text{H,I,J}}$), 7,54 (d, $^3J=15,68$ Hz, 1H, H^{F}), 7,70 (d, $^3J=8,46$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{D,D}'}$), 7,79 (d, $^3J=15,68$ Hz, 1H, H^{G}), 8,02 (d, $^3J=8,43$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{E,E}'}$), 8,27 (s, 1H, H^{C}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 19,40$ (C1), 36,60 (C2), 118,95 (C5), 121,60 (C9), 128,29 (C12), 128,81 (C14), 129,79 (C13), 130,39 (C6), 133,36 (C7), 134,71 (C11), 142,43 (C10), 144,46 (C4), 175,74 (C3), 188,98 (C8).

IR (KBr): $\nu = 3320$ (NH-Valenz), 3060 (=CH-Valenz, Aromat), 2970, 2930, 2880 (CH_3 -Valenz), 1670, 1655 ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz, Amid I), 1600, 1490 (Ringschw.), 1520 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH_3 -Deform.), 1305 ($-\text{C}-\text{N}$ -Valenz), 980 (=CH-Deform, (E)-Ethylen), 835 (1,4-disubst. Aromat), 760, 690 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1450, 1335, 1255, 1220, 1175, 1155, 1095, 1035, 940 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/z(\%) = 293(19) [\text{M}^+]$, 223(25) $[\text{M}+1-(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+]$, 195(7) [-], 131(5) $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+]$, 120(15) $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+]$, 103(10) $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}^+]$, 92(8) $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4^+]$, 77(13) $[\text{C}_6\text{H}_5^+]$, 71(22) $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+]$, 65(12) $[\text{C}_5\text{H}_5^+]$, 63(7) $[\text{C}_5\text{H}_3^+]$, 51(9) $[\text{C}_4\text{H}_3^+]$, 43(100) $[\text{C}_3\text{H}_7^+]$, 41(20) $[\text{C}_3\text{H}_5^+]$, 39(18) $[\text{C}_3\text{H}_3^+]$.

$$\lambda_{\text{max}} (\text{THF}) = 314,4 \text{ nm}; \lg [\epsilon / (\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})] = 4,93$$

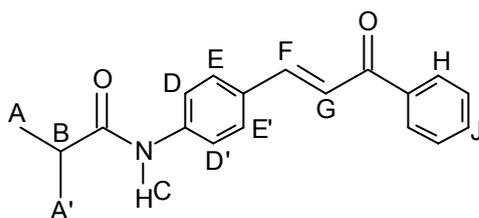
$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (293,37)

Ber. C 77,79 H 6,53 N 4,77

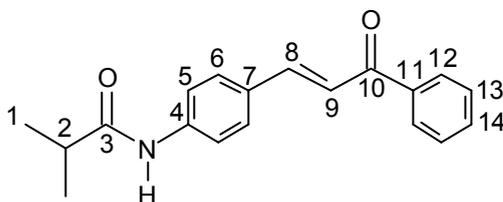
Gef. C 77,75 H 6,57 N 5,10

4.2.11. 3-(N-Isobutyryl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (11)

Zu einer Lösung von 5,0 g (22,39 mmol) **4** und 5,0 mL Triethylamin in 100 mL abs. Dichlormethan wurden bei -5°C unter Rühren 2,5 mL (leichter Überschuß) Isobutyrylchlorid in 5 mL Dichlormethan zugetropft. Nach 12h Rühren bei RT wurde die Lösung auf ca. 250g Eis gegossen und mit verd. Salzsäure neutralisiert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und aus ca. 40 mL Ethanol umkristallisiert. Es wurden 4,33 g (66%) eines orangen Feststoffs mit einem Schmp. von $153\text{-}154^{\circ}\text{C}$ isoliert.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1,30$ (d, $^3J=6,79$ Hz, 6H, $\text{H}^{\text{A,A}'}$), 2,58 (sep, 1H, H^{B}), 7,49 (d, $^3J=15,74$ Hz, 1H, H^{F}), 7,53-7,68 (m, 5H, $\text{H}^{\text{H,I,J}}$), 7,54 (d, $^3J=7,74$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{D,D}'}$), 7,59 (s, 1H, H^{C}), 7,79 (d, $^3J=15,70$ Hz, 1H, H^{G}), 8,04 (d, $^3J=7,70$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{E,E}'}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 19,71$ (C1), 36,90 (C2), 119,95 (C5), 121,13 (C9), 128,61 (C7), 128,77 (C12), 129,60 (C13), 130,70 (C6), 132,86 (C14), 138,52 (C4), 140,57 (C11), 144,49 (C8), 175,67 (C3), 190,83 (C10).

IR (KBr): $\nu = 3220, 3160$ (NH-Valenz), 3080, 3040 (=CH-Valenz, Aromat), 2960, 2920, 2880 (CH_3 -Valenz), 1660 ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz, Amid I), 1590 (Ringschw.), 1510 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH_3 -Deform.), 1310 ($-\text{C}-\text{N}$ -Valenz), 980 (=CH-Deform, (E)-Ethylen), 840 (1,4-disubst. Aromat), 770, 690 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1460, 1330, 1260, 1220, 1170, 1090, 1020, 940, 730 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/z(\%) = 293(34) [M^+]$, $223(42) [M+1-(CH_3)_2CH-C\equiv O^+]$, $207(8) [C_6H_5-C(O)CH=CH-C_6H_4^+]$, $194(9) [-]$, $146(15) [H_2N-C_6H_4-CH=CH-C\equiv O^+]$, $118(8) [H_2N-C_6H_4-CH=CH^+]$, $105(11) [C_6H_5-C\equiv O^+]$, $93(19) [^+H_3N-C_6H_5]$, $77(11) [C_6H_5^+]$, $71(13) [(CH_3)_2CH-C\equiv O^+]$, $43(100) [C_3H_7^+]$, $41(13) [C_3H_5^+]$.

λ_{max} (THF) = 344nm; $\lg [\epsilon/(l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})] = 4,97$

$C_{19}H_{19}NO_2$ (293,37)

Ber. C 77,79

H 6,53

N 4,77

Gef. C 77,75

H 6,57

N 5,10

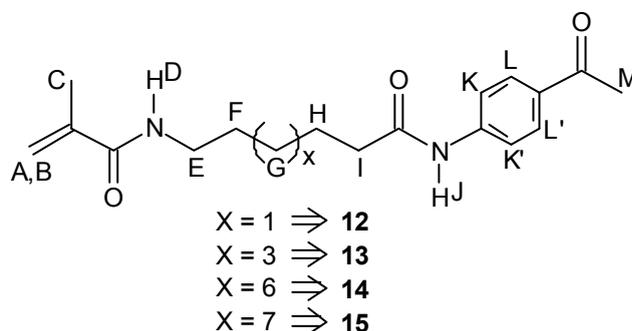
(AAV 1) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der modifizierten Acetophenone 12-15.

Zu einer Lösung von 25,1 mmol der N-methacryloylierten Aminosäure und 4,0 mL Triethylamin in 30 mL abs. THF werden unter Rühren bei -10 °C 25,1 mmol Chlorameisensäureethylester zugetropft, wobei Triethylammoniumhydrochlorid ausfällt. Nach 3h Rühren bei RT wird zu dieser Suspension eine Lösung aus 25,1 mmol 4-Aminoacetophenon in 15 mL abs. THF zugegeben und 3d gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und die Lösung eingengt. Der daraus resultierende Niederschlag wird in 50 mL Chloroform aufgenommen und jeweils zweimal mit je 30 mL 3%-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus ca. 30 mL Ethanol umkristallisiert.

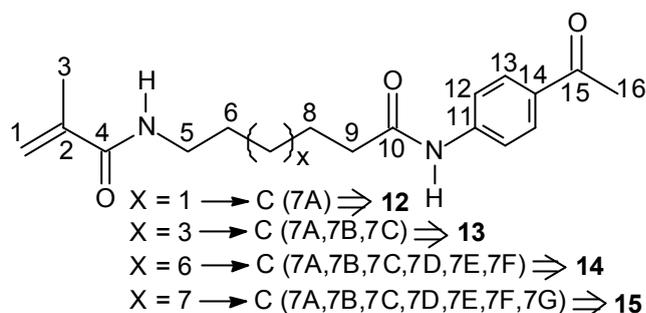
4.2.12. N-Methacryloyl-N'-(6-aminohexanoyl)-4-aminoacetophenon (12)

N-Methacryloyl-6-aminocaprinsäure:	5,00 g (25,10 mmol)
Triethylamin	4,0 mL
Chlorameisensäureethylester	2,50 mL (25,10 mmol)
4-Aminoacetophenon	3,39 g (25,10 mmol)

Ausbeute: 7,12 g (90%), Schmp.: 131-132 °C



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1,38$ (m, 2H, H^G), 1,57 (m, 2H, H^H), 1,75 (m, 2H, H^F), 1,95 (s, 3H, H^C), 2,40 (m, 2H, H^I), 2,56 (s, 3H, H^M), 3,30 (m, 2H, H^F), 5,32; 5,69 (AB-System, 2H, H^{A,B}), 6,23 (s, 1H, H^D), 7,70-7,90 (m, 4H, H^{K,L}), 8,79 (s, 1H, H^J).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 19,04$ (C3), 23,64 (C8), 25,16 (C7), 26,70 (C16), 29,53 (C6), 37,63 (C9), 39,76 (C5), 118,28 (C12), 120,00 (C1), 130,05 (C13), 132,88 (C14), 140,37 (C2), 143,44 (C11), 169,24 (C4), 172,45 (C10), 197,61 (C15).

IR (KBr): $\nu = 3300,3280$ (NH-Valenz), 3100 (=CH-Valenz,Aromat), 2940,2860 (CH-Valenz,aliph.), 1700 (-C=O-Valenz, arom. Keton), 1675,1655 (-C=O-Valenz, Amid I), 1620 (C=C-Valenz, Alken), 1600 (Ringschw.), 1530,1515 (NH-Deform., Amid II), 1405 (CH-Deform., aliph.), 1315 (-C-N-Valenz), 970 (=CH-Deform, E-Alken), 850 cm^{-1} (1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1475, 1360, 1270, 1250, 1170, 755, 730 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 316(4)$ [M^+], 182(18) [$\text{M}^+ - \text{HN-C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$], 135(36) [$\text{HN-C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + 1$], 120(37) [$\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4 - \text{C}\equiv\text{O}^+$], 98(27) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2^+$], 92(12) [$\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4^+$], 69(100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}\equiv\text{O}^+$], 65(21) [C_5H_5^+], 43(24) [C_3H_7^+], 41(89) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)^+$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ (316,40)	Ber. C 68,33	H 7,65	N 8,85
	Gef. C 68,06	H 7,58	N 9,00

4.2.13. N-Methacryloyl-N'-(8-aminooctanoyl)-4-aminoacetophenon (13)

N-Methacryloyl-8-aminooctansäure: 5,71 g (25,10 mmol)

Triethylamin 4,0 mL

Chlorameisensäureethylester 2,50 mL (25,10 mmol)

4-Aminoacetophenon 3,39 g (25,10 mmol)

Ausbeute: 7,25 g (83%), Schmp.: 123-125 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,35 (m, 6H, 3xH^G), 1,55 (m, 2H, H^H), 1,73 (m, 2H, H^F), 1,99 (s, 3H, H^C), 2,39 (m, 2H, H^I), 2,59 (s, 3H, H^M), 3,32 (m, 2H, H^F), 5,35; 5,71 (AB-System, 2H, H^{A,B}), 6,13 (s, 1H, H^D), 7,72-7,94 (m, 4H, H^{K,L}), 8,74 (s, 1H, H^J).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 18,85 (C3), 25,32 (C8), 26,59-28,99 (C7A-7C), 29,62 (C16), 31,99 (C6), 37,56 (C9), 39,71 (C5), 118,03 (C12), 119,11 (C1), 129,78 (C13), 132,64 (C14), 140,24 (C2), 143,25 (C11), 169,01 (C4), 172,47 (C10), 197,34 (C15).

IR (KBr): ν = 3420,3300 (NH-Valenz), 3100 (=CH-Valenz, Aromat), 2920,2840 (CH-Valenz, aliphatic.), 1700 (-C=O -Valenz, arom. Keton), 1660 (-C=O -Valenz, Amid I), 1590 (Ringschw.), 1520 (NH-Deform., Amid II), 1400 (CH-Deform., aliphatic.), 1320 (-C-N-Val.), 975 (=CH-Deform, E-Alken), 845 cm⁻¹ (1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1350, 1265, 1160 cm⁻¹.

MS (70 eV): m/z(%) = 344(10) [M⁺], 210(22) [H₂C=C(CH₃)C(O)NH(CH₂)₇C≡O⁺], 168(18) [210-CH₂=C=O⁺], 135(51) [HN-C₆H₄-C(O)CH₃+1]⁺, 120(56) [H₂N-C₆H₄-C≡O⁺], 69(100) [H₂C=C(CH₃)-C≡O⁺], 41(44) [H₂C=C(CH₃)⁺].

C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₃ (344,45)	Ber. C 69,74	H 8,19	N 8,13
	Gef. C 69,72	H 8,22	N 8,20

4.2.14. N-Methacryloyl-N'-(11-aminoundecanoyl)-4-aminoacetophenon (14)

N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure 6,76 g (25,10 mmol)

Chlorameisensäureethylester 2,50 mL (25,10 mmol)

Triethylamin 4,0 mL

4-Aminoacetophenon

3,39 g (25,10 mmol)

Ausbeute: 6,12 g (86%), Schmp.: 118-120 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,20 (m, 12H, 6x H^G), 1,45 (m, 2H, H^H), 1,66 (m, 2H, H^F), 1,89 (s, 3H, H^C), 2,32 (m, 2H, H^I), 2,56 (s, 3H, H^M), 3,23 (m, 2H, H^E), 5,24; 5,59 (AB-System, 2H, H^{A,B}), 5,81 (s, 1H, H^D), 7,33-7,95 (m, 4H, H^{K,L}), 8,11 (s, 1H, H^J).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 19,07 (C3), 25,73 (C8), 26,74 (C16), 27,04-29,81 (C7A-7F), 38,08 (C9), 40,04 (C5), 119,24 (C12), 119,63 (C1), 130,04 (C13), 132,99 (C14), 140,62 (C2), 143,18 (C11), 169,13 (C4), 172,42 (C10), 197,34 (C15).

IR (KBr): ν = 3370,3320,3280 (NH-Valenz), 3100,3060 (=CH-Valenz, Aromat), 2920,2840 (CH-Valenz, aliph.), 1710 (-C=O -Valenz, Keton), 1655 (-C=O -Valenz, 2'Amid I), 1615 (C=C-Valenz, Alken), 1600 (Ringschw.), 1530 (NH-Deform., 2'Amid II), 1410 (CH-Deform., aliph.), 1320 (-C-N-Valenz), 970 (=CH-Deform, E-Alken), 840 cm⁻¹ (1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden: 1460, 1370, 1320, 1280, 1255, 1205, 1170, 1110, 925, 720cm⁻¹.

MS (70 eV): m/z(%) = 386(3) [M⁺], 210(7) [-], 135(66) [HN-C₆H₄-C(O)CH₃+1], 120(20) [H₂N-C₆H₄-C≡O⁺], 112(8) [-], 98(25) [H₂C=C(CH₃)C(O)NHCH₂⁺], 92(12) [H₂N-C₆H₄⁺], 86(8) [-], 77(7) [C₆H₅⁺], 69(100) [H₂C=C(CH₃)-C≡O⁺], 65(9) [C₅H₅⁺], 55(22) [C₃H₂O⁺], 43(16) [C₃H₇⁺], 41(83) [H₂C=C(CH₃)⁺], 39(27) [C₃H₃⁺].

C₂₃H₃₄N₂O₃ (386,53)

Ber. C 71,47

H 8,87

N 7,25

Gef. C 70,53

H 8,77

N 7,07

4.2.15. N-Methacryloyl-N'-(12-aminododecanoyl)-4-aminoacetophenon (15)

N-Methacryloyl-12-amindodecansäure	7,11 g (25,10 mmol)
Triethylamin	4,0 mL
Chlorameisensäureethylester	2,50 mL (25,10 mmol)
4-Aminoacetophenon	3,39 g (25,10 mmol)

Ausbeute: 6,84 g (68%), Schmp.: 102-105 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,26 (m, 14H, 7xCH₂ H^G), 1,54 (m, 2H, H^H), 1,72 (m, 2H, H^F), 1,98 (s, 3H, H^C), 2,41 (m, 2H, H^I), 2,57 (s, 3H, H^M), 3,31 (m, 2H, H^E), 5,32; 5,69 (AB-System, 2H, H^{A,B}), 6,12 (s, 1H, H^D), 7,71-7,92 (m, 4H, H^{K,K',L,L'}), 8,82 (s, 1H, H^J).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 18,84 (C3), 24,35 (C8), 26,01 (C16), 27,07-29,55 (C7A-7G), 37,76 (C9), 39,92 (C5), 119,09 (C12), 119,46 (C1), 129,74 (C13), 132,55 (C14), 140,42 (C2), 143,35 (C11), 168,87 (C4), 172,59 (C10), 197,26 (C15).

IR (KBr): ν = 3420,3300 (NH-Valenz), 3100 (=CH-Valenz, Aromat), 2920,2840 (CH-Valenz, aliph.), 1700 (-C=O-Valenz, Keton), 1660 (-C=O -Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1520 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH-Deform., aliph.), 1320 (-C-N-Valenz), 970 (=CH-Deform, Alken), 840 cm⁻¹ (1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden: 1400, 1265, 1160, 925, 720cm⁻¹.

MS (70 eV): m/z(%) = 400(24) [M⁺], 266(60) [H₂C=C(CH₃)C(O)NH(CH₂)₁₁-C≡O⁺], 224(58) [266-CH₂=C=O]⁺, 135(48) [HN-C₆H₄-C(O)CH₃+1]⁺, 120(36) [H₂N-C₆H₄-C≡O⁺], 98(26) [H₂C=C(CH₃)C(O)NHCH₂⁺], 92(12) [H₂N-C₆H₄⁺], 69(100) [H₂C=C(CH₃)-C≡O⁺], 41(26) [H₂C=C(CH₃)⁺].

C ₂₄ H ₃₆ N ₂ O ₃ (400,56)	Ber. C 71,97	H 9,06	N 6,99
	Gef. C 71,88	H 9,01	N 6,75

(AAV 2) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der chalkonhaltigen Monomere mit Spacer 16-19.

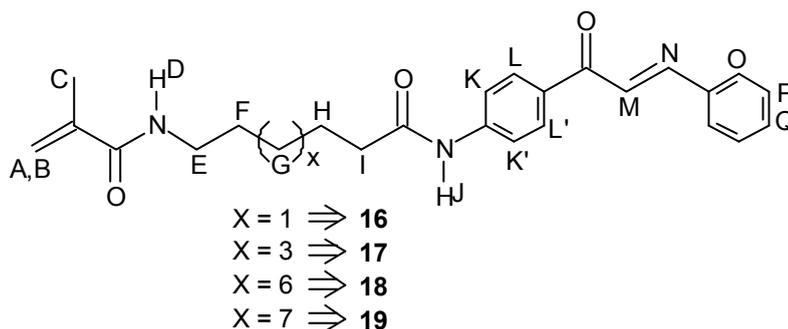
Zu einem Gemisch von 10,0 mmol des jeweiligen Acetophenons und 10,0 mmol Benzaldehyd wurden 50 mL einer alkalischen Methanol-Lösung zugegeben. Das Gemisch wurde 3d im Dunkeln und bei RT kräftig gerührt und anschließend mit konz. Essigsäure schwach sauer gestellt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

4.2.16. 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (16)

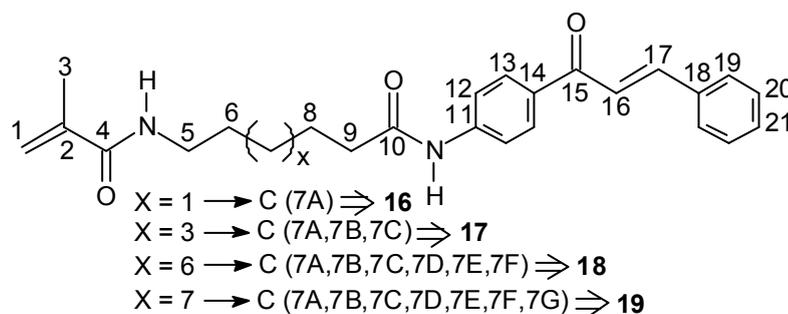
12 3,16 g (10,0 mmol)

Benzaldehyd 1,06 g (10,0 mmol)

Ausbeute: 3,56 g (88%), Schmp.: 133-135 °C (gelbe Kristalle)



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1,38$ (m, 2H, H^G), 1,57 (m, 2H, H^H), 1,75 (m, 2H, H^F), 1,89 (s, 3H, H^C), 2,40 (m, 2H, H^I), 3,30 (m, 2H, H^F), 5,32; 5,69 (AB-System, 2H, H^{A,B}), 6,23 (s, 1H, H^D), 7,43 (m, 5H, H^{O,P,Q}), 7,45 (d, ³J=15,66 Hz, 1H, H^N), 7,73 (d, ³J=15,68 Hz, 1H, H^M), 7,65-7,95 (m, 4H, H^{K,K',L,L'}), 8,35 (s, 1H, H^J).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 19,06$ (C3), 25,10 (C8), 26,58 (C7A), 29,52 (C6), 37,71 (C9), 39,69 (C5), 119,49 (C12), 119,89 (C1), 122,28 (C16), 128,80 (C19), 129,33 (C21), 130,25 (C20), 130,85 (C13), 133,88 (C14), 135,34 (C18), 140,40 (C2), 143,11 (C17), 144,89 (C11), 169,19 (C4), 172,25 (C10), 189,52 (C15).

IR (KBr): $\nu = 3360,3300$ (NH-Valenz), 3100 (=CH-Valenz, Aromat), 2940,2860 (CH-Valenz, aliphatic.), 1675,1655 ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1520,1510 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH-Deform., aliphatic.), 1305 ($-\text{C}-\text{N}$ -Valenz), 980 (=CH-Deform, E-Alken), 845 (1,4-disubst. Aromat), 770,695 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1475, 1360, 1270, 1255, 1170, 755, 730 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 404(18)$ [M^+], 223(17) [$\text{M}+1-\text{H}_2\text{C}=(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{O}^+$], 182(19) [$\text{H}_2\text{C}=(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{O}^+$], 131(8) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{O}^+$], 120(14) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 69(100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$], 51(15) [C_4H_3^+], 41(75) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)^+$], 39(26) [C_3H_3^+].

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ (404,51)	Ber.	C 74,23	H 6,98	N 6,93
	Gef.	C 74,02	H 6,85	N 6,90

4.2.17. 1-(N-Methacryloyl-8-aminoctanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (17)

13 3,45 g (10,0 mmol)

Benzaldehyd 1,06 g (10,0 mmol)

Ausbeute: 2,81 g (65%), Schmp.: 128-130 °C (gelbes Pulver)

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1,32$ (m, 2H, H^{G}), 1,54 (m, 2H, H^{H}), 1,72 (m, 2H, H^{F}), 1,99 (s, 3H, H^{C}), 2,41 (m, 2H, H^{I}), 3,31 (m, 2H, H^{E}), 5,35; 5,73 (AB-System, 2H, $\text{H}^{\text{A,B}}$), 6,27 (s, 1H, H^{D}), 7,43 (m, 5H, $\text{H}^{\text{O,P,Q}}$), 7,56 (d, $^3\text{J}=15,66$ Hz, 1H, H^{N}), 7,78 (d, $^3\text{J}=15,68$ Hz, 1H, H^{M}), 7,63-8,04 (m, 4H, $\text{H}^{\text{K,K';L,L'}}$), 9,06 (s, 1H, H^{J}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ = 18,87 (C3), 25,42 (C8), 26,70-29,10 (C7A-7C), 29,64 (C6), 37,59 (C9), 39,82 (C5), 119,33 (C12), 119,81 (C1), 122,03 (C16), 128,58 (C19), 129,74 (C21), 130,26 (C20), 130,68 (C13), 133,42 (C14), 135,06 (C18), 140,19 (C2), 143,32 (C17), 144,68 (C11), 169,09 (C4), 172,70 (C10), 189,40 (C15).

IR (KBr): ν = 3300 (NH-Valenz), 3040 (=CH-Valenz, Aromat), 2920,2840 (CH-Valenz, aliph.), 1640 (-C=O-Valenz, Amid I), 1590 (Ringschw.), 1540 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH-Deform., aliph.), 1305 (-C-N-Valenz), 980 (=CH-Deform, E-Alken), 830 (1,4-disubst. Aromat), 760,690 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1440, 1400, 1340, 1030 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%)$ = 432(10) [M^+], 223(48) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$] $^+$, 120(52) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 69(100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$], 41(75) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)^+$], 39(26) [C_3H_3^+].

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$ (432,56)	Ber.	C 74,97	H 7,46	N 6,48
	Gef.	C 74,99	H 7,41	N 6,52

4.2.18. 1-(N-Methacryloyl-11-aminoundecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (18)

14 4,75 g (10,0 mmol)

Benzaldehyd 1,06 g (10,0 mmol)

Ausbeute: 3,56 g (88%), Schmp.: 120-122 °C (gelbe Kristalle)

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1,20 (m, 12H, 6 \cdot CH_2 , H^{G}), 1,45 (m, 2H, H^{H}), 1,66 (m, 2H, H^{F}), 1,89 (s, 3H, H^{C}), 2,32 (m, 2H, H^{I}), 3,23 (m, 2H, H^{E}), 5,24; 5,59 (AB-System, 2H, $\text{H}^{\text{A,B}}$), 5,81 (s, 1H, H^{D}), 7,25-7,41 (m, 5H, $\text{H}^{\text{O,P,Q}}$), 7,46 (d, $^3\text{J}=15,65$ Hz, 1H, H^{N}), 7,72 (d, $^3\text{J}=15,65$ Hz, 1H, H^{M}), 7,65-7,95 (m, 4H, $\text{H}^{\text{K,K'},\text{L,L'}}$), 8,11 (s, 1H, H^{J}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 19,08$ (C3), 25,75 (C8), 27,04-29,42 (C7A-7F), 29,82 (C6), 38,09 (C9), 40,04 (C5), 49,50 (C12), 122,29 (C1), 128,70 (C16), 129,32 (C19), 129,71 (C21), 130,28 (C20), 130,82 (C13), 133,87 (C14), 135,38 (C18), 140,63 (C2), 143,05 (C17), 144,79 (C11), 169,01 (C4), 172,43 (C10), 189,41 (C15).

IR (KBr): $\nu = 3320$ (NH-Valenz), 3060 (=CH-Valenz, Aromat), 2920,2840 (CH-Valenz, aliphatic), 1660 (-C=O-Valenz, Amid I), 1605 (Ringschw.), 1525 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH-Deform., aliphatic), 980 (=CH-Deform, E-Alken), 835 (1,4-disubst. Aromat), 770,690 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1470, 1450, 1335, 1305, 1220, 1175, 1115, 925, 730 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 474(8)$ [M^+], 252(8) [$\text{H}_2\text{C}=(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{C}\equiv\text{O}^+$], 223(20) [$[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$], 131(16) [$[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{O}^+]$], 120(16) [$[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+]$], 103(12) [$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}^+]$], 98(14) [$[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2^+]$], 69(100) [$[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+]$], 41(69) [$[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)^+]$].

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$ (474,64)	Ber.	C 75,92	H 8,07	N 5,90
	Gef.	C 75,56	H 8,13	N 6,02

4.2.19. 1-(N-Methacryloyl-12-aminododecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (19)

15 4,00 g (10,0 mmol)

Benzaldehyd 1,06 g (10,0 mmol)

Ausbeute: 2,68 g (55%), Schmp.: 105-107 °C (gelbes Pulver)

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1,27$ (m, 14H, 7' CH_2 , H^G), 1,56 (m, 2H, H^H), 1,75 (m, 2H, H^F), 1,99 (s, 3H, H^C), 2,45 (m, 2H, H^I), 3,32 (m, 2H, H^E), 5,34; 5,71 (AB-System, 2H, $\text{H}^{A,B}$), 6,04 (s, 1H, H^D), 7,43 (m, 5H, $\text{H}^{O,P,Q}$), 7,56 (d, $^3\text{J}=15,66$ Hz, 1H, H^N), 7,82 (d, $^3\text{J}=15,66$ Hz, 1H, H^M), 7,64-8,05 (m, 4H, $\text{H}^{K,K',L,L'}$), 8,60 (s, 1H, H^J).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ = 18,87 (C3), 25,61 (C8), 26,95-29,42 (C7A-7G), 29,66 (C6), 37,84 (C9), 39,92 (C5), 119,23 (C12), 119,45 (C1), 122,06 (C16), 128,56 (C19), 129,10 (C21), 130,03 (C20), 130,62 (C13), 133,51 (C14), 135,13 (C18), 140,39 (C2), 143,08 (C17), 144,58 (C11), 168,84 (C4), 172,47 (C10), 189,25 (C15).

IR (KBr): ν = 3300 (NH-Valenz), 3060 (=CH-Valenz, Aromat), 2930,2850 (CH-Valenz, aliph.), 1660,1640 (–C=O-Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1530 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH-Deform., aliph.), 1315 (–C–N-Valenz), 985 (=CH-Deform, E-Alken), 840 (1,4-disubst. Aromat), 770,690 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

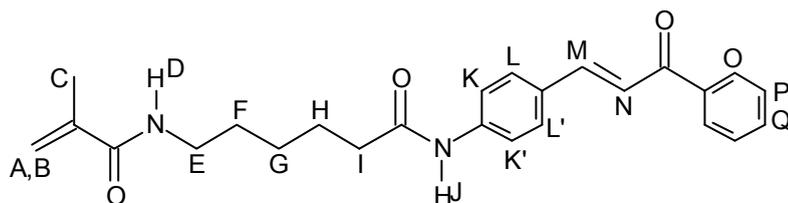
Weitere Banden bei 1430, 1390, 1320, 1010 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%)$ = 488(11) [M^+], 223(35) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$] $^+$, 120(38) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 69(100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$], 41(85) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$] $^+$, 39(32) [C_3H_3] $^+$.

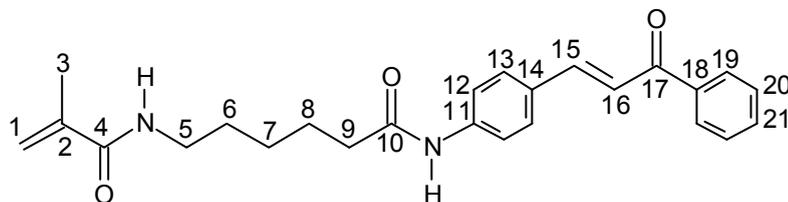
$\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_3$ (488,67)	Ber.	C 76,19	H 8,25	N 5,73
	Gef.	C 76,22	H 8,29	N 5,70

4.2.20. 3-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (20)

Zu einer Lösung von 4,00 g (20,06 mmol) N-Methacryloyl-6-aminocaprinsäure in 60 mL THF wurden 4,0 mL Triethylamin und unter Eiskühlung 2,0 mL Chlorameisensäureethylester in 5 mL THF zugegeben. Nach ca. 2h rühren bei RT wurden 4,50 g (20,06 mmol) **4** in 40 mL THF innerhalb von 2h zugetropft und 12h gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf ca. 500 g Eis gegossen und solange gerührt, bis das Eis geschmolzen ist. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, in ca. 100 mL 1N HCl aufgenommen und ca. 3h gerührt. Anschließend wurde der Rückstand abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Ethanol/Aceton (50/30) umkristallisiert. Man erhielt 2,70 g (33%) oranger Kristalle mit einem Schmp. von 145-147 °C.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,47 (m, 2H, H^G), 1,63 (m, 2H, H^H), 1,82 (m, 2H, H^F), 2,00 (s, 3H, H^C), 2,43 (m, 2H, H^I), 3,37 (m, 2H, H^F), 5,35; 5,72 (AB-System, 2H, H^{A,B}), 6,01 (s, 1H, H^D), 7,49 (d, ³J=15,69 Hz, 1H, H^M), 7,51-7,55 (m, 5H, H^{O,P,Q}), 7,64-8,04 (m, 4H, H^{K,K',L,L'}), 7,80 (d, ³J=15,69 Hz, 1H, H^N), 7,94 (s, 1H, H^J).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 18,81 (C3), 24,83 (C8), 26,21 (C7), 29,19 (C6), 37,48 (C9), 39,34 (C5), 119,61 (C12), 119,91 (C1), 121,09 (C16), 128,61 (C14), 128,75 (C19), 129,56 (C20), 130,45 (C21), 132,82 (C13), 138,55 (C11), 140,24 (C18), 140,62 (C2), 144,49 (C15), 168,91 (C4), 171,73 (C10), 190,77 (C17).

IR (KBr): ν = 3380,3320 (NH-Valenz), 3100 (=CH-Valenz, Aromat), 2920,2820 (CH-Valenz, aliph.), 1690,1660 (C=O-Valenz, 2^o Amid I), 1600 (Ringschw.), 1540 (NH-

Deform., 2^o Amid II), 1410 (CH-Deform., aliph.), 1320 (C–N-Valenz), 970 (=CH-Deform, E-Alken), 830 (1,4-disubst. Aromat), 760,690 cm⁻¹ (monosubst. Aromat).

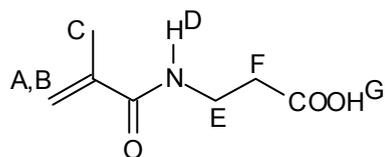
Weitere Banden bei 1455, 1340, 1250, 1170 cm⁻¹.

MS (70 eV): m/z(%) = 404(18) [M⁺], 223(70) [M+1-H₂C=(CH₃)C(O)NH(CH₂)₅C≡O⁺], 146(25) [H₂N-C₆H₄-CH=CH-C≡O⁺], 105(30) [C₆H₅-C≡O⁺], 69(100) [H₂C=C(CH₃)-C≡O⁺], 41(56) [H₂C=C(CH₃)⁺].

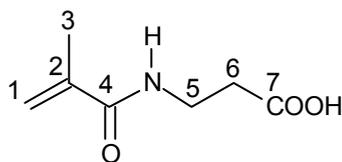
C ₂₅ H ₂₈ N ₂ O ₃ (404,51)	Ber.	C 74,23	H 6,98	N 6,93
	Gef.	C 74,28	H 6,89	N 6,98

4.2.21. N-Methacryloyl-3-aminopropionsäure (21)

10,00 g (0,11 mol) 3-Aminopropionsäure und 20 mL Methacrylsäureanhydrid wurden in 50 mL CH₂Cl₂ gelöst und 1d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel einrotiert, der Rückstand in 50 mL 1M HCl aufgenommen und 1h gerührt. Danach wurde die Salzsäure abdekantiert, der Rückstand neutral gewaschen und in ca. 10 mL Ethanol aufgenommen. Anschließend wurde das Lösungsmittel einrotiert und der Rückstand im Vak. 1d bei 50 °C getrocknet. Man erhielt 8,42 g (47%) eines zähen, nicht kristallisierbaren, Öls.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,92 (s, 3H, H^C), 2,59 (m, 2H, H^F), 3,55 (m, 2H, H^E), 5,32; 5,70 (AB-System, 2H, H^{A,B}), 6,83 (s, 1H, H^D), 9,85 (s, 1H, H^G).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 18,54 (C3), 33,78 (C6), 36,31 (C5), 120,64 (C1), 139,44 (C2), 169,23 (C4), 175,95 (C7).

IR (Film): $\nu = 3600$ (OH-Valenz), 3320 (NH-Valenz), 2920,2820 (CH-Valenz, aliph.), 1730 (–C=O-Valenz, Säure), 1660 (–C=O-Valenz, Amid I), 1540 (NH-Deform., Amid II), 1460 (CH-Deform., aliph.), 1320 (–C–N-Valenz).

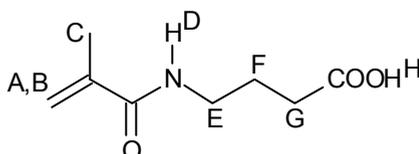
Weitere Banden bei 1220, 1160 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 157(11) [M^+]$, 140(28) $[H_2C=C(CH_3)C(O)NH(CH_2)_2C\equiv O^+]$, 116(40) [-], 98(25) $[H_2C=C(CH_3)C(O)NHCH_2^+]$, 86(24) [-], 69(100) $[H_2C=C(CH_3)C\equiv O^+]$, 41(56) $[H_2C=C(CH_3)^+]$.

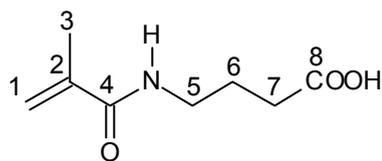
$C_7H_{11}NO_3$ (157,17) Ber.	C 53,49	H 7,05	N 8,91
Gef.	C 53,55	H 7,01	N 8,86

4.2.22. N-Methacryloyl-4-aminobuttersäure (22)

10,00 g (96,98 mmol) 4-Aminobuttersäure wurden in 100 mL CH_2Cl_2 vorgelegt, mit 16,0 mL Triethylamin versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Danach wurden 10,0 mL Methacryloylchlorid innerhalb von 30 Min. zugetropft und 4h bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wurde die Mischung 1d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel einrotiert. Der Rückstand wurde in 300 mL Wasser aufgenommen, auf ca. 40 °C erwärmt und Wasser abdekantiert. Danach wurde der Rückstand in ca. 10 mL Ethanol aufgenommen, 1h gerührt und das Lösungsmittel einrotiert. Nach Trocknung im Vak. bei 50 °C erhielt man 11,26 g (68%) eines zähen Öls.



1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 1,80$ (m, 2H, H^F), 1,83 (s, 3H, H^C), 2,42 (m, 2H, H^G), 3,26 (m, 2H, H^E), 5,21; 5,61 (AB-System, 2H, $H^{A,B}$), 6,87 (s, 1H, H^D), 9,73 (s, 1H, H^H).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 18,59$ (C3), 24,49 (C6), 33,15 (C7), 38,72 (C5), 119,62 (C1), 139,75 (C2), 169,34 (C4), 176,21 (C8).

IR (Film): $\nu = 3600$ (OH-Valenz), 3300 (NH-Valenz), 2920,2820 (CH-Valenz, aliph.), 1730 ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz, Säure), 1670 ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz, Amid I), 1540 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH-Deform., aliph.), 1330 ($-\text{C}-\text{N}$ -Valenz).

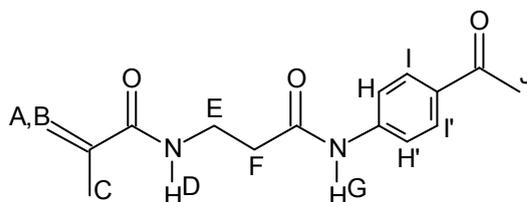
Weitere Banden bei 1230, 1180 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 171(8) [\text{M}^+]$, 153(13) $[\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}]$, 98(19) $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2^+]$, 86(58) $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2^+]$, 69(80) $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+]$, 41(100) $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)^+]$.

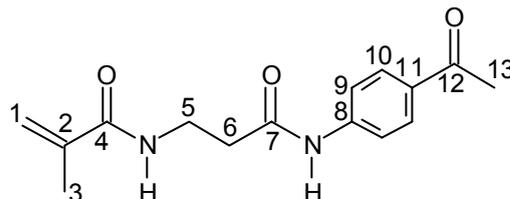
$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (171,20) Ber.	C 56,13	H 7,65	N 8,18
Gef.	C 56,09	H 7,70	N 8,25

4.2.23. N-Methacryloyl-N'-(3-aminopropanoyl)-4-aminoacetophenon (23)

Eine Lösung von 6,00 g (38,18 mmol) **21** und 7,0 mL Triethylamin in 60 mL abs. THF wurde auf 0 °C abgekühlt und mit 7,0 mL Chlorameisensäureethylester in 10 mL abs. THF innerhalb von 30 Min. zur Reaktion gebracht. Nach 6h Rühren bei RT wurde zu dieser Suspension eine Lösung von 5,16 g (38,18 mmol) 4-Aminoacetophenon in 30 mL abs. THF zugegeben und 1d unter Rückfluß gerührt. Danach wurde der Niederschlag abgesaugt und die Lösung einrotiert. Der pastöse Rückstand wurde in 50 mL CHCl_3 aufgenommen und jeweils zweimal mit je 50 mL 3%-iger NaHCO_3 -Lösung und Wasser extrahiert. Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wurde aus 50 mL Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 4,86 g (46%) einer pastösen Substanz mit einem Schmp. von 39-41 °C sowie 2,85 g von **25** mit einem Schmp. von 180-182 °C)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 2,00$ (s, 3H, H^{C}), 2,61 (s, 3H, H^{J}), 2,75 (m, 2H, H^{F}), 3,75 (m, 2H, H^{E}), 5,39; 5,77 (AB-System, 2H, $\text{H}^{\text{A,B}}$), 6,85 (s, 1H, H^{D}), 7,96-7,97 (m, 4H, $\text{H}^{\text{H,H',I,I'}}$), 8,37 (s, 1H, H^{G}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 18,78$ (C3), 25,99 (C13), 31,45 (C6), 39,45 (C5), 119,23 (C1), 119,98 (C9), 129,86 (C10), 135,23 (C11), 138,18 (C8), 140,11 (C2), 169,44 (C4), 173,05 (C7), 197,55 (C12).

IR (Film): $\nu = 3320$ (NH-Valenz), 3080 (=CH-Valenz, Aromat), 2940,2860 (CH-Valenz, aliph.), 1710 (-C=O-Valenz, arom. Keton), 1680,1650 (-C=O-Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1520,1500 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH-Deform., aliph.), 1315 (-C-N-Valenz), 970 (=CH-Deform, Alken), 850 cm^{-1} (1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1475, 1360, 1270, 1250, 1170, 755, 730 cm^{-1} .

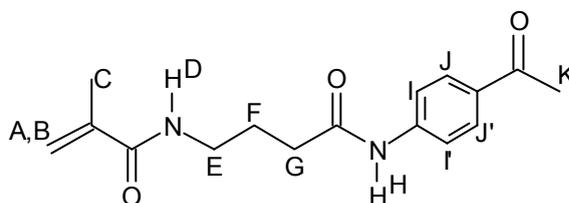
MS (70 eV): $m/z(\%) = 274(15)$ [M^+], 140(9) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{O}^+$], 135(36) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3^+$], 120(55) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 98(10) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{NHCH}_2^+$], 69(100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 41(88) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)^+$].

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (274,32)	Ber. C 65,68	H 6,61	N 10,21
	Gef. C 65,59	H 6,69	N 10,25

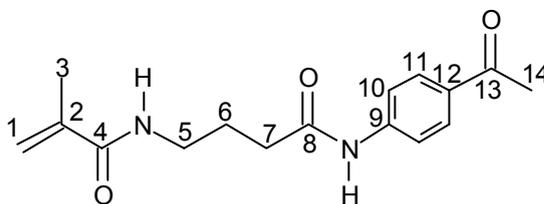
4.2.24. N-Methacryloyl-N'-(4-aminobutanoyl)-4-aminoacetophenon (24)

22:	6,00 g (35,05 mmol)
Triethylamin	5,0 mL
Chlorameisensäureethylester	3,50 mL (25,10 mmol) in 10 mL THF
4-Aminoacetophenon	4,74 g (35,05 mmol) in 30 mL THF

Synthese und Aufarbeitung wie unter **4.2.23**. Nach umkristallisieren aus ca. 40 mL Ethanol wurden 4,58 g (45%) einer pastösen Substanz mit einem Schmp. 65-67 °C erhalten. Daneben wurden 2,38 g von **25** erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,96 (m, 2H, H^F), 1,99 (s, 3H, H^C), 2,47 (m, 2H, H^G), 2,58 (s, 3H, H^K), 3,45 (m, 2H, H^E), 5,37; 5,79 (AB-System, 2H, H^{A,B}), 6,65 (s, 1H, H^P), 7,75-7,96 (m, 4H, H^{I,I',J,J'}), 9,61 (s, 1H, H^H).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 18,74 (C3), 26,22 (C14), 26,54 (C6), 35,12 (C7), 39,22 (C5), 119,19 (C1), 120,28 (C10), 129,71 (C11), 132,72 (C12), 139,59 (C9), 143,00 (C2), 169,90 (C4), 172,17 (C8), 197,38 (C13).

IR (Film): ν = 3330 (NH-Valenz), 3060 (=CH-Valenz, Aromat), 2940, 2860 (CH-Valenz, aliph.), 1715 (-C=O-Valenz, arom. Keton), 1680, 1640 (-C=O-Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1530, 1510 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH-Deform., aliph.), 1325 (-C-N-Valenz), 980 (=CH-Deform, Alken), 860 cm⁻¹ (1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1460, 1350, 1240, 1160, 755, 730 cm⁻¹.

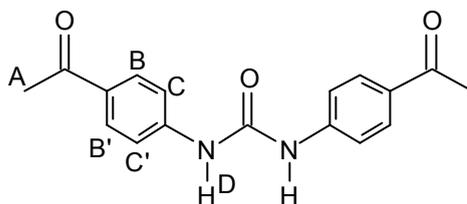
MS (70 eV): $m/z(\%) = 288(23) [M^+]$, $154(16) [H_2C=C(CH_3)C(O)NH(CH_2)_3C\equiv O^+]$, $135(26) [H_2N-C_6H_4-C(O)CH_3]^+$, $120(38) [H_2N-C_6H_4-C\equiv O^+]$, $98(25) [H_2C=C(CH_3)C(O)-NHCH_2^+]$, $69(100) [H_2C=C(CH_3)-C\equiv O^+]$, $41(36) [H_2C=C(CH_3)^+]$.

$C_{16}H_{20}N_2O_3$ (288,35)	Ber. C 66,65	H 6,99	N 9,72
	Gef. C 66,61	H 6,91	N 9,65

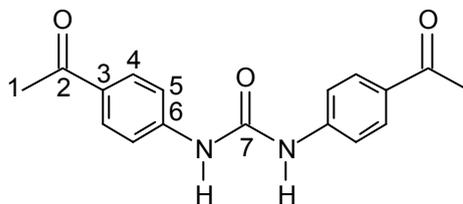
4.2.25. N,N'-Di-(4-aminoacetophenon)-harnstoff (25)

Isoliert aus der Reaktion von **21** und **22** mit 4-Aminoacetophenon.

Farblose Kristalle mit einem Schmp. von 180-182 °C.



1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 2,51$ (s, 3H, H^A), 7,58-7,91 (m, 4H, $H^{B,B',C,C'}$), 9,17 (s, 1H, H^D),



$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100,6 MHz): $\delta = 26,87$ (C1), 118,01 (C4), 130,21 (C5), 131,41 (C3), 144,51 (C6), 152,45 (C7), 196,85 (C2).

IR (KBr): $\nu = 3350$ (NH-Valenz), 3120 (=CH-Valenz, Aromat), 2940 (CH-Valenz, aliph.), 1710 (-C=O -Valenz, arom. Keton), 1660 (-C=O -Valenz, Harnstoff), 1580 (Ringschw.), 1520 (NH-Deform., Amid II), 1310 (-C-N-Valenz), 840 cm^{-1} (1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1400, 1360, 1180, 960 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 296(21) [M^+]$, $161(23) [CH_3C(O)-C_6H_4-NH-C\equiv O^+]$, $135(44) [H_2N-C_6H_4-C(O)CH_3]^+$, $120(100) [H_2N-C_6H_4-C\equiv O^+]$, $92(25) [H_2N-C_6H_4^+]$, $43(34) [HN=C=O]^+$.

$C_{17}H_{16}N_2O_3$ (296,32)	Ber. C 68,91	H 5,44	N 9,45
	Gef. C 68,99	H 5,46	N 9,39

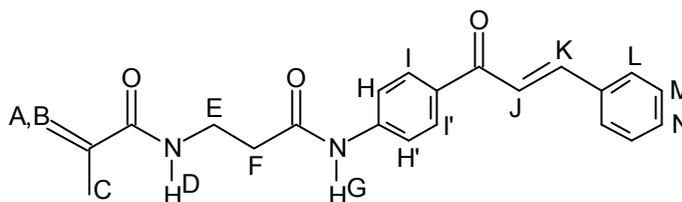
4.2.26. 1-(N-Methacryloyl-3-aminopropanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (26)

23: 5,00 g (18,23 mmol)

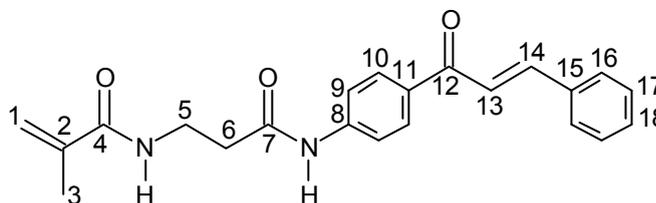
Benzaldehyd: 1,93 g (18,23 mmol)

Durchführung und Aufarbeitung nach **AAV 2**. Umkristallisiert aus 400 mL Ethanol.

Ausbeute: 4,68 g (71%), Schmp.: 158-160 °C



1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 1,84$ (s, 3H, H^C), $2,59$ (m, 2H, H^F), $2,43$ (m, 2H, H^E), $5,29$; $5,65$ (AB-System, 2H, $H^{A,B}$), $6,48$ (s, 1H, H^D), $7,43$ - $7,74$ (m, 5H, $H^{L,M,N}$), $7,71$ (d, $^3J=15,69$ Hz, 1H, H^K), $7,93$ (d, $^3J=15,70$ Hz, 1H, H^J), $7,80$ - $8,15$ (m, 4H, $H^{H,H',I,I'}$), $9,56$ (s, 1H, H^G).



$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 100,6 MHz): $\delta = 19,16$ (C3), $36,08$ (C6), $39,53$ (C5), $119,10$ (C1), $119,57$ (C9), $122,66$ (C13), $128,93$ (C16), $129,33$ (C18), $129,98$ (C17), $130,20$ (C10), $132,22$ (C11), $135,41$ (C15), $140,58$ (C2), $143,87$ (C8), $144,71$ (C14), $168,25$ (C4), $172,77$ (C7), $188,16$ (C12).

IR (KBr): $\nu = 3340,3300$ (NH-Valenz), 3120 (=CH-Valenz,Aromat), $2920,2820$ (CH-Valenz,aliph.), $1680,1640$ (C=O-Valenz, 2^o Amid I), 1600 (Ringschw.), 1520 (NH-Deform., Amid II), 1425 (CH-Deform.,aliph.), 1320 (C-N-Valenz), 980 (=CH-Deform, E-Alken), 840 (1,4-disubst. Aromat), $760,690\text{ cm}^{-1}$ (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei $1460, 1320, 1200, 1150\text{ cm}^{-1}$.

MS (70 eV): $m/z(\%) = 362(30)$ [M^+], $223(96)$ [$H_2N-C_6H_4-C(O)-CH=CH-C_6H_5^+$], $146(42)$ [$H_2N-C_6H_4-C(O)-CH=CH^+$], $120(77)$ [$H_2N-C_6H_4-C\equiv O^+$], $98(62)$ [$H_2C=C(CH_3)C(O)NHCH_2^+$], $69(100)$ [$H_2C=C(CH_3)C\equiv O^+$], $41(52)$ [$H_2C=C(CH_3)^+$].

$C_{22}H_{22}N_2O_3$ (362,43)	Ber.	C 72,91	H 6,12	N 7,73
	Gef.	C 72,96	H 6,18	N 7,76

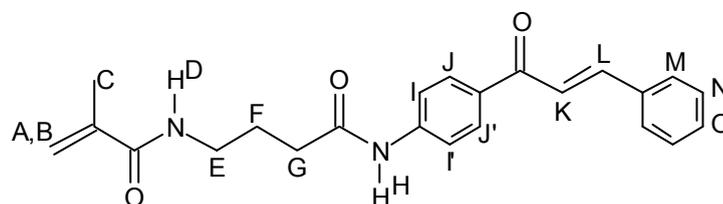
4.2.27. 1-(N-Methacryloyl-4-aminobutanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (27)

24: 5,00 g (17,34 mmol)

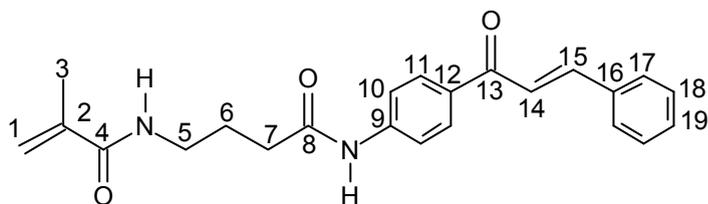
Benzaldehyd: 1,84 g (17,34 mmol)

Durchführung und Aufarbeitung nach **AAV 2**. Umkristallisiert aus 250 mL Ethanol.

Ausbeute: 4,45 g (68%), Schmp.: $151-153\text{ }^\circ\text{C}$



¹H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 1,93$ (m, 2H, H^F), $1,99$ (s, 3H, H^C), $2,48$ (m, 2H, H^G), $3,48$ (m, 2H, H^E), $5,39; 5,81$ (AB-System, 2H, $H^{A,B}$), $6,51$ (s, 1H, H^D), $7,43-7,64$ (m, 5H, $H^{M,N,O}$), $7,54$ (d, $^3J=15,62\text{ Hz}$, 1H, H^I), $7,80-8,05$ (m, 4H, $H^{I',J',J''}$), $7,83$ (d, $^3J=15,70\text{ Hz}$, 1H, H^K), $9,51$ (s, 1H, H^H).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 18,73$ (C3), 26,37 (C6), 35,16 (C7), 39,19 (C5), 119,35 (C1), 120,72 (C10), 122,12 (C14), 128,58 (C17), 129,10 (C19), 130,02 (C18), 130,23 (C11), 133,65 (C12), 135,15 (C16), 139,55 (C2), 142,96 (C9), 144,63 (C15), 169,96 (C4), 172,14 (C8), 189,40 (C13).

IR (KBr): $\nu = 3340,3320$ (NH-Valenz), 3100 (=CH-Valenz,Aromat), 2920,2820 (CH-Valenz,aliphat.), 1670,1640 (–C=O-Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1520 (NH-Deform., Amid II), 1430 (CH-Deform., aliphat.), 1340 (–C–N-Valenz), 995 (=CH-Deform, E-Alken), 850 (1,4-disubst. Aromat), 770,680 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1465, 1380, 1220, 1150 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 376(8)$ [M^+], 273(25) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 223(87) 223(96) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5^+$], 154(22) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 146(38) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}^+$], 120(68) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 98(50) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2^+$], 69(100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$], 41(33) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)^+$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ (376,45)	Ber.	C 73,38	H 6,43	N 7,44
	Gef.	C 73,40	H 6,40	N 7,40

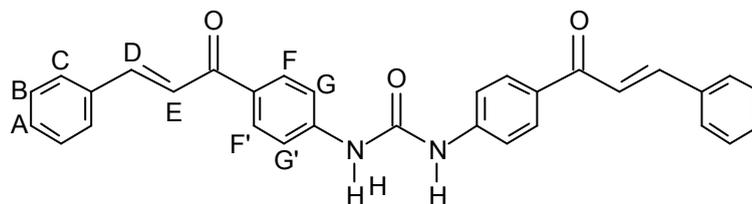
4.2.28. N,N'-Di-[1-(4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on]-harnstoff (28)

25: 2,50 g (8,43 mmol)

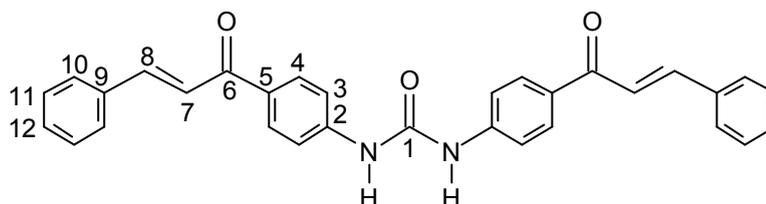
Benzaldehyd: 1,79 g (16,86 mmol)

Durchführung und Aufarbeitung nach **AAV 2**. Umkristallisiert aus 20 mL Ethanol.

Ausbeute: 2,59 g (65%), Schmp.: 240-242 °C



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 7,44-7,66 (m, 5H, $\text{H}^{\text{A,B,C}}$), 7,67-8,16 (m, 4H, $\text{H}^{\text{F,F',G,G'}}$), 7,74 (d, 1H, $^3\text{J}=15,64$ Hz, H^{D}), 7,92 (d, 1H, $^3\text{J}=15,64$ Hz, H^{E}), 9,26 (s, 1H, H^{H}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100,6 MHz): δ = 118,22 (C3), 122,71 (C7), 129,48 (C10), 130,45 (C11), 130,68 (C4), 130,99 (C12), 132,02 (C9), 135,46 (C5), 143,73 (C8), 144,65 (C2), 152,48 (C1), 188,02 (C6)..

IR (KBr): ν = 3360 (NH-Valenz), 3040 (=CH-Valenz, Aromat), 1720 (-C=O -Valenz, arom. Keton), 1650 (-C=O-Valenz, Harnstoff), 1600 (Ringschw.), 1530 (NH-Deform., Amid II), 1340 (-C-N-Valenz), 980 (=CH-Deform, E-Alken), 830 (1,4-disubst. Aromat), 760,690 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1400, 1410, 1220, 1170 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%)$ = 472(6) [M^+], 249(100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}\equiv\text{O}^+$], 223(50) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2^+$], 146(39) [$\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CH=CH}^+$], 120(32) [$\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{O}^+$], 103(32) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}^+$], 77(26) [C_6H_5^+], 43(31) [HN=C=O^+].

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ (472,54)	Ber. C 78,80	H 5,12	N 5,93
	Gef. C 78,75	H 5,07	N 5,99

(AAV 3) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die radikalische Polymerisation der Monomere 16-20, 26 und 27

Eine Lösung von 3,00 g des jeweiligen Monomeren, AIBN (5 mol%) und 1-Dodecanthiol (5 mol%) in 30 mL abs. THF wurde ca. 5 Min. mit Argon gespült und 2d unter Rückfluß gerührt. Die zähflüssige Lösung wurde je nach Bedarf mit 20 mL THF verdünnt und in 400 mL Diethylether eingetropft. Nach Abtrennung des Polymers wird nochmals in 30 mL THF gelöst und in 400 mL Methanol ausgefällt. Nach Abtrennung der Polymere wurden diese im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.2.29. Poly-[1-(N-methacryloyl-3-aminopropanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (29)

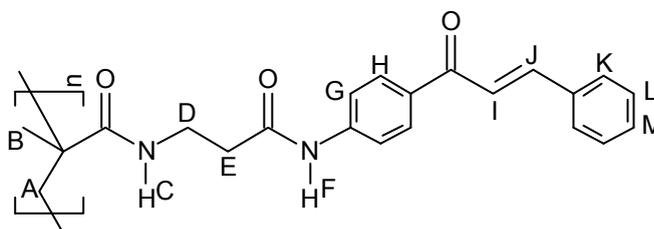
26: 3,00 g (8,28 mmol)

AIBN: 68 mg (5 mol%)

1-Dodecanthiol 84 mg (5 mol%)

Ausbeute: 2,46 g (82%)

$(C_{22}H_{22}N_2O_3)_n$ (362,43) _n	Ber.	C 72,91	H 6,12	N 7,73
	Gef.	C 72,83	H 6,25	N 7,79



¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 0,81-1,09 (br, 3H, H^B), 1,72 (br, 2H, H^A), 2,48 (br, 2H, H^E), 2,54 (br, 2H, H^D), 7,38-7,77 (m, br, 11H, H^{G,H,I,J,K,L,M}), 8,04 (s, br, 1H, H^C), 10,23 (s, br, 1H, H^F).

4.2.30. Poly-[1-(N-methacryloyl-4-aminobutanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (30)

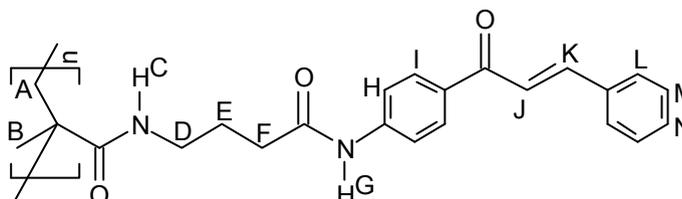
27: 3,00 g (7,96 mmol)

AIBN: 66 mg (5 mol%)

1-Dodecanthiol 81 mg (5 mol%)

Ausbeute: 2,22 g (74%)

$(C_{23}H_{24}N_2O_3)_n$ (376,45) _n	Ber.	C 73,38	H 6,43	N 7,44
	Gef.	C 73,29	H 6,38	N 7,46



¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 0,95-1,09 (br, 3H, H^B), 1,73-1,85 (br, 4H, H^A+H^E), 2,32 (br, 2H, H^F), 3,08 (br, 2H, H^D), 7,28-7,93 (m, br, 11H, H^{H,I,J,K,L,M,N}), 8,14 (s, br, 1H, H^C), 10,21 (s, br, 1H, H^G).

4.2.31. Poly-[1-(N-methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (31)

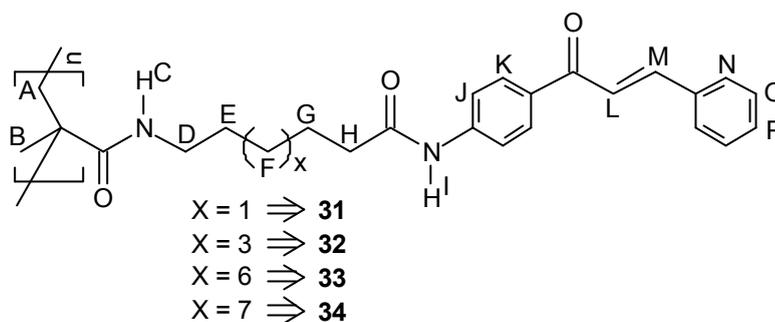
16: 3,00 g (7,42 mmol)

AIBN: 61 mg (5 mol%)

1-Dodecanthiol 75 mg (5 mol%)

Ausbeute: 2,78 g (92%)

$(C_{25}H_{28}N_2O_3)_n$ (404,51) _n	Ber.	C 74,23	H 6,98	N 6,93
	Gef.	C 74,32	H 6,85	N 6,85



¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): $\delta = 0,82-0,96$ (br, 3H, H^B), 1,17-1,30 (br, 6H, H^A, H^F, H^G), 1,51 (br, 2H, H^E), 2,22 (br, 2H, H^H), 2,97 (br, 2H, H^D), 7,31-8,03 (m, br, 12H, H^C, H^{J,K}, H^{L,M}, H^{N,O,P}), 10,12 (s, br, 1H, H^I).

4.2.32. Poly-[1-(N-methacryloyl-8-aminoctanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on](32)

17: 3,00 g (6,93 mmol)

AIBN: 57 mg (5 mol%)

1-Dodecanthiol 71 mg (5 mol%)

Ausbeute: 2,19 g (73%)

(C ₂₇ H ₃₂ N ₂ O ₃) _n (432,56) _n	Ber.	C 74,97	H 7,46	N 6,48
	Gef.	C 74,85	H 7,38	N 6,58

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): $\delta = 0,89-0,95$ (br, 3H, H^B), 1,21-1,35 (br, 10H, H^A, 3xH^F, H^G), 1,54 (br, 2H, H^E), 2,29 (br, 2H, H^H), 2,92 (br, 2H, H^D), 7,37-8,07 (m, br, 12H, H^C, H^{J,K}, H^{L,M}, H^{N,O,P}), 10,15 (s, br, 1H, H^I).

4.2.33. Poly-[1-(N-methacryloyl-11-aminoundecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (33)

18: 3,00 g (6,32 mmol)

AIBN: 52 mg (5 mol%)

1-Dodecanthiol 64 mg (5 mol%)

Ausbeute: 2,05 g (68%)

$(C_{30}H_{38}N_2O_3)_n$ (474,64) _n	Ber.	C 75,92	H 8,07	N 5,90
	Gef.	C 75,76	H 8,18	N 5,72

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 0,82-0,91 (br, 3H, H^B), 1,19-1,30 (br, 16H, H^A, 6xH^F, H^G), 1,56 (br, 2H, H^F), 2,19 (br, 2H, H^H), 2,87 (br, 2H, H^P), 7,35-8,07 (m, br, 12H, H^C, H^{J,K}, H^{L,M}, H^{N,O,P}), 10,09 (s, br, 1H, H^I).

4.2.34. Poly-[1-(N-methacryloyl-12-aminododecanoyl-4-aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on] (34)

19: 3,00 g (6,13 mmol)

AIBN: 51 mg (5 mol%)

1-Dodecanthiol 62 mg (5 mol%)

Ausbeute: 1,95 g (65%)

$(C_{31}H_{40}N_2O_3)_n$ (488,67) _n	Ber.	C 76,19	H 8,25	N 5,73
	Gef.	C 76,35	H 8,35	N 5,70

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 0,81-0,93 (br, 3H, H^B), 1,16-1,33 (br, 18H, H^A, 7xH^F, H^G), 1,54 (br, 2H, H^F), 2,30 (br, 2H, H^H), 2,93 (br, 2H, H^P), 7,39-8,08 (m, br, 12H, H^C, H^{J,K}, H^{L,M}, H^{N,O,P}), 10,19 (s, br, 1H, H^I).

4.2.35. Poly-[3-(N-methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on] (35)

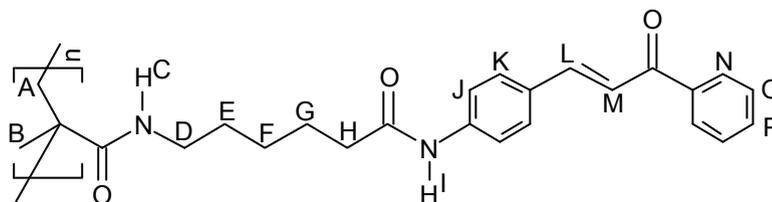
20: 3,00 g (7,42 mmol)

AIBN: 61 mg (5 mol%)

1-Dodecanthiol 75 mg (5 mol%)

Ausbeute: 1,89 g (63%)

$(C_{25}H_{28}N_2O_3)_n$ (404,51) _n	Ber.	C 74,23	H 6,98	N 6,93
	Gef.	C 74,13	H 6,89	N 6,99



¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 0,88-0,93 (br, 3H, H^B), 1,16-1,33 (br, 8H, H^A, H^F, H^G, H^E), 2,28 (br, 2H, H^H), 2,97 (br, 2H, H^P), 7,48-8,13 (m, br, 12H, H^C, H^{J,K}, H^{L,M}, H^{N,O,P}), 10,03 (s, br, 1H, H^I).

Da die Polymere **29-35** im IR-Spektrum in den gleichen Bereichen absorbieren, werden exemplarisch die typischen Banden aufgelistet:

IR (KBr): ν = 3400,3320 (NH-Valenz), 3040 (=CH-Valenz, Aromat), 2980,2920 (CH-Valenz, aliph.), 1690,1660 (C=O-Valenz), 1590 (Ringschw.), 1500 (NH-Deform.), 1400 (CH-Deform., aliph.), 1320 (C-N-Valenz), 980 (=CH-Deform, E-Alken), 820 (1,4-disubst. Aromat), 770,690 cm⁻¹ (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1455, 1340, 1250, 1170 cm⁻¹.

Tab. 9) Zusammenfassung der GPC, TG und UV-Daten der Polymere **29-35**

Polymer	M _w	M _n	P _n	U	T _g [°C]	T _{Zers.} [°C]	Gew.verl. [%]	λ _{max} [nm] (THF)	lg [ε/l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
29	2100 0	8800	24,3	2,4	99	425	45	317,9	4,28
30	1600 0	6200	16,5	2,6	102	435	52	318,5	4,25
31	3200 0	12000	29,7	2,6	111	440	48	319,4	4,31
32	1800 0	5800	13,4	3,1	117	455	56	320,8	4,21
33	3400 0	11200	23,6	3,0	94	448	64	321,2	4,11
34	3400 0	14000	28,6	2,4	87	462	57	322,2	4,08
35	2800 0	10000	24,7	2,8	92	445	58	346,3	5,31

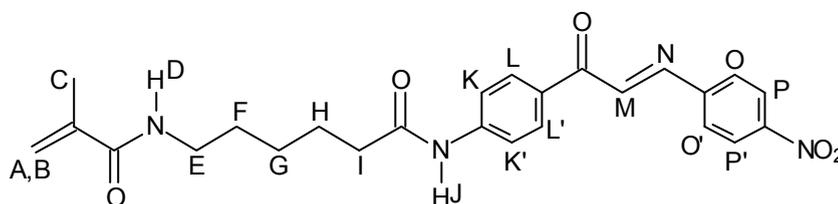
4.2.36. 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-2-propen-1-on (36)

12 10,00 g (31,6 mmol)

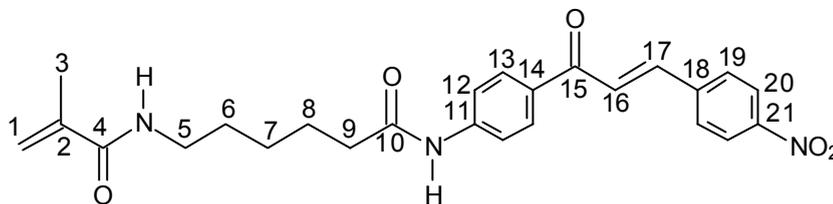
4-Nitrobenzaldehyd 4,78 g (31,6 mmol)

Ausbeute: 9,34 g (66%), Schmp.: 187-189 °C

Durchführung in 100 mL Methanol, Aufarbeitung nach **AAV 2**. Umkristallisiert aus 150 mL THF/Ethanol (1/1).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1,48$ (m, 2H, H^{G}), 1,65 (m, 2H, H^{H}), 1,85 (m, 2H, H^{F}), 2,01 (s, 3H, H^{C}), 2,46 (m, 2H, H^{I}), 3,39 (m, 2H, H^{E}), 5,37; 5,73 (AB-System, 2H, $\text{H}^{\text{A,B}}$), 6,02 (s, 1H, H^{D}), 7,69 (d, 1H, $^3J=15,75$ Hz, H^{M}), 7,78-7,83 (m, 4H, $\text{H}^{\text{K,K',L,L'}}$), 7,82 (d, 1H, $^3J=15,75$ Hz, H^{N}), 8,05-8,32 (m, 4H, $\text{H}^{\text{O,O',P,P'}}$), 8,07 (s, 1H, H^{J}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 19,25$ (C3), 25,28 (C8), 26,71 (C7), 29,48 (C6), 37,54 (C9), 39,29 (C5), 119,28 (C12), 119,69 (C1), 124,36 (C16), 125,77 (C20), 129,05 (C19), 130,21 (C13), 133,08 (C11), 140,21 (C14), 141,34 (C2), 145,63 (C18), 148,72 (C17), 152,46 (C21), 167,99 (C4), 172,52 (C10), 188,19 (C15).

IR (KBr): $\nu = 3380,3320$ (NH-Valenz), 3120 (=CH-Valenz, Aromat), 2920,2860 (CH-Valenz, aliphatic.), 1680,1660 ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1540,1520 (NH-Deform., Amid II), 1500,1340 (N=O-Valenz, sym. und asym.), 1410 (CH-Deform., aliphatic.), 1320 ($-\text{C}-\text{N}$ -Valenz), 980 (=CH-Deform, E-Alken), 850, 830 cm^{-1} (1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1460, 1360, 1275, 1240, 1160, 755, 730 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 449(12)$ [M^+], 268(10) [$\text{H}_2\text{C}=(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{O}^+$], 182(15) [$\text{H}_2\text{C}=(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{O}^+$], 120(15) [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 96(26) [-], 69(100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$], 41(42) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)^+$].

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5$ (449,51)	Ber.	C 66,80	H 6,05	N 9,35
	Gef.	C 66,72	H 6,15	N 9,49

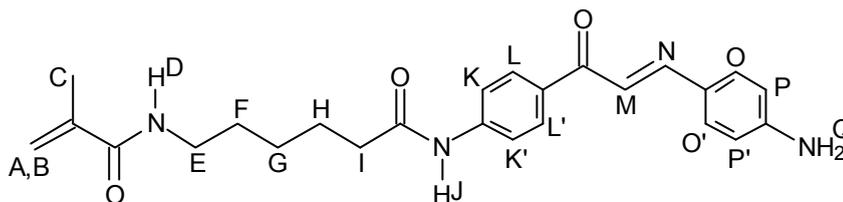
4.2.37. 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(4-aminophenyl)-2-propen-1-on (37)

36 6,00 g (13,3 mmol)

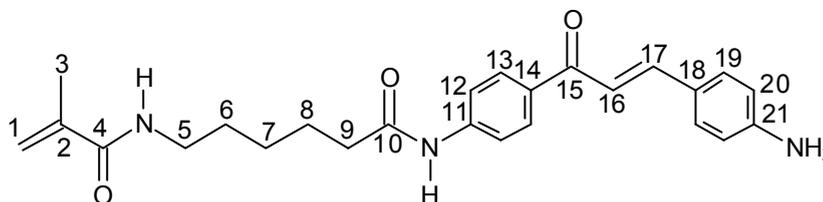
Zinn(II)chlorid-dihydrat 16,12 g (71,5 mmol)

Ausbeute: 3,52 g (63%), Schmp.: 98-100 °C

Durchführung in 150 mL Ethylacetat, Aufarbeitung nach **AAV 5 (Methode 2)**.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,45 (m, 2H, H^G), 1,63 (m, 2H, H^I), 1,81 (m, 2H, H^F), 2,00 (s, 3H, H^C), 2,44 (m, 2H, H^H), 3,37 (m, 2H, H^E), 4,15 (s, 2H, H^M), 5,36; 5,72 (AB-System, 2H, H^{A,B}), 6,05 (s, 1H, H^D), 6,71 (d, 2H, ³J=9,24 Hz, H^{P,P'}), 7,36 (d, 1H, ³J=15,53 Hz, H^N), 7,50 (d, 2H, ³J=9,24 Hz, H^{O,O'}), 7,57-8,04 (m, 5H, H^{K,K',L,L'} + H^M), 8,15 (s, 1H, H^J).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 18,83 (C3), 24,84 (C8), 26,30 (C7), 29,27 (C6), 37,49 (C9), 39,41 (C5), 115,04 (C20), 117,86 (C16), 119,18 (C12), 119,65 (C1), 125,38 (C18), 129,84 (C19), 130,08 (C13), 130,63 (C11), 140,21 (C2), 142,31 (C14), 145,33 (C17), 149,26 (C21), 168,91 (C4), 171,62 (C10), 189,55 (C15).

IR (KBr): ν = 3400,3340,3220 (NH-Valenz), 3100 (=CH-Valenz, Aromat), 2920,2860 (CH-Valenz, aliph.), 1680,1660 (C=O-Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1550 (NH₂-Deform.), 1530,1520 (NH-Deform., Amid II), 1420 (CH-Deform., aliph.), 1310 (C-N-Valenz), 985 (=CH-Deform, E-Alken), 810 cm⁻¹ (1,4-disubst. Aromat).

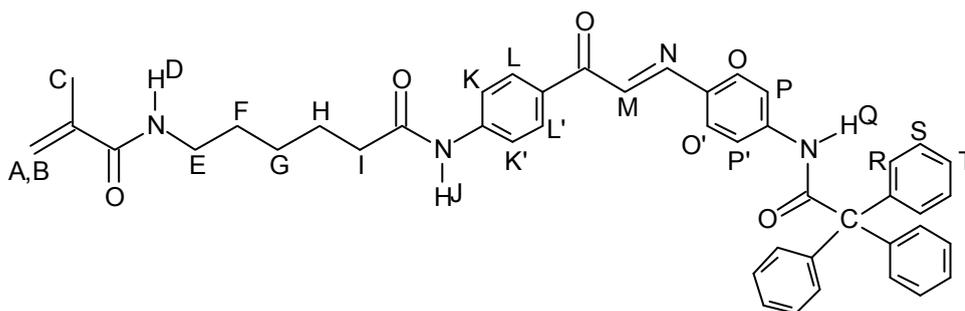
Weitere Banden bei 1440, 1360, 1260, 1240, 755, 730 cm⁻¹.

MS (70 eV): $m/z(\%) = 419(2) [M^+]$, $238(19) [H_2N-C_6H_4-C(O)CH=CH-C_6H_4-NH_2^+]$, $209(10) [-]$, $146(19) [H_2N-C_6H_4-CH=CH-C\equiv O^+]$, $135(10) [-]$, $120(31) [H_2N-C_6H_4-C\equiv O^+]$, $69(100) [H_2C=C(CH_3)C\equiv O^+]$, $41(63) [H_2C=C(CH_3)^+]$.

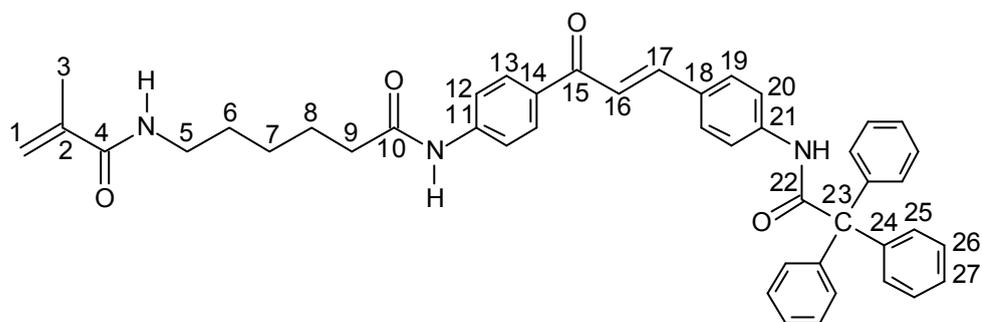
$C_{25}H_{29}N_3O_3$ (419,52)	Ber.	C 71,58	H 6,97	N 10,02
	Gef.	C 71,51	H 6,91	N 10,10

4.2.38. 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(N'-triphenyl-acetyl-4-aminophenyl)-2-propen-1-on (38)

Eine Lösung von 5,00 g (11,92 mmol) **37**, 4,00 g (13,04 mmol) Triphenylacetyl-chlorid, 3,0 mL Triethylamin und 100 mg DMAP in 100 mL abs. THF wurde unter Ar 3d unter Rückfluß kräftig gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit 2% HCl schwach sauer gestellt (pH 6) und die Lösung einrotiert. Der Rückstand wurde in 50 mL Wasser aufgenommen und fünf mal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wurde mit siedenden Diethylether gewaschen. Der verbliebene Rückstand wurde aus ca. 50 mL Ethylacetat/Ethanol (4/1) umkristallisiert. Man erhielt 4,23 g (51%) eines gelblichen Pulvers mit einem Schmp. von 118-120 °C.



1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 1,41$ (m, 2H, H^G), $1,59$ (m, 2H, H^H), $1,77$ (m, 2H, H^F), $1,98$ (s, 3H, H^C), $2,40$ (m, 2H, H^I), $3,34$ (m, 2H, H^E), $5,34$; $5,72$ (AB-System, 2H, $H^{A,B}$), $6,18$ (s, 1H, H^D), $6,98$; $7,18$ - $7,35$ (m, 4H, $H^{O,O',P,P'}$), $7,36$ (m, 15H, $H^{R,S,T}$), $7,39$ - $7,69$ (m, 3H, $H^{M,N} + H^Q$), $7,33$ - $8,02$ (m, 4H, $H^{K,K',L,L'}$), $8,61$ (s, 1H, H^J).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 18,84$ (C3), 24,91 (C8), 26,39 (C7), 29,29 (C6), 37,42 (C9), 39,51 (C5), 68,95 (C23), 115,03 (C13), 117,69 (C16), 119,34 (C12), 120,08 (C1), 127,23-132,86 (C18, C19, C20, C25, C26, C27), 133,65 (C21), 138,52 (C14), 139,85 (C11), 141,59 (C2), 143,01 (C17), 144,20 (C24), 169,08 (C4), 171,90 (C10), 172,15 (C22), 189,61 (C15).

IR (KBr): $\nu = 3380,3320$ (NH-Valenz), 3080,3040 (=CH-Valenz, Aromat), 2920 (CH-Valenz, aliphatic.), 1670,1620 (-C=O-Valenz, Amid I), 1590 (Ringschw.), 1550 (NH-Deform., Amid II), 1460 (CH-Deform., aliphatic.), 1310 (-C-N-Valenz), 950 (=CH-Deform, E-Alken), 820 (1,4-disubst. Aromat), 760,690 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1320, 1210, 1000, 740, 730 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 689(2)$ [M^+], 446(2) [$\text{M}^+ - (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$], 418(3) [$\text{M}^+ - (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{C}\equiv\text{O}^+$], 243(100) [$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$], 165(60) [-], 96(13) [-], 69(32) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$].

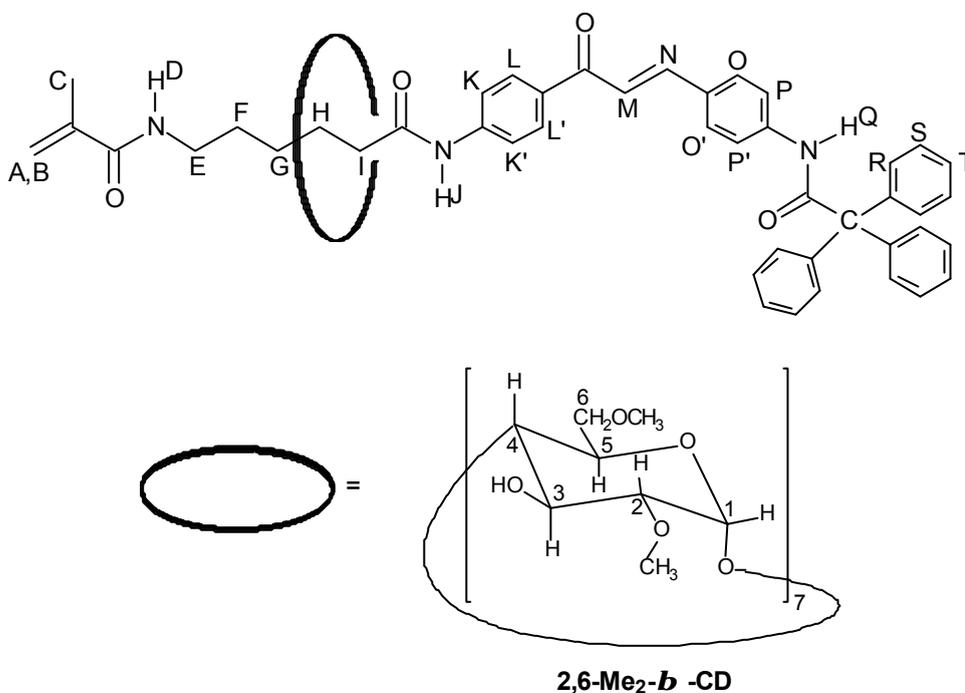
$\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_4$ (689,85)	Ber.	C 78,35	H 6,28	N 6,09
	Gef.	C 78,89	H 6,18	N 5,99

4.2.39. Synthese des Semirotaxans 38 / Me₂-CD (39)

3,00g (4,34 mmol) **38** und 7,00 g (5,25 mmol) 2,6-Dimethyl-*b*-cyclodextrin wurden in 50 mL THF gelöst und 3d bei 40 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel einrotiert. Der verbliebene Rückstand wurde in 100 mL Wasser gelöst und auf ca. 60 °C erwärmt wobei freies Cyclodextrin ausfiel. Durch Filtration des Cyclodextrins und Wiederholung des Vorgangs bis dünnschichtchromatographisch kaum noch freies Cyclodextrin nachgewiesen wurde, rotiert man erneut ein und trocknet die entstandenen Kristalle im Vakuum bei 60 °C.

Ausbeute: 5,25 g (60%)

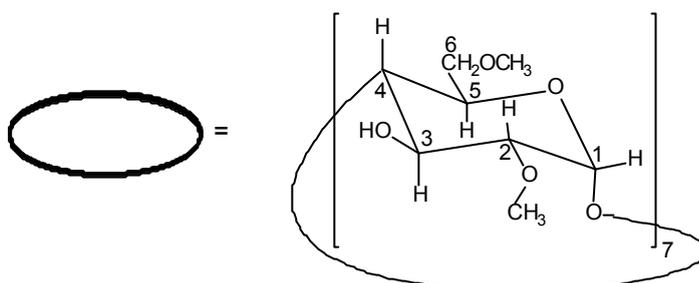
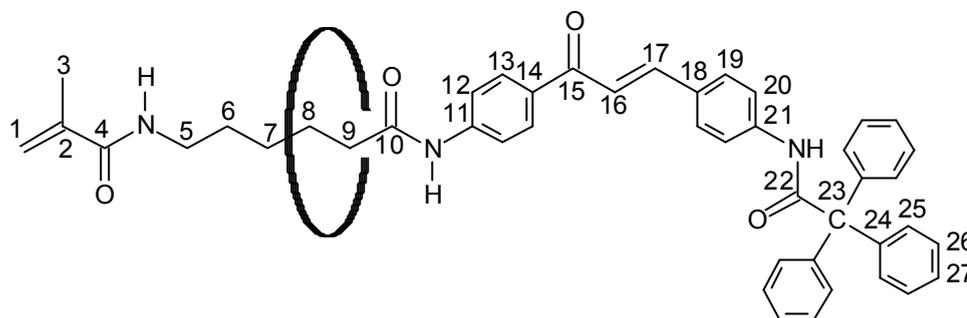
Löslichkeitsverhalten: Produkt ist löslich in CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF, DMSO, MeOH und Wasser.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): in Klammern Verschiebungen zu **38** [- = Hochfeld; + = Tieffeld]: δ = 1,41 (m, 2H, H^G), 1,57 (m, 2H, H^H) [-0,02], 1,74 (m, 2H, H^F) [-0,03], 1,88 (s, 3H, H^C) [-0,10], 2,35 (m, 2H, H^I) [-0,05], 5,22; 5,60 (AB-System, 2H, H^{A,B}) [-0,12], 6,18 (s, 1H, H^D), 6,91; 7,09-7,25 (m, 4H, H^{O,O',P,P'}) [-0,08], 7,36 (m, 15H, H^{R,S,T}), 7,34-7,64 (m, 3H, H^{M,N} + H^Q) [-0,05], 7,66; 7,89 (m, 4H, H^{K,K',L,L'}) [-0,13], 8,61 (s, 1H, H^J).

Signale des Cyclodextrins: in Klammern Verschiebungen im Vergleich zu freiem Cyclodextrin.

$\delta = 3,31$ (dd, 7H, C2-H) [+0,02], $3,42$ (s, 21H, C6-OCH₃) [+0,02], $3,68$ (s, 21H, C2-OCH₃) [+0,02], $3,94$ (dd, 7H, C3-H) [+0,03], $4,97$ (d, ³J=3,37 Hz, 7H, C1-H) [+0,02], $5,06$ (s, 7H, C3-OH) [+0,02].

2,6-Me₂-b -CD

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): in Klammern Verschiebungen zu **4** [- = Hochfeld; + = Tieffeld]: $\delta = 18,44$ (C3) [-0,40], $24,71$ (C8) [-0,20], $26,32$ (C7) [-0,07], $29,09$ (C6) [-0,20], $37,17$ (C9) [-0,25], $39,26$ (C5) [-0,25], $68,94$ (C23) [-0,01], $114,83$ (C13) [-0,20], $117,44$ (C16) [-0,25], $119,14$ (C12) [-0,20], $119,68$ (C1) [-0,40], Verschiebungen von C18, C19, C20, C25, C26, C27 sind nicht feststellbar, $133,55$ (C21) [-0,10], $138,22$ (C14) [-0,20], $139,60$ (C11) [-0,25], $141,19$ (C2) [-0,40], $142,75$ (C17) [-0,26], $144,20$ (C24), $168,68$ (C4) [-0,40], $171,65$ (C10) [-0,25], $172,14$ (C22) [-0,01], $189,33$ (C15) [-0,28].

Signale des Cyclodextrins: in Klammern Verschiebungen im Vergleich zu freiem Cyclodextrin.

$\delta = 59,18$ (C6-OCH₃) [+0,25], $60,49$ (C2-OCH₃) [+0,23], $70,59$ (**C6**) [+0,23], $71,19$ (**C3**) [+0,22], $73,42$ (**C5**) [+0,24], $82,29$ (**C4**) [+0,24], $83,79$ (**C2**) [+0,25], $101,52$ (**C1**) [+0,25].

IR (KBr): $\nu = 3600-3200$ (OH-Valenz; Cyclodextrin und NH-Valenz), $3040,3020$ (=CH-Valenz, Aromat), $2980-2820$ (CH-Valenz), $1680,1650,1620$ (-C=O-Valenz, Amid I), $1580,1550$ (Ringschw.), 1530 (NH-Deform., Amid II), 1330 (OH-Deform.),

1150 (C-O-C-Valenz), 960 (=CH-Deform., (E)-Ethylen), 850,830 (1,4-disubst. Aromat), 760,695 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1445, 1360, 1290, 1210, 910, 820 cm^{-1} .

FAB-MS: $m/z(\%) = 2021(100) [M+H]^+$, 2022(91) Peak der ^{13}C -Isotope

Peaks bei 1993, 2007, 2035 und 2049 sind Ausdruck zusätzlicher Methylierungen.

$\text{C}_{101}\text{H}_{141}\text{N}_3\text{O}_{39}$ (2021,25)	Ber. C 60,02	H 7,03	N 2,08
	Gef. C 59,91	H 6,91	N 1,99

4.2.40. Umsetzung von **39** mit MMA zum Seitenketten-Polyrotaxan **40**

39: 4,00 g (1,98 mmol)

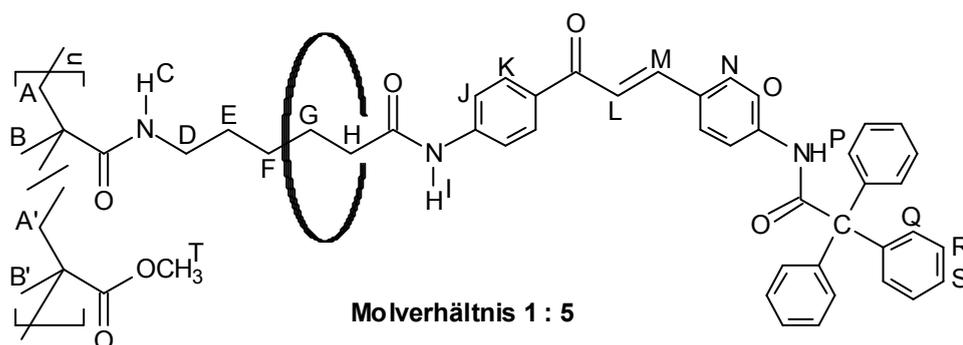
MMA: 0,99 g (9,90 mmol)

AIBN: 97 mg (5 mol%)

1-Dodecanthiol 120 mg (5 mol%)

Ausbeute: 2,95 g (59%)

Durchführung und Aufarbeitung nach **AAV 3**. Fällungsmittel: 500 mL Diethylether



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) in Klammern Verschiebungen zu **41** [- = Hochfeld; + = Tieffeld]: $\delta = 0,7\text{-}1,0$ (2s, br, $\text{H}^{\text{A,A}'}$) [-0,02], 1,25 (br, 2H, H^{F}) [-0,16], 1,43 (br, 2H, H^{G}) [-0,16], 1,63 (br, 2H, H^{E}), 1,79 (2s, br, $\text{H}^{\text{B,B}'}$) [-0,02], 2,33 (br, 2H, H^{H}) [-0,01], 6,97-8,15 (m, br, 25H, $\text{H}^{\text{J,K}}$, $\text{H}^{\text{L,M}}$, $\text{H}^{\text{N,O,P}}$, $\text{H}^{\text{Q,R,S}}$), 9,19 (s, br, 1H, H^{I}), 10,19 (s, br, 1H, H^{C}).

Signale des Cyclodextrins: in Klammern Verschiebungen im Vergleich zu freiem Cyclodextrin.

$\delta = 3,05$ (br, 7H, C2-H) [+0,08], 3,38 (br, s, 21H, C6-OCH₃) [+0,08], 3,60 (br, s, 21H, C2-OCH₃) [+0,08], 3,94 (br, 7H, C3-H) [+0,05], 4,97 (br, 7H, C1-H) [+0,04], 4,97 (br, 7H, C3-OH) [+0,08].

IR (KBr): $\nu = 3600-3200$ (OH-Valenz; Cyclodextrin und NH-Valenz), 3040,3020 (=CH-Valenz, Aromat), 2980-2820 (CH-Valenz), 1730 (-C=O, Ester), 1680,1650,1620 (-C=O-Valenz, Amid I), 1580,1550 (Ringschw.), 1520 (NH-Deform., Amid II), 1330 (OH-Deform.), 1150 (C-O-C-Valenz), 970 (=CH-Deform., (E)-Ethylen), 850,830 (1,4-disubst. Aromat), 760,695 cm⁻¹ (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1445, 1360, 1290, 1210, 910, 820 cm⁻¹.

λ_{\max} (THF) = 352,4 nm; $\lg [\epsilon / (\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1})] = 4,87$

T _g [°C]	T _{Zers.} [°C]	M _w /M _n	P _n
124,8	-	22000/10600	-

(C ₁₂₆ H ₁₈₁ N ₃ O ₄₉) _n (2521,85) _n	Ber.	C 60,01	H 7,23	N 1,67
	Gef.	C 59,97	H 7,28	N 1,57

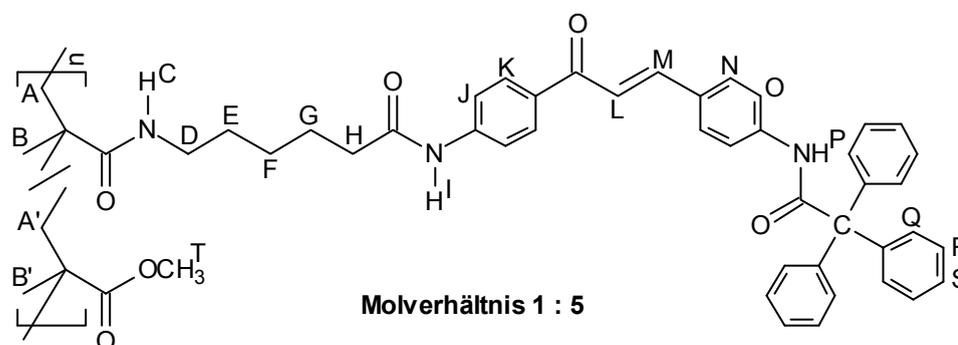
Die bestimmten Elementaranalysenwerte entsprechen einen Einbauverhältnis von **39** : MMA (1 : 6,5).

4.2.41. Poly-[1-(N-methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(N'-tri-phenylacetyl-4-aminophenyl)-2-propen-1-on-co-methacrylsäuremethyl-ester] (41)

38:	2,00 g (2,90 mmol)
MMA:	1,46 g (14,50 mmol)
AIBN:	143 mg (5 mol%)
1-Dodecanthiol	176 mg (5 mol%)

Ausbeute: 2,94 g (84%)

Durchführung und Aufarbeitung nach **AAV 3**. Fällungsmittel: 500 mL Diethylether



¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 0,73-0,96 (2s, br, H^{A,A'}) [-0,02], 1,41 (br, 2H, H^F), 1,59 (br, 2H, H^G), 1,79 (br, 2H, H^E), 1,81 (2s, br, H^{B,B'}), 2,34 (br, 2H, H^H), 3,58 (br, 2H, H^D), 3,53 (s, 3H, H^T), 7,25-7,31 (m, br, 19H, H^{N,O}, H^{Q,R,S}), 7,66-7,86 (m, br, 6H, H^{J,K}, H^{L,M}), 8,09 (s, br, 1H, H^C), 9,12 (s, br, 1H, H^P), 10,15 (s, br, 1H, H^I).

IR (KBr): ν = 3400-3200 (NH-Valenz), 3040,3020 (=CH-Valenz, Aromat), 2980-2820 (CH-Valenz), 1730 (-C=O, Ester), 1680,1650 (-C=O-Valenz, Amid I), 1580 (Ringschw.), 1540 (NH-Deform., Amid II), 980 (=CH-Deform., (E)-Ethylen), 860,820 (1,4-disubst. Aromat), 770,700 cm⁻¹ (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1445, 1360, 1210, 910, 820 cm⁻¹.

$$\lambda_{\max} (\text{THF}) = 349,2 \text{ nm}; \lg [\epsilon / (\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})] = 4,99$$

T_g [°C]	$T_{\text{Zers.}}$ [°C]	M_w/M_n	P_n
114,8	-	27000/10200	8,6

$(\text{C}_{126}\text{H}_{181}\text{N}_3\text{O}_{49})_n$ (2521,85) _n	Ber.	C 70,63	H 7,03	N 3,53
	Gef.	C 71,28	H 6,96	N 3,76

Die bestimmten Elementaranalysenwerte entsprechen einem Einbauverhältnis von **38** : MMA (1 : 4,3). Dieses Einbauverhältnis konnte auch durch Integrationsvergleich der Protonensignale $\text{H}^{\text{J-S}}$ mit den Esterprotonen H^{T} des Methylmethacrylats bestimmt werden.

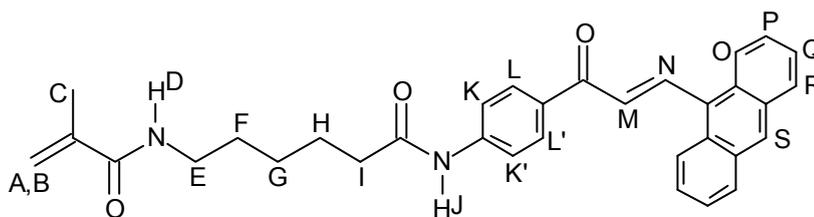
4.2.42. 1-(N-Methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on (42)

12 5,00 g (15,81 mmol)

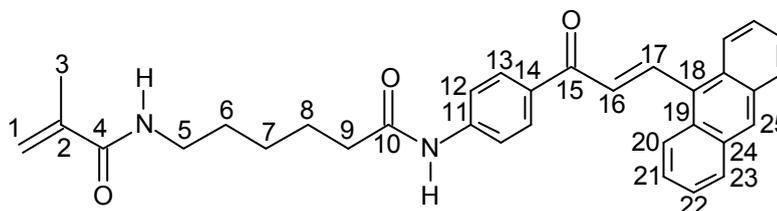
9-Anthracencarbaldehyd 3,26 g (15,81 mmol)

Ausbeute: 5,34 g (67%), Schmp.: 168-172 °C (orange Kristalle)

Durchführung und Aufarbeitung nach **AAV 2**. Umkristallisiert aus 150 mL Ethanol.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1,28$ (m, 2H, H^{G}), $1,45$ (m, 2H, H^{H}), $1,82$ (m, 2H, H^{F}), $1,99$ (s, 3H, H^{C}), $2,45$ (m, 2H, H^{I}), $3,37$ (m, 2H, H^{E}), $5,35$; $5,72$ (AB-System, 2H, $\text{H}^{\text{A,B}}$), $6,04$ (s, 1H, H^{P}), $7,51$ - $7,80$ (m, 5H, $\text{H}^{\text{K,L}} + \text{H}^{\text{M}}$), $8,05$ - $8,33$ (m, 8H, $\text{H}^{\text{O,P,Q,R}}$), $8,27$ (s, 1H, H^{J}), $8,49$ (s, 1H, H^{S}), $8,80$ (d, 1H, $^3\text{J} = 15,85 \text{ Hz}$, H^{N}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 19,10$ (C3), 25,09 (C7), 26,57 (C8), 29,55 (C6), 37,77 (C9), 39,67 (C5), 119,56 (C12), 119,94 (C1), 125,73-131,77 (C13,16,18, 19,20,21,22,23,24,25), 133,67 (C14), 140,50 (C2), 141,89 (C11), 143,34 (C17), 168,18 (C4), 172,19 (C10), 188,70 (C15).

IR (KBr): $\nu = 3380,3240$ (NH-Valenz), 3040 (=CH-Valenz, Aromat), 2920,2860 (CH-Valenz, aliph.), 1690,1650 (-C=O-Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1530 (NH-Deform., Amid II), 1410 (CH-Deform., aliph.), 1315 (-C-N-Valenz), 985 (=CH-Deform, E-Alken), 890 (1,4-disubst. Aromat), 740,690 cm^{-1} (monosubst. Anthracen).

Weitere Banden bei 1330, 1270, 1210, 1170 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 504(10)$ [M^+], 231(12) [$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{-CH=CH-C}\equiv\text{O}^+$], 203(15) [$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{-CH=CH}^+$], 120(100) [$\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{O}^+$], 69(85) [$\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)C}\equiv\text{O}^+$], 41(22) [$\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)}^+$], 39(42) [C_3H_3^+].

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$ (504,62)	Ber.	C 78,55	H 6,39	N 5,55
	Gef.	C 78,39	H 6,42	N 5,61

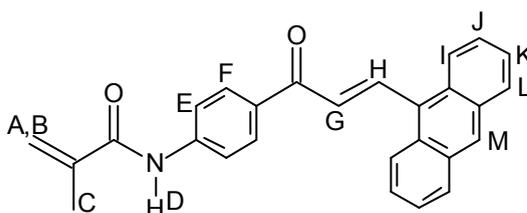
4.2.43. 1-(N-Methacryloyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on (43)

1 5,00 g (24,61 mmol)

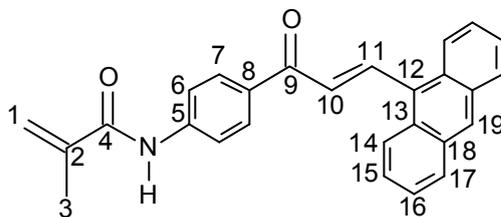
9-Anthracencarbaldehyd 5,08 g (24,61 mmol)

Ausbeute: 7,79 g (81%), Schmp.: 188-190 °C (orange Kristalle)

Durchführung und Aufarbeitung nach **AAV 2**. Umkristallisiert aus 150 mL THF.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1,95$ (s, 3H, H^{F}), 5,32; 5,79 (AB-System, 2H, $\text{H}^{\text{A,B}}$), 7,47-7,75 (m, 5H, $\text{H}^{\text{E,F}} + \text{H}^{\text{G}}$), 7,95-8,25 (m, 8H, $\text{H}^{\text{I,J,K,L}}$), 8,19 (s, 1H, H^{D}), 8,44 (s, 1H, H^{M}), 8,75 (d, 1H, $^3\text{J} = 15,79$ Hz, H^{H}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 19,02$ (C3), 119,42 (C6), 119,99 (C1), 125,21-131,70 (C7,10,12,13,14,15,16,17,18,19), 134,67 (C8), 139,99 (C2), 141,67 (C5), 143,44 (C11), 168,27 (C4), 188,97 (C9).

IR (KBr): $\nu = 3360$ (NH-Valenz), 3080 (=CH-Valenz, Aromat), 2920,2860 (CH-Valenz, aliph.), 1680,1630 (C=O-Valenz, Amid I), 1600 (Ringschw.), 1520 (NH-Deform., Amid II), 1430 (CH-Deform., aliph.), 1325 (C-N-Valenz), 990 (=CH-Deform, E-Alken), 860 (1,4-disubst. Aromat), 730,670 cm^{-1} (monosubst. Anthracen).

Weitere Banden bei 1360, 1290, 1230, 1140 cm^{-1} .

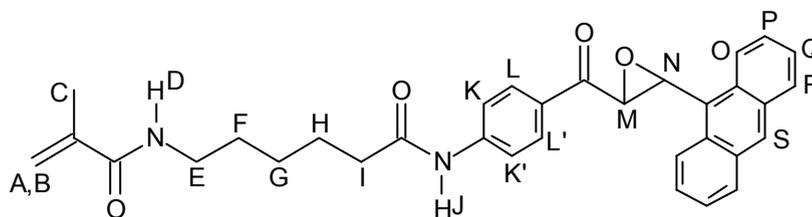
MS (70 eV): $m/z(\%) = 391(6)$ [M^+], 231(80) [$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{-CH=CH-C}\equiv\text{O}^+$], 203(34) [$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{-CH=CH}^+$], 188(15) [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{O}^+$], 160(10) [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{-NH-C}_6\text{H}_4^+$], 120(45) [$\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{O}^+$], 69(100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$], 41(75) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)^+$], 39(22) [C_3H_3^+].

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (391,47)	Ber.	C 82,84	H 5,41	N 3,58
	Gef.	C 82,88	H 5,49	N 4,05

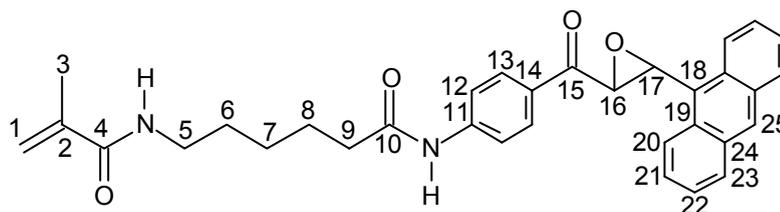
4.2.44. 2,3-Epoxy-1-(N-methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-propan-1-on (44)

Zu einer Lösung von 3,00 g (5,95 mmol) **42** in 75 mL Methanol wurden bei 0°C und unter Rühren, 18 mL einer 30%-igen Wasserstoffperoxid-Lösung in 25 mL Methanol zugegeben. Anschließend wurden zu dieser Lösung 25 mL einer 1M NaOH-Lösung

zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 30 Min. bei RT gerührt und in 200 mL Wasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, zweimal mit je 25 mL Wasser und dreimal mit je 15 mL einer 3%-igen Kaliumiodid-Lösung gewaschen und aus ca. 100 mL Ethanol/Aceton (2/1) umkristallisiert. Es entstanden 2,62 g (85%) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmp. von 112-114 °C.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,26 (m, 2H, H^G), 1,47 (m, 2H, H^H), 1,85 (m, 2H, H^F), 2,13 (s, 3H, H^C), 2,48 (m, 2H, H^I), 3,41 (m, 2H, H^E), 4,47 (d, 1H, ³J=2,07 Hz, H^N), 5,02 (d, 1H, ³J=2,07 Hz, H^M), 5,59; 5,89 (AB-System, 2H, H^{A,B}), 6,05 (s, 1H, H^D), 7,50; 7,70; 7,85; 8,05; 8,29; 8,50 (m, 14H, H^{K,L}+H^{O,P,Q,R,S}+H^J)



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 18,81 (C3), 25,18 (C7), 26,64 (C8), 29,42 (C6), 37,79 (C9), 39,76 (C5), 58,11 (C17), 58,54 (C16), 119,53 (C12), 120,81 (C1), 124,62-131,56 (C13,18,19,20,21,22,23,24,25), 134,24 (C14), 140,83 (C2), 142,47 (C11), 166,83 (C4), 172,44 (C10), 193,04 (C15).

IR (KBr): ν = 3300,3260 (NH-Valenz), 3060 (=CH-Valenz, Aromat), 2970 (CH-Valenz, aliph.), 1660,1620 (C=O-Valenz, Amid I), 1590 (Ring.), 1520 (NH -Def., Amid II), 1405 (CH-Def., aliph.), 885 (C-O-C-Deform. Oxiran-Ring), 820 cm⁻¹ (1,4-disubst. Aromat), 725,680 cm⁻¹ (monosubst. Anthracen).

Weitere Banden bei 1455, 1310, 1235, 1175, 1100, 1030, 850, 670, 640 cm⁻¹.

MS (70 eV): $m/z(\%) = 520(7) [M^+]$, $301(62) [H_2C=C(CH_3)C(O)NH(CH_2)_5C(O)NH-C_6H_4-C\equiv O^+]$, $219(24) [C_{14}H_9-CH(O)CH^+]$, $206(100) [C_{14}H_9-CHO^+]$, $120(65) [H_2N-C_6H_4-C\equiv O^+]$, $69(75) [H_2C=C(CH_3)C\equiv O^+]$, $41(33) [H_2C=C(CH_3)^+]$.

$C_{33}H_{32}N_2O_4$ (520,63)	Ber.	C 76,13	H 6,19	N 5,38
	Gef.	C 76,01	H 6,07	N 5,33

4.2.45. Poly-[2,3-epoxy-1-(N-methacryloyl-6-aminohexanoyl-4-aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-propan-1-on (45)]

44: 2,00 g (3,84 mmol)

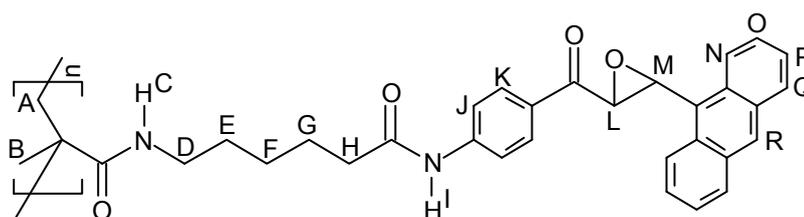
AIBN: 32 mg (5 mol%)

1-Dodecanthiol 39 mg (5 mol%)

Ausbeute: 1,28 g (64%)

Durchführung und Aufarbeitung nach **AAV 3**. Ausgefällt aus Diethylether/PE (1/1).

$(C_{33}H_{32}N_2O_4)_n$ (520,63) _n	Ber.	C 76,13	H 6,19	N 5,38
	Gef.	C 77,45	H 6,59	N 5,32



1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 0,89-0,99$ (br, 3H, H^B), $1,19-1,35$ (br, 6H, H^A, H^F, H^G), $1,55$ (br, 2H, H^E), $2,31$ (br, 2H, H^H), $2,94$ (br, 2H, H^D), $4,32$ (br, 1H, H^M), $4,88$ (br, 1H, H^L), $7,36-8,05$ (m, br, 14H, $H^C, H^{J,K}, H^{N,O,P}$), $10,06$ (s, br, 1H, H^I).

T_g [°C]	$T_{Zers.}$ [°C]	M_w/M_n	P_n
-	336	12000/5000	9,6

(AAV 4) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Nitro-Chalkone

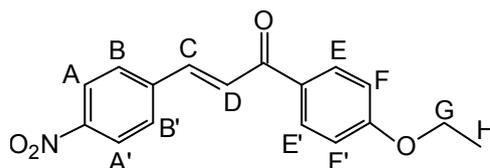
25 mmol des entsprechenden Acetophenons und 25 mmol des entsprechenden aromatischen Aldehyds wurden mit 60 mL einer 1%-igen methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung versetzt und 3d bei RT gerührt. Danach wurde die Suspension mit konz. Essigsäure auf pH 4 gebracht, mit ca. 40 mL Wasser versetzt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit Wasser geruchsfrei gewaschen und aus Ethanol/THF (v/v~2/1) umkristallisiert.

4.2.46. 1-(4-Ethoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-2-propen-1-on (46)

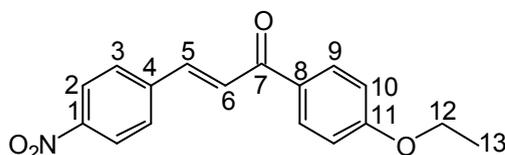
4-Ethoxyacetophenon: 4,11 g (25 mmol)

4-Nitrobenzaldehyd: 3,78 g (25 mmol)

Ausbeute: 6,26 g (84%), Schmp.: 160°C



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,49 (t, ³J=6,97 Hz, 3H, H^H), 4,17 (q, ³J=6,97 Hz, 2H, H^G), 7,01 (m, 2H, H^{F,F'}, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems), 7,68 (d, ³J=15,73 Hz, 1H, H^D), 7,80 (m, 2H, H^{B,B'}, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems), 7,82 (d, ³J=15,69 Hz, 1H, H^C), 8,07 (m, 2H, H^{E,E'}, XX'-Teil eines AA'XX'-Systems), 8,29 (m, 2H, H^{A,A'}, XX'-Teil eines AA'XX'-Systems).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 14,79 (C13), 64,05 (C12), 114,65 (C10), 124,32 (C2), 125,93 (C3), 128,95 (C9), 130,49 (C6), 131,13 (C4), 140,71 (C8), 141,71 (C5), 148,62 (C1), 163,50 (C11), 187,87 (C7).

IR (KBr): ν = 3100-3040 (=CH-Valenz, Aromat), 2980, 2920 (CH-Valenz), 1655 (-C=O-Valenz), 1615,1595 (Ringschw.), 1515,1345 (N=O-Valenz, symm. und

asymm.), 1265 (-C-O-C-Valenz, Ether), 985 (=CH-Deform, (E)-Ethylen), 840,830 (2x1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1230, 1180, 1110, 1040, 920, 755, 670, 620 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 298(25) [M^++1]$, $297(100) [M^+]$, $269(37) [M^++1-C_2H_5]$, $241(26) [-]$, $222(12) [M^+-NO-C_2H_5]$, $194(11) [-]$, $176(11) [O_2N-C_6H_4-C(O)CH=CH^+]$, $165(14) [-]$, $149(52) [C_2H_5O-C_6H_4-C\equiv O^+]$, $130(11) [-]$, $121(86) [C_2H_5O-C_6H_4^+]$, $102(11) [-]$, $93(24) [O=C_6H_4^+]$, $65(17) [C_5H_5^+]$.

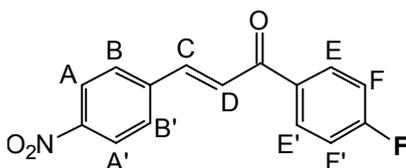
$C_{17}H_{15}NO_4$ (297,31)	Ber. C 68,68	H 5,08	N 4,71
	Gef. C 68,56	H 5,22	N 4,88

4.2.47. 1-(4-Fluorophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-2-propen-1-on (47)

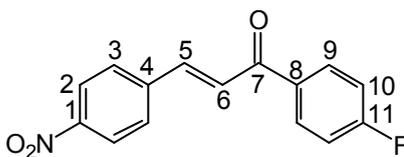
4-Fluoroacetophenon: 3,45 g (25 mmol)

4-Nitrobenzaldehyd: 3,78 g (25 mmol)

Ausbeute: 5,21 g (77%), Schmp.: 168-169°C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,23$ (d, $^3J=7,81$ Hz, 2H, $H^{F,F'}$, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems), $7,64$ (d, $^3J=15,66$ Hz, 1H, H^D), $7,81$ (d, $^3J=8,17$ Hz, 2H, $H^{B,B'}$, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems), $7,84$ (d, $^3J=15,64$ Hz, 1H, H^C), $8,12$ (d, $^3J=7,80$ Hz, 2H, $H^{E,E'}$, XX'-Teil eines AA'XX'-Systems), $8,30$ (d, $^3J=8,12$ Hz, 2H, $H^{A,A'}$, XX'-Teil eines AA'XX'-Systems).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 116,14$ (C10, d, $^2J_{\text{C}_{10}\text{-F}}=22$ Hz), 124,37 (C2), 125,48 (C6), 129,10 (C3), 131,40 (C9, d, $^3J_{\text{C}_9\text{-F}}=9$ Hz), 134,12 (C8), 141,10 (C4), 141,83 (C5), 148,81 (C1), 166,08 (C11, d, $^1J_{\text{C}_{11}\text{-F}}=256$ Hz), 188,07 (C7).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , 376,5 MHz): $\delta = -104,81$ (s, 1F)

IR (KBr): $\nu = 3040,3020$ (=CH-Valenz, Aromat), 2920 (CH-Valenz), 1670 (-C=O-Valenz, arom. Keton), 1610,1590 (Ringschw.), 1510,1340 (N=O-Valenz, sym. und asym.), 1220 (-C₆H₄-F-Valenz), 990 (=CH-Deform, (E)-Ethylen), 820 (2x1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1415, 1290, 1150, 1100, 1030, 850, 760 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 271(62)$ [M^+], 254(20) [$\text{F-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-NO}^+$], 243(10) [$\text{M}^+ + 2\text{-NO}$], 224(24) [$\text{M}^+ - \text{NO}_2$], 196(22) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 176(19) [$\text{M}^+ - 95$], 130(13) [-], 123(100) [$\text{F-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{O}^+$], 102(22) [-], 95(71) [$\text{F-C}_6\text{H}_4^+$], 75(9) [C_6H_5^+].

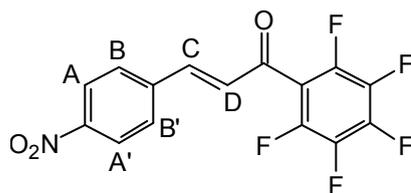
$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{F}$ (271,25)	Ber. C 66,43	H 3,72	N 5,17
	Gef. C 66,57	H 3,80	N 5,18

4.2.48. 3-(4-Nitrophenyl)-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-2-propen-1-on (48)

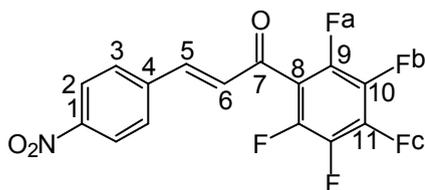
2,3,4,5,6-Pentafluoracetophenon: 5,25 g (25 mmol)

4-Nitrobenzaldehyd: 3,78 g (25 mmol)

Ausbeute: 5,43 g (63%), Schmp.: 140-142°C



^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,17$ (d, $^3J=15,94$ Hz, 1H, H^{D}), 7,66 (d, $^3J=15,98$ Hz, 1H, H^{C}), 7,79 (d, $^3J=8,76$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{B},\text{B}'}$), 8,32 (d, $^3J=8,76$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{A},\text{A}'}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 124,47$ (C2), 129,32 (C6), 129,54 (C3), 139,77 (C4), 143,34 (C8), 144,28 (C5), 149,37 (C1), 183,09 (C7), die Lage der Kohlenstoffatome C9-C11 kann aus dem Spektrum nicht entnommen werden!

^{19}F -NMR (CDCl_3 , 376,5 MHz): $\delta = -140$ (m, 2F, F^a), -149 (m, 1F, F^c), -159 (m, 2F, F^b).

IR (KBr): $\nu = 3120$ (=CH-Valenz, Aromat), 1680 (-C=O-Valenz, arom. Keton), 1645 (C=C-Valenz), 1610, 1590 (Ringschw.), 1520, 1340 (N=O-Valenz, sym. und asym.), 1160 (-C₆F₅-Valenz), 990 (=CH-Deform, (E)-Ethylen), 840 (1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1480, 1020, 860, 740 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 344(10)$ [$\text{M}^+ + 1$], $343(56)$ [M^+], $326(92)$ [$\text{C}_6\text{F}_5\text{-C(O)CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-NO}^+$], $296(100)$ [$\text{M}^+ - 1\text{-NO}_2$], $237(10)$ [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}$], $219(22)$ [-], $195(47)$ [$\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$], $176(43)$ [$\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-C}\equiv\text{O}^+$], $167(12)$ [C_6F_5^+], $130(43)$ [$\text{HC}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-NO}^+$], $118(16)$ [-], $102(47)$ [-], $90(22)$ [-].

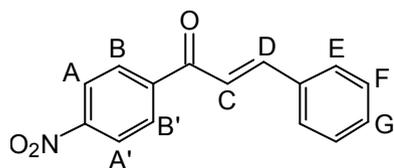
$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{NO}_3\text{F}_5$ (343,21)	Ber. C 52,49	H 1,76	N 4,08
	Gef. C 52,39	H 1,75	N 4,14

4.2.49. 1-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (49)

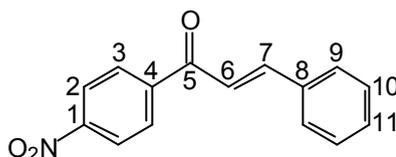
4-Nitroacetophenon: 4,13 g (25 mmol)

Benzaldehyd: 2,65 g (25 mmol)

Ausbeute: 5,32 g (84%), Schmp.: 145-147°C (Lit. **16**: 146°C)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,48; 7,68$ (m, 5H, $\text{H}^{\text{E}}, \text{H}^{\text{F}}, \text{H}^{\text{G}}$), 7,51 (d, $^3\text{J}=15,78$ Hz, 1H, H^{C}), 7,87 (d, $^3\text{J}=15,78$ Hz, 1H, H^{D}), 8,17 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}}, \text{B}'$, AA'-Teil eines AA'BB'-Systems), 8,37 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A}}, \text{A}'$, BB'-Teil eines AA'BB'-Systems).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 121,54$ (C2), 123,99 (C6), 128,85 (C9), 129,18 (C3), 129,55 (C10), 131,37 (C11), 134,51 (C8), 143,23 (C7), 146,92 (C4), 150,27 (C1), 189,15 (C5).

IR (KBr): $\nu = 3060$ (=CH-Valenz, Aromat), 1660 (-C=O-Valenz), 1610-1570 (Ringschw.), 1520, 1340 (N=O-Valenz, sym. und asym.), 990 (=CH-Deform, (E)-Ethylen), 850 (1,4-disubst. Aromat), 740, 680 cm^{-1} (monosubst. Aromat). Weitere Banden bei 1450, 1410, 1210, 1110, 1040, 790 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 253(91)$ [M^+], 252(100) [M^+-1], 206(22) [M^+-1-NO_2], 178(13) [-], 150(8) [$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 131(37) [$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 104(16) [$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$], 103(47) [$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}^+$], 89(10) [-], 77(40) [C_6H_5^+], 76(23) [-], 51(13) [C_4H_3^+].

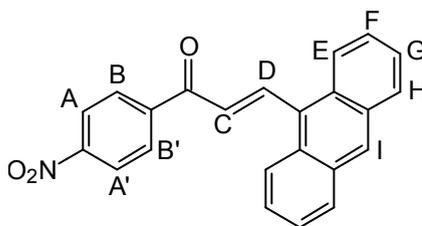
$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (253,26)	Ber. C 71,14	H 4,38	N 5,53
	Gef. C 71,24	H 4,32	N 5,55

4.2.50. 3-(9-Anthracenyl)-1-(4-nitrophenyl)-2-propen-1-on (50)

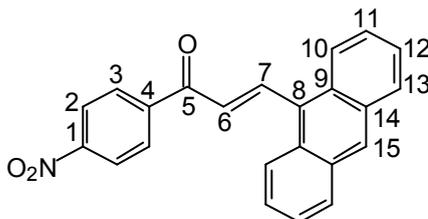
4-Nitroacetophenon: 4,13 g (25 mmol)

9-Anthracencarbaldehyd: 5,16 g (25 mmol)

Ausbeute: 7,65 g (87%), Schmp.: 149-150°C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,52\text{-}7,59$ (m, 4H, $\text{H}^{\text{F}}, \text{H}^{\text{G}}$), 7,55 (d, $^3J=15,77$ Hz, 1H, H^{C}), 8,06 (m, 2H, H^{H}), 8,22 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}, \text{B}'}$), 8,30 (m, 2H, H^{E}), 8,36 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A}, \text{A}'}$), 8,51 (s, 1H, H^{I}), 8,88 (d, $^3J=15,77$ Hz, 1H, H^{D}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 123,86$ (C6), 124,87 (C2), 125,48 (C11), 126,75 (C10), 129,03 (C3), 129,08 (C15), 129,22 (C12), 129,52 (C13), 129,66 (C8), 130,01 (C9), 131,25 (C14), 142,54 (C7), 143,76 (C4), 150,19 (C1), 188,05 (C5).

IR (KBr): $\nu = 3040$ (=CH-Valenz), 2940 (CH-Valenz), 1655 (-C=O -Valenz), 1590, 1580 (Ringschw.), 1520, 1340 (N=O-Valenz, sym. und asym.), 980 (=CH-Deform, (E)-Ethylen), 840 (1,4-disubst. Aromat), 720, 695 cm^{-1} (monosubst. Anthracen-Rest).

Weitere Banden bei 1320, 1265, 1200, 855 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 353(19)$ [M^+], 203(100) [$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{-CH=CH}^+$], 150(3) [$\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{O}^+$], 101(8) [-].

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (353,37)	Ber. C 78,18	H 4,28	N 3,96
	Gef. C 78,02	H 4,30	N 3,90

Tab. 10) Zusammenfassung der $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Nitrochalkone **3**, **46-50**; (CDCl_3 , 400 MHz, δ in ppm)

Nitrochalkon	$\text{O}_2\text{N-Ar1}$	$-\text{COCH}=\text{CH}-$	Ar2
3	7,82; 8,81;m	7,67;7,84;d, $^3\text{J}=15,75$ Hz	7,55-8,08;m
46	7,80;8,29;m	7,68;7,82;d, $^3\text{J}=15,69$ Hz	7,01;8,07;m
47	7,81;8,30;d, $^3\text{J}=8,12$ Hz	7,64;7,84;d, $^3\text{J}=15,66$ Hz	7,23;8,12;d, $^3\text{J}=7,81$ Hz
48	7,79;8,32;d, $^3\text{J}=8,76$ Hz	7,17;7,66;d, $^3\text{J}=15,96$ Hz	-
49	8,17;8,37;m	7,51;7,87;d, $^3\text{J}=15,78$ Hz	7,48-7,68;m
50	8,22;8,36;m	7,55;8,88;d, $^3\text{J}=15,77$ Hz	7,52-7,54;m 8,06;8,30;m 8,51;s

Tab. 11) Charakteristische IR-Banden von **3**, **46-50**; (KBr, ν in cm^{-1})

Nitrochalkon	νNO_2 symm.;asymm.	$\nu\text{C=O}$	γCH ($\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$)	γCH (arom. Ring)
3	1510;1340	1650	980	840 (1,4- C_6H_4 -) 780,680 (C_6H_5 -)
40	1515;1345	1655	985	840,830 (2x1,4- C_6H_4 -)
41	1510;1340	1670	990	820 (2x1,4- C_6H_4 -)
42	1520;1340	1680	990	840 (2x1,4- C_6H_4 -)
43	1520;1340	1660	990	850 (1,4- C_6H_4 -) 740,680 (C_6H_5 -)
44	1520;1340	1655	980	840 (1,4- C_6H_4 -) 720,695 ($-\text{C}_{13}\text{H}_9$)

(AAV 5) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Aminochalkone**Methode 1:**

3,00 g des jeweiligen Nitrochalkons wurden mit fünffachen molaren Überschuß an Zinnchlorid-Dihydrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vorgelegt und mit 60 mL konz. HCl versetzt. Diese Suspension wurde anschließend innerhalb von 30 Min. bis zum Rückfluß erhitzt und 8h bei dieser Temperatur kräftig gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0°C wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit konz. NH_4OH -Lösung suspendiert. Diese alkalische Suspension wurde mit ca. 50 mL siedenden Aceton verrührt und abgesaugt. Der Niederschlag wurde anschließend mit siedenden Aceton bis zu Farblosigkeit gewaschen (ca. 400 mL). Danach wurde die org. Phase einrotiert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Methode 2:

Zu 3,00 g der vorgegebenen Nitro-Verbindung wurde ein 5-facher molarer Überschuß an $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Dieses Gemisch wurde danach mit 100 mL Essigsäureethylester versetzt und unter Ar bis zum Siedepunkt erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde ca. 4h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf ca. 400 g Eis gegossen und mit ges. NaHCO_3 -Lösung vorsichtig auf pH 8 gebracht. Diese Suspension wurde anschließend mit EE extrahiert (4*100 mL), die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen (3*150 mL) und mit MgSO_4 sowie ca. 1 g Aktivkohle versetzt. Nach der Filtration wurde das Filtrat einrotiert und der Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert.

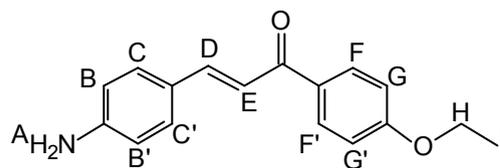
4.2.51. 3-(4-Aminophenyl)-1-(4-ethoxyphenyl)-2-propen-1-on (51)

46: 3,00 g (10,22 mmol)

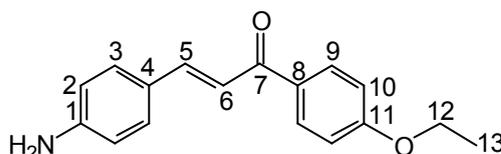
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 11,54 g (51,14 mmol)

Methode 1: konz. HCl 60 mL

Ausbeute: 2,31 g (85%), Schmp.: 128°C



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 1,35 (t, $^3J=6,95$ Hz, 3H, H^I), 4,13 (q, $^3J=6,96$ Hz, 2H, H^H), 5,80 (s, 2H, H^A), 6,59 (d, $^3J=8,53$ Hz, 2H, H^{B,B'}, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems), 7,02 (d, $^3J=8,78$ Hz, 2H, H^{G,G'}, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems), 7,52 (d, $^3J=8,56$ Hz, 2H, H^{C,C'}, XX'-Teil), 7,54 (d, $^3J=15,30$ Hz, 1H, H^E), 7,58 (d, $^3J=15,32$ Hz, 1H, H^D), 8,07 (d, $^3J=8,79$ Hz, 2H, H^{F,F'}, XX'-Teil).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100,6 MHz): δ = 15,12 (C13), 64,08 (C12), 114,22 (C10), 114,83 (C2), 116,03 (C4), 122,76 (C6), 131,03 (C3), 131,44 (C9), 131,68 (C8), 145,17 (C5), 152,37 (C1), 162,63 (C11), 187,62 (C7).

IR (KBr): ν = 3440,3340,3220 (NH₂-Valenz, prim.Amin), 3060,3020 (=CH-Valenz), 2900 (CH-Valenz, aliph.), 1640 (-C=O-Valenz), 1600;1575;1510 (Ringschw.), 1560 (NH₂-Deform.), 1260 (-C-O-C-Valenz, Ether), 990 (=CH-Deform., (E)-Ethylen), 820 (2x1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1430, 1320, 1220, 1170, 1020, 660 cm⁻¹.

MS (70 eV): $m/z(\%)$ = 268(61) [M⁺+1], 267(100) [M⁺], 266(62) [M⁺-1], 238(71) [M⁺-C₂H₅], 222(35) [M⁺-OC₂H₅], 210(51) [-], 165(16) [-], 146(62) [H₂N-C₆H₄-CH=CH-C≡O⁺], 121(61) [HO-C₆H₄-C≡O⁺], 118(42) [H₂N-C₆H₄-CH=CH⁺], 105(53) [C₆H₅-C≡O⁺], 93(64) [C₆H₅-NH₃⁺], 65(50) [C₅H₅⁺].

C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ (267,32)	Ber. C 76,38	H 6,41	N 5,24
	Gef. C 76,41	H 6,17	N 5,73

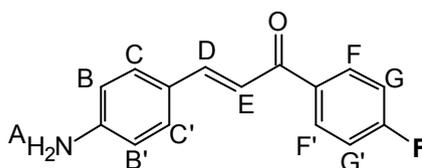
4.2.52. 3-(4-Aminophenyl)-1-(4-fluorophenyl)-2-propen-1-on (52)

47: 3,00 g (11,05 mmol)

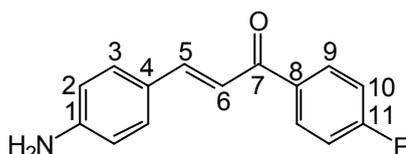
SnCl₂*2H₂O: 12,47 g (55,30 mmol)

Methode 1: konz. HCl 60 mL

Ausbeute: 2,17 g (82%), Schmp.: 130-131°C



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4,06 (s, 2H, H^A), 6,71 (m, 2H, H^{B,B'}, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems), 7,19 (m, 2H, H^{G,G'}), 7,34 (d, ³J=15,60 Hz, 1H, H^E), 7,51 (m, 2H, H^{C,C'}, XX'-Teil eines AA'XX'-Systems), 7,79 (d, ³J=15,52 Hz, 1H, H^D), 8,07 (m, 2H, H^{F,F'}).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 115,03 (C2), 115,70 (C10, d, ²J_{C10-F}=22 Hz), 117,63 (C4), 125,20 (C6), 130,69 (C3), 131,00 (C9, d, ³J_{C9-F}=9 Hz), 135,32 (C8), 145,82 (C5), 149,40 (C1), 165,52 (C11, d, ¹J_{C11-F}=253 Hz), 188,07 (C7).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376,5 MHz): δ = -107,03 (m, 1F)

IR (KBr): ν = 3400,3340,3220 (NH₂-Valenz), 1655 (-C=O-Valenz), 1600,1520 (Ringschw.), 1550 (NH₂-Deform.), 1220 (-C₆H₄-F-Valenz), 985 (=CH-Deform, (E)-Ethylen), 810 (2x1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1415, 1340, 1300, 1180, 1150, 1040 cm⁻¹.

MS (70 eV): m / z(%) = 241(100) [M⁺], 212(17) [-], 146(39) [H₂N-C₆H₄-CH=CH-C≡O⁺], 123(22) [F-C₆H₄-C≡O⁺], 118(30) [H₂N-C₆H₄-CH=CH⁺], 106(13) [H₂N-C₆H₄-

CH_2^+], 95(35) [$\text{F-C}_6\text{H}_4^+$], 93(84) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$], 91(23) [$\text{HN=C}_6\text{H}_4^+$], 75(8) [-], 65(14) [C_5H_5^+].

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NOF}$ (241,26)	Ber. C 74,68	H 5,01	N 5,81
	Gef. C 74,96	H 4,85	N 5,73

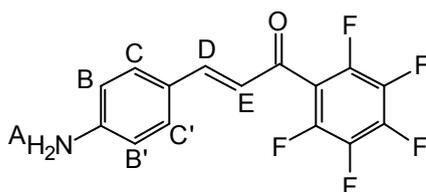
4.2.53. 3-(4-Aminophenyl)-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-2-propen-1-on (53)

48: 3,00 g (8,74 mmol)

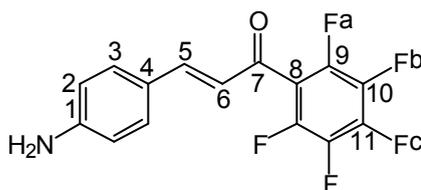
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 9,86 g (43,71 mmol)

Methode 2: Essigsäureethylester 100 mL

Ausbeute: 2,22 g (81%), Schmp.: 162-163°C



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 6,17$ (s, 2H, H^{A}), 6,58 (d, $^3\text{J}=8,63$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{B,B'}}$, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems), 6,84 (d, $^3\text{J}=15,85$ Hz, 1H, H^{E}), 7,44 (d, $^3\text{J}=15,88$ Hz, 1H, H^{D}), 7,46 (d, $^3\text{J}=8,59$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{C,C'}}$, XX'-Teil eines AA'XX'-Systems).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100,6 MHz): $\delta = 113,54$ (C2), 119,80 (C6), 120,63 (C4), 131,89 (C3), 151,36 (C5), 153,32 (C1), 182,89 (C7), die Lage der Kohlenstoffatome C8-C11 kann aus dem Spektrum nicht entnommen werden!

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6 , 376,5 MHz): $\delta = -138$ (m, 2F, F^{a}), -149 (m, 1F, F^{c}), -156 (m, 2F, F^{b}).

IR (KBr): $\nu = 3460, 3360, 3220$ (NH_2 -Valenz), 1650 ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz), 1630 ($-\text{C}=\text{C}$ -Valenz), $1560, 1520$ (Ringschw.), 1150 ($-\text{C}_6\text{F}_5$ -Valenz), 990 ($=\text{CH}$ -Deform, (E)-Ethylen), 830 (1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei $1440, 1400, 1320, 1300, 1220, 1175, 1070, 930, 710 \text{ cm}^{-1}$.

MS (70 eV): $m/z(\%) = 313(100) [\text{M}^+]$, $312(51) [\text{M}^+-1]$, $297(9) [\text{M}^+-\text{NH}_2]$, $146(76) [\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+]$, $118(49) [\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}^+]$, $91(32) [\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4^+]$, $65(14) [\text{C}_5\text{H}_5^+]$.

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{NOF}_5$ (313,23)	Ber. C 57,52	H 2,57	N 4,47
	Gef. C 57,74	H 2,81	N 4,80

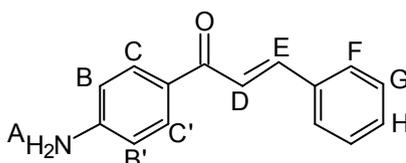
4.2.54. 1-(4-Aminophenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (54)

49: 3,00 g (11,84 mmol)

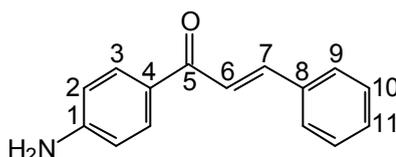
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 13,36 g (59,22 mmol)

Methode 1: konz. HCl 60 mL

Ausbeute: 2,02 g (76%), Schmp.: $100-102^\circ\text{C}$; Lit. **92** 103°C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4,32$ (s, 2H, H^{A}), $6,71$ (m, 2H, $\text{H}^{\text{B,B'}}$, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems), $7,43; 7,65$ (m, 5H, $\text{H}^{\text{F,H}^{\text{G}},\text{H}^{\text{H}}}$), $7,57$ (d, $^3\text{J}=15,68 \text{ Hz}$, 1H, H^{D}), $7,82$ (d, $^3\text{J}=15,62 \text{ Hz}$, 1H, H^{E}), $7,96$ (m, 2H, $\text{H}^{\text{C,C'}}$, XX'-Teil eines AA'XX'-Systems).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 113,94$ (C2), $122,34$ (C6), $129,22$ (C3), $129,27$ (C9), $129,57$ (C10), $130,69$ (C11), $131,13$ (C8), $135,51$ (C4), $143,24$ (C7), $151,59$ (C1), $188,32$ (C5).

IR (KBr): $\nu = 3440, 3340, 3220$ (NH_2 -Valenz), $3040, 3000$ ($=\text{CH}$ -Valenz, Aromat), 2920 (CH-Valenz, aliph.), 1660 ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz.), 1620 (NH_2 -Deform.), $1580-1510$ (Ringschw.), 1315 ($-\text{C}-\text{N}$ -Valenz), 990 ($=\text{CH}$ -Deform., (E)-Ethylen), 840 (1,4-disubst. Aromat), $770, 690 \text{ cm}^{-1}$ (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei $1440, 1220, 1160, 1040, 1010, 730, 660 \text{ cm}^{-1}$.

MS (70 eV): $m/z(\%) = 223(73) [\text{M}^+]$, $194(10) [-]$, $131(15) [\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+]$, $120(100) [\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+]$, $103(8) [\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}^+]$, $92(57) [\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4^+]$, $77(41) [\text{C}_6\text{H}_5^+]$, $65(16) [\text{C}_5\text{H}_5^+]$, $51(13) [\text{C}_4\text{H}_3^+]$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$ (223,27)	Ber. C 80,69	H 5,87	N 6,27
	Gef. C 80,18	H 6,01	N 6,30

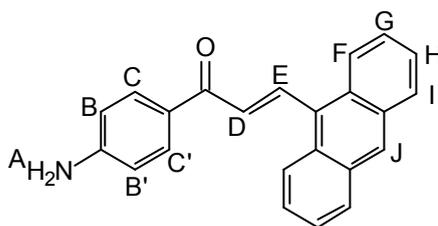
4.2.55. 1-(4-Aminophenyl)-3-(9-anthracenyl)-2-propen-1-on (55)

50: 3,00 g (8,48 mmol)

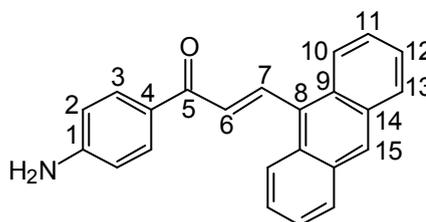
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 9,58 g (42,45 mmol)

Methode 2: Essigsäureethylester 100 mL

Ausbeute: 2,27 g (83%), Schmp.: $181-183^\circ\text{C}$



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4,23$ (s, 2H, H^{A}), $6,72$ (m, 2H, $\text{H}^{\text{B},\text{B}'}$), $7,51-7,56$ (m, 4H, $\text{H}^{\text{G}}, \text{H}^{\text{H}}$), $7,56$ (d, $^3\text{J}=15,80 \text{ Hz}$, 1H, H^{D}), $8,00$ (m, 2H, $\text{H}^{\text{C},\text{C}'}$), $8,05$ (m, 2H, H^{I}), $8,35$ (m, 2H, H^{F}), $8,48$ (s, 1H, H^{J}), $8,77$ (d, $^3\text{J}=15,84 \text{ Hz}$, 1H, H^{E}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 113,97$ (C2), 124,96 (C6), 125,34 (C11), 125,66 (C3), 126,16 (C10), 127,91 (C15), 128,79 (C12), 129,62 (C13), 130,84 (C8), 131,25 (C9), 131,30 (C14), 131,34 (C4), 140,08 (C7), 151,33 (C1), 187,27 (C5).

IR (KBr): $\nu = 3460,3320,3210$ (NH_2 -Valenz), 3040,3020 ($=\text{CH}$ -Valenz,Aromat), 1630 ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz,), 1600-1515 (Ringschw.), 980 ($=\text{CH}$ -Deform., (E)-Ethylen), 835 (1,4-disubst. Aromat), 730,680 cm^{-1} (Anthracen).

Weitere Banden bei 1440, 1350, 1330, 1290, 1270, 1210, 1170, 1000, 880 cm^{-1} .

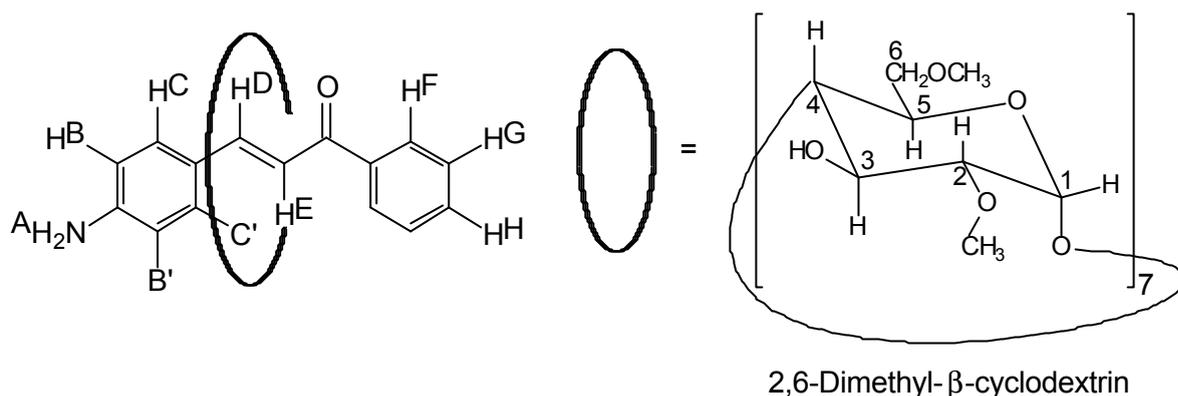
MS (70 eV): $m/z(\%) = 323(15) [\text{M}^+]$, 202(20) [$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{CH}^+$], 120 (100) [$\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{O}^+$], 92(23) [$\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4^+$], 65(14) [C_5H_5^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}$ (323,39)	Ber. C 85,42	H 5,30	N 4,33
	Gef. C 85,63	H 5,25	N 4,39

4.2.56. Synthese des Komplexes **4/ Me₂-CD (56)**

Eine Lösung von 2,00 g (8,95 mmol) **4** und 15,0 g (11,27 mmol) 2,6-Dimethyl-*b*-cyclodextrin wurden in 100 mL THF 8h bei 45 °C gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Lösungsmittel einrotiert und der Rückstand in 200 mL Wasser aufgenommen, auf 50 °C erwärmt und abfiltriert. Das Filtrat wurde einrotiert und der Rückstand 2d bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 8,92 g (64%) gelber Kristalle.

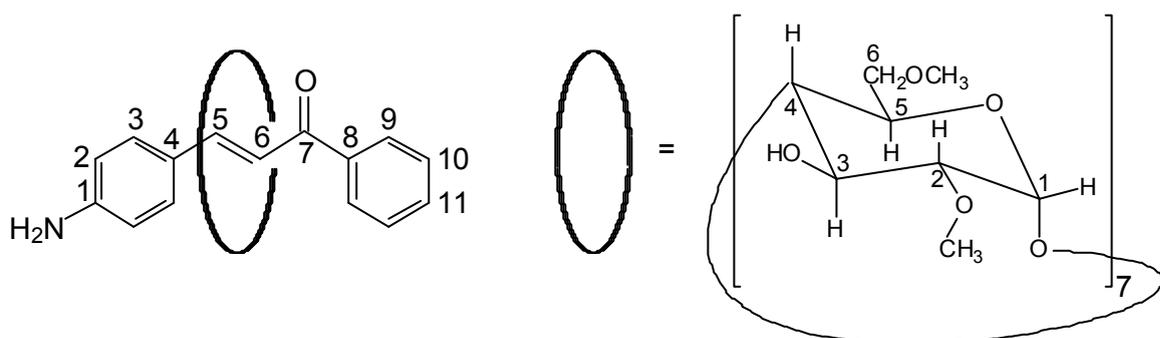
Löslichkeitsverhalten: Produkt ist löslich in CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, DMF, DMSO, MeOH und Wasser.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): in Klammern Verschiebungen zu **4** [- = Hochfeld; + = Tieffeld]: $\delta = 6,69$ (m, 2H, $\text{H}^{\text{B},\text{B}'}$) [-0,02 ppm], 7,35 (d, $^3\text{J}=15,62$ Hz, 1H, H^{F}) [-0,03], 7,48-7,51 (m, 5H, $\text{H}^{\text{F},\text{G},\text{H}}$) [-0,05], 7,76 (d, $^3\text{J}=15,62$ Hz, 1H, H^{D}) [-0,03], 8,00 (m, 2H, $\text{H}^{\text{C},\text{C}'}$) [-0,03].

Signale des Cyclodextrins: in Klammern Verschiebungen im Vergleich zu freiem Cyclodextrin.

$\delta = 3,29$ (dd, 7H, C2-H) [+0,02], 3,43 (s, 21H, C6-OCH₃) [+0,02], 3,66 (s, 21H, C2-OCH₃) [+0,02], 3,96 (dd, 7H, C3-H) [+0,03], 4,98 (d, $^3\text{J}=3,37$ Hz, 7H, C1-H) [+0,02], 5,08 (s, 7H, C3-OH) [+0,02].



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): in Klammern Verschiebungen zu **4** [- = Hochfeld; + = Tieffeld]: $\delta = 115,01$ (C2) [-0,30], 118,19 (C6) [-0,30], 125,30 (C4) [-0,31], 128,49 (C9) [-0,28], 128,62 (C10) [-0,29], 130,63 (C3) [-0,29], 132,42 (C11) [-0,29], 139,04 (C8) [-0,28], 145,62 (C5) [-0,32], 149,32 (C1) [-0,26], 190,88 (C7) [-0,29].

Signale des Cyclodextrins: in Klammern Verschiebungen im Vergleich zu freiem Cyclodextrin.

$\delta = 59,15$ (C6-OCH₃) [+0,22], $60,48$ (C2-OCH₃) [+0,23], $70,54$ (C6) [+0,23], $71,09$ (C3) [+0,22], $73,42$ (C5) [+0,24], $82,29$ (C4) [+0,24], $83,79$ (C2) [+0,25], $101,52$ (C1) [+0,25].

IR (KBr): $\nu = 3600-3200$ (OH-Valenz; Cyclodextrin und NH₂-Valenz, Aminochalkon), $3040,3020$ (=CH-Valenz, Aromat), $2980-2820$ (CH- und CH₂-Valenz), 1650 (-C=O-Valenz), $1580,1550,1520$ (Ringschw.), 1330 (OH-Deform.), 1150 (C-O-C-Valenz), 960 (=CH-Deform., (E)-Ethylen), 850 (1,4-disubst. Aromat), $760,695$ cm⁻¹ (monosubst. Aromat).

Weitere Banden bei $1445, 1360, 1290, 1210, 910, 820$ cm⁻¹.

FAB-MS: $m/z(\%) = 1526(31)$ [M+H-2xCH₂]⁺, $1540(69)$ [M+H-CH₂]⁺, $1554(100)$ [M+H]⁺, $1568(33)$ [M+H+CH₂]⁺.

C ₇₁ H ₁₁₁ NO ₃₆ (1554,65)	Ber. C 54,85	H 7,20	N 0,90
	Gef. C 55,11	H 7,01	N 0,99

Tab. 12) Zusammenfassung der $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Aminochalkone **4**, **51-55**, A:*CDCl*₃ ; B: *DMSO-d*₆ ; 400 MHz, δ in ppm

Aminochalkon	H ₂ N-	H ₂ N- <u>Ar</u> 1	-CO <u>CH=CH</u> -	Ar2
4	4,05;s A	6,71;8,03;m	7,38;7,79;d ³ J=15,66 Hz	7,50-7,61;m
51	5,80;s B	6,59;7,52;d ³ J=8,56 Hz	7,54;7,88;d ³ J=15,32 Hz	7,02;8,07;d ³ J=8,79 Hz
52	4,06;s A	6,71;7,51;m	7,34;7,79;d ³ J=15,56 Hz	7,19;8,07;m
53	6,17;s B	6,58;7,46;d ³ J=8,61 Hz	6,84;7,44;d ³ J=15,86 Hz	-
54	4,32;s A	6,71;7,96;m	7,57;7,82;d ³ J=15,65 Hz	7,43-7,65;m
55	4,23;s A	6,72;8,00;m	7,56;8,77;d ³ J=15,82 Hz	7,51-7,56;m 8,05;8,35;m 8,48;s

Tab. 13) Charakteristische IR-Banden von **4**, **51-55**; (KBr, ν in cm^{-1})

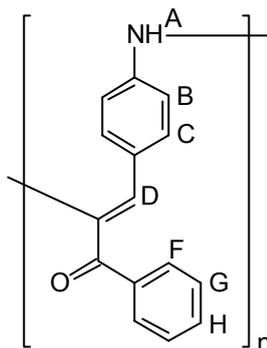
Aminochalkon	νNH_2	$\nu\text{C=O}$	γCH (CH=CH-C=O)	γCH (arom. Ring)
4	3420,3320,3220	1640	990	830 (1,4-C ₆ H ₄ -) 780,690 (C ₆ H ₅ -)
51	3440,3340,3220	1640	990	820 (2x1,4-C ₆ H ₄ -)
52	3400,3340,3220	1655	985	810 (2x1,4-C ₆ H ₄ -)
53	3460,3360,3220	1650	990	830 (2x1,4-C ₆ H ₄ -)
54	3440,3340,3220	1660	990	840 (1,4-C ₆ H ₄ -) 770,680 (C ₆ H ₅ -)
55	3460,3320,3210	1630	980	835 (1,4-C ₆ H ₄ -) 730,680 (-C ₁₃ H ₉)

Enzymatisch katalysierte oxidative Polymerisation der Aminochalkone (standardisierte Durchführung)

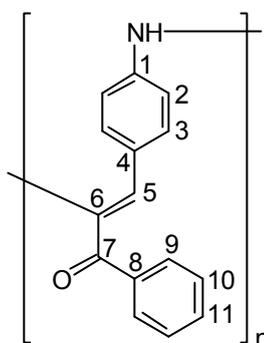
600 mg des jeweiligen Aminochalkons wurden in 40 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 25 mg Peroxidase aus Meerrettich in 20 mL Phosphat-Puffer (pH 7) versetzt. Zum Start der Reaktion wurden 200 μL einer 30%-igen H₂O₂-Lösung zugegeben. Danach wurden im Abstand von 1h weitere 200 μL H₂O₂ zugegeben (insgesamt wurden 600 μL H₂O₂ zugegeben). Nach 24h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 mL Wasser abgebrochen und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit ca. 40 mL Ethanol/Wasser (4:1) verrührt, abfiltriert und in Vakuum bei 40°C getrocknet.

4.2.57. Umsetzung von 4 mit HRP/H₂O₂

Ausbeute: 450 mg (75%)



¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 7,22 (br, 1H, H^D), 7,42-7,86 (br, 9H, H^{B,C,F,G,H}), 8,27 (br, 1H, H^A).



¹³C{¹H}-NMR (DMSO-*d*₆, 100,6 MHz): δ = 108,29 (C5), 115,03 (C2), 116,93 (C4), 123,20(C6), 123,98 (C3), 127,22 (C9), 128,56 (C10), 130,96 (C11), 136,98 (C1), 140,23 (C8), 183,35 (C7).

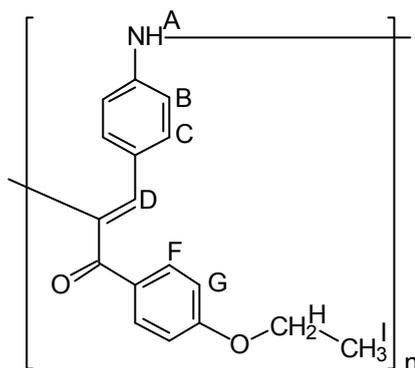
IR (KBr): ν = 3320 (NH-Valenz), 3080 (=CH-Valenz, Aromat), 1660 (-C=O-Valenz.), 1610,1530 (Ringschw.), 900 (=CH-Def.), 840 (1,4-disubst. Aromat), 780,720 cm⁻¹ (monosubst. Aromat). Weitere Banden bei 1460, 1220, 1170 cm⁻¹.

T _g [°C]	T _{Zers.} [°C]	M _w /M _n	P _n
137	282	3000/1620	1,8

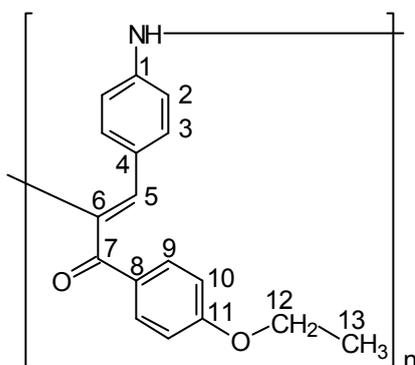
(C ₁₅ H ₁₁ NO) _n (221,26) _n	Ber. C 81,42	H 5,02	N 6,34
	Gef. C 79,88	H 5,26	N 6,90

4.2.58. Umsetzung von **51** mit HRP/H₂O₂

Ausbeute: 515 mg (85%)



¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 1,35 (br, 3H, H^I), 4,12 (br, 2H, H^H), 7,05 (br, 2H, H^G), 7,26 (br, 1H, H^D), 7,65-8,31 (br, 7H, H^{B,C,F,A}).



¹³C{¹H}-NMR (DMSO-*d*₆, 100,6 MHz): δ = 15,07 (C13), 64,08 (C12), 107,14 (C5), 114,23 (C10), 114,82 (C2), 116,02 (C4), 119,57(C6), 124,48 (C3), 131,03 (C9), 131,48 (C8), 134,98 (C1), 161,64 (C11), 182,58 (C7).

IR (KBr): ν = 3320 (NH-Valenz), 3080 (=CH-Valenz, Aromat), 2990-2900 (CH-Valenz, aliph.), 1680 (sh), 1655 (-C=O-Valenz.), 1600,1510 (Ringschw.), 1345 (C-N-Valenz), 920 (=CH-Def.), 820 cm⁻¹ (2x1,4-disubst. Aromat).

Weitere Banden bei 1440, 1260, 1220, 1170, 1030, 750, 630 cm⁻¹.

T _g [°C]	T _{Zers.} [°C]	M _w /M _n	P _n
103	307	3600/1060	3,4

$(C_{17}H_{15}NO_2)_n$ $(265,31)_n$	Ber. C 76,96	H 5,69	N 5,27
	Gef. C 76,73	H 5,88	N 4,95

Durchführung der Gegenversuche

Blindversuch 1: Die Durchführung des Blindversuches erfolgte an den Substanzen **4** und **51** wie unter **4.2.57** beschrieben, jedoch ohne Peroxidase. Nach Aufarbeitung wurden die Edukte unverändert zurückgewonnen.

Blindversuch 2: Die Durchführung des Blindversuches erfolgte an den Substanzen **4** und **51** wie unter **4.2.57** beschrieben, jedoch ohne H_2O_2 . Nach Aufarbeitung wurden die Edukte unverändert zurückgewonnen.

Blindversuch 3: Die Durchführung des Blindversuches erfolgte an den Substanzen **4** und **51**, jedoch mit dem System Fe^{2+}/H_2O_2 als Initiator (an Stelle der Peroxidase wurden 250 mg $FeSO_4$ eingewogen). Nach Aufarbeitung wurden die Edukte unverändert zurückgewonnen.

5. Literaturverzeichnis

- ¹*Biochemisches Taschenbuch*, **Bd. 1**, 2. Auflage, Springer Verlag (1964)
- ²P. Nuhn, *Naturstoffchemie: mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe*, S. 536 f, 2. Auflage, Hirzel Verlag Stuttgart (1990)
- ³V. L. Hsu, M. Ivancic, *Phytochemistry*, **44(8)**, 1575 (1997)
- ⁴V. B. Pandey, R. Roy, *Phytochemistry*, **37(6)**, 1775 (1994)
- ⁵*Biologie: Ein Lehrbuch*, 4. neu bearb. und erw. Auflage, Springer Verlag (1990)
- ⁶V. Hemleben, *Molekularbiologie*, G. Fischer Verlag, Stuttgart (1990)
- ⁷D. Heß, *Biotechnologie der Pflanzen*, Ulmer Verlag, Stuttgart (1992)
- ⁸*Lexikon der Biologie*, **Bd. 4**, S. 35, Verlag Herder, Freiburg in Br. (1985)
- ⁹L. Claisen, A. Claparede, *Ber.*, **14**, 2463 (1881)
- ¹⁰L. Claisen, *Ber.*, **20**, 657 (1887)
- ¹¹R. Stoermer, E. Laage, *Ber.*, **54**, 77 (1921)
- ¹²H. Stobbe, F.K. Steinberger, *Ber.*, **55**, 2225 (1922)
- ¹³C. Weygand, A. Matthes, *Ber.*, **59**, 2247 (1926)
- ¹⁴R. L. Shriner, E. C. Kleiderer, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1267 (1929)
- ¹⁵R. L. Shriner, T. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2538 (1930)
- ¹⁶W. Davey, J. R. Gwilt, *J. Chem. Soc.* **69**, 1008 (1957)
- ¹⁷W. Davey, J. R. Gwilt, *J. Chem. Soc.* **69**, 1015 (1957)
- ¹⁸L. P. Kuhn, R. E. Lutz, C. R. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5058 (1950)
- ¹⁹R. E. Lutz, R. H. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4090 (1950)
- ²⁰W. Kuskow, J. Umenkova, *Z. Obsc. Chim.*, **29**, 4030 (1959)
- ²¹J. C. Dore, C. Viel, *J. Pharm. Belg.*, **29**, 341 (1974)
- ²²*Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **A6**, S. 222
- ²³R. Calcinari, *Farmaco, Ed. Sci.*, **27(5)**, 397 (1972), *C.A.* **77** (1972) 48007z
- ²⁴G. Dittus, *Houben-Weyl*, **Bd.VII3**, S. 401
- ²⁵S. Juliá, J. Masana, J.C. Vega, *Angew. Chem.* **92**, 968 (1980)
- ²⁶J.R. Flisak et al. *Tetrahedron Lett.* **31**, 6501 (1990)
- ²⁷z.B.: K. Pitchumani, P. Velusamy, *Tetrahedron*, **50(26)**, 7903 (1994)
- ²⁸z.B.: T. K, Shing, V. Tai, E. K. Tam, *Angew. Chem.*, **106(22)**, 2408 (1994)

- ²⁹J. Quiroga, N. Hanold, H. Meier, *J. Heterocyclic Chem.*, **31**, 1333 (1994)
- ³⁰C.C. Unruh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **Vol 2**, 358 (1959)
- ³¹C.C. Unruh, *J. Polym. Sci.*, **Vol XLV**, 325 (1960)
- ³²M. Kato, T. Ichijo, K. Ishii, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **Vol 9**, 2109 (1971)
- ³³S.P. Panda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **Vol 18**, 2317 (1974)
- ³⁴z.B.: N. A. Plate, V. P. Shibaev, *J. Polym. Sci.*; *Macromol. Rev.*, **8**, 117 (1974); R.H. Wiley, G. M. Brauer, *J. Polym. Sci.*, **3**, 647 (1948); S. A. Greenberg, T. Alfrey, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6280 (1954); A. Turner-Jones, *Makromol. Chem.*, **71**, 1 (1967);
- ³⁵H. Hatanaka, K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **176**, 3231 (1975)
- ³⁶Begriffserklärung z.B. in B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, **Bd. 2**, Polyaddition S. 41; Polykondensation S. 5, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe (1985)
- ³⁷U.S.P. 2948706, $\frac{1}{2}$ Bayer AG, $\frac{1}{4}$ Mobag Chemical Co., Erf.: W. D. Schellenberg, H. Bartl, *C.A.* **54** (1960) 24057e
- ³⁸*Neth. Appl.* 6412006 (1960), Kalle AG, *C.A.* **63** (1965) 13464c
- ³⁹H. Oleinek, I. Zugravescu, *Makromol. Chem.*, **131**, 265 (1970)
- ⁴⁰C. Gao, A. S. Hay, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **A33(2)**, 157 (1996)
- ⁴¹H. Oleinek, I. Zugravescu, *Makromol. Chem.*, **157**, 179 (1972)
- ⁴²S. P. Panda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1757 (1975)
- ⁴³R. S. Davidson, C. Lowe, *Eur. Polym. J.*, **25**, 167 (1967)
- ⁴⁴S. P. Panda, *Indian J. Technol.*, **9**, 387 (1971)
- ⁴⁵S. K. Tripathy, B. K. Mandal, R. J. Jeng, J. Kumar, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 607 (1991)
- ⁴⁶S. K. Tripathy, B. K. Mandal, R. J. Jeng, J. Y. Lee, J. Kumar, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32**, 94 (1991)
- ⁴⁷H. R. Allcock, C. G. Cameron, *Macromolecules*, **27**, 3131 (1994)
- ⁴⁸R. B. Frings, *Dissertation*, TU Berlin 1983

- ⁴⁹z.B. D. Klemm, M. Schnabelrauch, A. Stein, M. Niemann, H. Ritter, *Makromol. Chem.*, **191**, 2985 (1990); J. Stumpe, O. Zaplo, D. Kreysig, M. Niemann, H. Ritter, *Makromol. Chem.*, **193**, 1567 (1992)
- ⁵⁰z.B. H. J. Ommer, H. Ritter, *Makromol. Chem.*, **194**, 767 (1993); H. J. Ommer, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 797 (1996)
- ⁵¹H. Stobbe, A. Hensel, *B.*, **59**, 2254 (1926)
- ⁵²J.K. Sugden, *Synthetic Communications*, **6(2)**, 93 (1976)
- ⁵³D.E. Nicodem, J.A. de M.G. Matos, *J. of Photochem.*, **15**, 193 (1981)
- ⁵⁴S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **Vol. 23**, 1355 (1979)
- ⁵⁵J. Finter, Z. Haniotis, F. Lohse, K. Maier, H. Zweifel, *Angew. Makromol. Chem.*, **133**, 147 (1985)
- ⁵⁶A. Mannschreck, *Photoisomerisierung und Sehvorgang in Chemie in unserer Zeit*, **2**, 149 (1968)
- ⁵⁷G. Quinkert, *Angew. Chem.*, **84** (24), 1157 (1972)
- ⁵⁸Autorenkollektiv, *Einführung in die Photochemie*, herausgegeben von H. G. O. Becker), Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 324ff (1991)
- ⁵⁹G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3197 (1964)
- ⁶⁰Dilthey, Berres, *J. Prakt. Chem.*, **111**, 340 (1925)
- ⁶¹U. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, *Tetrahedron*, **25**, 691 (1969) und **25**, 2023 (1969)
- ⁶²M. Seno, M. Ishii, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1287 (1976)
- ⁶³B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, **Bd III**, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, 1985
- ⁶⁴S. A. Greenberg, T. Alfrey, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6280 (1954)
- ⁶⁵A. Turner-Jones, *Makromol. Chem.*, **71**, 1 (1967)
- ⁶⁶B. Espenscheid, R. C. Schulz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 633 (1983)
- ⁶⁷M. Wenzel, M. Ballauff, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **188**, 2865 (1987)
- ⁶⁸R. Riesen, G. Widmann, *Thermoanalyse*, Hüthig Verlag, Heidelberg (1984)
- ⁶⁹z.B.: J. Fabian, L. Montero, *Z. Chem.*, **17**, 266 (1977); J. Sühnel, H. Hartmann, J. Fabian, *Z. Chem.*, **18**, 183 (1978)

- ⁷⁰Z.B.: S. Gunzenhauser, B. Hellrung, H. Balli, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 171 (1979); S. Gunzenhauser, H. Balli; *Helv. Chim. Acta*, **63**, 1264 (1980)
- ⁷¹H. Mauser, *Z. Naturforsch.*, **23b**, 1021 (1968)
- ⁷²H.-H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, S.145f, Springer Verlag, 1986
- ⁷³H. Mauser, *Z. Naturforsch.*, **23b**, 1025 (1968)
- ⁷⁴H. Mauser, *Formale Kinetik*, Düsseldorf: Bertelsmann Universitätsverlag 1974
- ⁷⁵K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktions-mechanismen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971
- ⁷⁶E. S. Swinbourne, *J. Chem. Soc.*, **473**, 2371 (1960)
- ⁷⁷E. A. Guggenheim, *Philos. Mag.*, (**7**) **2**, 538 (1926)
- ⁷⁸H. Mauser, U. Hezel, *Z. Naturforsch.*, **26b**, 203 (1971)
- ⁷⁹T. Wieland, J. Faesel, W. Konz, *Liebigs Ann. Chem.*, **713**, 201 (1968)
- ⁸⁰H. Rehse, H. Ritter, *Makromol. Chem.*, **189**, 529 (1988)
- ⁸¹Synthese und Charakterisierung durch Herrn R. Warck (Fa. Herberts)
- ⁸²M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3., Aufl., Thieme Verlag, 1987
- ⁸³ACD NMR von Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Canada, ©1994,1995
- ⁸⁴J. C. Sheehan, G. P. Hess, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1067 (1955)
- ⁸⁵J. C. Sheehan, M. Goodman, G. P. Hess, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1367 (1956)
- ⁸⁶B. Belleau, G. Malek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1651 (1968)
- ⁸⁷Y. Kiso, Y. Kai, H. Yajima, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 2507 (1973)
- ⁸⁸G. van Paesschen, R. Janssen, R. Hart, *Makromol. Chem.*, **37**, 56 (1960)
- ⁸⁹J. Mercier, G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **57**, 763 (1962)
- ⁹⁰J. Roovers, G. Smets, *Makromol. Chem.*, **60**, 89 (1962)
- ⁹¹H.-G. Elias, *Makromoleküle*, **Bd. 1**, S. 845f, 5., Aufl., Hüthig&Wepf Verlag, 1990
- ⁹²F. D. Bellamy, K. Ou, *Tetrahedron Lett.*, **25/8**, 839 (1984)
- ⁹³M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 471 (1991)
- ⁹⁴M. Born, *Dissertation*, Wuppertal 1995
- ⁹⁵H-D. Becker, K. Andersson, *J. Org. Chem.*, **48**, 4542 (1983)

- ⁹⁶H-D. Becker, H-C. Becker, K. Sandros, K. Andersson, *Tetrahedron Lett.*, **26/12**, 1589 (1985)
- ⁹⁷J.C. Dore, C. Viel, *J.Pharm.Belg.*, **29**, 4, 341 (1974)
- ⁹⁸Dr. J. Pohl, Asta Medica AG, persönliche Mitteilungen
- ⁹⁹M. Aizawa, L. Wang, H. Shinohara, Y. Ikariyama, *J. Biotechnol.*, **14**, 301 (1990)
- ¹⁰⁰J.S. Dordick, A. M. Klibanov, M. A. Marletta, *Biotechnol. Bioeng.*, **30**, 31 (1987)
- ¹⁰¹S. Kobayashi, I. Kaneko, H. Uyama, *Chem. Lett.*, 393(1992)
- ¹⁰²E. Arias-Marin, J. Romero, A. Ledezma-Perez, S. Kniajansky; *Polymer Bulletin*, **37**, 581 (1996)
- ¹⁰³S. Kobayashi, I. Kaneko, H. Kurioka, H. Uyama, *Chem. Lett.*, 423(1994)
- ¹⁰⁴M. Ayyagari, K. Marx, S. Tripathy, J. A. Akkara, D. L. Kaplan, *Macromolecules*, **28**, 5192(1995)
- ¹⁰⁵K.S. Alva, K.A. Marx, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 59 (1997)
- ¹⁰⁶E. Solcaniova, S. Toma, *Org. Magn. Reson.*, **14**, 138 (1980)
- ¹⁰⁷E. Solcaniova, S. Toma, S. Gronowitz, *Org. Magn. Reson.*, **8**, 439 (1976)
- ¹⁰⁸M. Born, T. Koch, H. Ritter, *Acta Polym.*, **45**, 68 (1994)
- ¹⁰⁹M. Born, *Dissertation*, Wuppertal 1995
- ¹¹⁰G. Guilbault, P.J.Jr. Brignac, M. Juneau, *Anal. Chem.*, **40**, 1256 (1968)
- ¹¹¹D.W. Gunz, M.R. Hoffman, *Atmos. Environ.*, **24**, 1601 (1990)
- ¹¹²K. Kovar, M. El-Bolkiny, *Arch. Pharm.*, **319**, 280 (1986)
- ¹¹³A.J. Gross, I.W. Sizer, *J. Biol. Chem.*, **234**, 1611 (1959)
- ¹¹⁴K.G. Paul, In: *The Enzymes* ed. by P. Boyer, H. Lardy, K. Myrback, 2nd edition, Vol. 8, Academic Press, NY, 227 (1963)
- ¹¹⁵B. Saunders, In: *Inorganic Biochemistry* ed. by G. Eichhorn, Elsevier Amsterdam, 988 (1973)
- ¹¹⁶Z.B.: H. Dunford, J. Stillman, *Coord. Chem. Rev.* **19**, 187 (1976); H. Dunford, *Adv. Inorg. Biochem.*, **4**, 41 (1982); H. Dunford, P. Jones, *J. Theor. Biol.*, **69**, 457 (1977)

- ¹¹⁷T.L. Poulos, *Adv. Inorg. Chem.*, **7**, 1-36 (1987)
- ¹¹⁸J.H. Dawson, *Science*, **240**, 433 (1988)
- ¹¹⁹B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, Clarendon, Oxford 1989
- ¹²⁰T. Poulos, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **4**, 484 (1993)
- ¹²¹J.E. Frew, P. Jones, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, **3**, 175 (1984)
- ¹²²D. Job, H. Dunford, *Eur. J. Biochem.*, **66**, 607 (1976)
- ¹²³A. Rao, V. John, R. Gonzalez, J. Akkara, D. Kaplan, *Biotechnol. Bioeng.*, **41**, 531 (1993)
- ¹²⁴H. Ritter, *West German Patent* 3743198 A1 (1987) [CA 112(2):8037u]
- ¹²⁵H. Uyama, S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 1687 (1994)
- ¹²⁶P. Duhamel, L. Duhamel, V. Truxillo, *Tetrahedron Lett.*, **1**, 51 (1974)
- ¹²⁷A. Rulev, A. Mokov, L. Krivdin, N. Keiko, M. Voronkov, *Magn. Reson. Chem.*, **35**, 533 (1997)
- ¹²⁸Berechnet mit *ACD CNMR*, ©1994, 1995 Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Canada und *ChemWindow3*, Vers. 3.1.3, ¹³C-Modul
- ¹²⁹MacSpartan Plus semiempirical program: Release 1.0.4 (Berechnungsmethode AM1)
- ¹³⁰A. Russel, W.B. Hoppoldt Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1101 (1942)
- ¹³¹O.A. Ponomarev et al., *Zh. Obshch. Khim.*, **51(10)**, 2344 (1983)
- ¹³²P.H. Gore, J.A. Hoskins, *J. Chem. Soc. Suppl.*, **1**, 5666 (1964)
- ¹³³P.H. Gore, J.A. Hoskins, *J. Chem. Soc.*, **1**, 227 (1967)
- ¹³⁴H-D. Becker, K. Andersson, *J. Org. Chem.*, **48(24)**, 4542 (1983)