

Synthese neuer Materialien zur Beschichtung
von Kieselsäuren für die Kautschukindustrie

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften, angefertigt im Fachbereich 9 – Chemie –
der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal

von
Dipl. Chem. Karsten Rettig
aus Wuppertal

Für meine Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1995 bis Oktober 1999 an der Bergischen Universität GH Wuppertal auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter durchgeführt.

Ich möchte Ihm an dieser Stelle für die zahlreichen Gespräche und anregenden Diskussionen der Vergangenheit danken.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Rudolf Zentel für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Desweiteren seien folgende Damen und Herren erwähnt, die durch ihren Einsatz im Bereich der Analytik zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

Frau Ilka Polanz, BUGH Wuppertal, NMR-Messungen

Frau Dipl. Ing. Eva Smets, BUGH Wuppertal, Massenspektren

Frau Dipl. Ing. Anke Helfer, BUGH Wuppertal, GPC-Messungen

Herr Dipl. Ing. Ralf Radon, BUGH Wuppertal, Elementaranalysen

Herr Dr. Dieter Schollmeyer, Universität Mainz, Röntgenstrukturanalyse

Herr Prof. Dr. Shiro Kobayashi, Universität Kyoto, enzymatische Polymerisationen

Herr Dr. Hans-Detlef Luginsland, Degussa Wesseling, Vulkanisation & physik. Messungen

Herr Dr. Udo Görl, Degussa Wesseling, Vulkanisation & physik. Messungen

Schließlich gehört mein besonderer Dank meinen Kommilitonen, Dr. Markus Born, Thomas Deutschmann, Georg Draheim, Oliver von Egen, Matthias Niggemann, Olaf Noll, Barbara Rodewald und Christine Rüdiger, welche mir durch eine humorvolle Atmosphäre das Arbeiten erleichtert haben und mich mit wissenschaftlichen Beiträgen sehr unterstützt haben.

Desweiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des gesamten Arbeitskreis meines Co-Korrektors, Prof. Dr. Rudolf Zentel für Ihre Hilfe, Aufmunterung und freundliche Aufnahme in den letzten Monaten dieser Arbeit bedanken. Insbesondere möchte ich dabei Patrick Theato und auch Oliver von Egen hervorheben, die maßgeblich an der Durchsicht der Arbeit beteiligt waren.

Weiterhin möchte ich Dr. Michael C. Weissshuhn danken für die Unterstützung bei der Auswertung der zweidimensionalen NMR-Spektren.

Abstract

The shortage of oil during the second world war and the oil crisis in the seventies showed that there is a need for new fillers in rubber-technology than carbon black. But usage of cheap available silica fillers causes many problems, because these materials show poor physical properties. Today, bifunctional organosilanes are used in many rubber compounds. They react with the filler on the one hand and with the polymer on the other hand. The formation of filler-rubber linkages via organosilanes improves the physical properties of these rubber compounds.

The present work shows the synthesis of new materials for rubber compounds with silica fillers. For this purpose new studies about the modification of 1,5,9-Cyclododecatriene as a low molecular model-compound of polybutadiene were carried out. Derivatization with paraformaldehyde and maleic acid anhydride by "En-reaction" resulted in new materials. An x-ray analysis showed the exact regioselectivity of the enophilic attack. This was also proven by molecular modeling calculations. Further esterifications with methacrylic-acid and amidification with a complex amino-silane were carried out.

The resulting methacrylic monomer was subjected to homo- and co-polymerization under anionic conditions. The aminosilane compound was subjected to vulcanization experiments with extensively physical property measurements to the resulting rubber materials.

Another method to get bifunctional additives for rubber/silica systems has been the synthesis of aromatic oligosulfonethers with acid- or ester groups in the sidechain and olefinic groups in the mainchain. To avoid crosslinking new premonomers were synthesized. Easy physical laboratory-measurements were carried out to determine the best material-compound for industrial vulcanization-experiments.

Furthermore new fattylike monomers of carboxystyrene were synthesized by condensation of carboxystyrene with 6-aminohexanoic- and 11-aminoundecanoic acid with help of CDI. Enzyme catalyzed esterification with primary and secondary alcohols were applied to both monomers. But only in the case of the 11-aminoundecanoic acid esterification could be achieved. By free radical polymerization new polymers could be obtained.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Historische Entwicklung	1
1.2	Stand der Forschung	2
1.3	Aufgabenstellung.....	6
2	Beschreibung der Versuche und Diskussion der Ergebnisse	7
2.1	Einsatz und Studium der En-Reaktion an Kautschuk-Modellsystemen.....	7
2.1.1	Die En-Reaktion.....	7
2.1.2	Addition von Formaldehyd an <i>d</i> -Limonen als Beispiel für eine Hetero-En-Reaktion.....	8
2.2	En-Reaktion mit Polybutadien-Modellsystemen.....	10
2.2.1	En-Reaktion von 1,5,9- <i>cis,trans,trans</i> -Cyclododecatrien mit Maleinsäureanhydrid.....	11
2.2.2	En-Reaktion von 1,5,9- <i>cis,trans,trans</i> -Cyclododecatrien mit Formaldehyd.....	12
2.2.3	Herstellung von Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien	13
2.2.4	Hydrolyse von Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien	18
2.2.5	Herstellung von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat	19
2.2.5.1	2D-Korrelations Spektroskopie von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat	24
2.2.6	H-NMR Spektren Vergleich der Epoxide (10) und (11)	26
2.2.7	Herstellung von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat	29
2.2.8	Polymerisation von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat.....	31
2.2.9	Copolymerisation von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat mit Methylmethacrylat	34
2.3	Synthese ungesättigter Silane	36
2.3.1	Herstellung von (Aminoethylaminopropyl-methyl-dimethoxysilan)3-[cyclododecatrien-(2,5,9)yl]bernsteinsäureamid.....	36
2.4	Synthese ungesättigter Polysulfonether.....	38
2.4.1	Modifizierung von aromatischen Oligosulfonethern mit ungesättigten Verbindungen	38
2.4.2	Herstellung von ungesättigten Bisphenolen	41
2.4.3	Herstellung monogeschützter aromatischer Bisphenole	42
2.4.3.1	Synthese von 4-Hydroxyphenyl-benzoat.....	42
2.4.3.2	Synthese von (Bisphenol A)4-monobenzoat.....	42
2.4.3.3	Synthese von [4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]4-monobenzoat	44
2.4.4	Herstellung ungesättigter aromatischer Bisphenol-Monomere	46
2.4.5	Versuche der nucleophilen Polykondensation.....	48
2.4.6	Herstellung von Poly[[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure] <i>cis</i> -butendiolether]	51

2.5	Anwendungsnahe Versuche	53
2.5.1	Labor-Vorversuche.....	53
2.5.2	Diskussion der Labor Vorversuchs-Ergebnisse.....	54
2.5.3	Industrielle Technikum-Versuche	56
2.6	Carboxystyrolerivate	58
2.6.1	Herstellung von <i>p</i> -Carboxystyrol	58
2.6.2	Herstellung von <i>p</i> -Carboxystyrolamid-Spacern	59
2.6.2.1	Synthese von 6-(<i>p</i> -Carboxystyrol)aminohexansäure.....	60
2.6.2.2	Synthese von 11-(<i>p</i> -Carboxystyrol)aminoundecansäure.....	63
2.6.3	Herstellung von 11-(<i>p</i> -Carboxystyrol)aminoundecansäure-ester Derivaten.....	64
2.6.3.1	Versuche zur enzymatischen Synthese von 6-(<i>p</i> -Carboxystyrol)aminohexansäure-cyclohexanolester	65
2.6.3.2	Synthese von 11-(<i>p</i> -Carboxystyrol)aminoundecansäure-cyclohexanolester.....	67
2.6.3.3	Synthese von [11-(<i>p</i> -Carboxystyrol)aminoundecansäure]9-hydroxymethyl-1,8-(10)- <i>p</i> -menthadienester.....	68
2.6.4	Homopolymerisation der Carboxystyrolerivate (35), (37) und (38)	69
2.7	Enzymatische Polymersynthesen	71
3	Zusammenfassung und Ausblick.....	74
4	Experimenteller Teil	78
4.1	Synthese der En-Reaktions Produkte auf Basis des <i>d</i> -Limonen	79
4.1.1	9-Acetoxymethyl-1,8(10)- <i>p</i> -menthadien (2).....	79
4.1.2	9-Hydroxymethyl-1,8(10)- <i>p</i> -menthadien (3)	80
4.2	Synthese der En-Reaktions Produkte auf Basis des 1,5,9-Cyclododecatriens.....	81
4.2.1	3-[Cyclododecatri-(2,5,9)enyl]bernsteinsäureanhydrid (4).....	81
4.2.2	(Aminoethylaminopropyl-methyl-dimethoxysilan)3-[cyclododecatrien(2,5,9)yl]bernsteinsäureamid (15)	82
4.2.3	Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (5)	83
4.2.4	Bis-acetoxymethyl-cyclododecatrien (6)	84
4.2.5	Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (7).....	85
4.2.6	Bis-(1,10)hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,8-trien (8)	86
4.2.7	(Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat (12)	87
4.2.8	(Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat (9).....	88
4.2.9	(Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5-dien)4-nitrobenzoat-9-monoepoxid (10).....	89
4.2.10	(Hydroxymethyl-cyclododeca-2-en)4-nitrobenzoat-5,9-diepoxyd (11)	90
4.3	Homo- und Copolymerisation des Hydroxymethylcyclododecatrien-methacrylats ...	91
4.3.1	Poly[(hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat] (13)	91
4.3.2	Poly[(hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat]- <i>b</i> -poly(methylmethacrylat)(14)	92

4.4	Synthese der ungesättigten Polyether.....	93
4.4.1	Oligo[oxy-1,4-phenylsulfonyl-1,4-phenyloxy-4,4'-(4,4-diphenylpentansäure)] (n = 8) (19) ..	93
4.4.2	<i>cis</i> -Butendiol-dimesylat (18).....	94
4.4.3	4-Hydroxyphenyl-benzoat (20).....	95
4.4.4	Bis-4-(4-hydroxyphenyl-benzoat) <i>cis</i> -butendiolether (21).....	96
4.4.5	Bis-4-(4-hydroxyphenyl) <i>cis</i> -but-2-endiolether (22).....	98
4.4.6	(Bisphenol A)4-monobenzoat (23).....	99
4.4.7	Bis-4-[(bisphenol A)4-monobenzoat] <i>cis</i> -buten-diolether (24).....	100
4.4.8	Bis-(4-bisphenol A) <i>cis</i> -buten-diolether (25).....	102
4.4.9	[4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]4-monobenzoat (26).....	103
4.4.10	Poly[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäuremethylester] <i>cis</i> -butendiolether (30).....	104
4.5	Synthese der Carboxystyrolerivate.....	105
4.5.1	<i>p</i> -Carboxybenzylbromid (31).....	105
4.5.2	(<i>p</i> -Carboxybenzyl)triphenylphosphoniumbromid (32).....	105
4.5.3	<i>p</i> -Carboxystyrol (33).....	106
4.5.4	1,3-Dicyclohexyl-1-(<i>p</i> -carboxystyrol)harnstoff (34).....	107
4.5.5	6-(<i>p</i> -Carboxystyrol)aminohexansäure (35).....	108
4.5.6	11-(<i>p</i> -Carboxystyrol)aminoundecansäure (37).....	109
4.6	Enzymatische Veresterungen der Carboxystyrolamide.....	110
4.6.1	11-(<i>p</i> -Carboxystyrol)aminoundecansäure-cyclohexanolester (38).....	111
4.6.2	[11-(<i>p</i> -Carboxystyrol)aminoundecansäure]9-hydroxymethyl-1,8-(10)- <i>p</i> -menthadienester (39).....	112
4.7	Homopolymerisation der Carboxystyrolerivate.....	113
4.7.1	Poly[6-(<i>p</i> -carboxystyrol)aminohexansäure] (40).....	113
4.7.2	Poly[11-(<i>p</i> -carboxystyrol)aminoundecansäure] (41).....	114
4.7.3	Poly[11-(<i>p</i> -carboxystyrol)aminoundecansäure-cyclohexanolester] (42).....	114
4.7.4	4-(2-Carboxymethylsulfanyl-ethyl)benzoesäure (43).....	115
5	Anhang.....	116
5.1	Röntgenstrukturanalyse-Daten des Nitrobenzoesäureesters (9).....	116
5.2	Ergebnisse des Technikum-Versuches.....	120
5.3	Abkürzungsverzeichnis.....	121
5.4	Verbindungsverzeichnis.....	123
5.4.1	Cyclododecatrien Derivate.....	123
5.4.2	Polysulfonether Derivate.....	124
5.4.3	<i>p</i> -Carboxystyrol Derivate.....	126
6	Literaturverzeichnis.....	127

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Historische Entwicklung

Seit der Entdeckung der Vulkanisation von Kautschuk im Jahre 1839 durch Charles Goodyear¹ und dem Beginn der gesteigerten Industrieproduktion Anfang des 20. Jahrhunderts, bemüht man sich die Gummiartikel durch Vermischung mit verschiedenen Füllstoffen zu verbessern. Dabei erwies sich bislang Furnace-Ruß, den man durch Verbrennung von Erdöl unter Sauerstoff Ausschluß erhält, aufgrund seiner zunächst billigen Verfügbarkeit als ein optimales Produkt. Die mit Ruß gefüllten Vulkanisate zeichnen sich gegenüber den reinen Gummimischungen durch verbesserte physikalische Eigenschaften, wie z.B. ein erhöhter Abriebwiderstand und eine verbesserte Zerreißfestigkeit aus. Eine Verknappung der Rohstoffe in den Zeiten des 2. Weltkrieges und der Ölkrise der 70er Jahre intensivierten jedoch die Forschung nach Ersatzstoffen, sowohl auf Kautschuk- als auch auf Füllstoffbasis.

Neben den ursprünglich bevorzugt verwendeten Rußadditiven bilden seit den 50er Jahren gefällte Kieselsäuren und Silikate einen in der Gummiindustrie nicht mehr wegzudenkenden Bestandteil der Füllstoffpalette. Anfänglich waren die Produkte noch von schlechter Qualität und konnten somit nur in minderwertigen Artikeln wie Schuhsohlen Verwendung finden. Dies änderte sich jedoch in den frühen 70er Jahren mit der Einführung von bifunktionellen Organosilanen als Verstärkeradditive². Durch deren Einsatz bestand nun die Möglichkeit, unverträgliche Phasen (Kieselsäurefüllstoff und Kautschuk) über kovalente Verbrückungen miteinander zu verbinden.

Die Folgen waren z.B. bei PKW-Laufflächenmischungen verbesserte Eigenschaften, wie Reduktion des Rollwiderstandes, bei gleichzeitigem Fortschritt der Naßrutsch- und Winter-eigenschaften³.

1.2 Stand der Forschung

Der breiteren Anwendung von Kieselsäuren in den Bereichen technische Gummiartikel einschließlich von Reifen standen bis zur Einführung von bifunktionellen Organosilanen mehrere technische Probleme entgegen :

- Die Kautschuk / Kieselsäure-Wechselwirkung ist aufgrund der großen Polaritätsunterschiede beider Komponenten äußerst gering, mit der Folge auftretender unzureichender Vulkanisatleistungen.
- Kieselsäuremischungen besitzen gegenüber Ruß hohe Mischungsviskositäten (Mooney-Viskosität), die nur eine erschwerte Verarbeitung bei der Gummiherstellung zulassen.
- Kieselsäuren behindern die beschleunigte Schwefelvulkanisation in einem Umfang, daß die Ausbeute der Vernetzungsreaktion auf Bruchteile absinkt. Dies führt daher in der Regel zu niedrigeren Vernetzungsdichten⁴.

Erst mit den in Abbildung 1-1 aufgeführten industriell verfügbaren bifunktionellen Silanen als Verstärkungs-Additive gelingt es, die dargestellten Probleme zu beseitigen.

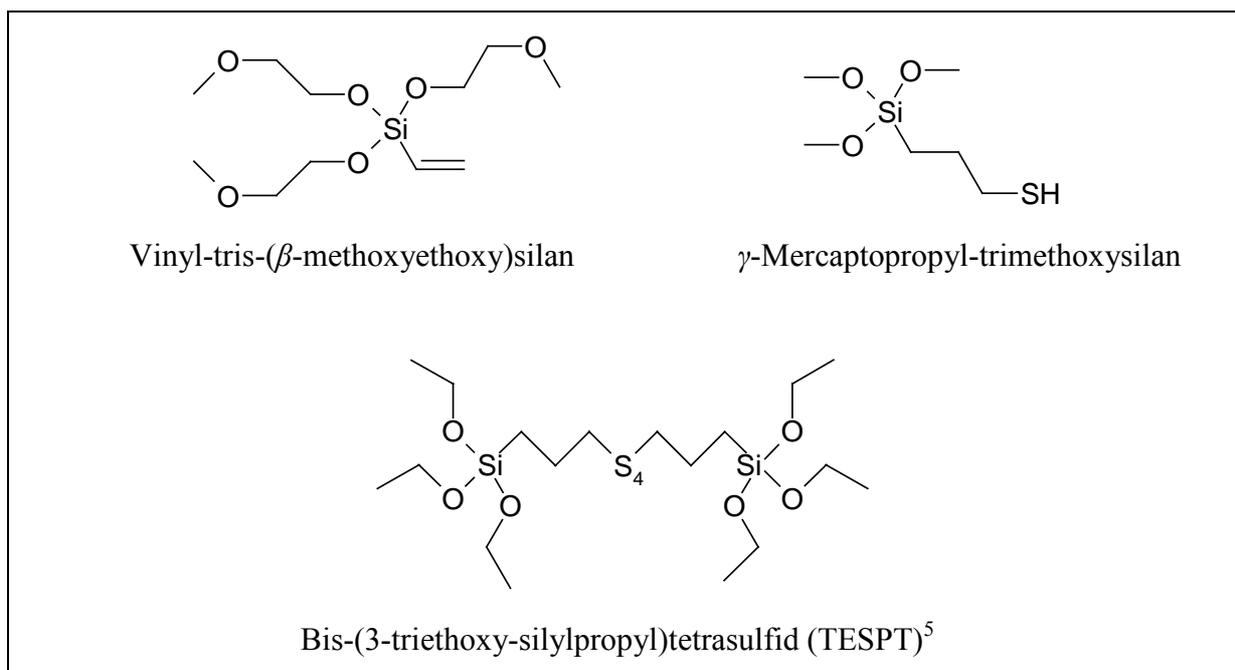
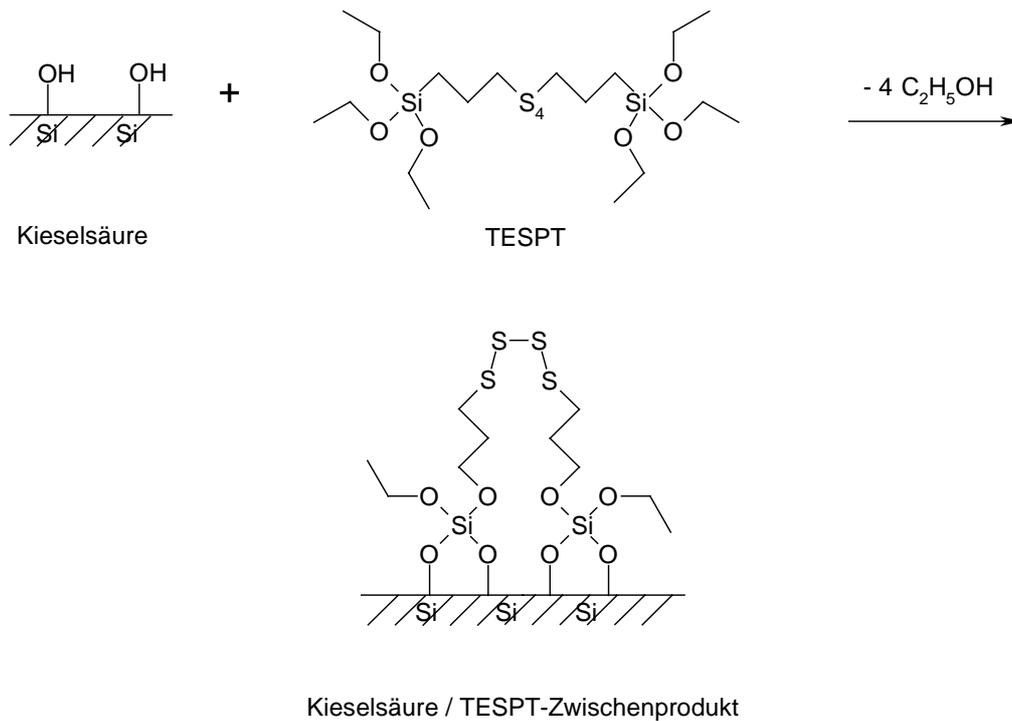
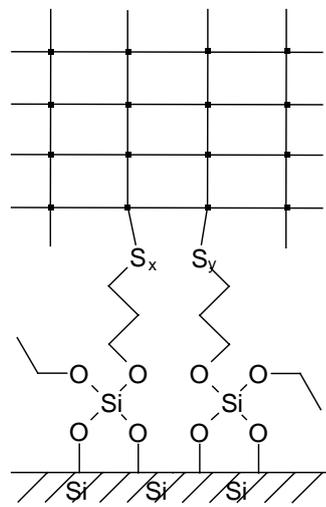
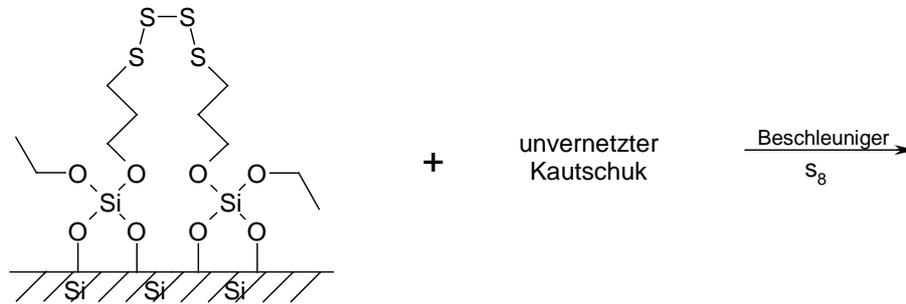


Abbildung 1-1: Einige industriell verwendete Additive zur Beschichtung von Kieselsäurepartikeln

Im Einzelnen kommt es dabei im ersten Schritt zu einer Hydrophobierung des polaren Füllstoffes, da die Alkoxygruppen sich während des Mischens von Kautschuk und Füllstoff unter Abspaltung von Alkohol mit den Silanolgruppen der Kieselsäure umsetzen.



Der zweite Reaktionsschritt besteht darin, während der Vulkanisationsreaktion über die zweite funktionelle Gruppe eine kovalente Verbrückung zwischen den modifizierten Füllstoffpartikel und den Kautschuknetzwerken herzustellen.

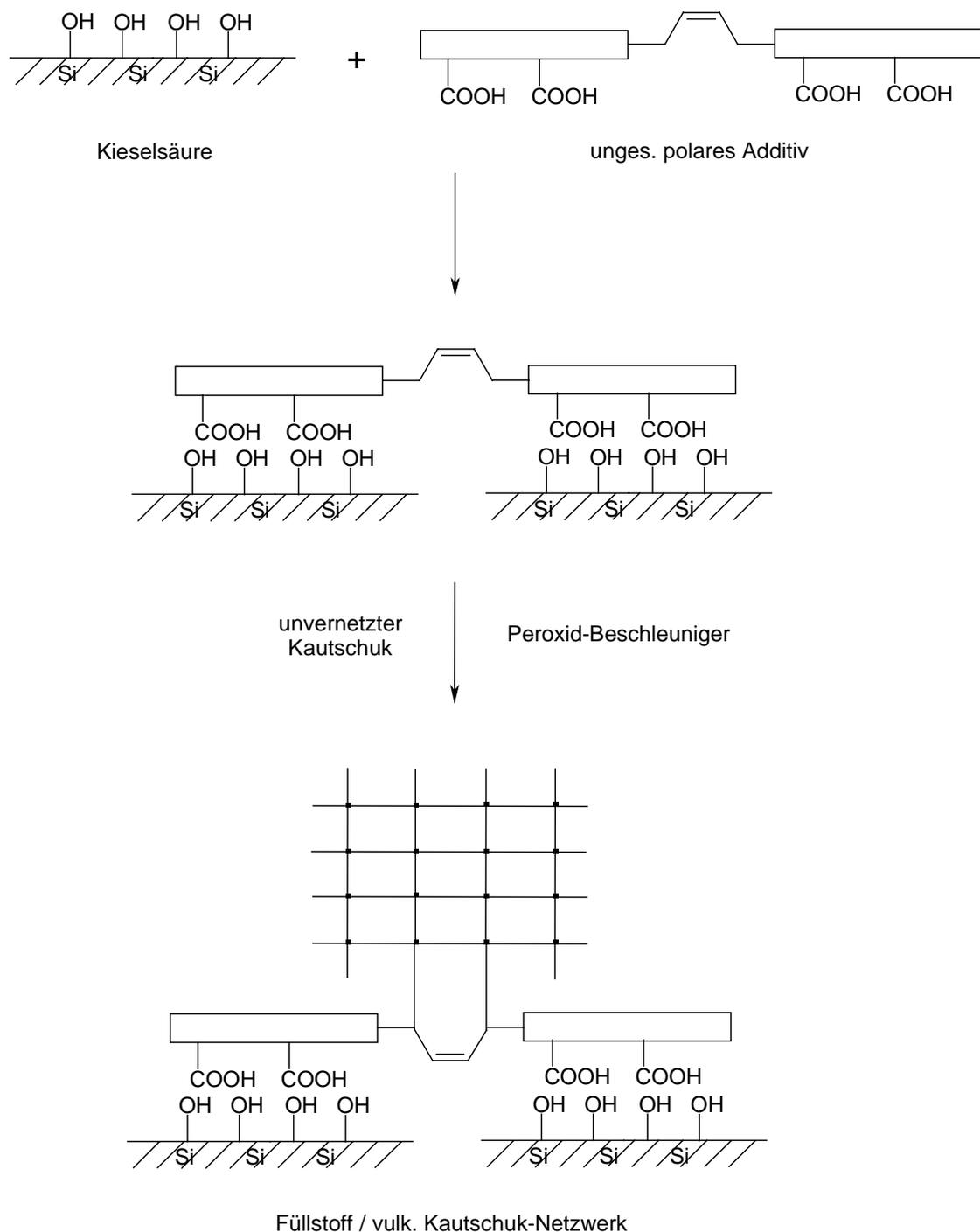


Füllstoff / vulk. Kautschuk-Netzwerk

Das Ergebnis ist eine kovalente Anbindung des Kieselsäure Füllstoffs an das Kautschuk-Netzwerk, welches zu einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften gegenüber Kautschuk führt, der mit unbehandelter Kieselsäure gemischt wird.

Neben dieser kovalenten Verbrückung durch Silan-Additive besteht noch eine weitere Möglichkeit der Oberflächenbehandlung von Füllstoffen. Durch Einsatz von säurehaltigen Polymeren gelingt es durch polare Wechselwirkungen Kieselsäuren zu beschichten und somit ausreichend zu hydrophobieren.

Werden diese Materialien außerdem mit ungesättigten Funktionalitäten versehen, erreicht man durch Vulkanisation mit Peroxid-Startern eine direkte kovalente Anbindung an die Kautschuk-Matrix.



1.3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Kieselsäure-Additive zur Eigenschaftsverbesserung bei vulkanisierten Kautschukmischungen zu synthetisieren. Dieses soll nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt werden.

- Synthese von ungesättigten Silanen, welche eine kovalente Bindung zwischen Füllstoff und Kautschuk-Matrix ermöglichen.
- Synthese von relativ starren, ungesättigten Sulfonethern, welche mit peroxidischen Vulkanisationsstartern kovalent an die Kautschukmatrix angebunden werden können

Zum besseren Verständnis der durchzuführenden Reaktionen sollten ausführliche Untersuchungen an niedermolekularen Modellsubstanzen, welche dem Kautschuk ähneln, durchgeführt werden. Dabei galt das Interesse insbesondere der En-Reaktion, welche besonders mechanistisch untersucht werden.

Eine durch Laborvorversuche getroffene Auswahl der am besten geeigneten Produkte wurde in Technikums-Vulkanisationsversuchen bei der Degussa AG, Werk Wesseling eingesetzt.

Als ein interessantes funktionalisierbares Monomer sollten zusätzlich in der Arbeit ausführliche Untersuchungen mit Carboxystyrol-Derivaten durchgeführt werden. Diese können zu folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

- Modellreaktion zur Modifikation von Carboxystyrol mit Alkoholen und Amiden unter Anwendung bekannter chemischer oder enzymatischer Methoden
- Polymerisation der neuen Monomere durch radikalische bzw. anionische Initiierung

2 Beschreibung der Versuche und Diskussion der Ergebnisse

2.1 Einsatz und Studium der En-Reaktion an Kautschuk-Modellsystemen

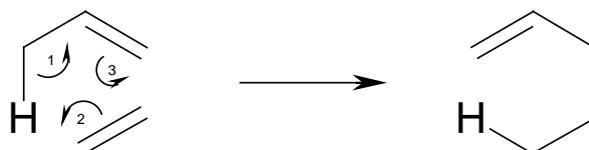
Da Kautschuk und Polybutadien hochmolekulare Materialien mit einer Vielzahl an ungesättigten Funktionalitäten darstellen, galt es Modellreaktionen zu finden, welche eine Derivatisierung dieser Gummiwerkstoffe ermöglichen.

Unter der großen Anzahl an möglichen Reaktionsmechanismen, um eine Doppelbindung zu derivatisieren, eignet sich hervorragend eine En-Reaktion, da der ungesättigte Charakter bei der Reaktionsdurchführung nicht verloren geht. Andere Umsetzungen, wie z.B. Epoxidierungen, Bromierungen oder Bishydroxylierungen führen zu einer Zerstörung der Doppelbindung.

2.1.1 Die En-Reaktion

Unter der „*En-Reaktion*“ versteht man die Addition einer aktivierten Doppelbindung (Enophil) an eine Doppelbindung mit allylischem Wasserstoff (En). Dabei handelt es sich im einzelnen um einen zyklischen Sechs-Elektronen Prozeß mit struktureller Verwandtschaft zur Diels Alder Reaktion und einer Wasserstoff-Verschiebung über ein $4n + 2 \pi$ -Elektronen-System⁶.

Folge der En-Reaktion ist eine Allylwanderung (Pfeil 1) der Doppelbindung, die Übertragung des Allylwasserstoffs zum Enophil (Pfeil 2) und die Bildung einer C-C Bindung (Pfeil 3) zwischen den beiden olefinischen Verbindungen. Der ungesättigte Charakter des Endproduktes wird dabei erhalten^{7,8,9}.



Für die Bildung der Reaktionsprodukte werden in der Mehrzahl der Fälle Hinweise für einen konzertierten Reaktionsablauf gefunden, jedoch gibt es auch Reaktionen, bei denen ein schrittweiser, biradikalischer Mechanismus oder sogar die intermediäre Bildung eines allylischen Radikals als wahrscheinlich angenommen wird¹⁰.

Die En-Reaktion tritt um so einfacher ein, je unterschiedlicher die Elektronendichte der Doppelbindungen der beiden Reaktanden ist. So verläuft die Reaktion von 4-substituierten 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen mit Olefinen bereits bei Raumtemperatur¹¹, während die vergleichbare Reaktion mit Maleinsäureanhydrid eine Reaktion von mindestens 180°C erfordert¹².

Durch Einsatz von Lewis-Säuren kann jedoch die Reaktionstemperatur deutlich herabgesetzt werden¹³, da hierdurch meist eine Verringerung der Elektronendichte der En-Komponente erfolgt.

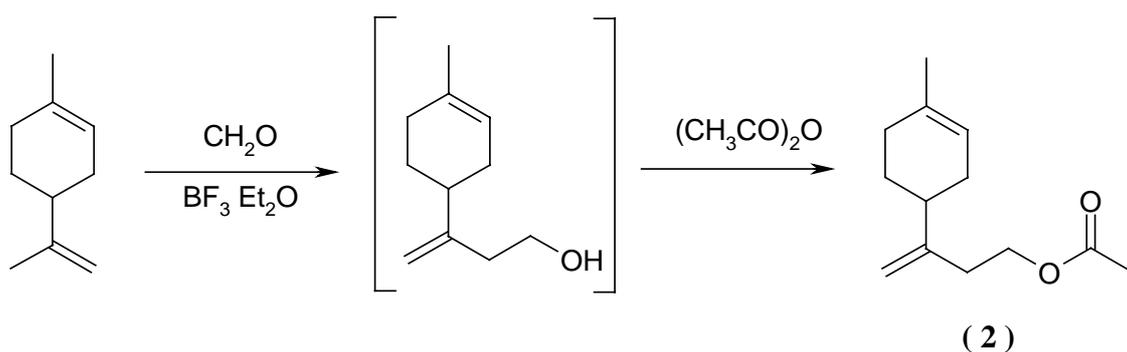
Unter einer „*Hetero-En-Reaktion*“ versteht man einen zyklischen, konzertierten Sechselektronen-Prozeß bei Anwesenheit von Heteroatomen in der En- oder Enophil-Komponente. So kann man z.B. die Addition von allylischem Wasserstoff an Carbonylgruppen¹⁴ unter Bildung von ungesättigten Alkoholen beobachten (vgl. Kapitel 2.1.2).

2.1.2 Addition von Formaldehyd an *d*-Limonen als Beispiel für eine Hetero-En-Reaktion

Naturkautschuk (Guttapercha) ist ein beinahe reines, hochmolekulares *cis*-Polyisopren mit einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung¹⁵. Seine physikalische Beschaffenheit erschwert sowohl eine einfache Reaktionsdurchführung, als auch die anschließende Analytik der Reaktionsprodukte. Ferner ist bei polymeranalogen Reaktionen meistens eine 100% ige Umsetzung in den seltensten Fällen gewährleistet. Deswegen wurden in der Arbeit weitere Reaktionen an niedermolekularen Verbindungen durchgeführt, welche aufgrund ihrer typischen Eigenschaften eine definierte Umsetzung und auch eine einfachere Analytik ermöglichen.

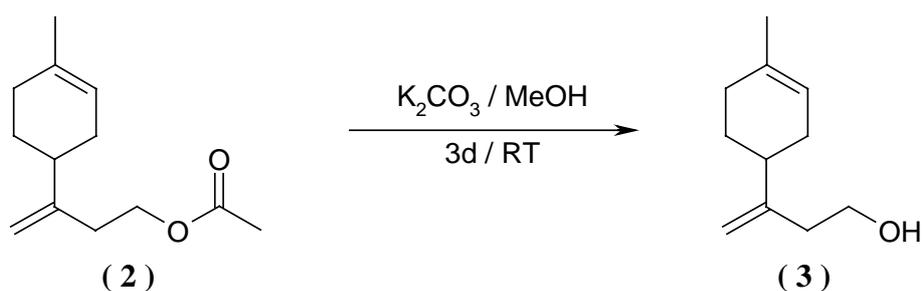
Es wurde zunächst *d*-Limonen als niedermolekulare Modellsubstanz eingesetzt, weil es dem chemischen Charakter des Naturkautschuks relativ ähnlich ist.

Bisherige Arbeiten zeigten z.B., daß sich *d*-Limonen unter BF₃-Etherat-Katalyse in einer En-Reaktion mit Formaldehyd derivatisieren läßt¹⁶.

Abbildung 2-1: En-Addukt von Formaldehyd an *d*-Limonen

Das saure Reaktionsmedium erfordert den Einsatz eines Essigsäureanhydrid / Methylenchlorid-Lösungsmittelgemisches, um den entstehenden Alkohol direkt abzufangen und als Acetat zu schützen (Abbildung 2-1). Die En-Reaktion findet überwiegend an der Exo-Doppelbindung statt, was wohl auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Elektronisch gesehen müsste die Reaktion des durch die Lewis-Säure aktivierten Formaldehyds an der elektronenreicheren Ring-Doppelbindung stattfinden, jedoch kann man das bis-formylierte Produkt nur in geringen Mengen beobachten.

Durch Hydrolyse des 9-Acetoxymethyl-1,8(10)-*p*-menthadien (2) in gesättigter methanolischer Kaliumcarbonat-Lösung läßt sich der entsprechende Alkohol quantitativ erhalten.

Abbildung 2-2: Hydrolyse des 9-Acetoxymethyl-1,8(10)-*p*-menthadien (2) zum 9-Hydroxymethyl-1,8(10)-*p*-menthadien (3)

2.2 En-Reaktion mit Polybutadien-Modellsystemen

Ausgangspunkt der folgenden Synthesen ist das 1,5,9-*cis,trans,trans*-Cyclododecatrien (**1**) welches als ein zyklisches Trimer des 1,3-Butadiens betrachtet werden kann (Abbildung 2-3). So erfolgt die großtechnische Synthese durch Cyclotrimerisierung am Übergangsmetallmischkomplex¹⁷ mit einer Kapazität von mehreren tausend Jahres-Tonnen¹⁸. Folgeprodukte erlangen besonders in der Polymerchemie große technische Bedeutung, wie z.B. das daraus herstellbare 12-Aminolaurinlactam, welches zur Herstellung von Nylon-12 verwendet wird. Auch die durch Oxidation gewonnene 1,12-Dodecandisäure wird als Säurekomponente in Polyestern¹⁹ verwendet.

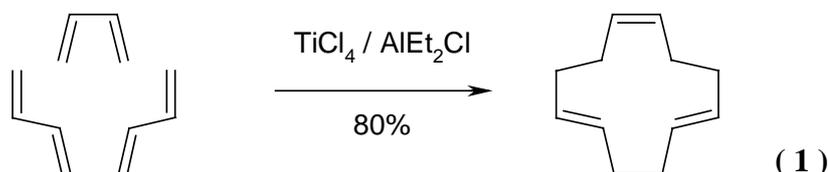


Abbildung 2-3: Synthese von Cyclododecatrien am Übergangsmetall Mischkatalysator

Cyclododecatrien eignet sich aufgrund seiner Struktur als Modellschubstanz für Polymere des Butadiens. Insbesondere die Analyse der Kernresonanz-Spektren der Produkte sollten einfacher durchgeführt werden können. Die im Polybutadien auftretenden verbreiterten $^1\text{H-NMR}$ Signale erschweren dagegen allgemein eine einfache Analytik.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher für Modellstudien und auch für potentielle Anwendungen das 1,5,9-*cis,trans,trans*-Cyclododecatrien eingesetzt.

2.2.1 En-Reaktion von 1,5,9-*cis,trans,trans*-Cyclododecatrien mit Maleinsäureanhydrid

In der Literatur sind Derivatisierungen von Cyclododecatrien unter Einsatz der En-Reaktion bereits beschrieben. Dabei erfolgt eine thermische Addition z.B. von Maleinsäureanhydrid als Enophil an den ungesättigten Ring bei Temperaturen von ca. 200°C in Trichlorbenzol als Lösungsmittel²⁰.

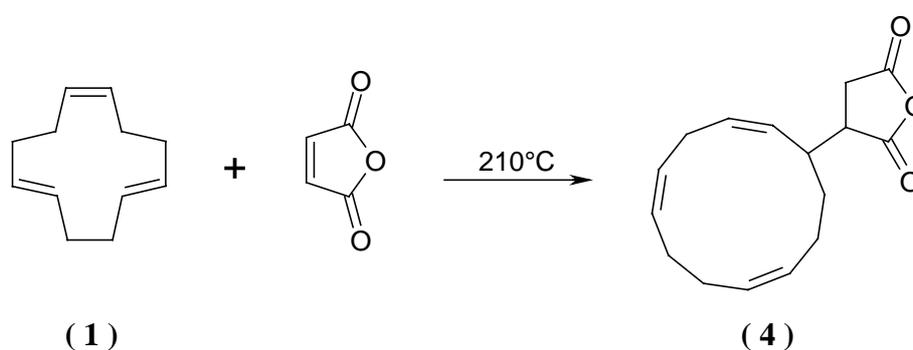


Abbildung 2-4: Synthese von 3-[Cyclododecatri-(2,5,9)enyl]bernsteinsäureanhydrid (4)

Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand mit heißem Petrolether gewaschen. Der flüssige Rückstand wurde im Hochvakuum destillativ getrennt (152-154°C / 0.01 mbar), wobei ein leicht gelblich gefärbtes Öl anfiel, welches im ¹³C-NMR eine Vielzahl von Signalen lieferte.

Offensichtlich begünstigen die eingesetzten hohen Reaktionstemperaturen eine Isomerisierung der Doppelbindungen. Eine chromatographische Trennung der theoretisch möglichen $2^3 = 8$ Isomeren wurde bislang nicht realisiert.

Die gewünschte Herstellung eines Mono-En-Adduktes durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur und durch Einsatz von Lewisäure Katalysatoren, wie z.B. AlCl₃, führt nur zu einem nicht mehr destillierbaren, dunklen Rückstand. Andere schwächere Lewisäuren, wie SnCl₄ oder TiCl₄ katalysierten keine En-Reaktion.

Die in Kapitel 2.1.2 bereits beschriebene milde Addition von Formaldehyd mittels BF₃-Etherat-Katalyse an *d*-Limonen unter Bildung eines einzelnen En-Adduktes erschien eine geeignete Methode zu sein, um auch 1,5,9-*cis,trans,trans*-Cyclododecatrien gezielt und ohne die Bildung von Nebenprodukten zu derivatisieren.

2.2.2 En-Reaktion von 1,5,9-*cis,trans,trans*-Cyclododecatrien mit Formaldehyd

Aufgrund der C_2 -Symmetrie des Moleküls sollte sich bei einer En-Reaktion mit Formaldehyd, gleich an welcher Doppelbindung der Angriff stattfindet, immer ein Hydroxymethylcyclododeca-2,5,9-trienyl-Derivat bilden. Evtl. auftretende Konfigurations-Isomere sind somit auszuschließen. Um jedoch vorauszusagen, welche der *trans*- oder *cis*-Doppelbindung bevorzugt angegriffen wird, muß man sowohl sterische als auch elektronische Aspekte abwägen.

Die schon im Falle des *d*-Limonens für die Regioselektivität des Angriffs unbedeutenden elektronischen Unterschiede der beiden Doppelbindungen, können im Falle der fast identischen *cis/trans*-Ringdoppelbindungen des Cyclododecatriens vollkommen vernachlässigt werden. Deshalb sollte ein Angriff des Enophils im wesentlichen allein durch sterische Gründe bestimmt werden.

Auf den ersten Blick erscheinen die *trans*-Bindungen gegenüber der *cis*-Bindung sterisch gehinderter zu sein. Berücksichtigt man jedoch den in Kapitel 2.1.1 erläuterten Reaktionsmechanismus der En-Reaktion, der ein Vorliegen eines sechs-gliedrigen Übergangszustandes voraussetzt, so erkennt man, daß eine *cis*-Bindung im Vergleich zu einer *trans*-Bindungen wesentlich benachteiligt ist.

Eine *cis*-Doppelbindung kann, wie Abbildung 2-5 zeigt, prinzipiell nur durch En-Reaktion derivatisiert werden, wenn sich das Enophil ober- oder unterhalb des Ringes befindet (Pfeil A). Dort kann es jedoch u.U. zu einer sterisch bedingten Abstoßungen mit anderen Ring-Atomen kommen, weil der Ring nicht planar gebaut ist. Ein geometrie-optimiertes dreidimensionales Modell des Cyclododecatrien veranschaulicht dies (Abbildung 2-5 rechts).

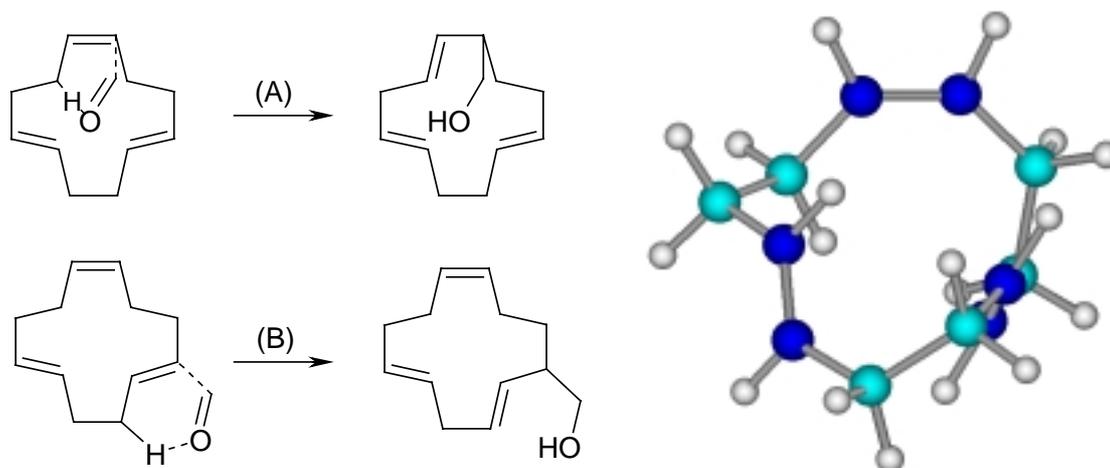


Abbildung 2-5: Mögliche sechsgliedrige Übergangszustände der *cis*- und *trans*-Bindungen des Cyclododecatrien (1) (Doppelbindungen sind dunkler eingefärbt)

Eine En-Addition des Formaldehyds wird daher bevorzugt an einer *trans*-Doppelbindung stattfinden, zumal dies auch statistisch doppelt so häufig erfolgen kann, als an einer *cis*-Bindung. Im folgenden Abschnitt 2.2.3 wird die En-Addition von Formaldehyd an Cyclododecatrien näher beschrieben.

2.2.3 Herstellung von Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien

Die Reaktionsbedingungen wurden im allgemeinen analog zur Synthese von 9-Acetoxy-methyl-1,8(10)-*p*-menthadien (**2**) durchgeführt (vgl. Kapitel 2.1.2). Zu der Suspension von Cyclododecatrien und Paraformaldehyd in einem 1:1 Methylenchlorid / Acetanhydrid Gemisch wurden katalytische Mengen an BF_3 -Etherat in Methylenchlorid zugetropft. Der einzige Unterschied zur Reaktion des *d*-Limonens bestand darin, daß die Reaktion durch kurzes Erwärmen in Gang gesetzt werden mußte. Der Beginn der exothermen Reaktion zeigte sich sowohl durch eine allmähliche Dunkelfärbung an, als auch durch ein intensives Sieden des Lösungsmittels.

Nach beendeter Reaktion (Abkühlen auf RT) wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid mit einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung hydrolysiert, wobei sich das Reaktionsgemisch wieder aufhellte. Die organischen Bestandteile wurden nach intensivem Waschen mit Wasser destillativ getrennt, wobei jedoch neben dem Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**5**) und ein hoher Anteil an nicht umgesetztem Cyclododecatrien (64%) isoliert wurde. Die Gesamtausbeute der Acetoxymethylierung betrug 21%. Dies ist erstaunlich, da ein doppelt molarer Überschuß an Paraformaldehyd bei der Reaktion eingesetzt wurde. Diacetoxymethylierte Produkte konnten jedoch nicht in größeren Mengen beobachtet werden. Das Verhältnis der Produkte zueinander betrug drei zu eins.

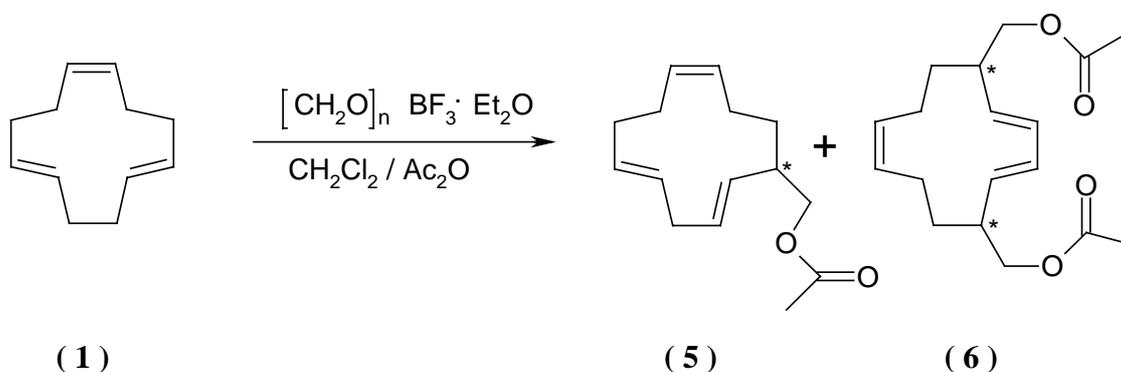


Abbildung 2-6: Syntheseweg der En-Reaktion von Formaldehyd mit Cyclododecatrien

Die erfolgreiche Umsetzung der Reaktanden zu dem Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**5**) kann auch anhand des ^{13}C -Spektrums (Abbildung 2-7) belegt werden. Die milden Reaktionsbedingungen der BF_3 -katalysierten En-Reaktion scheinen die unerwünschten Folge-reaktionen unterbunden zu haben.

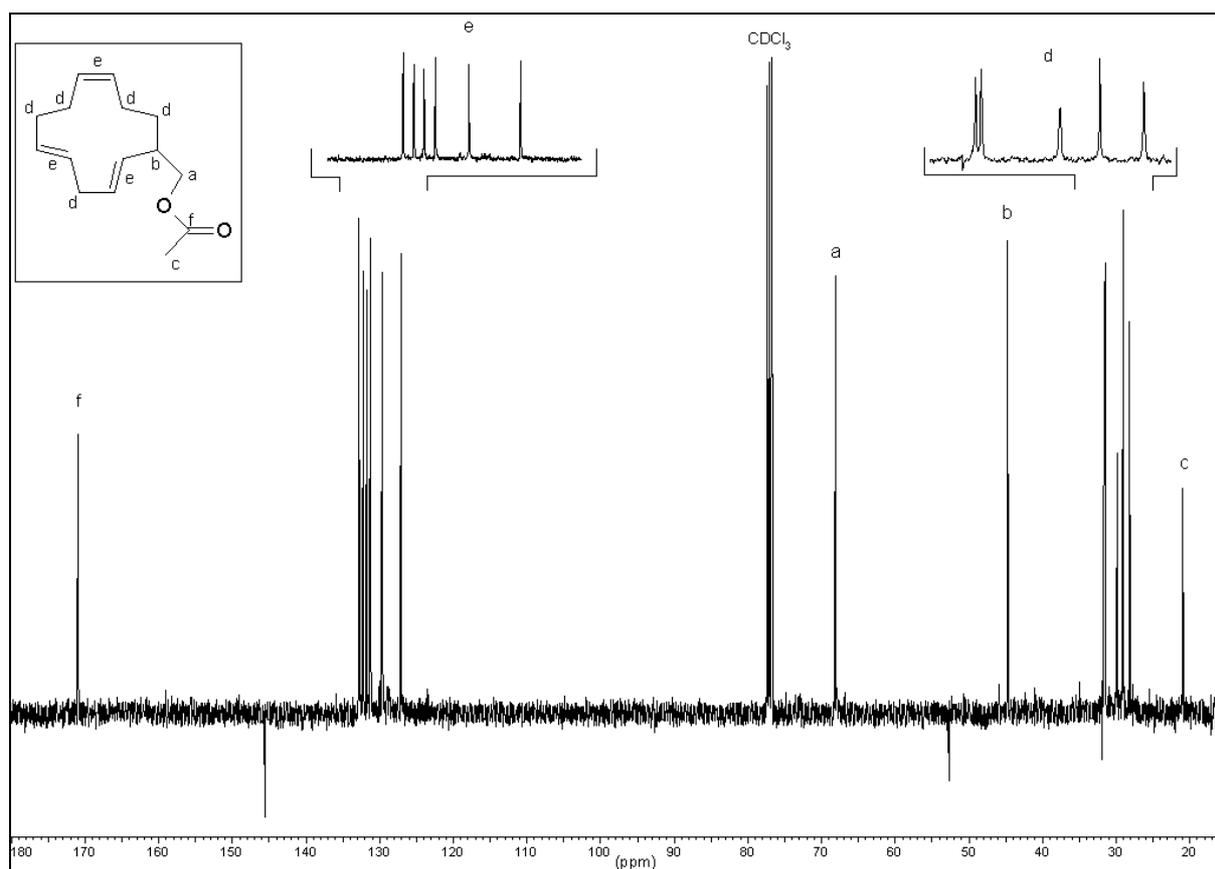


Abbildung 2-7: ^{13}C -NMR Spektrum von Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**5**)
[100.6 MHz, CDCl_3]

Aufgrund der Komplexität der gemessenen NMR-Spektren muß man feststellen, daß die Struktur mit dieser Methode bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden kann.

Eine exakte Bestätigung der Struktur des En-Addukts kann durch eine Röntgenstrukturanalyse im Zusammenhang mit einer zweidimensionalen NMR-Korrelationspektroskopie erbracht werden.

Das bei Raumtemperatur flüssige Acetoxymethyl-cyclododecatrien ist für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Zur Kristallisation sollte sich daher eher der Alkohol des hydrolierten Acetats eignen, weil durch die polare Hydroxygruppe eine Aggregation erleichtert wird.

Außerdem kann eine Alkoholgruppe in weiteren Umsetzungen, wie z.B. Veresterungen oder Amidierungen eingesetzt werden.

Das als Nebenprodukt bei der Monoacetoxymethylierung des Cyclododecatriens auftretende Bis-acetoxymethyl-cyclododecatrien (**6**) gemäß Abbildung 2-6 wurde zwar als solches sicher identifiziert, jedoch konnte bislang keine genaue Strukturidentifizierung durchgeführt werden. Beispielhaft für die Probleme soll der olefinische Teil des ^{13}C -NMR Spektrums stehen. Die Anzahl von insgesamt dreizehn Signalen übersteigt den theoretischen Wert von sechs deutlich. Mit großer Wahrscheinlichkeit haben sich deshalb mehrere En-Addukt-Isomere gebildet

Berücksichtigt man, daß sich das Bis-Produkt durch eine zweite En-Reaktion mit dem Monoaddukt (**5**) gebildet hat und die Zweit-Addition aus sterischen Gründen unmöglich an der α,β -Acetoxymethyl-Doppelbindung stattfindet, so können theoretisch vier Produkte gebildet worden sein und zwar jeweils durch den Angriff an eines nach der Monoaddition verbleibenden vier Kohlenstoff-Atome der zwei Doppelbindungen (vgl. Abbildung 2-8).

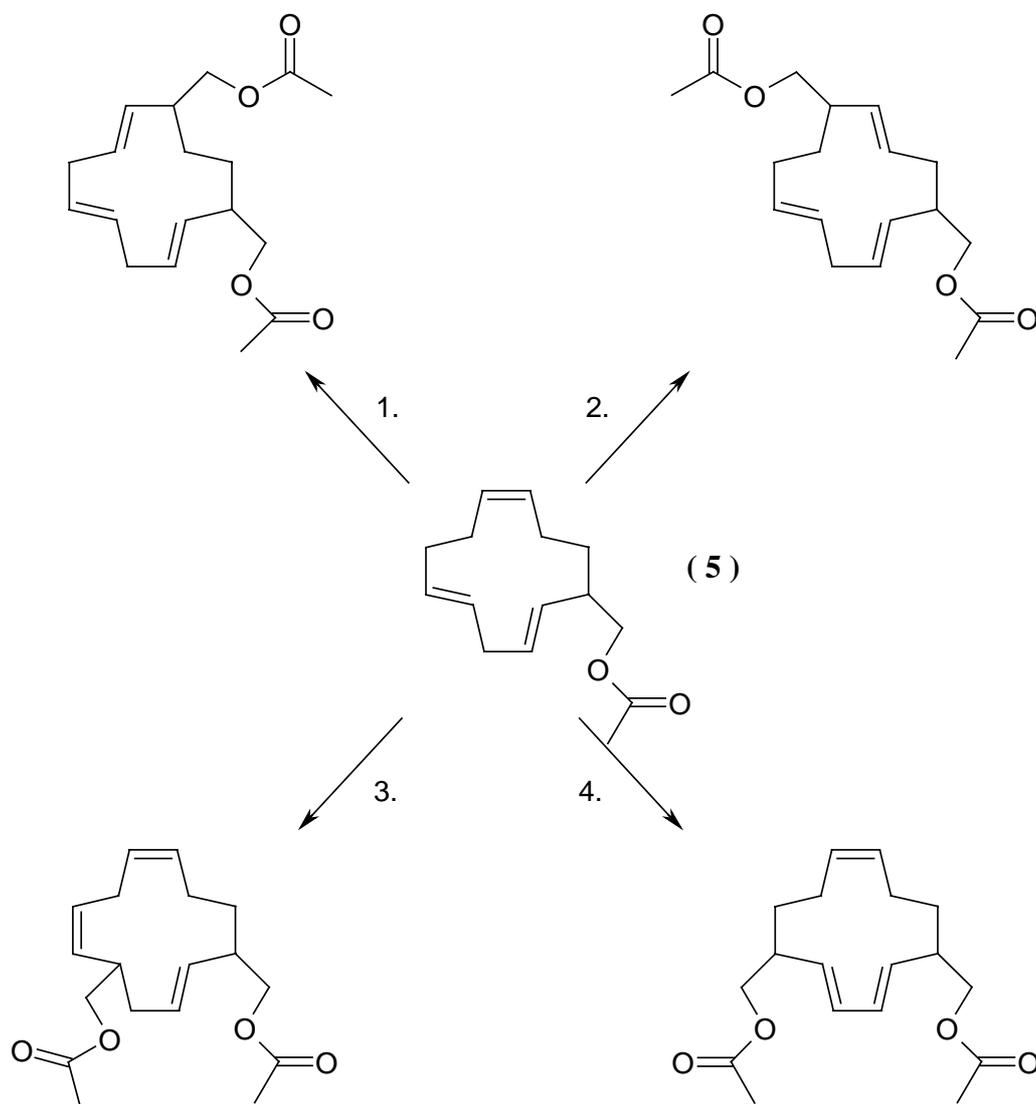


Abbildung 2-8: Die bei der Bisacetoxylierung von Cyclododecatrien möglichen vier Konfigurations-Isomere

Tabelle 1: Nomenklatur der bei der Bisacetoxylierung möglichen Produkte

1. 1,10-Bisacetoxy-2,5,8-cyclododecatrien	2. 1,9-Bisacetoxy-2,4,10-cyclododecatrien
3. 1,5-Bisacetoxy-2,6,9-cyclododecatrien	4. 1,6-Bisacetoxy-2,4,9-cyclododecatrien

Aus theoretischen Gründen müßten insgesamt 24 ^{13}C -Signale detektiert werden. Für jedes der vier möglichen Isomere jeweils 6 Signale. Das Auffinden von jedoch nur 13 Signalen bedeutet daher, daß maximal nur zwei verschiedene Produkte gebildet worden sind.

Wenn man berücksichtigt, daß die beiden verbleibenden Doppelbindungen unterschiedlich reaktiv sind, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß im zweiten Acetoxymethylierungs-Schritt nur die reaktivere Doppelbindung an der En-Reaktion beteiligt ist. Da schon bei der Bildung des Monoadduktes die *trans*-Bindung gegenüber der *cis*-Bindung bevorzugt reagiert, so ist zu vermuten, daß die beiden in der folgenden Abbildung gezeigten Produkte A und B auf dem Wege 1 und 2 entstanden sind.

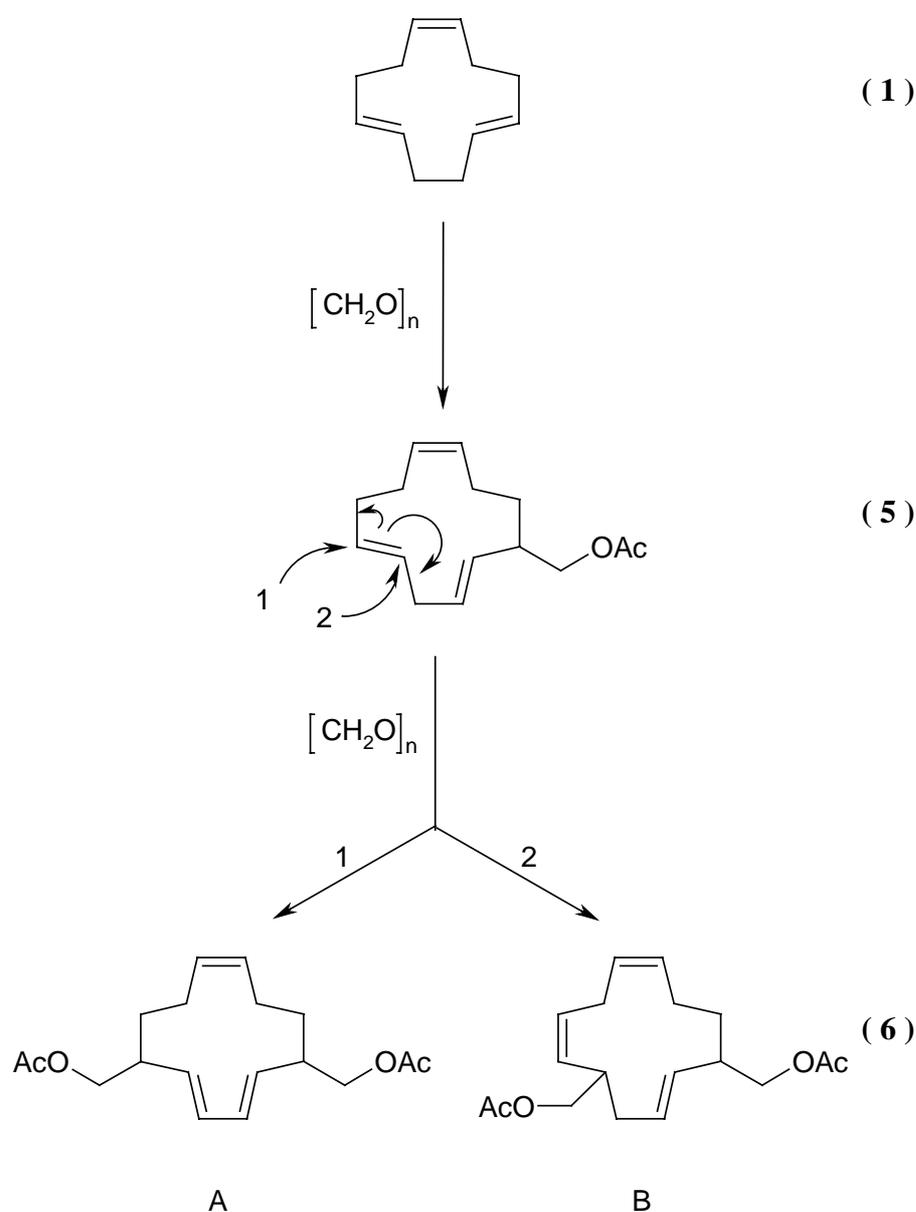


Abbildung 2-9: Wahrscheinliche Produktverteilung der doppelten En-Reaktion von Formaldehyd an Cyclododecatrien

2.2.4 Hydrolyse von Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien

Zur Hydrolyse wurde das Monoacetats mit der 5-10 fachen Menge an gesättigter methanolischer Kaliumcarbonatlösung drei Tage lang bei RT gerührt. Der durch Verdampfen des Lösungsmittles im Vakuum erhaltene Rückstand wurde mit verd. Salzsäure neutralisiert und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Ethers wurde ein Öl erhalten, welches mit wenig Petrolether versetzt wurde. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank bei +4°C kristallisierten weiche wachsartige Nadeln aus, welche abgesaugt wurden. Ein mehrtägiges Trocknen bei RT im Hochvakuum konnte die Kristalle (Schmp. 55°C) in ihrer Qualität nicht verbessern.

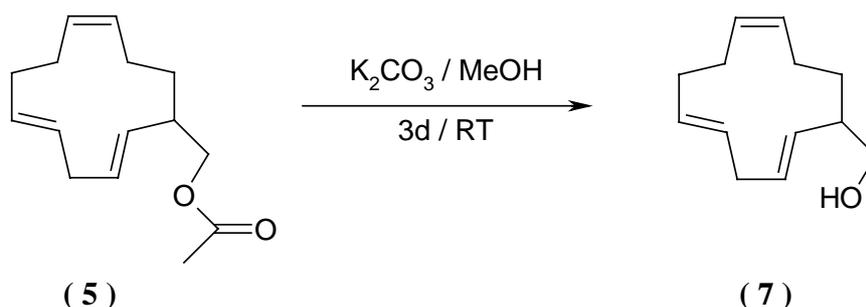


Abbildung 2-10: Hydrolyse des Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (5) zum Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (7)

Das ¹H-NMR Spektrum des Alkohols (7) in Abbildung 2-11 zeigt deutlich, daß aufgrund der Chiralität des mit einem Sternchen beschrifteten Kohlenstoffatoms eine magnetische Inäquivalenz der in unmittelbarer Nähe befindlichen Protonen vorliegt. Diese spalten deswegen neben ihrer chemischen Kopplung zusätzlich noch in ein „pseudo“-Dublett auf.

Neben der Hydroxymethylgruppe können nur die aliphatischen Protonen (d) identifiziert werden. Entsprechend einer Inkrementberechnung erfahren sie die stärkste Hochfeldverschiebung. Sie werden deshalb nicht durch die restlichen aliphatischen Ring-Protonen überlagert, welche im Bereich von 1.7-2.7 ppm liegen und können somit eindeutig zugeordnet werden.

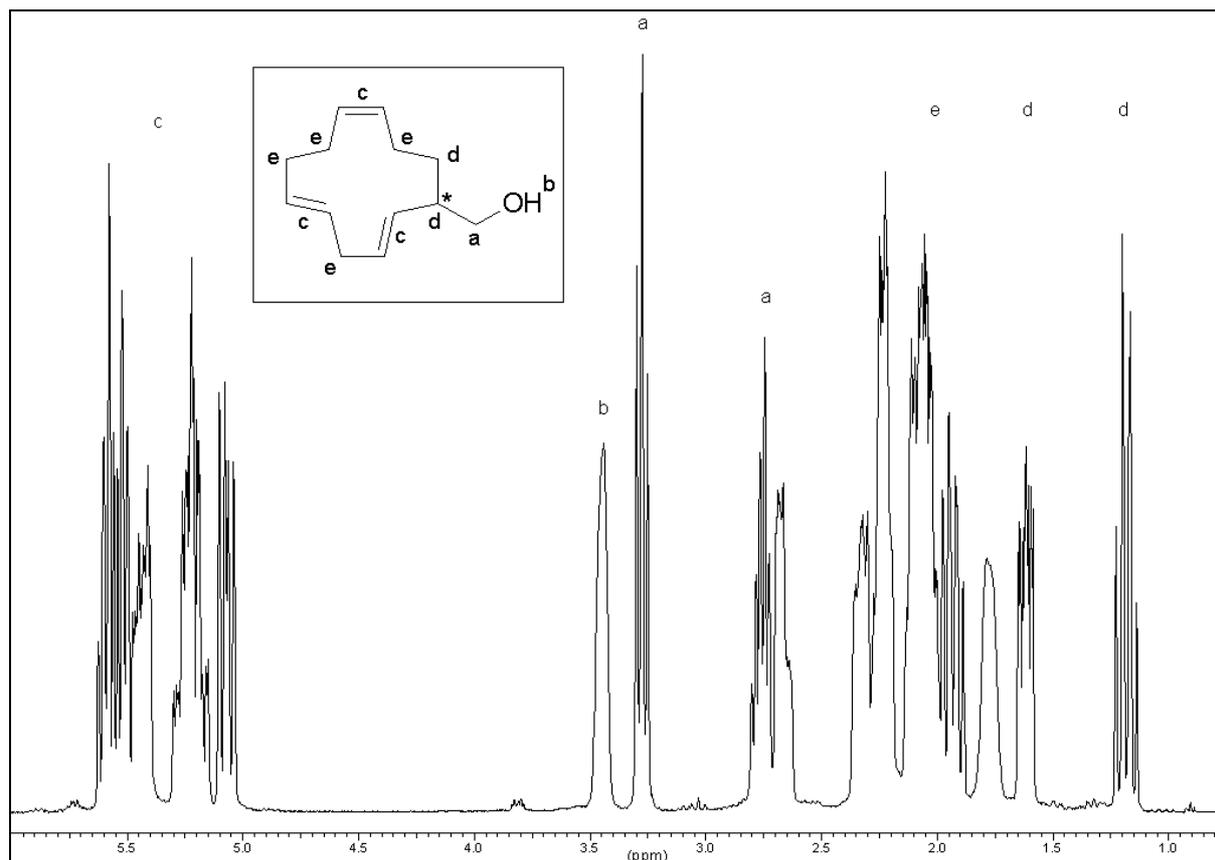


Abbildung 2-11: ¹H-NMR Spektrum von Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**7**) [400 MHz, CDCl₃]

Um eine Kristallisation des Alkohols (**7**) zu begünstigen, sollte die Bildung von aromatischen Estern oder Amiden interessant sein (vgl. den folgenden Abschnitt 2.2.5).

2.2.5 Herstellung von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat

Es wurde versucht, Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**7**) mit *p*-Nitrobenzoesäure zu verestern, um den Alkohol in eine leicht kristallisierbare Verbindung zu überführen. Nitrobenzoate werden u.a. in der chemisch präparativen Analytik verwendet, um die im Trennungsgang isolierten Alkohole durch Schmelzpunktbestimmung zu identifizieren⁶⁸.

Eine Röntgenstrukturanalyse von Nitrobenzoat-Kristallen konnte zur Klärung der Molekülstruktur und Geometrie der Verbindung herangezogen werden. Damit war eine Methode gefunden, welche im Gegensatz zu der schwer interpretierbaren NMR-Spektroskopie die genaue Lage der Doppelbindungen und der Hydroxymethyl-Substituenten wiedergibt.

Der Ester wurde nach einer Standard-Veresterungsmethode aus dem freien Alkohol und dem Säurechlorid in wasserfreien Pyridin hergestellt. Der nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhaltene Rückstand wurde aus Petrolether umkristallisiert.

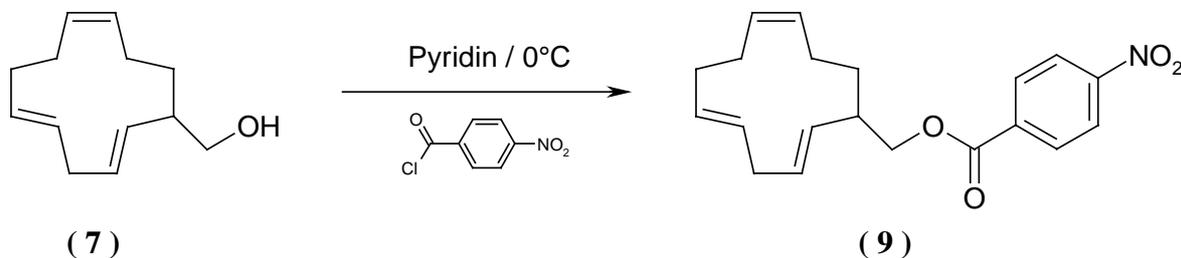


Abbildung 2-12: Veresterung des Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (7) mit *p*-Nitrobenzoesäurechlorid

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt ein ähnliches Signal-Muster wie der entsprechende freie Alkohol in Abbildung 2-11. Lediglich die Methylenprotonen in Nachbarstellung zur Hydroxygruppe sind erwartungsgemäß stärker zu tiefem Feld verschoben. Außerdem findet man zwischen 8.0 und 8.5 ppm die aromatischen Protonen der *p*-Nitrobenzoesäure.

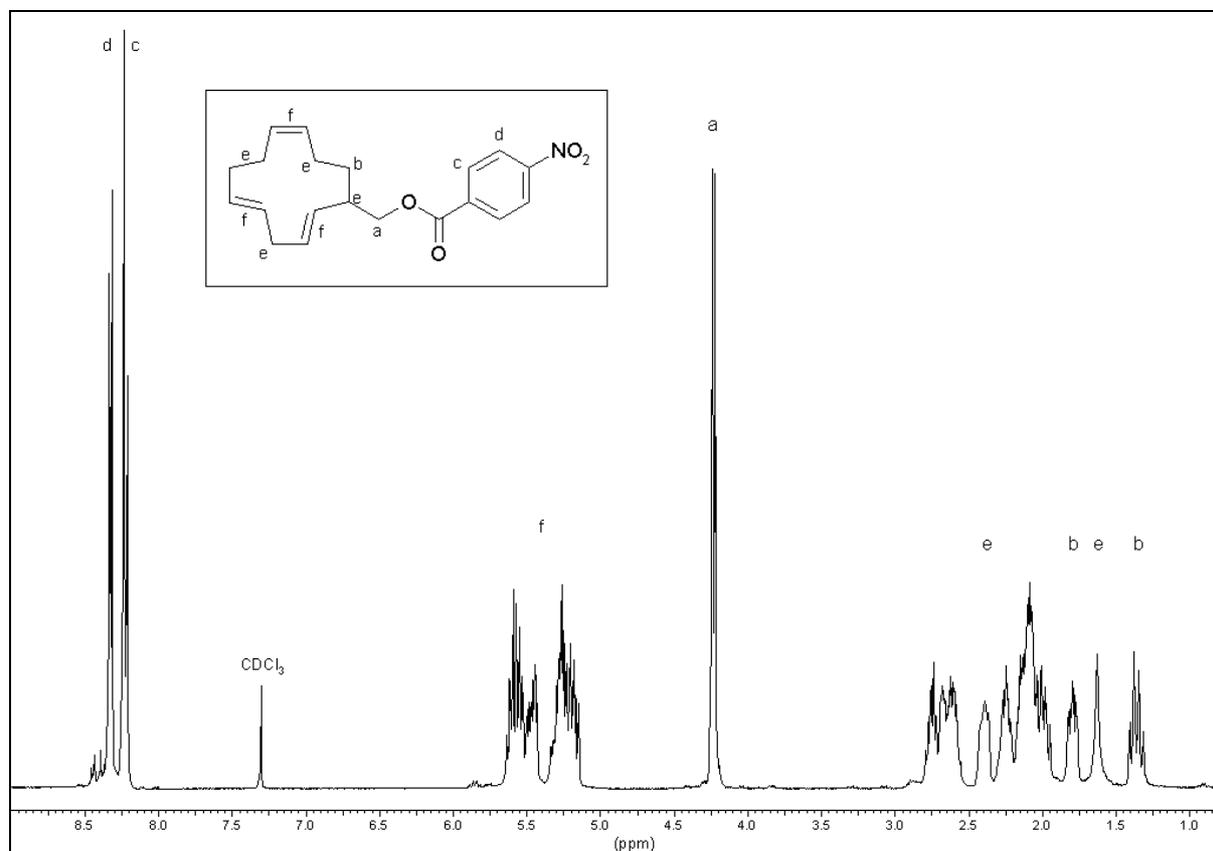


Abbildung 2-13: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat (9) [400 MHz, CDCl_3]

Die Verbindung kristallisiert in farblosen Plättchen mit der monoklinen Kristallgitter-Raumgruppe $P2_1/c$. In der nachfolgenden Abbildung 2-14 wird ein exemplarischer Ausschnitt des Kristallgitters dargestellt. Es wird deutlich, daß sich die Moleküle in Schichten anordnen. Die Aromaten kristallisieren aufgrund ihrer „ π -stacking“-Kräfte untereinander in Sandwichbauweise und zwingen damit die flexiblen Carbozyklen ihrerseits zur Stapelung. In den Bereichen der 12C-Ringe, welche durch die Aromaten getrennt werden, kristallisiert jeweils nur eine Enantiomeren-Form. Zur besseren Veranschaulichung sind die Wasserstoff-Atome weglassen.

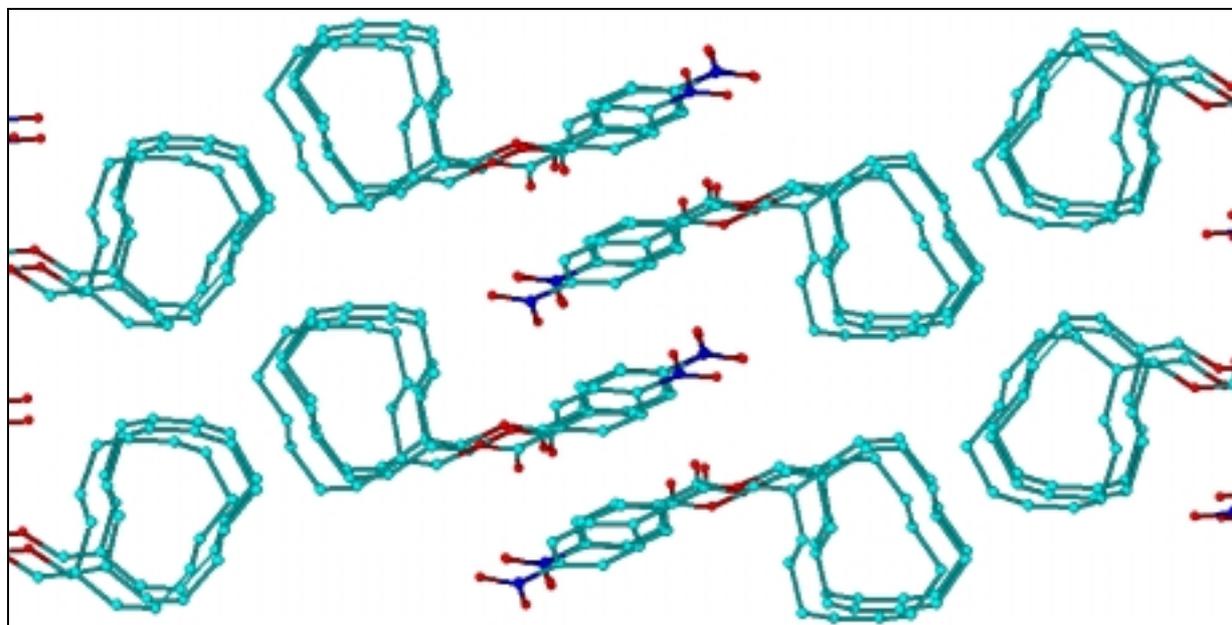


Abbildung 2-14: Kristallgitter-Ausschnitt des *p*-Nitrobenzoats (9)

Abbildung 2-15 veranschaulicht die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Geometrie eines einzelnen Moleküls. Ein mit Ortep-III²¹ generiertes Bild zeigt die Rotationsellipsoiden der Atome. Zu Vergleichszwecken ist links daneben eine Strukturformel abgebildet, welche verdeutlicht, daß entgegen der bisherigen Annahme ein (Hydroxymethylcyclododecatrien)4-nitrobenzoat mit einer 2,5,9-*trans,cis,trans* Konfiguration vorliegt.

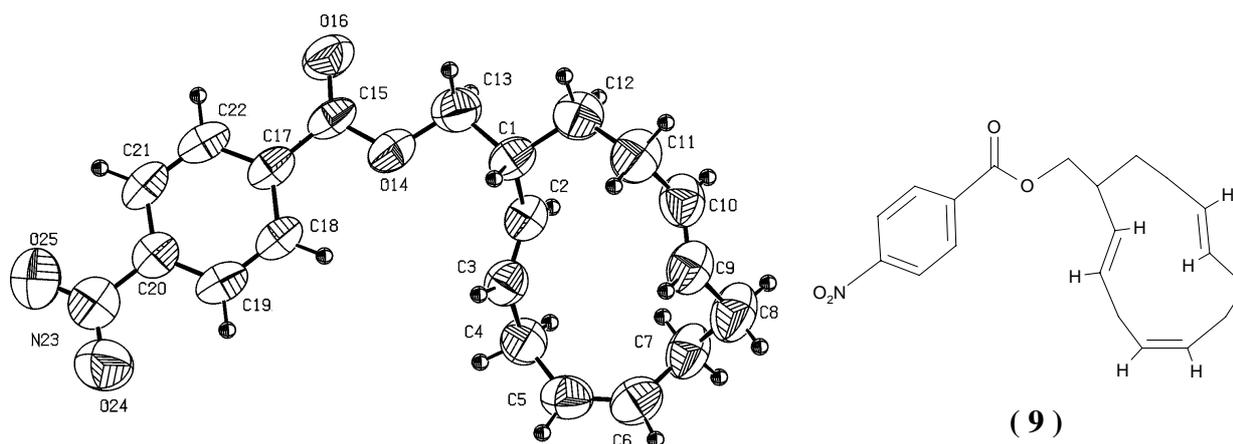


Abbildung 2-15: Molekülstruktur von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat (9) nach Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt demnach, daß der Angriff des Enophils offensichtlich wie erwartet an der *trans*-Doppelbindung stattfindet, jedoch sich nicht das erwartete, in Kapitel 2.2.2 beschriebene Produkt bildet. Die Doppelbindung des Ringes wandert in die für den sechs-gliedrigen Übergangszustand ungünstigere andere Richtung.

Aus der Literatur²² ist bereits bekannt, daß viele „En-Reaktionen“ mit aggressiven Lewissäuren teilweise über einen kationischen Mechanismus laufen, der einer Friedels-Crafts Acylierung ähnelt. Beide Reaktionsmechanismen führen jedoch prinzipiell zu den gleichen Produkten. Während die konzertierte En-Reaktion zu einem Erhalt der Geometrie führt, kann es in dem kationischen Zwei-Stufen Mechanismus durch Rotation von Bindungen zu unterschiedlichen Produkten kommen. Dabei wird immer das thermodynamisch stabilere Produkt favorisiert.

Der Addition des $^+C-OBF_3^-$ Carbeniumions an die Doppelbindung folgt die Elimination eines in Allyl-Stellung befindlichen Protons (Abbildung 2-16). Dabei kann es zu jeweils zwei mal zwei unterschiedlichen *cis*- oder *trans*-Isomeren kommen, je nachdem welche Allylwasserstoffbindung in das Ringgerüst wechselt. Dies wird durch die beiden Reaktionswege A und B veranschaulicht. Bei derartigen Eliminationen wird stets die Synthese des energieärmeren Produktes favorisiert. Berechnungen der Standardbildungsenthalpien (Tabelle 2), der bei Weg A und B (Zeile 2 und 3) möglichen Ringisomeren zeigen, daß das in der Röntgenstrukturanalyse gefundene 2,5,9-*trans,cis,trans*-Isomer identisch mit dem energieärmsten Isomer ist. Dieser Befund verdeutlicht, daß die Addition von Formaldehyd an Cyclododecatrien (1) überwiegend nach einem kationischen Reaktionsmechanismus stattfindet, als nach einem

reinen konzertierten En-Reaktionsmechanismus mit sechsgliedrigen Übergangszuständen (vgl. Abbildung 2-5)

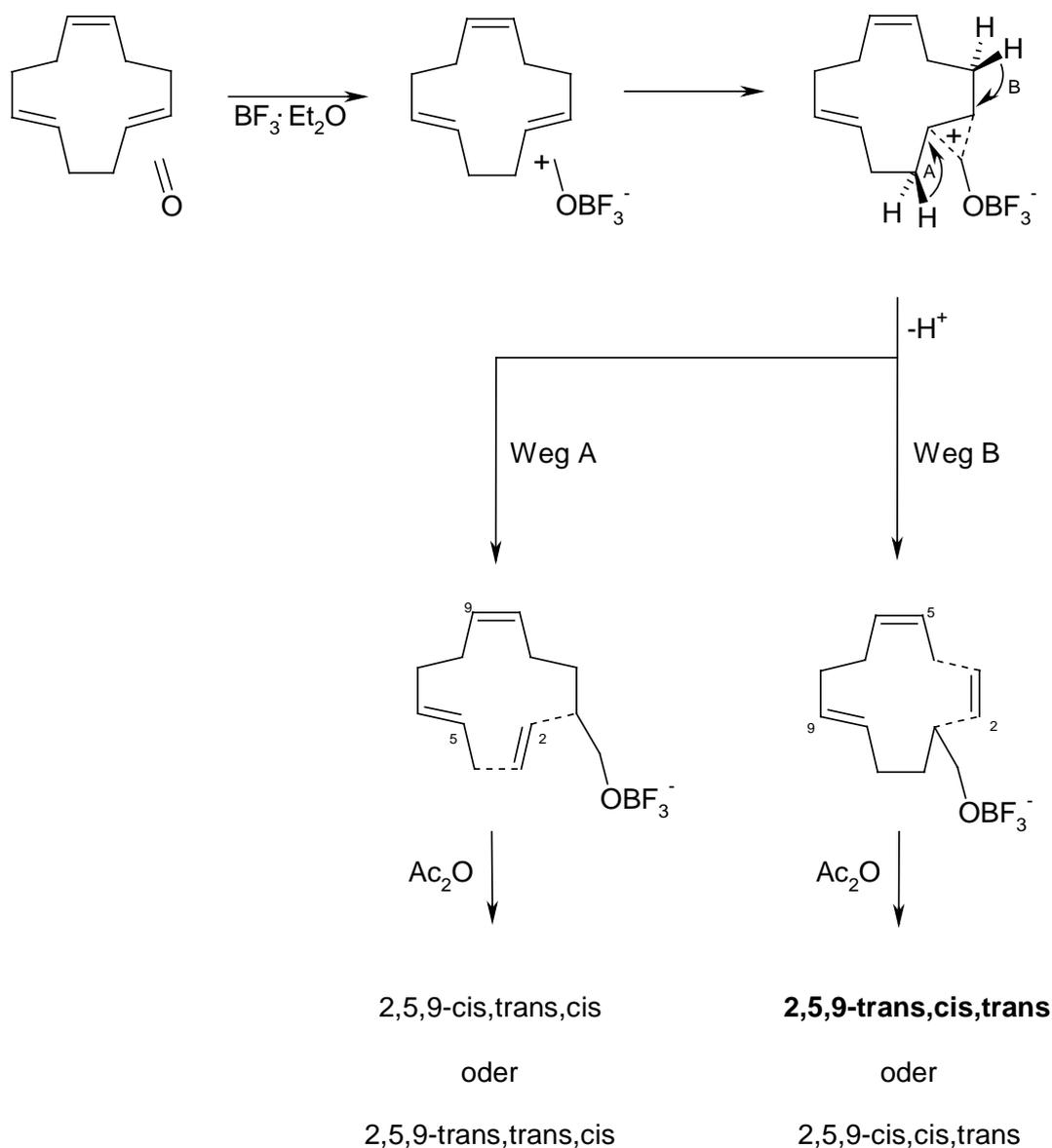


Abbildung 2-16: Kationischer Reaktionsmechanismus zur Synthese des „En-Adduktes“

Tabelle 2: MM^+ berechnete Standardbildungsenthalpien des (R)-Nitrobenzoats (**9**)⁶¹

	2,5,9-cis,cis,cis	14.67 kJ/mol	2,5,9-trans,cis,cis	16.46 kJ/mol
Weg A:	2,5,9-cis,trans,cis	21.06 kJ/mol	2,5,9-trans,trans,cis	13.96 kJ/mol
Weg B:	2,5,9-cis,cis,trans	14.96 kJ/mol	2,5,9-trans,cis,trans	12.34 kJ/mol
	2,5,9-cis,trans,trans	15.31 kJ/mol	2,5,9-trans,trans,trans	12.31 kJ/mol

2.2.5.1 2D-Korrelations Spektroskopie von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat

Die durch die Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur des Cyclododecatrienyl-Ringes ermöglicht nun mit Hilfe der korrelierten NMR-Spektroskopie eine genaue Zuordnung der NMR-Kernresonanzsignale.

Bei der zweidimensionalen Korrelationsspektroskopie (2D-COSY) ist auf beiden Frequenzachsen die chemische Verschiebung aufgetragen. Sogenannte Kreuzsignale zeigen an, welche Kerne in direkter Nachbarschaftsbeziehung stehen, d.h. miteinander koppeln²³.

Weil die Kopplungs-Wahrscheinlichkeit von zwei benachbarten ^{13}C -Isotopen, welche eine natürliche Häufigkeit von 1.1 % besitzen, mit nur 0.012 % sehr gering ist, muß das in Abb. 2-17 gezeigte ^{13}C - ^{13}C INADEQUATE Spektrum mehrere Tage lang gemessen werden.

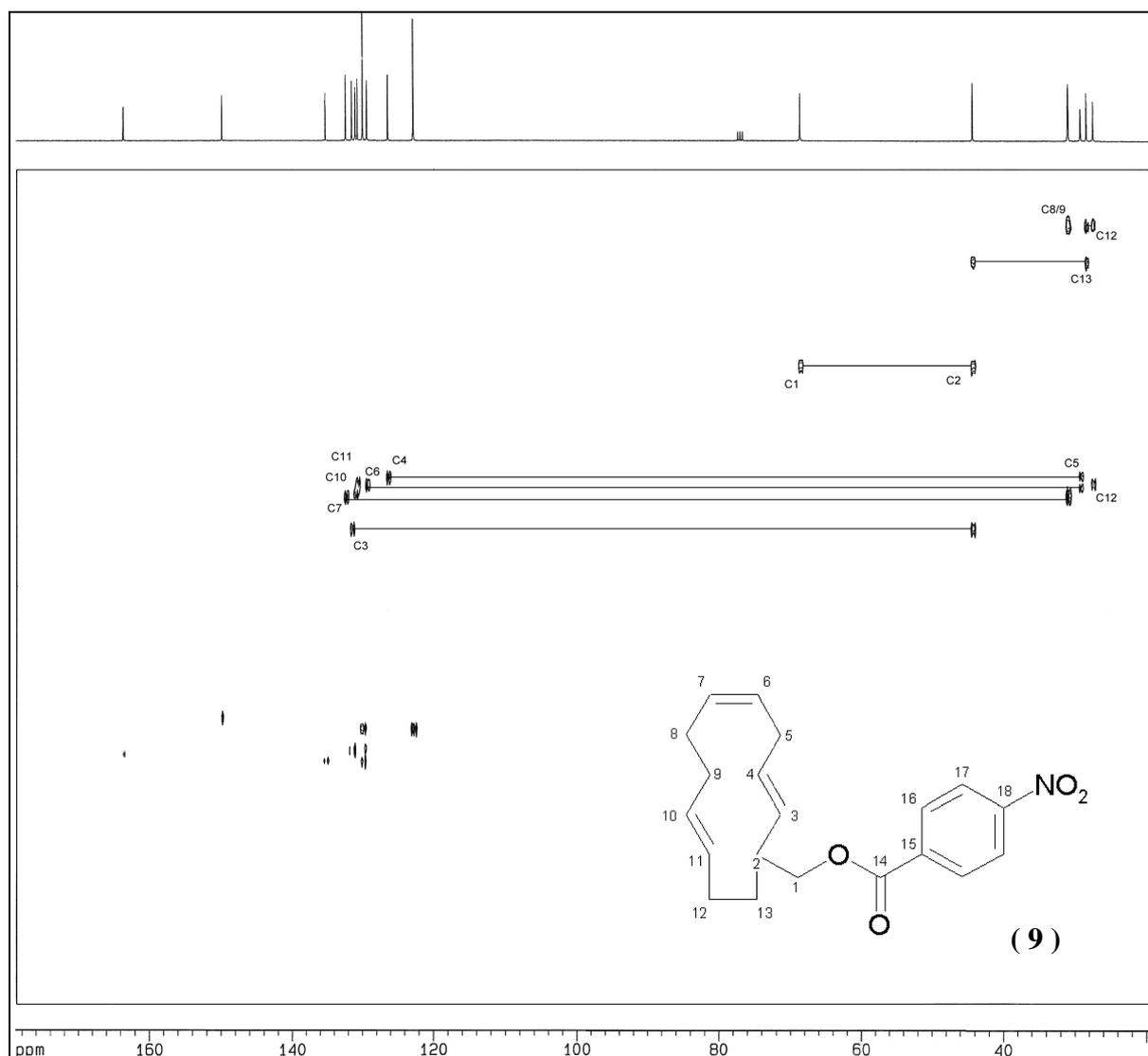


Abbildung 2-17: ^{13}C - ^{13}C INADEQUATE-NMR Spektrum von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat (9) [100.6 MHz, CDCl_3]

Ausgehend von einem leicht zu identifizierenden C-Atom, wie z.B. dem tertiären ipso-Kohlenstoff (C²) bei 44.9 ppm kann man durch Einzeichnen von horizontalen Linien die in direkter Nachbarschaft befindlichen Kohlenstoffe ermitteln. So läßt sich schrittweise das Spektrum des 12-Ringes Kohlenstoff für Kohlenstoff aufklären. Lediglich die Atome C⁸ und C⁹ kann man aufgrund ihrer nahezu identischen Lage von 31.53 und 31.58 ppm nicht einwandfrei zuordnen. Ist diese Zuordnung erfolgreich gelungen, kann man mit Hilfe des ¹³C-¹H korrelierten zweidimensionalen COSY-Spektrums die direkte Nachbarschaft von Kohlenstoffen und Protonen ermitteln. Weil das durch Kopplungen komplexe 1D-Protonen Spektrum (Abbildung 2-13) durch das zweidimensionale Auftragen entzerrt wird, erleichtert sich die Zuordnung. Die Lage der Signale kann, wie die Ausschnittsvergrößerung der olefinischen Protonen in Abbildung 2-18 zeigt, exakt bestimmt werden.

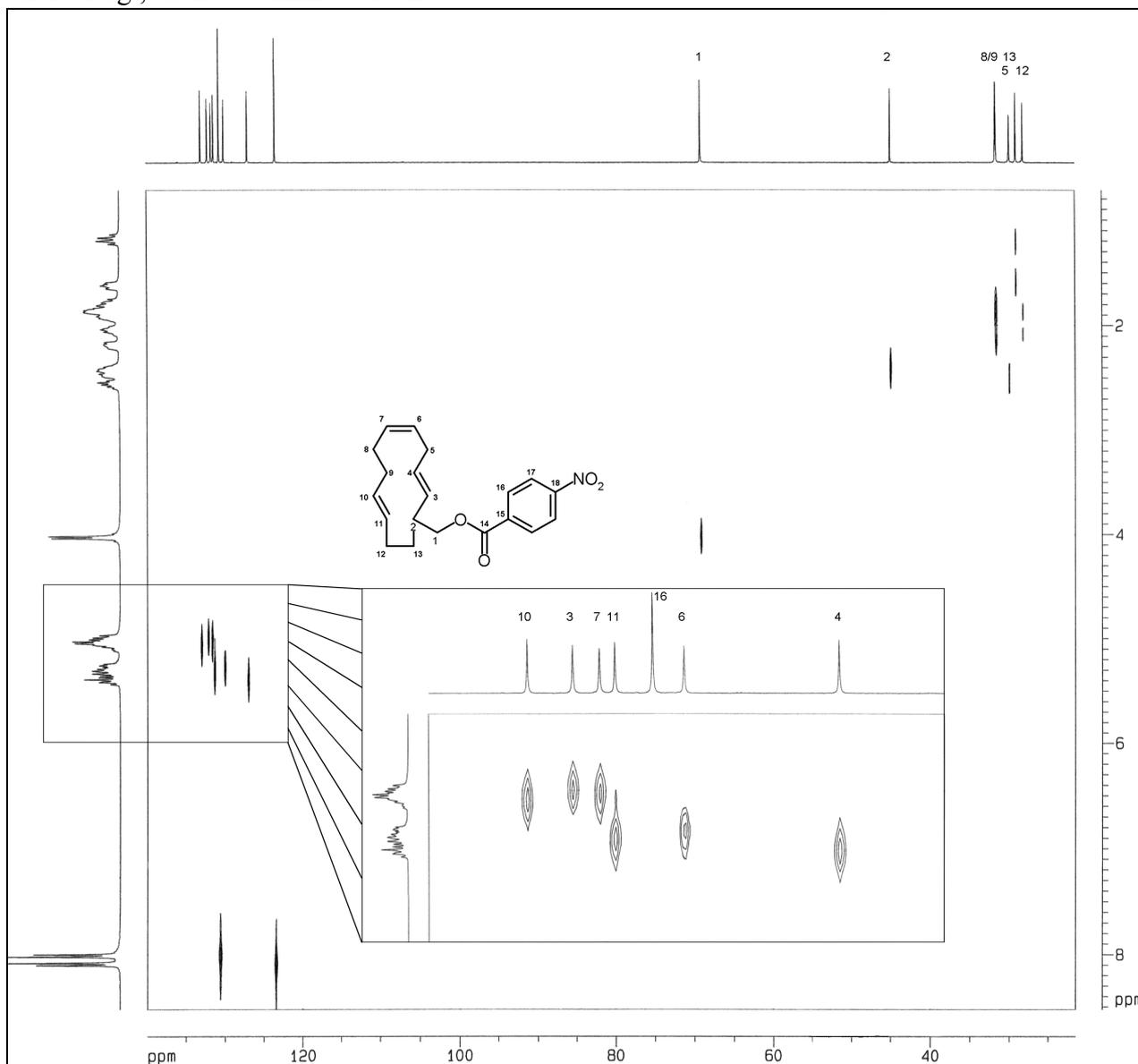


Abbildung 2-18: ¹³C-¹H COSY-NMR Spektrum von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat [CDCl₃]

2.2.6 H-NMR Spektren Vergleich der Epoxide (**10**) und (**11**)

Die schrittweise Umwandlung der Doppelbindungen durch Epoxidation stellt eine weitere Hilfe bei der Zuordnung der olefinischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des 2,5,9-Cyclododecatrien-Ringes dar. Die dadurch resultierende verbesserte Auflösung der Spinsysteme erleichtert eine Identifikation der Doppelbindungsprotonen.

Zur Monoepoxidation des (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoats (**9**) wurde *m*-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel verwendet. Dazu wurde eine äquimolare Suspension des *p*-Nitrobenzoats und des Prileschajew-Reagenzes in Chloroform über eine Woche lang bei 0°C im Kühlschrank aufbewahrt. Nach beendeter Reaktion wurde von den Feststoffen abfiltriert und das Filtrat nach Entfernen des Lösungsmittels aus wenig Petrolether umkristallisiert.

Die Integralverhältnisse im $^1\text{H-NMR}$ sowie die Anzahl der olefinischen und aliphatischen $^{13}\text{C-NMR}$ Signale bewiesen die Epoxidation einer einzigen Doppelbindung.

Unter Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse sollte eine mono-Epoxidation an der *cis*-Doppelbindung begünstigt sein (vgl. Abbildung 2-5).

Wie frühe Arbeiten von Wilke²⁴ und Stumpf²⁵ zeigten, reagiert jedoch die *trans*-Doppelbindung des Cyclododecatrien (**1**) mit Peroxycarbonsäuren bei der Monoepoxidation 6,6 mal schneller als die *cis*-Bindung. Dieses zunächst überraschende Phänomen, daß Reagenzien, die bevorzugt *cis*-Doppelbindungen angreifen, im 1,5,9-*cis,trans,trans*-Cyclododecatrien (**1**) selektiv nur mit einer *trans*-Doppelbindung reagieren, wurde auch durch Reaktion mit z.B. OsO_4 , KMnO_4 , Diimin und NOCl bestätigt²⁶. Diese Beobachtungen belegen somit die Schlußfolgerung, daß die 9-*trans* Doppelbindung des Nitrobenzoats bevorzugt epoxidiert worden ist, da die zweite *trans*-Bindung in 2-Position durch den (Hydroxymethyl)-*p*-nitrobenzoat Substituenten erheblich blockiert ist (Abbildung 2-19).

Eine Röntgenstrukturanalyse, welche diese Behauptung stützen würde konnte jedoch bislang nicht durchgeführt werden, da sich keine Einkristalle des Epoxids züchten ließen.

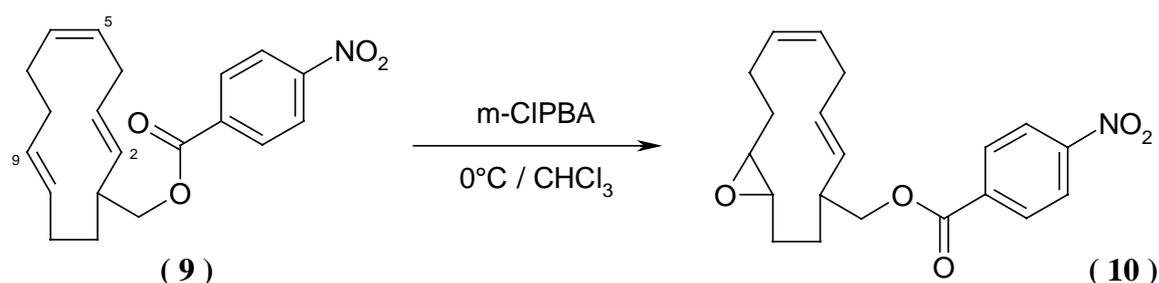


Abbildung 2-19: Selektive Epoxidation der *trans*-Doppelbindung des *p*-Nitrobenzoats (**9**)

Das Diepoxid konnte bislang nicht einfach durch Reaktion einer zweifachen Menge *m*-Chlorperbenzoesäure mit dem Cyclo-Trien hergestellt werden. Statt dessen mußte das Diepoxid aus dem gereinigten Monoepoxid synthetisiert werden. Diese Reaktionsführung war notwendig, weil es im Falle der direkten Syntheseveruche zu Folgeprodukten gekommen ist, die offensichtlich aufgrund der wesentlich langsamer ablaufenden Zweitepoxidation gebildet werden. Mögliche Nebenprodukte sind u.a. acylierte Glycole, welche durch Addition der zwischenzeitlich freigesetzten Carbonsäure an das Monoepoxid entstehen.

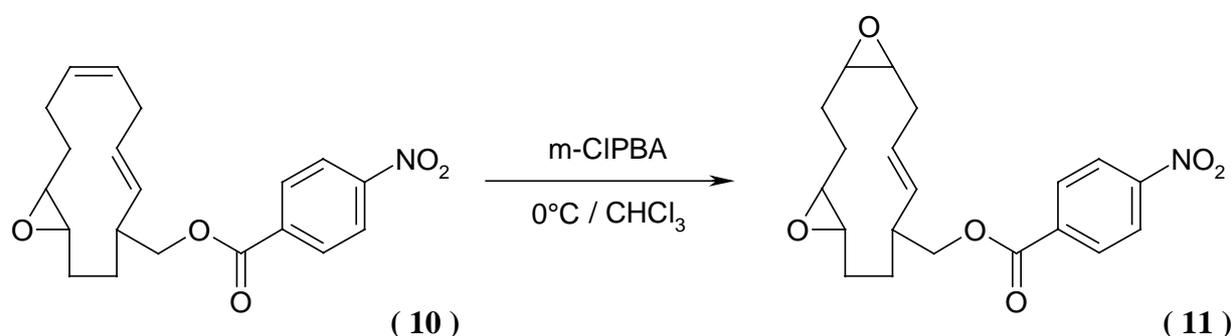


Abbildung 2-20: Selektive Zweit-Epoxidation des (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5-dien)4-nitrobenzoat-9-monoepoxid (**10**)

Den entscheidenden Hinweis für die erfolgte Regioselektivität der Zweitepoxidation liefert die Subtraktion der beiden $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Mono- und des Diepoxids (Abbildung 2-21). Man stellt fest, daß im Diepoxid die Doppelbindung mit der stärkeren Tieffeldverschiebung verbleibt. Aufgrund der unterschiedlichen chemische Umgebung der beiden Monoepoxid-Doppelbindungen, sollte die *trans*-Bindung aufgrund ihrer Nähe zur elektronenziehenden Ester-Gruppe die stärkere Tieffeldverschiebung erfahren. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine Epoxidation der *cis*-Bindung (Abbildung 2-20).

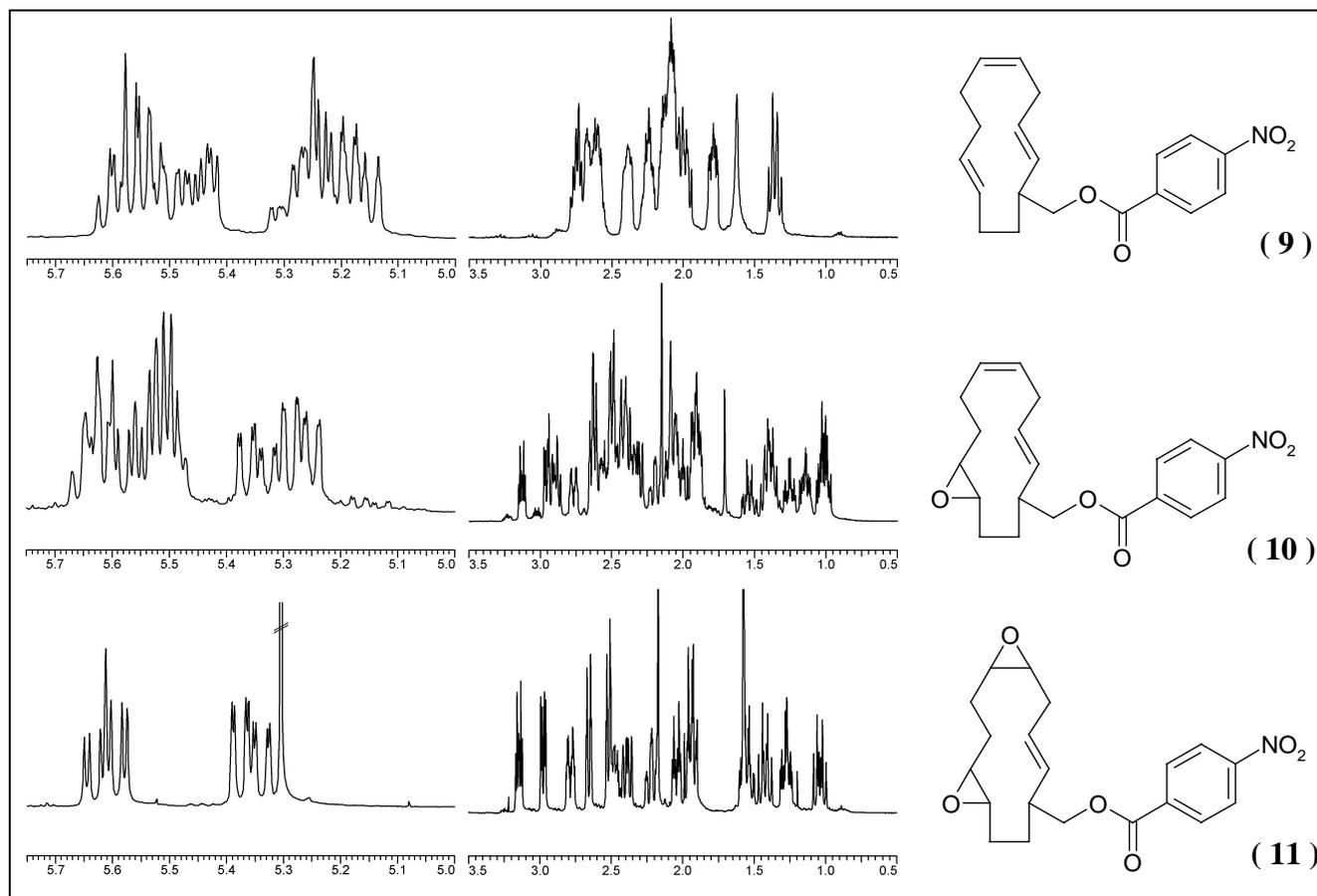


Abbildung 2-21: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Mono- und Diepoxide des (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoats (**9**) [in ppm / CDCl_3]

Um die Monohydroxymethylierte Verbindung (**7**) in Polymere einbringen zu können, wurde eine polymerisierbare Methacrylat-Funktion durch einfache Veresterung eingeführt.

2.2.7 Herstellung von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat

Um Polymere mit Cyclododecatrien-Seitengruppen zu erhalten, wurde Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**7**) mit Methacrylsäure nach Standardmethoden verestert. Statt dem üblich verwendeten Säurechlorid wurde jedoch das Methacrylsäureanhydrid eingesetzt.

Trotz einer fraktionierten Vakuum Destillation bei 105-106°C / 0.005 mbar konnte das Produkt nicht mit ausreichender Reinheit erhalten werden. Deswegen wurde das Destillat noch einer zusätzlichen weiteren Reinigung durch eine Kieselgel-Filtration mit einem PE / MTB-Ether 9:1-Gemisch unterworfen.

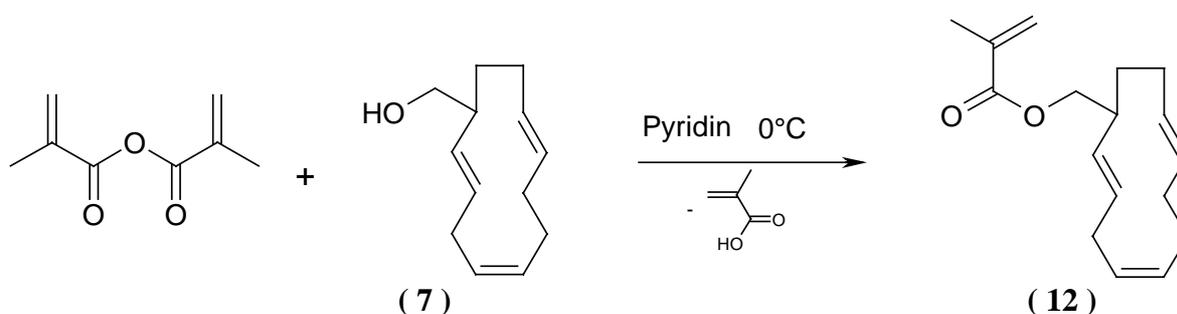


Abbildung 2-22: Herstellung von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat (**12**)

Ein deutlicher NMR-spektroskopischer Hinweis auf die erfolgreiche Umsetzung ist das Auffinden der für eine Methylmethacrylat-Gruppe charakteristischen Protonen a, b und c. Diese heben sich aus dem Multiplett-Signalen der Ringprotonen aufgrund der ausbleibenden Kopplung hervor.

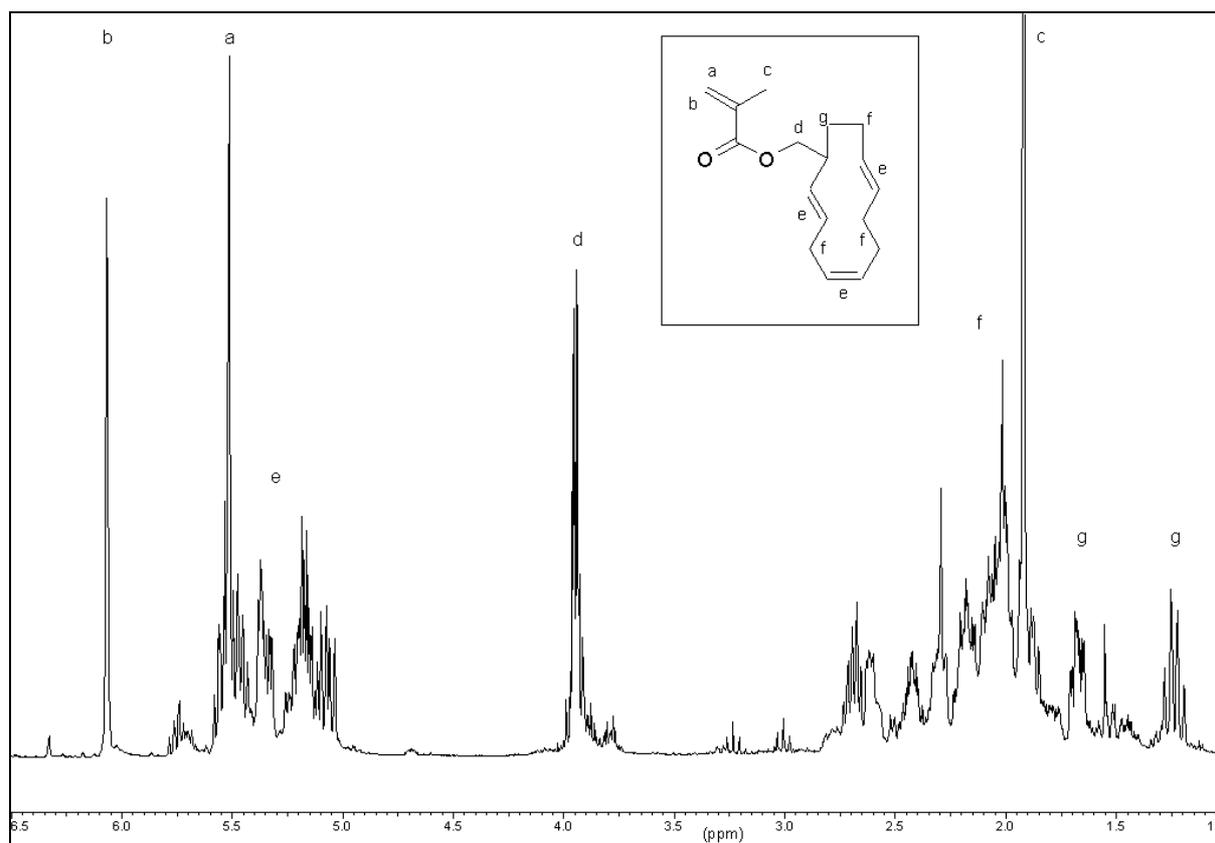


Abbildung 2-23: ¹H-NMR Spektrum von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)-methacrylat (**12**) [400 MHz, CDCl₃]

Ein Vergleich der in Kapitel 2.2.5.1 durch 2D-COSY Spektroskopie identifizierten ¹³C Gerüst-Kohlenstoffe des Nitrobenzoates (**9**) mit den beobachteten Signalen des Acetats (**5**) und Methacrylats (**12**) zeigt, daß durch die weitgehend übereinstimmende Absorption ebenfalls eine exakte Zuordnung der ¹³C-Spektren realisiert werden kann.

In Tabelle 3 ist übersichtshalber aufgeführt, inwieweit die Signale von einander differieren. Der maximale Unterschied beträgt im Mittel 0.20 ppm bei Deuteriochloroform als Lösungsmittel. Die Numerierung der Kohlenstoffe bezieht sich auf das (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat (**9**).

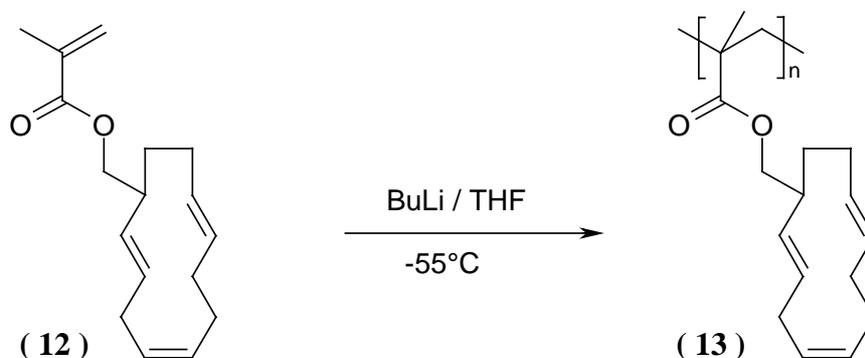
Tabelle 3: Vergleich der ^{13}C -Gerüst Signale der Nitrobenzoat- (**9**), Acetat- (**5**) und Methacrylat-Ester (**12**) mit ihrer maximalen Differenz untereinander [in ppm]

	C^{12}	C^{13}	C^5	$\text{C}^{8/9}$	$\text{C}^{8/9}$	C^2	C^4	C^6	C^{11}	C^7	C^3	C^{10}
NO_2 Benzoat	28.10	29.07	29.82	31.53	31.58	44.88	126.92	130.14	131.39	131.55	131.93	133.04
Acetat	28.06	28.97	29.80	31.44	31.55	44.70	127.06	129.54	131.16	131.72	132.20	132.72
Methacrylat	28.01	28.95	29.75	31.45	31.51	44.66	126.98	129.48	131.10	131.62	132.17	132.73
max. Diff.	0.09	0.12	0.07	0.09	0.07	0.22	0.08	0.66	0.29	0.17	0.24	0.32

2.2.8 Polymerisation von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat

Aufgrund der zahlreichen Doppelbindungen des 12-Ringes sind bei einer radikalischen Polymerisation Kettenübertragungsreaktionen zu erwarten, die zur Bildung eines unlöslichen Netzwerkes führen. Eine Polymerisation wurde deswegen unter anionischen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Dazu wurde das (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat (**12**) unter sehr starkem Rühren in eine -55°C kalten Mischung aus Spuren von Butyllithium als anionischem Starter in absolutiertem THF gespritzt. Das Wachstum der Polymerkette wurde durch den augenblicklichen Anstieg der Viskosität der Reaktionslösung belegt. Diese Mischung wurde nach allmählichem Erwärmen auf Raumtemperatur in Methanol als Fällungsmittel getropft. Das Polymer wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet, bevor es ^1H -NMR spektroskopisch untersucht wurde.

Abbildung 2-24: Anionische Polymerisation von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)-methacrylat (**12**)

Bei der anionischen Polymerisation beobachtet man sehr häufig den Aufbau taktischer Polymere, welche durch die enantioselektive Addition prochiraler Monomere an die wachsende Polymerkette entstehen²⁷. Diese Stereospezifität der Polymerisation kann durch die bestehende Wechselwirkung des ionischen Kettenendes mit ihrem Gegenion beeinflusst werden.

Die Bildung eines Kontaktionenpaares wird sowohl durch seine Dissoziationskonstante als auch durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst. Da solche Phänomene bei der radikalischen Polymerisation nicht auftreten, werden dort nur ataktische oder aus sterischen Gründen syndiotaktische Polymere synthetisiert.

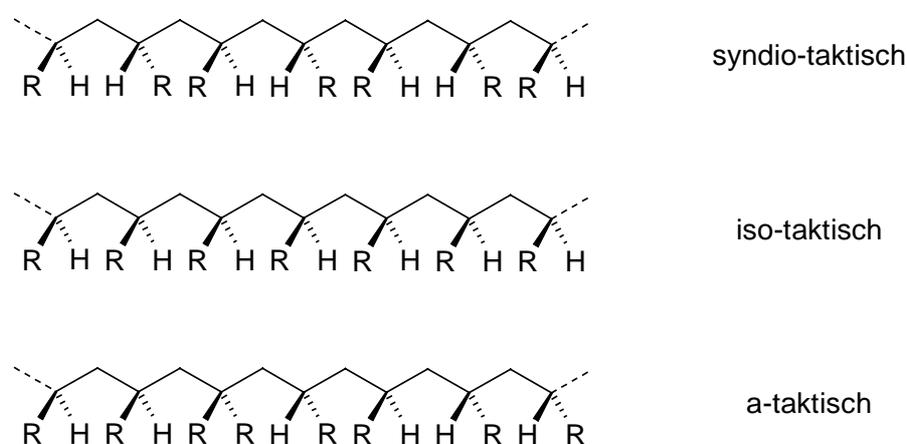


Abbildung 2-25: Taktizität bei Vinyl-Polymeren

Aus der Analyse der Methylen- und Methylprotonen des Polymers im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum läßt sich die Taktizität analysieren. Bei der syndiotaktischen Hauptkette befinden sich die beiden Methylenprotonen in äquivalenter Umgebung aufgrund ihrer C_2 -Symmetrie. Deswegen geben sie nur ein einziges Signal im Spektrum wieder (Abbildung 2-26).

Dagegen ist die chemische Umgebung bei isotaktischen Polymeren magnetisch nicht äquivalent, was zur Folge hat, daß die Methylenprotonen ein AB Spinsystem mit vier NMR-Signalen erzeugen. Beim ataktischen Polymer beobachtet man aufgrund der statistischen Häufung von iso- und syndiotaktischen Triaden ein Mittel beider Spektrformen.

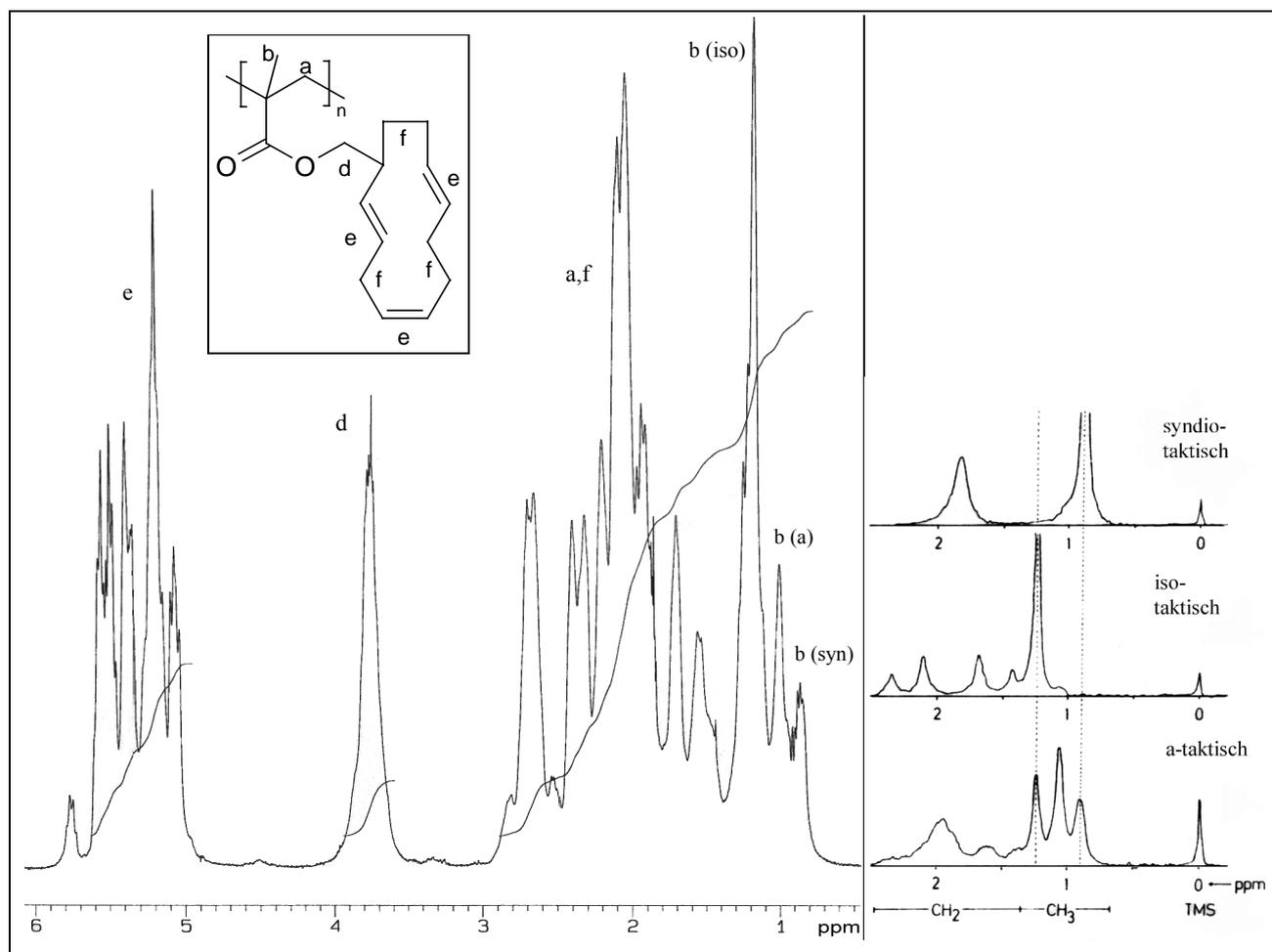


Abbildung 2-26: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Poly[(hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat] (**12**) [links, 400 MHz, CDCl_3]; Ausschnitt eines $^1\text{H-NMR}$ Spektrums von syndio-, iso- und ataktischen Poly(methylmethacrylat) [rechts, 60 MHz]²⁸

Da die Signale der Hauptketten-Methylenprotonen des Poly[(hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat] (**13**) unter der Vielzahl der Ring-Methylenprotonen-Signale verschwinden, können diese nicht zur Bestimmung der Taktizität herangezogen werden. Jedoch zeigt ein Vergleich der bei 1.17 ppm liegenden Methylgruppe des Polymers mit den Signalen der Methylgruppe des Poly(methylmethacrylat) in Abbildung 2-26, daß es offenbar zur Synthese eines Polymers mit überwiegend iso-taktischer Konfiguration gekommen ist mit einer Glastemperatur von 53.0°C.

Dieses Resultat überrascht zunächst, da Methacrylate in polaren Lösungsmitteln überwiegend zu syndiotaktischen Polymeren anionisch polymerisiert werden²⁹. Im Falle des voluminösen Hydroxymethyl-cyclododecatrien Substituenten scheint der Angriff des Monomeren an die

wachsende Polymerkette nicht ungehindert stattzufinden, was ein isotaktisches Polymer begünstigt.

Bei einer unter den Reaktionsbedingungen auffallend niedrigen Uneinheitlichkeit für anionische Polymerisationen von $(M_w / M_n) - 1 = 0.64$ werden Molekulargewichten von $M_n = 5000$ g/mol gemessen.

2.2.9 Copolymerisation von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat mit Methylmethacrylat

Unter den ähnlichen Reaktionsbedingungen, wie bei der im Kapitel 2.2.8 zuvor beschriebenen Homopolymerisation, wurde ein Blockcopolymer aus Methylmethacrylat und (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat (**12**) hergestellt.

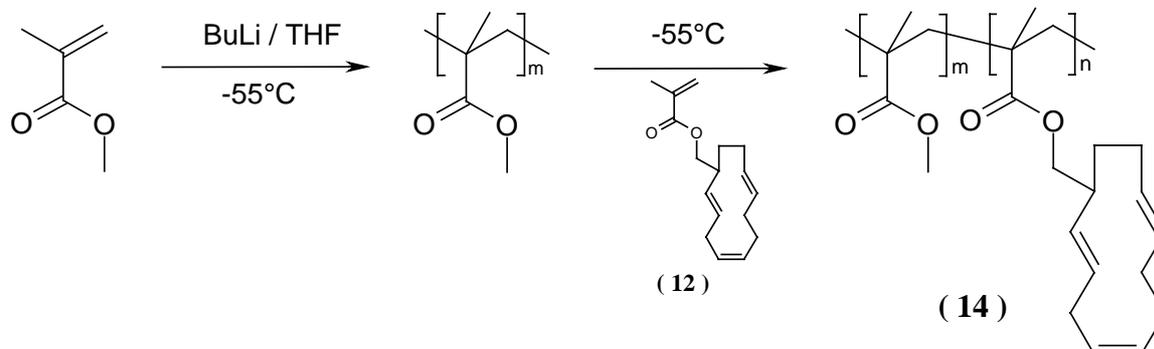


Abbildung 2-27: Anionische Copolymerisation eines Zweierblockes aus PMMA und Poly-[(hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat]

Dabei wurde die Polymerisation zuerst unter Bildung eines lebenden PMMA-Blockes gestartet, der direkt im Anschluß mit Hydroxymethyl-cyclododecatrien-methacrylat zu einem Diblock-Copolymer verlängert wurde.

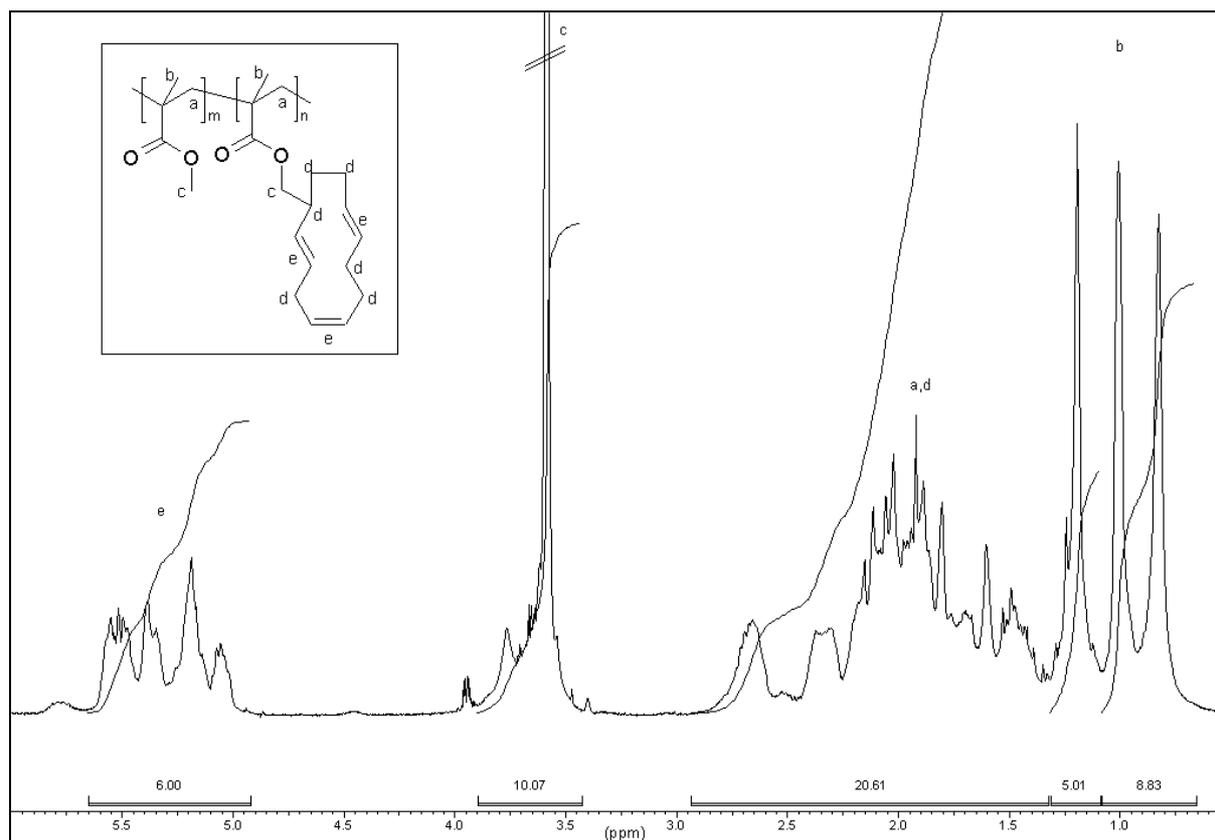


Abbildung 2-28: ¹H-NMR Spektrum von Poly[(hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat]-*b*-poly(methylmethacrylat) (**14**) [400 MHz, CDCl₃]

Anhand der Integrale des ¹H-NMR-Spektrums des Blockcopolymeren wurde für die Zusammensetzung von Poly[(hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat]-*b*-poly(methylmethacrylat) ein Verhältnis von 1 : 3.7 ermittelt. Die Bestimmung der Molmassen mittels Gelpermeationschromatographie ergab $M_w = 132800$ g/mol und $M_n = 110600$ g/mol. Die ermittelte Uneinheitlichkeit von 0.20 stimmt mit dem theoretischen Wert für eine anionische Polymerisation von 0.001 - 0.05 besser überein³⁰, als mit dem Wert für eine radikalische Polymerisation von $U = 1$.

Beim Vergleich der NMR-Signale der Methylprotonen des Blockcopolymeren (**14**) mit denen in Abbildung 2-26 links dargestellten NMR-Signalen des Poly(methylmethacrylats) zeigt sich, daß offensichtlich ein ataktisches Polymer synthetisiert worden ist.

2.3 Synthese ungesättigter Silane

Entsprechend den zuvor durchgeführten Untersuchungen galt es nun geeignete Verstärkungsadditive für die Gummiindustrie zu synthetisieren. Diese Materialien sollten mit ihren füllstoff- und polymerreaktiven Funktionalitäten eine Anbindung zwischen Füllstoff und Netzwerk zu schaffen. Die Gemeinsamkeit dieser doch recht unterschiedlichen Additive (vgl. Abbildung 1-1), besteht darin, daß sie leicht zu hydrolisierende Silanoether-Gruppen aufweisen, welche sich kovalent an den Füllstoff binden.

Die Verbindung mit dem Kautschuk-Netzwerk kann sowohl durch peroxidische als auch durch sulfidische Vulkanisation stattfinden. Da in den zuvor durchgeführten Untersuchungen ungesättigte, sulfidfreie Substanzen hergestellt worden sind, galt es nun eine zur Peroxid-Vernetzung geeignete Verbindung zu finden und diese mit einem Silanoether zu derivatisieren.

2.3.1 Herstellung von (Aminoethylaminopropyl-methyl-dimethoxysilan)3-[cyclododecatrien-(2,5,9)yl]bernsteinsäureamid

Bei der Berücksichtigung dieser Überlegungen erschien eine Derivatisierung des 3-[Cyclododecatri-(2,5,9)enyl]bernsteinsäureanhydrid (**4**) als vorteilhaft, da aufgrund der reaktiven Anhydrid-Funktionalität eine einfache Methode zur Derivatisierung gegeben ist. Amide oder Ester können schonend und unter hohen Ausbeuten an diese Gruppe addiert werden³¹.

Dabei wurde eine Addition mit Aminoethylaminopropyl-methyl-dimethoxysilan favorisiert, da dieses Silan preiswert bei der Wacker-Chemie bezogen werden kann (Abbildung 2-29).

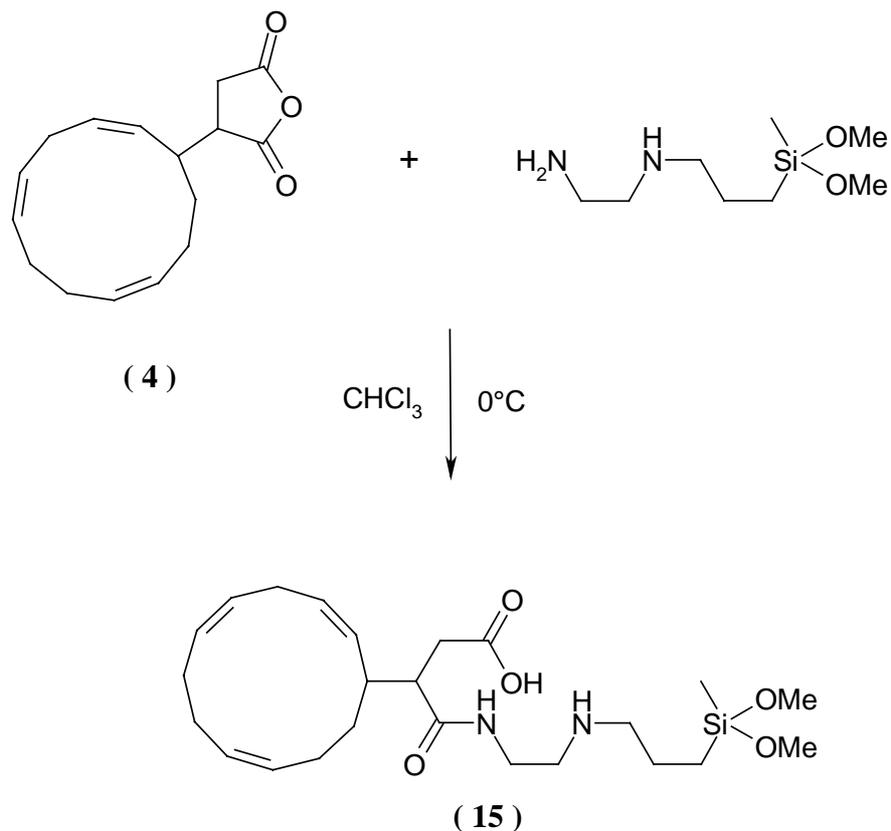


Abbildung 2-29: Aminolyse von 3-[Cyclododecatri-(2,5,9)enyl]bernsteinsäureanhydrid (**4**)

Die Aminolyse von (**4**) findet bei niedrigen Temperaturen um ca. 0°C in hohen Ausbeuten (97%) statt. Ein zügiges Entfernen des Lösungsmittels war erforderlich, da sich sonst ein unlöslicher glasiger Rückstand gebildet hätte. Dieser stellt offensichtlich ein Polysiloxan der Verbindung (**15**) dar, welches sich durch protonenkatalysierte Silyletherspaltung bildet.

Aus diesen Gründen wurde von einer aufwendigen Aufreinigung des Produktes verzichtet. Das Rohprodukt wurde IR-spektroskopisch untersucht. Dabei traten charakteristische Amidbanden bei 1645 und 1538 cm^{-1} , sowie eine intensive SiO-Valenzschwingung bei 1032 cm^{-1} auf.

Das Aminosiloxan (**15**) wurde in einem, in Kapitel 2.5.3 näher beschriebenen Technikum Vulkanisationsversuch bei der Degussa AG eingesetzt und auf seine industrielle Verwendbarkeit hin untersucht.

2.4 Synthese ungesättigter Polysulfonether

Die zuvor untersuchten Methoden zur Synthese kovalent-verbrückender Beschichtungsadditive wurden erweitert durch den Aufbau von Materialien, welche adhäsiv an die polare Reifen-Kieselsäure haften. Dazu wurden Oligo- bzw. Polymere hergestellt, die sowohl ungesättigte als auch polare Gruppen enthalten, um eine Vermittlung des Füllstoffes mit der Kautschukmatrix zu ermöglichen.

2.4.1 Modifizierung von aromatischen Oligosulfonethern mit ungesättigten Verbindungen

Polysulfone werden ausschließlich durch Polykondensation aufgebaut. Ihre „großtechnische“ Synthese geht im allgemeinen vom Dinatriumsalz des Bisphenol A und dem 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon (**17**) durch nucleophile aromatische Substitution nach dem Additions-Eliminations-Mechanismus aus³². Die Reaktion wird in DMSO bei 130-160°C unter Inertgas durchgeführt³³. Durch Wahl der Stöchiometrie der Edukte können sowohl Hydroxy- als auch Chlorendgruppen modifizierte Polymere synthetisiert werden.

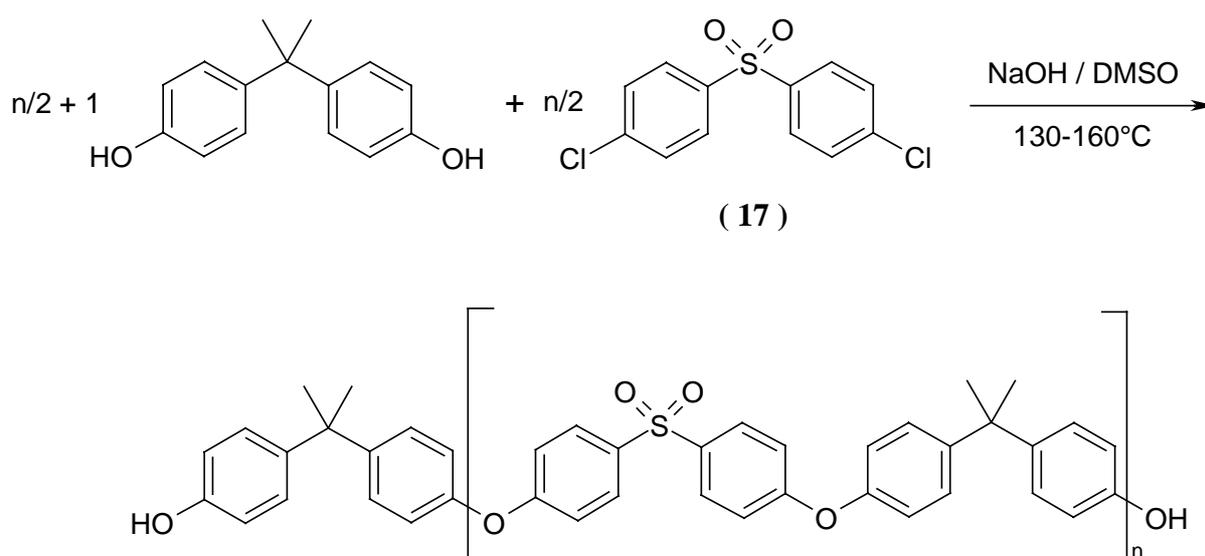


Abbildung 2-30: Synthese eines Hydroxy-Endgruppen Polysulfonethers bestehend aus Bisphenol A und Dichlordiphenylsulfon

Die einzigen leicht verfügbaren Funktionalitäten sind jedoch auf die Endgruppen beschränkt. Um eine zusätzliche Funktionalität in der Hauptkette zu ermöglichen, wurde ein entsprechender Sulfonether mit der 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**16**) als Ersatz für die phenolische Bisphenol A Komponente gefunden. Zur besseren Charakterisierung der Sulfonether wurden ausschließlich oligomere Verbindungen verwendet.

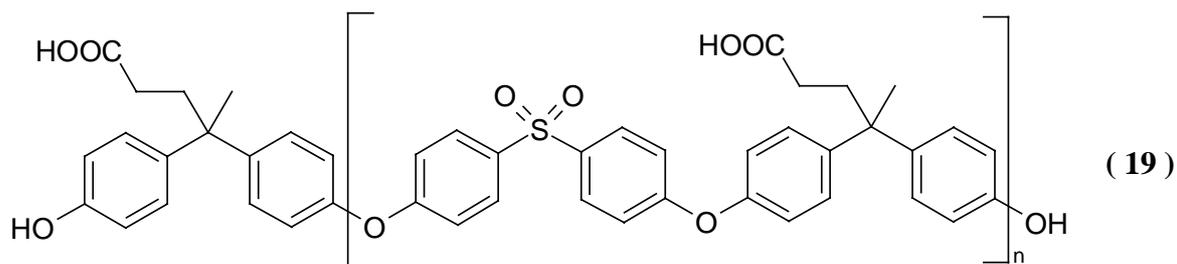


Abbildung 2-31: Polysulfonether bestehend 4,4-Bis-(*p*-hydroxyphenyl)pentansäure [DPA] und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon [DCDPS]

Durch die Anbindung der phenolischen Endgruppen der Oligomeren mit ungesättigten Strukturelementen sollte es nun gelingen, die für eine Vulkanisation mit Peroxid-Startern benötigten Gruppen einzuführen. Dabei sollten die in der Seitenkette befindlichen Strukturelemente die nötige Wechselwirkung mit der polaren Kieselsäure herstellen.

Als einfachste Verbindung, um eine bifunktionelle Veretherung durchzuführen, erschien das *cis*-Butendiol. Dieses wurde zuerst durch Mesylierung in das reaktivere *cis*-Butendioldimesylat (**18**) überführt.

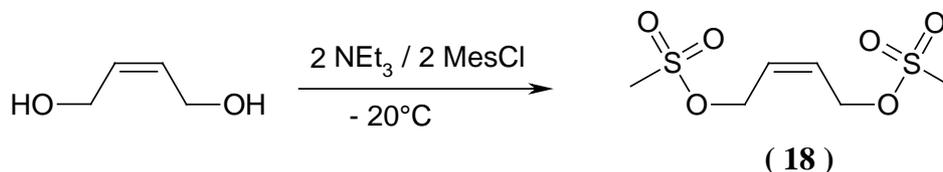


Abbildung 2-32: Mesylierung von *cis*-Butendiol

Die Mesylierung von *cis*-Butendiol muß bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, weil sonst bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine leicht übelriechende, ölige Flüssigkeit isoliert werden kann.

Die Polyveretherung wurde mit einem Hydroxyendgruppen-Oligosulfonether der Kettenlänge $n = 8$ in THF / K_2CO_3 durchgeführt. Obwohl die Carboxylatgruppen gegenüber den Phenolaten eine deutlich geringere Nucleophilie aufweisen, kommt es trotzdem in seltenen Fällen zu Veresterungen, welche zu einem unlöslichen Netzwerk führen. Deswegen muß statt der freien Säuregruppe eine Ester-Gruppe eingesetzt werden. Ein Oligosulfonether-Methylester kann durch Eintropfen von Thionylchlorid in eine Polymer / THF / Methanol Lösung hergestellt werden.

Die exakte Molekularmasse des Oligosulfonethers (**19**) konnte durch kernmagnetische Integration der Endgruppen nicht durchgeführt werden, da die *ortho*-Phenol Protonen im Bereich der Aromaten der Hauptkette liegen. Eine Bestimmung des Polymerisationsgrades war auf die Methode der Gelpermeationschromatographie beschränkt, welche jedoch aufgrund einer Eichung mit einem Polystyrol-Standard nur recht ungenaue Molmassen ergab.

Deshalb wurde eine Polykondensation mit hohen Polymerisationsgraden, welche eine exakte 1:1 Stöchiometrie vorausgesetzt hätte, nicht erreicht. Die Molekulargewichts-Messung ergab außergewöhnliche Molgewichte von $M_w = 170.500$ mit einer Uneinheitlichkeit von 10.37. Das 1H -NMR Spektrum eignet sich nur bedingt zur Bestimmung des Polymerisationsgrades, da die aliphatischen Hauptketten-Protonen aufgrund ihrer geringen Intensität und starken Verbreiterung nur mit einer großen Fehlerbreite integriert werden können.

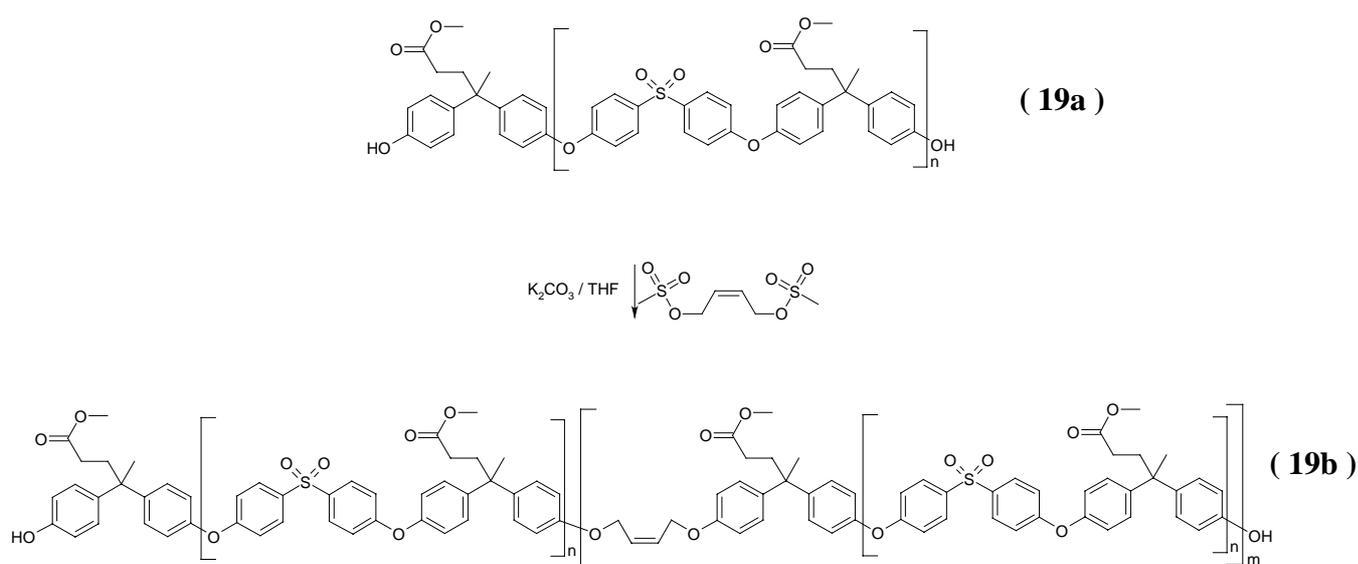


Abbildung 2-33: Synthese eines ungesättigten Polysulfonethers (**19b**)

2.4.2 Herstellung von ungesättigten Bisphenolen

Um die Anteile an ungesättigten Funktionalitäten in der Hauptkette zu erhöhen, wurden als Monomere bzw. Präpolymere ungesättigte Bisphenol-Derivate hergestellt, welche in einer nucleophilen aromatischen Kondensation mit 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (**17**) neuartige Polysulfonether ergeben sollten.

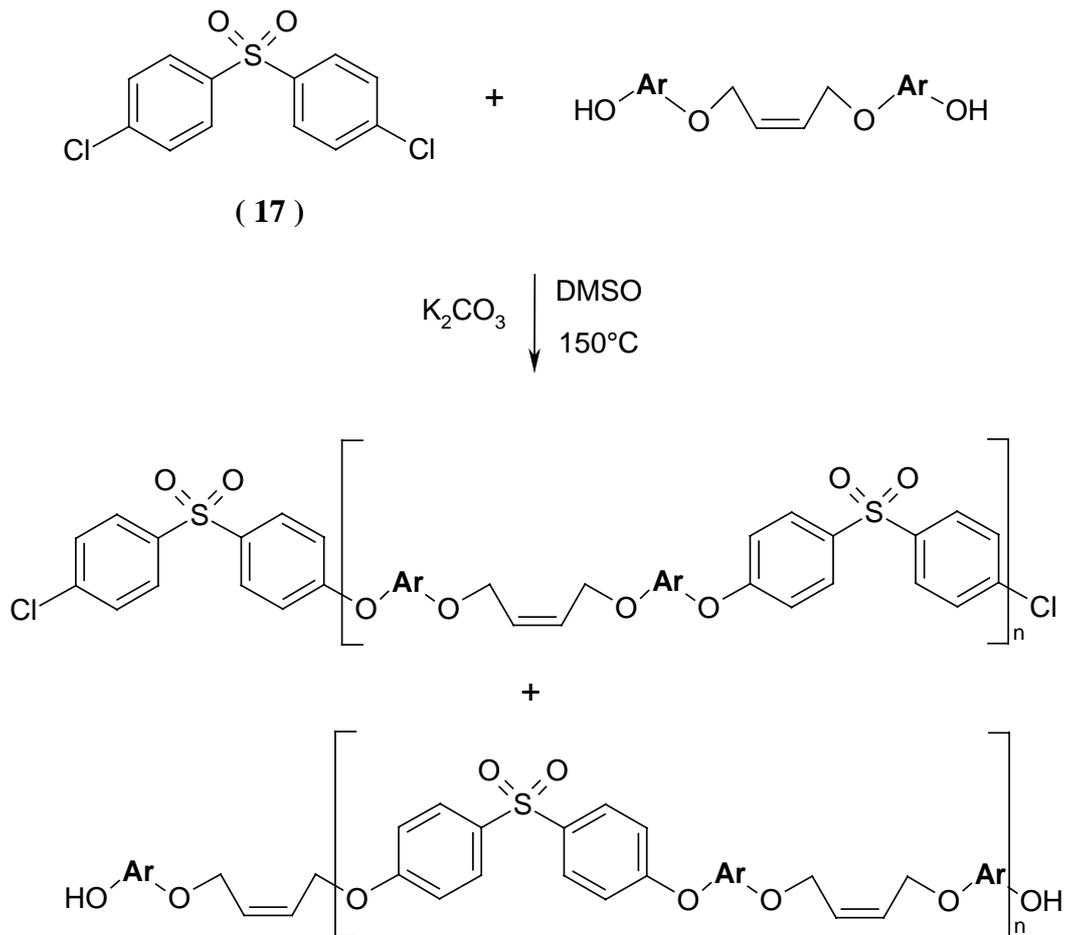


Abbildung 2-34: Reaktionsschema zum Aufbau neuer ungesättigter Polysulfonether

Die Herstellung von ungesättigten Bisphenolen durch Veretherung mit *cis*-Butendiol-dimesylat (**18**) erfordert jedoch den Einsatz von monogeschützten aromatischen Bisphenolen des Typs RO-Ar-OH, da sonst Produktgemische unterschiedlicher Zusammensetzung auftreten würden.

Diese Schutzgruppe sollte in hohen Reaktionsausbeuten leicht einzuführen und nach erfolgter Veretherung wieder leicht abzutrennen sein. Der Einsatz einer Benzyl-Schutzgruppe³⁴ ist z.B.

nicht vorteilhaft, da die hydrogenolytische Abspaltung auch die 2-Buten Doppelbindung angreifen würde.

Dagegen schien die Einführung einer Monobenzoat-Schutzgruppe vorteilhaft, besonders weil in der Literatur³⁵ hohe Produkt-Selektivitäten und Ausbeuten beschrieben worden sind.

2.4.3 Herstellung monogeschützter aromatischer Bisphenole

2.4.3.1 Synthese von 4-Hydroxyphenyl-benzoat

Der einfachste Vertreter eines Bisphenols ist das Hydrochinon. Die mono-Benzoylierung findet äußerst selektiv statt³⁶. Dabei wird ausgenutzt, daß bei der Deprotonierung mit äquivalenten Mengen an Kaliumcarbonat nur ein mono-Phenolat entsteht. Eine Disproportionierung zum Bis-Phenolat und Bis-Phenol findet nicht statt, da sie energetisch wenig begünstigt ist. Außerdem ist es von Vorteil, daß das Produkt nach erfolgter Veresterung aufgrund des Anstiegs der Lipophilie aus der Reaktionslösung ausfällt und einer weiteren Benzoylierung entzogen ist.

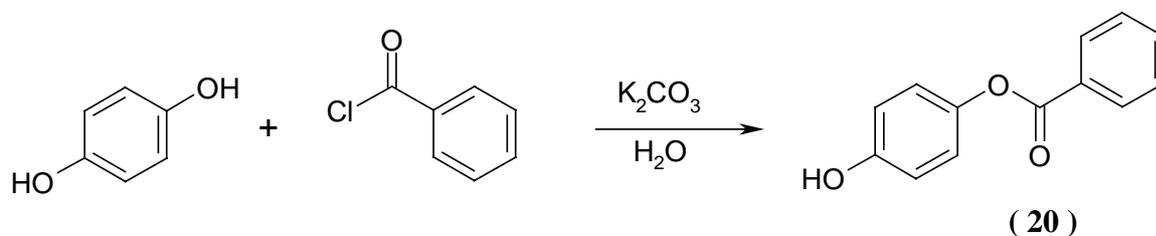


Abbildung 2-35: mono-Benzoylierung von Hydrochinon

2.4.3.2 Synthese von (Bisphenol A)4-monobenzoat

Die zuvor beschriebene elegante Methode der mono-Benzoylierung wurde auf zunächst auf das Bisphenol A übertragen. Ein mono-benzoyliertes Bisphenol A ist in der Literatur bereits schon bekannt³⁷. Die Synthese ist jedoch recht umständlich, weil sie nur unter Einsatz eines Emulgators in einem Wasser / Aceton Gemisch stattfindet. Die vorhandene Emulsion bewirkt ein Aufschäumen der Reaktionslösung, was eine Synthese in größerem Maßstab erschwert. Außerdem wird ein Abtrennen des Reaktionsproduktes erschwert.

Aufgrund des gegenüber dem Hydrochinon zusätzlichen vorhandenen Bisphenol A Aromaten ist die Löslichkeit des mit NaOH erzeugten Phenolats im wässrigen Medium herabgesetzt. Die im wässrigen Medium unlöslichen Rückstände müssen durch geringe Mengen an *i*-Propanol in Lösung gebracht werden. Dies ist jedoch nicht nachteilhaft, weil der aliphatische Alkohol weniger nucleophil als das Phenolat ist. Eine störende Benzoylierung des *i*-Propanols wird deswegen nicht beobachtet.

Die Veresterung zum (Bisphenol A)4-monobenzoat (**23**) erfolgt nach Umkristallisation aus Chloroform mit einer 86% igen Ausbeute.

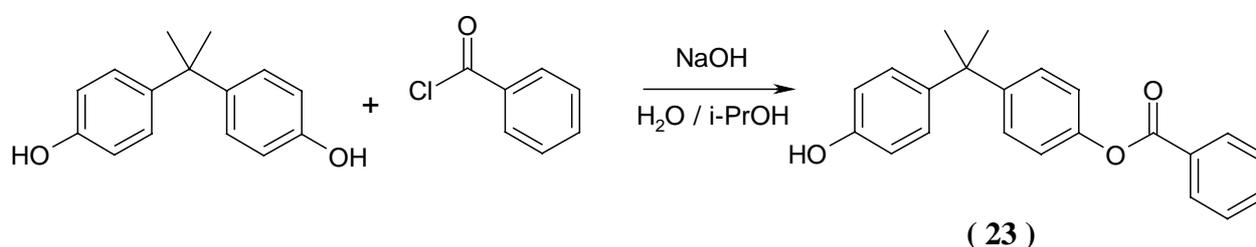


Abbildung 2-36: Herstellung eines mono-Benzoylierten Bisphenol A (**23**)

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum belegt anhand der Integralverhältnisse der aromatischen Protonen die erfolgreiche Herstellung des (Bisphenol A)4-monobenzoat (**23**). Die wegen der Symmetrie des reinen Bisphenol A zusammenfallenden zwei aromatischen Protonen erfahren aufgrund des Zusammenbruchs der Symmetrie eine Aufspaltung in vier im Bereich von 6.7-7.3 ppm liegende Signale.

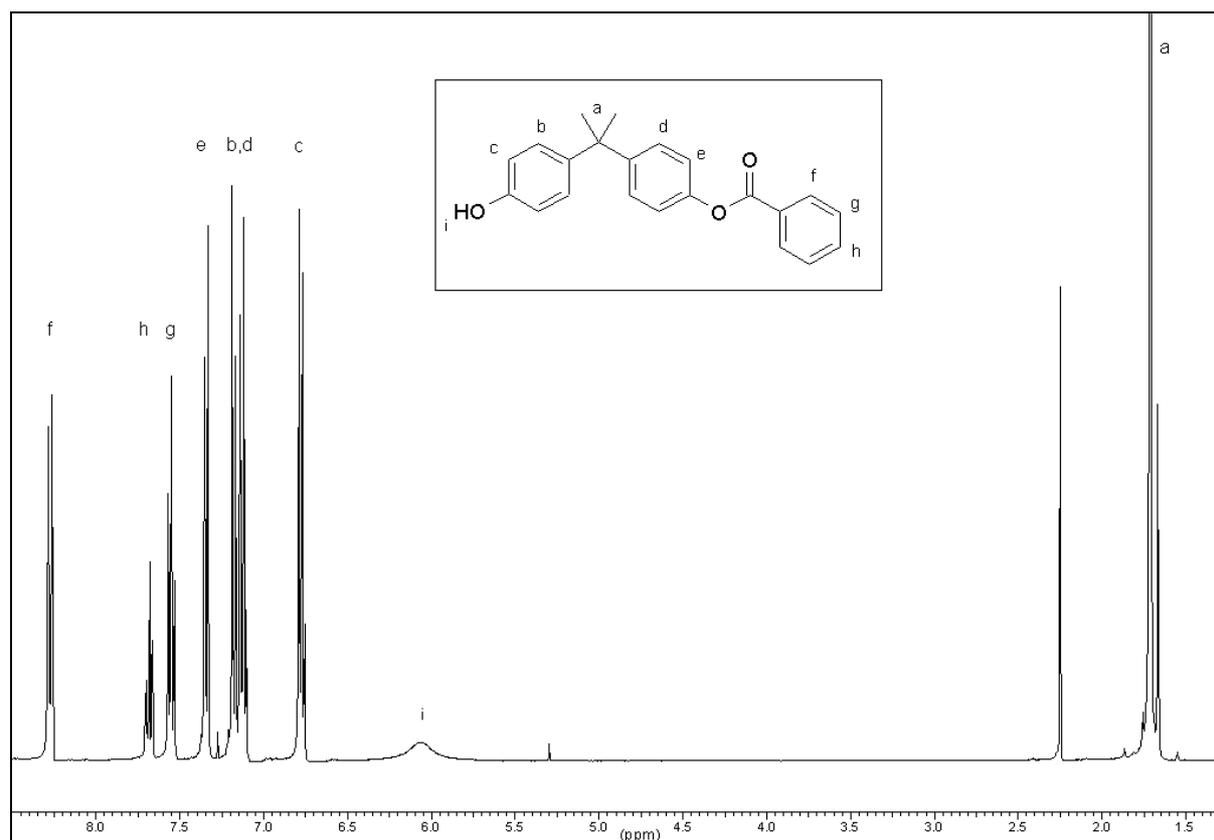


Abbildung 2-37: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von (Bisphenol A)4-monobenzoat (**23**) [400 MHz, CDCl_3]

2.4.3.3 Synthese von [4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]4-monobenzoat

Entsprechend den zuvor angestellten Überlegungen bei der mono-Benzoylierung von Hydrochinon und Bisphenol A sollte ein bisher unbekanntes mono-Benzoat der 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**26**) hergestellt werden.

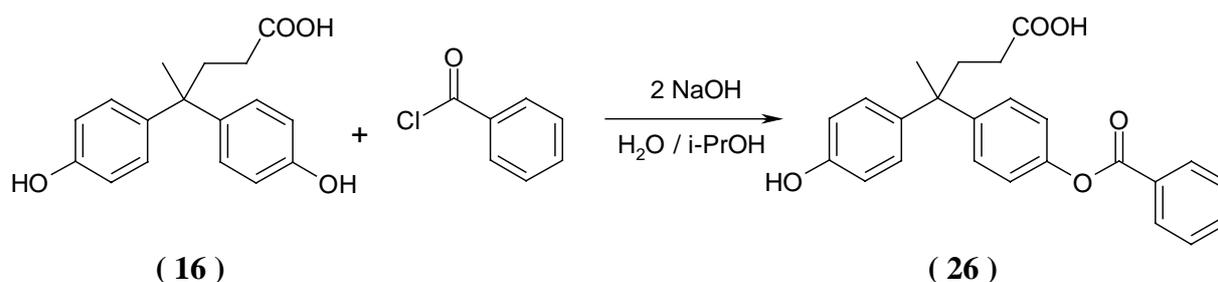


Abbildung 2-38: mono-Benzoylierung von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**16**)

Trotz der zusätzlichen Carboxylgruppe, welche eine doppelt-molare Menge an Base zur Deprotonierung des Phenols erfordert, reicht die Wasserlöslichkeit des Carboxylat / Phenolats nicht aus, kann aber ähnlich wie im Falle des Bisphenol A durch Zusatz geringer Mengen an *i*-Propanol vervollständigt werden. Die ermittelte Ausbeute des aus Chloroform umkristallisierten Produktes beträgt 89%.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Reaktionsproduktes (**26**) belegt die erfolgreiche mono-Benzoylierung. Aufgrund des asymmetrischen quartären Kohlenstoffes erfahren die aliphatischen, diastereotopen Protonen eine Dublett-Aufspaltung im Bereich von 1.5-2.5 ppm (vgl. Abbildung 2-39).

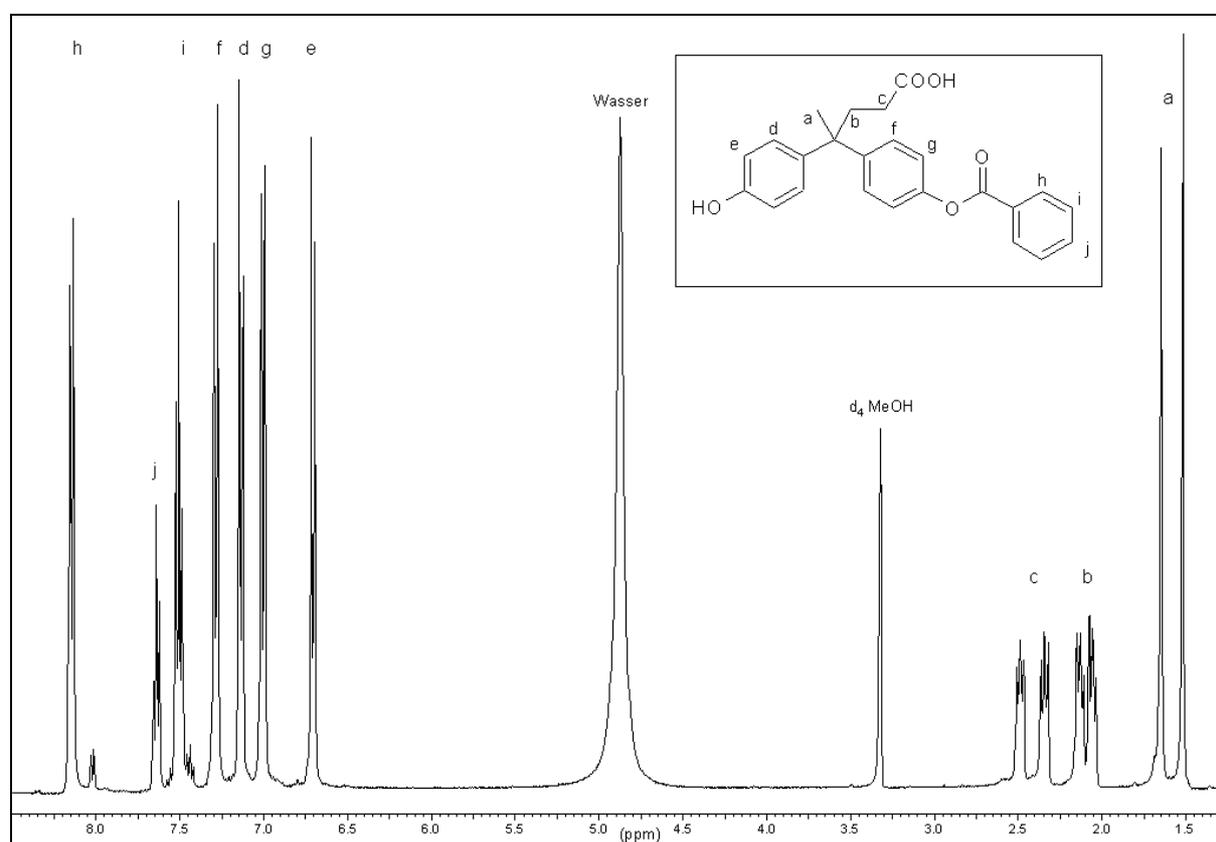


Abbildung 2-39: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von [4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]4-mono-benzoat (**26**) [400 MHz, $d_4\text{-MeOD}$]

Diese Höhe der beobachteten magnetische Inäquivalenz ist lösungsmittelabhängig, wie ein in $d_6\text{-DMSO}$ aufgenommenes Spektrum zeigt.

2.4.4 Herstellung ungesättigter aromatischer Bisphenol-Monomere

In einer Veretherungsreaktion von *cis*-Butendiol-dimesylat (**18**) mit einer doppelt-molaren Menge eines monobenzoylierten Bis-Phenols sollten neue Benzoat-geschützte ungesättigte Bisphenole zugänglich sein (Abbildung 2-40).

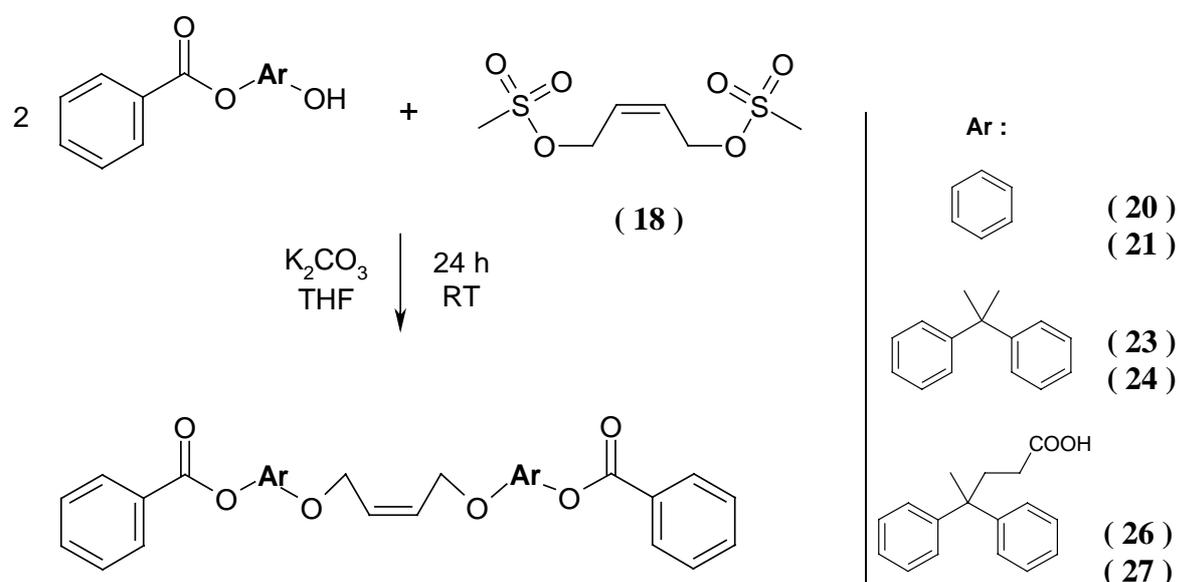


Abbildung 2-40: Veretherung der monobenzoylierten Bisphenole (**20**), (**23**) und (**26**) mit *cis*-Butendiol-dimesylat (**18**)

Im Falle der Veretherung des [4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]4-monobenzoat (**26**) mit *cis*-Butendiol-dimesylat war ein Schützen der freien Carboxylgruppe nicht notwendig, da die Bildung eines Butendiol-Esters nicht beobachtet werden konnte. Diese störende Nebenreaktion scheint nur bei der Veretherung der carboxylhaltigen Oligo- oder Polymere hinderlich zu sein (vgl. Kapitel 2.4.1).

Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Benzoat-geschützten ungesättigten Bisphenole sind im experimentellen Teil in Kapitel 4.4.4 und 4.4.7 abgebildet.

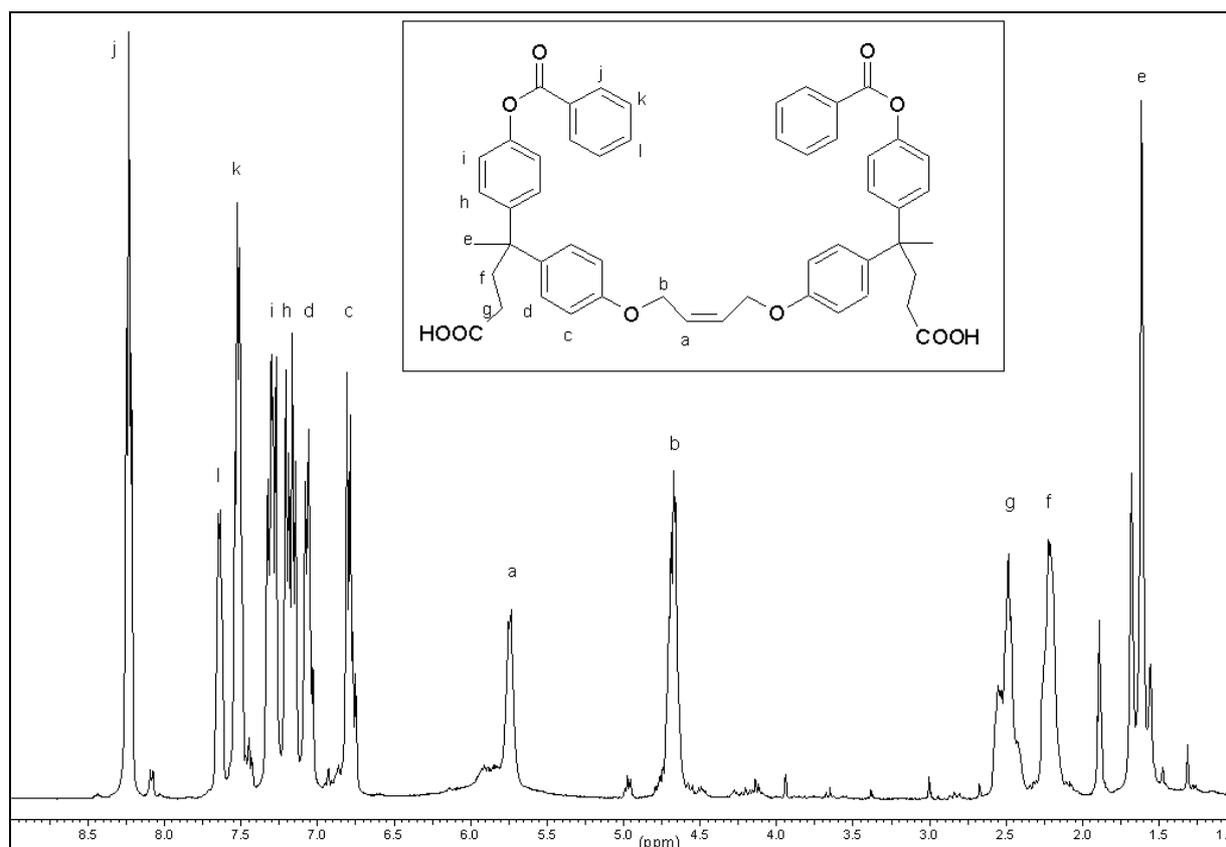


Abbildung 2-41: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Bis-4-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]4-monobenzoat]cis-butendiolether (**27**) [400MHz, CDCl_3]

Ein Entfernen der Benzoyl-Schutzgruppe der synthetisierten Ether wurde in gesättigter methanolischer Kaliumcarbonat-Lösung durchgeführt. Ein Abtrennen der Benzoat-schutzgruppe im Falle des Bis-4-(4-hydroxyphenyl)cis-but-2-endiolether (**22**) erwies sich aufgrund der ähnlich leichten Löslichkeiten der beiden Produkte in verd. Kaliumcarbonat Lösung als schwierig. Deswegen mußte die organische Etherphase mehrmals mit Wasser gewaschen werden. Die beiden Ether auf Bisphenol A und DPA Basis konnten in einem Wasser/Alkohol Gemisch durch Umkristallisation gereinigt werden.

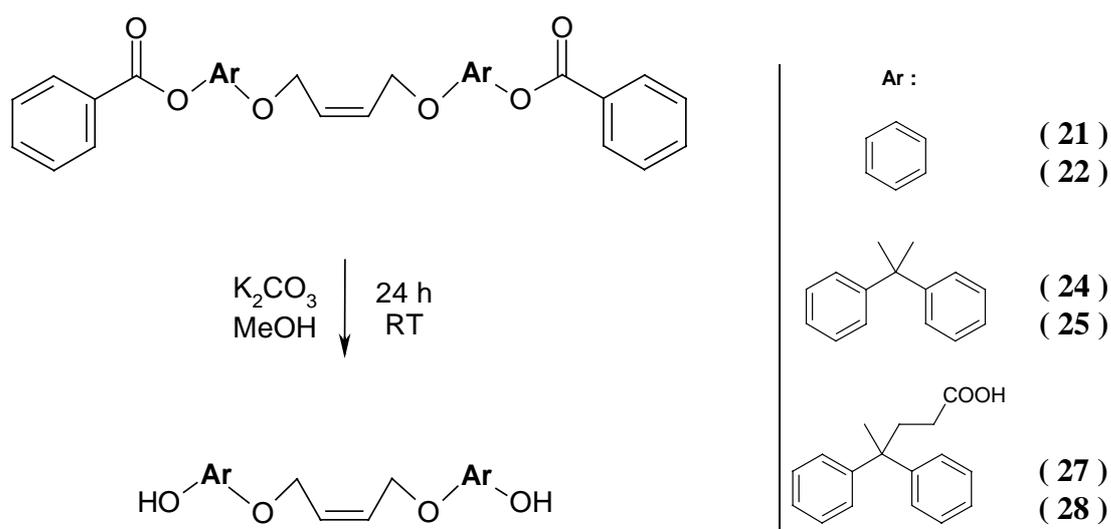


Abbildung 2-42: Verseifungsreaktion zu den Bis-[bisphenol]*cis*-butendiolethern

2.4.5 Versuche der nucleophilen Polykondensation

Die zuvor synthetisierten ungesättigten Bisphenole (**22**), (**25**) und (**28**) sollten nun in einer aromatischen nucleophilen Kondensation mit dem 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (**17**) gemäß Abbildung 2-43 zur Polykondensation gebracht werden. Dabei erschien der Einsatz des Bis-4-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]*cis*-butendiolether (**28**) am besten geeignet, weil durch die vorhandenen Carboxylgruppen die erforderliche Wechselwirkung zur polaren Reifensäure gegeben ist. Eine Anbindung der ungesättigten Bisphenol A und Hydrochinon haltigen Polymere wäre aufgrund des überwiegend hydrophoben Charakters nur bedingt möglich.

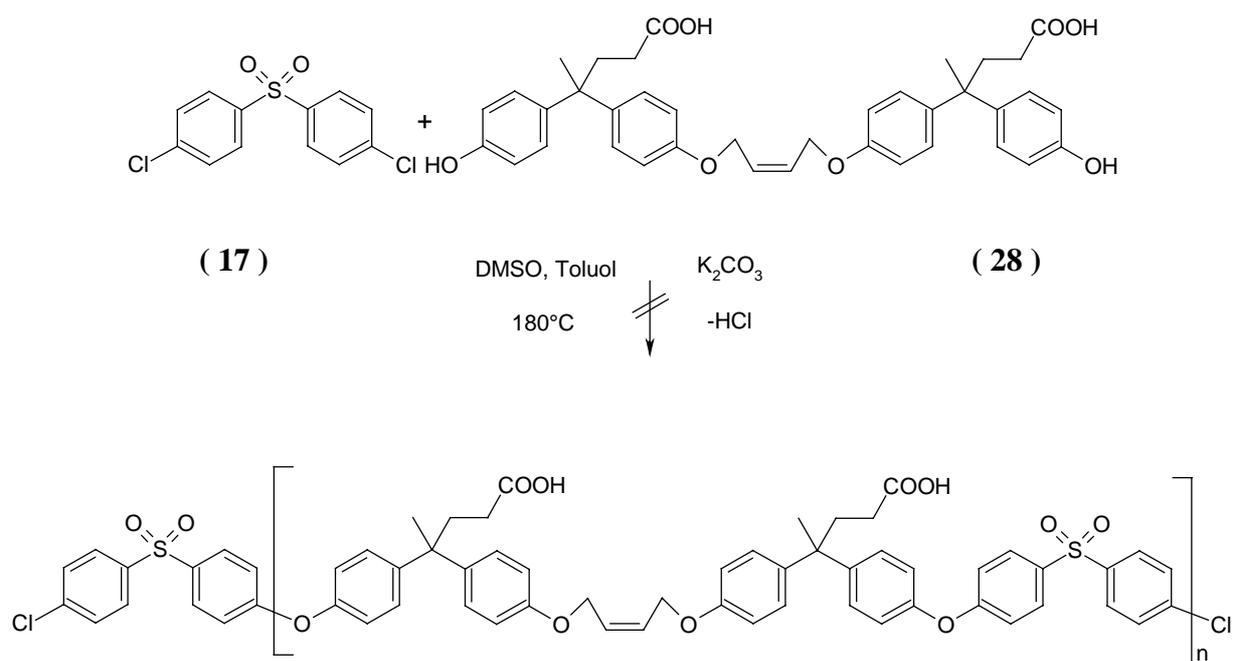


Abbildung 2-43: Versuch der nucleophilen aromatischen Kondensation mit dem ungesättigten Bis-4-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]cis-butendiolether (**28**)

Nach durchgeführter Reaktion konnte jedoch kein Polymer durch Ausfällen in Methanol isoliert werden. Die ölige Phase wurde abgetrennt und mehrmals mit 1N Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels ergab eine säulenchromatographische Trennung einen amorphen Feststoff als Hauptprodukt, der als das Hydroxyendgruppen haltige Trimer (**19c**) identifiziert werden konnte (vgl. Abbildung 2-44)³⁸.

Offensichtlich kommt es bei den hohen Temperaturen zu Oxidationsnebenreaktionen an den empfindlichen aliphatischen bzw. olefinischen Gruppen durch das Dimethylsulfoxid. Die Folge ist eine Allyl-etherspaltung, welche das ungesättigte Bisphenol in zwei Moleküle der 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**16**) spaltet, welche dann anschließend nucleophil mit dem 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (**17**) reagieren (Abbildung 2-44).

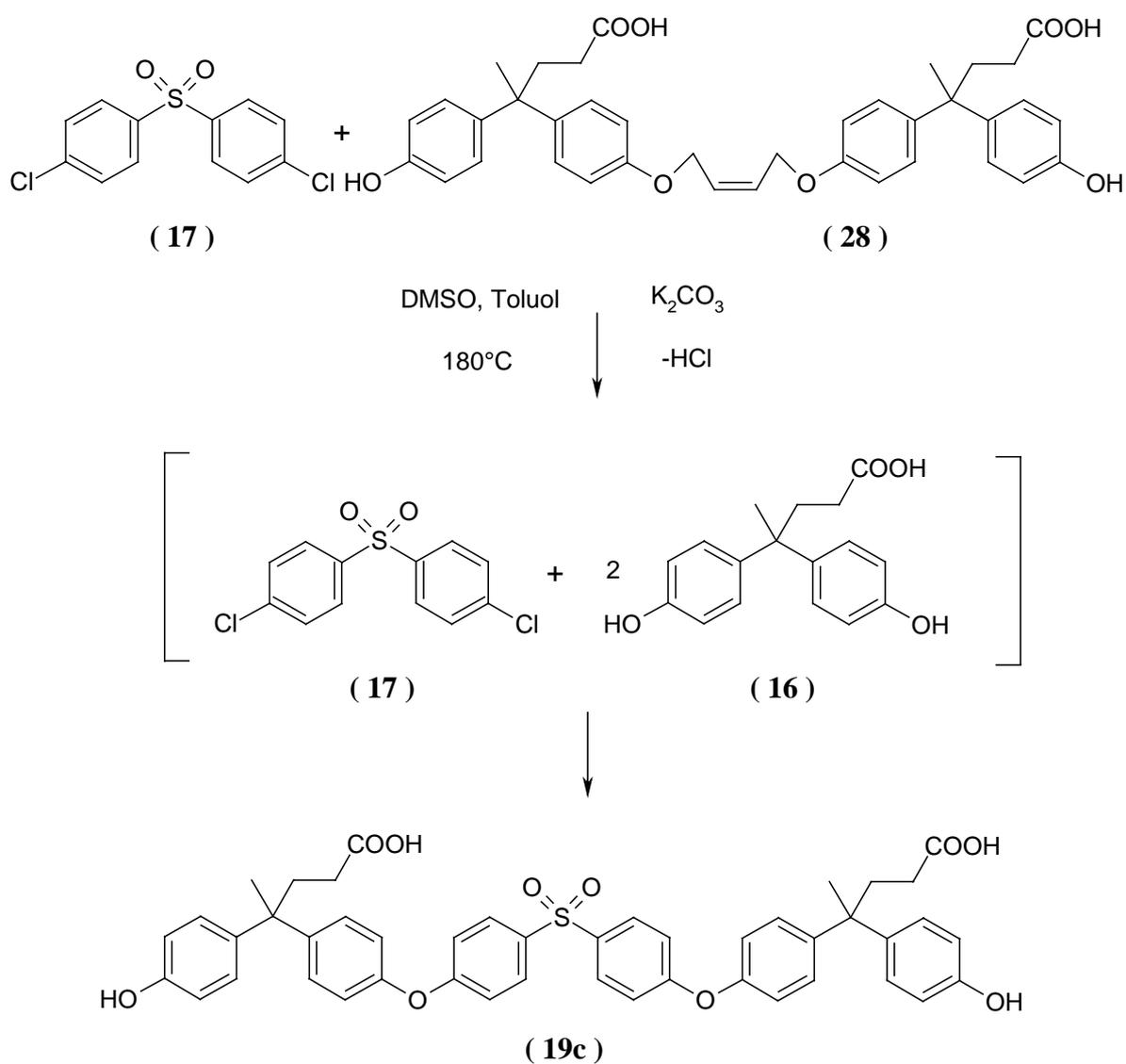


Abbildung 2-44: Synthese eines Hydroxyendgruppen haltigen DPA-DCDPS-DPA Trimeren

Damit erwies sich diese Synthese-Route mit einer nucleophilen aromatischen Kondensation zur Herstellung entsprechender Polysulfonether als nicht geeignet.

2.4.6 Herstellung von Poly[[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]cis-buten-diolether]

Wie schon die Polyreaktion äquimolarer Mengen eines Oligosulfonethers (**19**) mit *cis*-Buten-diol-dimesylat (**18**) in Abbildung 2-33 zeigt, gelingt es prinzipiell durch Veretherung interessante ungesättigte Oligo- oder Polymere darzustellen. Diese besitzen allerdings gegenüber dem polysulfonhaltigen Polymeren den Nachteil einer geringeren Kettensteifigkeit ($T_g = 64.3^\circ\text{C}$). Diese wird durch den hohen Anteil der labilen Kohlenstoffkette am Gesamtpolymer herabgesetzt und könnte die physikalischen Eigenschaften der Gummimischungen beeinträchtigen. Dagegen sollte die höhere Anzahl der zur peroxidischen Vernetzung nötigen Doppelbindungen einen positiven Effekt auf die Materialeigenschaften haben.

Um die bei der Polyveretherung zu unlöslichen vernetzten Polymeren führende Veresterung der Carboxylgruppe zu verhindern wurde der entsprechende Methylester der bisphenolischen Komponente eingesetzt. Nach durchgeführter Polyreaktion, sollte das entsprechende Carboxylgruppen haltige Polymer mittels polymeranaloger Verseifung der Methylestergruppe mühelos zu isolieren sein.

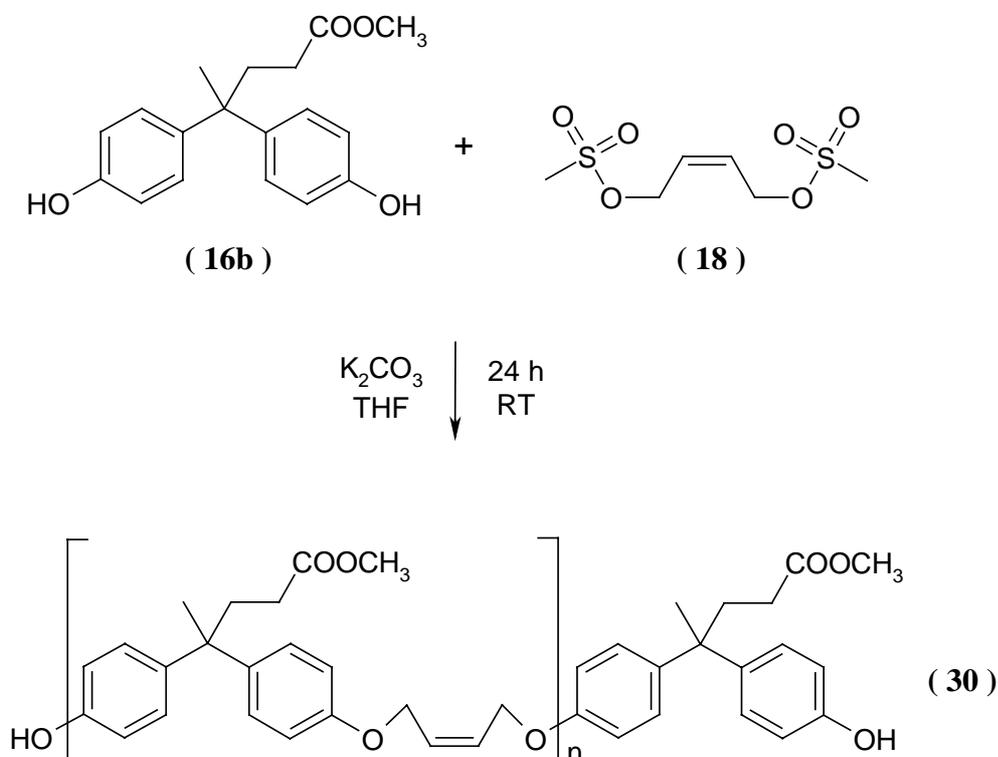


Abbildung 2-45: Herstellung eines Poly[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)pentansäuremethylester]-*cis*-butendiolether (**30**)

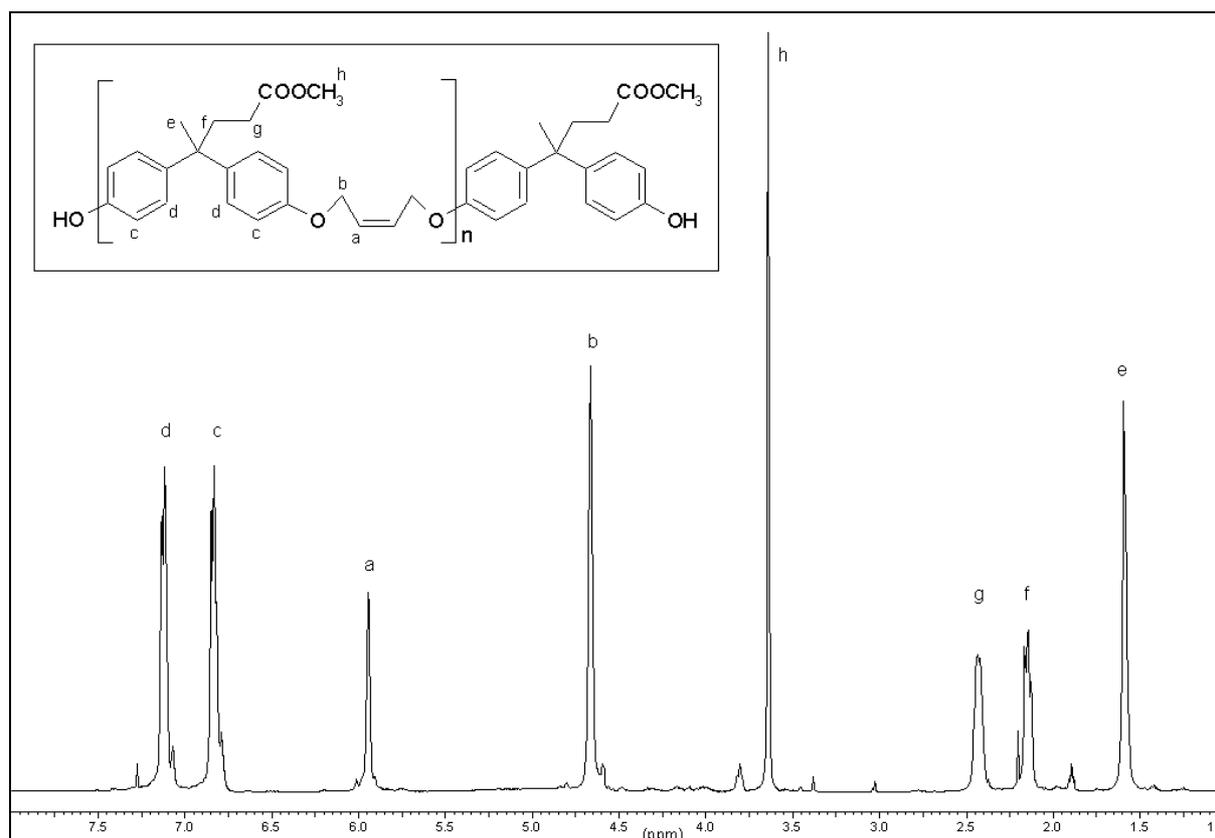


Abbildung 2-46: ^1H -NMR Spektrum Poly[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäuremethyl-ester]*cis*-butendiolether (**29**) [400 MHz, CDCl_3]

Das ^1H -NMR Spektrum zeigt, daß die aliphatischen Protonen der 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure im Bereich von 1.5-2.5 ppm aufgrund der Polyreaktion ihre Chiralität verlieren und als verbreiterte Singulets auftreten. Die am Fuße der aromatischen Protonen gelegenen kleinen Signale, welche wenige Hertz nach hohen Feld verschoben sind, gehören zu den sind ortho-phenolischen Wasserstoffen der Endgruppe. Da sie sich nicht scharf von den großen Signalen abheben, kann man keine Molekülmassen-Bestimmung durch Integration durchführen. Die Massenbestimmung durch GPC ergibt eine M_n von 5570 g/mol, was einem Oligomerisationsgrad von $n = 15$ entspricht.

Da bei großtechnischen Synthesen die anfallenden Kosten nicht nur vom Preis der eingesetzten Edukte abhängt, sondern auch von der Zahl der Reaktionsschritte wurde von einer Verseifung des Methyl-ester-Polymeren abgesehen. Die Polarität der Carbonylgruppe sollte für ein Kieselsäureadditiv ausreichend sein.

2.5 Anwendungsnahe Versuche

2.5.1 Labor-Vorversuche

Um die Zahl der synthetisierten ungesättigten Poly(sulfon)ether für einen industriellen Technikums-Versuch einzuschränken, wurden einfache Laborvorversuche durchgeführt. Dazu mußte eine analytische Meßmethode gefunden werden, welche Hinweise auf die Verträglichkeit der eingesetzten Additive mit der Kautschuk-Matrix gibt.

Durch Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit³⁹ aufgeschlämmter, beschichteter Reifenkieselsäure (RKS) wurde geprüft, inwieweit sich die synthetisierten polaren Materialien als Füllstoffe für Kautschukprodukte eignen.

Die Versuche wurden in 10 ml Standzylindern mit jeweils den Lösungsmitteln Pentan bzw. *d*-Limonen durchgeführt. Dabei wurde der Messung mit dem Limonen-Lösungsmittel eine größere Aufmerksamkeit geschenkt, weil dieses Medium wegen des terpenoiden Charakters physikalisch der Kautschukmatrix am ähnlichsten ist.

Die Beschichtung wurde im 1% igen Gewichtsmaßstab durchgeführt. Dabei wurde eine Lösung von 0.03 g organischem Beschichtungsmaterial in THF gelöst und anschließend mit 3 g Reifenkieselsäure versetzt. Das Lösungsmittel wurde daraufhin langsam im Vakuum bei 60°C entfernt. Sowohl die Pentan-, als auch die Limonen-Messungen wurden im Einzelnen jeweils mit 0.3 g beschichteter RKS und 10 ml Lösungsmittel durchgeführt.

Aufgrund der erheblich längeren Sinkzeiten bei der Limonen-Messung wurde die Zeitnahme bei der 5 ml Marke abgebrochen, während dagegen die Pentan-Messung erst bei der 4 ml Marke (nach 6/10 der Laufstrecke) beendet wurde.

2.5.2 Diskussion der Labor Vorversuchs-Ergebnisse

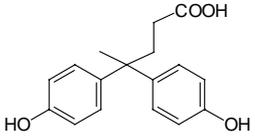
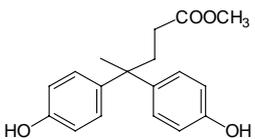
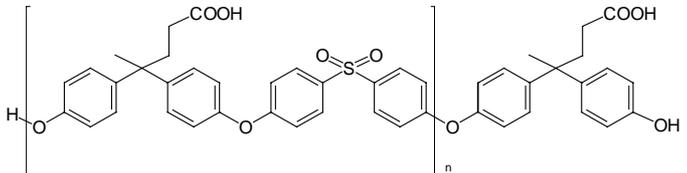
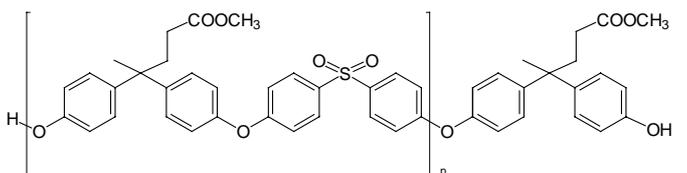
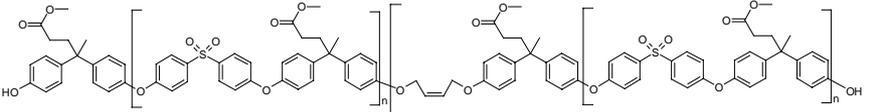
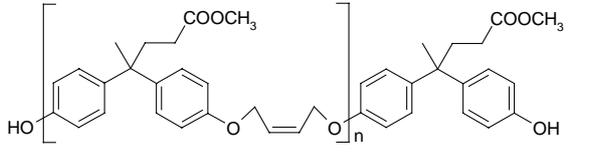
Vergleicht man die Meßwerte der beschichteten RKS mit dem Wert der unbeschichteten RKS (Blindprobe), so beobachtet man insgesamt eine deutliche Zunahme der Sinkzeiten.

Ferner fällt auf, daß die Materialien mit freien Carboxylgruppen (**16**) in Zeile 2 und (**19**) in Zeile 4 gegenüber den jeweiligen Methylestern (**16a**) Zeile 3 und (**19b**) Zeile 6 eine deutlich längere Sedimentationszeit aufweisen. Dies kann durch eine deutlich bessere Haftung der organischen Beschichtung an der RKS erklärt werden. Daraus folgt, daß die resultierende unpolare Oberfläche einer stärkeren Wechselwirkung mit dem unpolaren Lösungsmittel unterworfen wird.

Desweiteren ist interessant, daß die mit den polymeren Methylestern (**19a**) in Zeile 5 und (**30**) in Zeile 7 beschichtete RKS auch eine entsprechende Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel eingeht (längere Meßzeiten), obwohl durch das Fehlen von Carboxylgruppen keine so gute Haftung mit der polaren Kieselsäureoberfläche gegeben ist. Dies ist aber leicht zu erklären, wenn man den insgesamt unpolaren Charakter der polymeren Materialien berücksichtigt. Insgesamt schien das Polymer (**30**) in Zeile 7 am vielversprechendsten zu sein und wurde deshalb in Form der beschichteten RKS einer industriellen Vulkanisations-Untersuchung unterzogen. Nähere Einzelheiten sind in Kapitel 2.5.3 zu finden.

Die Meßdaten der Sedimentationsversuche sind zur Übersicht in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 4: Meßdaten der Sedimentationsversuche

Pentan- Lsgm. (in sec.)		Limonen- Lsgm. (in sec.)
20.5 ± 0.6	Blindprobe	63.0 ± 2.5
25.3 ± 0.7	 (16)	112.3 ± 0.5
25.3 ± 1.1	 (16a)	94.2 ± 3.5
27.3 ± 0.6	 (19)	109.0 ± 1.4
33.9 ± 0.3	 (19a)	82.0 ± 2.8
26.9 ± 0.7	 (19b)	103.6 ± 1.1
26.8 ± 0.6	 (30)	118.7 ± 3.0

2.5.3 Industrielle Technikum-Versuche

Die industriell durchgeführten Versuche wurden alle in der Anwendungstechnik der Degussa AG, Werk Wesseling durchgeführt.

Dazu wurden drei unterschiedliche Ansätze mit insgesamt ähnlichen Vulkanisations-Rezepturen untersucht. Lediglich die eingesetzten Verstärkerfüllstoffe variierten. Als Versuchsprodukt wurde das (Aminoethylaminopropyl-methyl-dimethoxysilan)3-[cyclododecatrien-2,5,9-yl]bernsteinsäureamid (**15**) in der Rezeptur der Mischung 3 eingesetzt.

Mischung 1 entspricht einer Meß-Blindprobe, wobei kein bifunktionelles Verstärker-Additiv eingesetzt wurde. Statt dessen ist, um ähnliche Hydrophobien der polaren Reifenkieselsäure Ultrasil VN P zu erreichen, das Propyltriethoxysilan Si 203 untergemischt worden.

Mischung 2 stellt eine typische industrielle Vulkanisation mit dem klassischen Vinylsilan Dynasilan VTEO dar. Wie aus Abbildung 2-47 ersichtlich, zeigt diese Mischung eine optimale Mooney-Viskosität⁴⁰ über einen längeren Zeitraum dar. Es kommt nicht, wie in der Kurve der Blindprobe ersichtlich, zu einem Abfall der Viskositäten, bedingt durch reversible Entmischung der Kieselsäure und des Polymeren.

Tabelle 5: Menge der eingesetzten Rezeptur-Reagenzien [in g]

Rezeptur	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3
<i>1. Stufe</i>	Brabender 350S, 80 U/min, 100°C	"	"
Buna AP 258	130	"	"
Ultrasil VN P	100	"	"
Sunpar 150	39	"	"
Si 203	5,2	2	2
Dynasilan VTEO	0	3	0
Versuchsprod. (15)	0	0	6
Diethylenglykol	2	"	"
ZnO	0,5	"	"
Stearinsäure	2	"	"
Vulkanox HS/LG	1,5	"	"
TRIM	1	"	"
<i>2. Stufe</i>	Walze	"	"
Batch 1. Stufe			
Perkadox 14/40	7,5	"	"

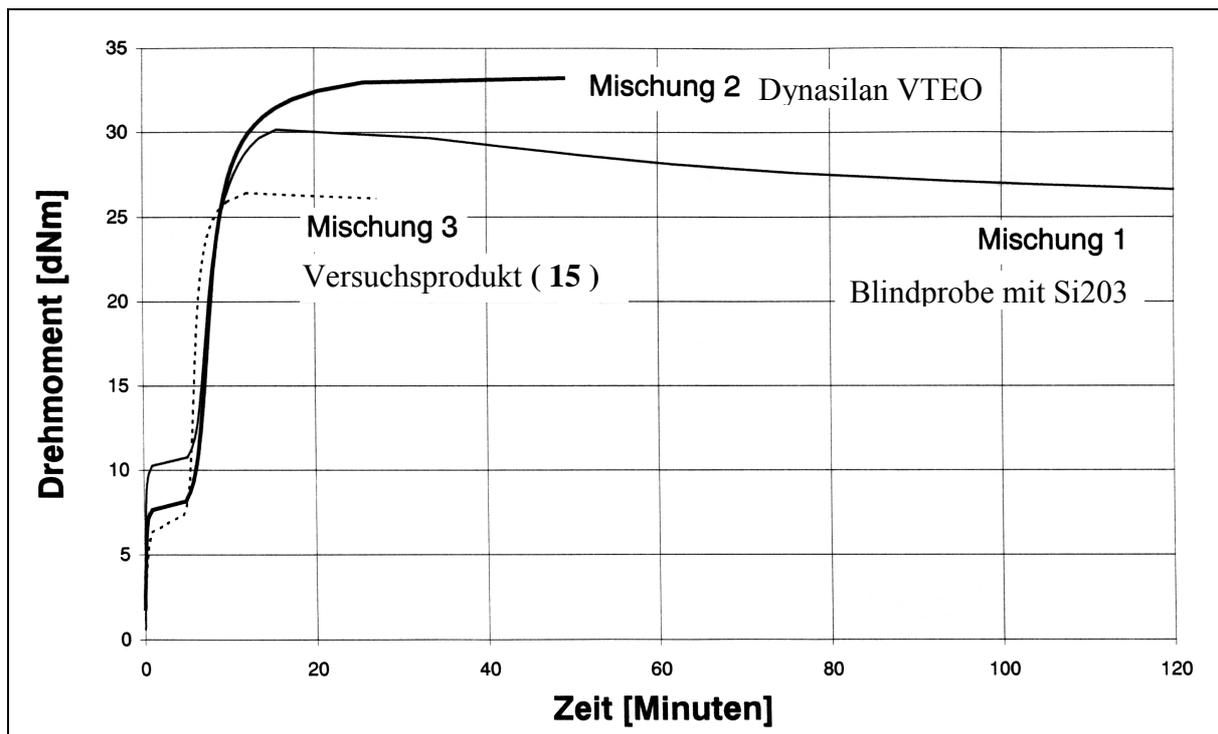


Abbildung 2-47: Mooney-Viskosität der in Tabelle 5 aufgeführten Rezepturmischungen

In der Kurve der Mischung 3 erkennt man, daß das Versuchsprodukt (**15**) die Kieselsäure ausreichend hydrophobiert, die Reversion ähnlich vermieden wird, wie bei dem Dynasilan VTEO und das statische Wertebild zwischen den Referenzmischungen 1 und 2 liegt.

Demnach findet anscheinend eine Kieselsäure-Polymerkopplung statt, diese scheint aber nicht an das Niveau der Referenz-Mischung 2 heranzureichen.

Angesichts der aufwendigen Synthese, scheint in dieser Mischung kein deutlicher Vorteil des Verstärker-Additives gegenüber dem üblich verwendeten Bis-(3-triethoxy-silylpropyl)tetra-sulfid (TESPT-Si 69) ersichtlich.

Die wichtigsten Kenndaten dieser drei Messungen finden sich im Einzelnen im Anhang (Kapitel 5.2) wieder.

Die Technikum-Versuche der mit Poly[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäuremethylester]*cis*-butendiolether (**30**) beschichteten Reifenkieselsäure Ultrasil 120 zeigten, daß es zu keinem nennenswerten Effekt kam. Die Viskositätskenndaten glichen den Werten der reinen unbehandelten Kieselsäure. Offenbar eignen sich weder die angewandten Beschichtungs-Methoden, noch die verwendeten Materialien zum Einsatz als Verstärkungsadditiv.

2.6 Carboxystyrolerivate

Ein weiteres interessantes bifunktionelles Monomer stellt das *p*-Carboxystyrol dar, welches in der makromolekularen Chemie lange Zeit ungenutzt blieb. Das belegen die noch im Vergleich zu den Acryl- und Methacryl-Derivaten seltenen wissenschaftlichen Publikationen⁴¹.

Aufgrund seiner Säuregruppe eignet es sich für weitere Umsetzungen mit polaren Verbindungen⁴². Seine Vinylgruppe kann dagegen durch Peroxid-Starter mit Polybutadien oder Kautschuk co-vernetzen. Somit sollten polare Carboxystyrol-Derivate hervorragend geeignet sein, um als Beschichtungsmaterialien für Kieselsäuren eingesetzt zu werden.

2.6.1 Herstellung von *p*-Carboxystyrol

Bisherige Herstellungsmethoden nutzten die Grignard-Reaktion der entsprechenden Brombenzol-Verbindungen mit Kohlendioxid⁴³. Dieser Ansatz führt jedoch in der Regel nur zu geringen Ausbeuten. Außerdem läßt sich dieser Weg im größeren Maßstab nur sehr schwer realisieren.

Besser geeignet für eine „Großsynthese“ ist der dreistufige Reaktionsweg (Abbildung 2-48), welcher die günstige *p*-Toluylsäure als zentrales Edukt verwendet^{44,45}.

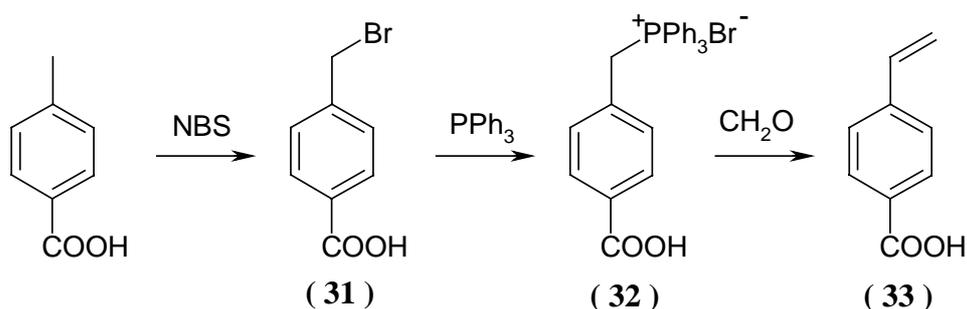


Abbildung 2-48: Dreistufensynthese zum *p*-Carboxystyrol (33)

Nach radikalischer Bromierung der Methylseitengruppe und anschließender Herstellung des Triphenylphosphoniumsalzes, wird in einer Wittig-Reaktion die Vinyl Doppelbindung gebildet. Die Gesamtausbeute über alle drei Reaktionsschritte beträgt 60 %.

2.6.2 Herstellung von *p*-Carboxystyrolamid-Spacern

Monomere mit voluminösen Molekülgruppen sind in der Regel schwer zu polymerisieren. Das liegt daran, daß die wachsenden Radikalketten nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit auf die polymerisierbaren Gruppen der freien Monomere trifft, weil diese sterisch abgeschirmt werden. Falls dennoch eine Polymerisation startet, kommt es meistens sehr schnell zu Abbruchreaktionen, wie z.B. Disproportionierung. Das hat zur Folge, daß nur Oligomere mit geringem Polymerisationsgrad gebildet werden.

Probleme dieser Art können entweder durch Copolymerisation mit kleineren Monomeren gelöst werden oder durch den Einsatz von sogenannten Spacern.

- Wenn man bei einer Copolymerisation mit räumlich anspruchsvollen Monomeren elektronische Effekte vernachlässigt, werden solange kleine Monomere (MMA) addiert, bis der Platz wieder für ein voluminöses Molekül reicht. Beispiele dieser Art findet man zahlreich in der Literatur⁴⁶.
- „Spacer“ gehören zu einer Monomerklasse, welche sich dadurch auszeichnet, daß das voluminöse Monomer durch eine lange Molekülkette in die Länge gestreckt wird, so daß die polymerisierbare Vinyl-Gruppe von dem sterisch anspruchsvollen Rest weit voneinander getrennt wird.

In der Literatur findet besonders diese Methode große Anwendung. Nicht zuletzt weil neue, attraktive Monomere synthetisiert werden und die gesamte Polymeranalytik vereinfacht wird.

Die Synthese von Carboxystyrolamiden mit 6-Aminohexansäure und der 11-Aminoundecansäure erscheint deshalb als eine interessante Erweiterung der bisher literaturbekannten Acryl- und Methacryl-Verbindungen^{47,48,49,50}.

2.6.2.1 Synthese von 6-(*p*-Carboxystyrol)aminohexansäure

Die Synthese von Amiden erfolgt in der präparativen Chemie überwiegend durch Aktivierung der entsprechenden Carbonsäure. Als vorteilhaft hat sich die Verwendung von Kupplungsreagenzien, wie *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)⁵¹, *N*-(3-Dimethylaminopropyl)*N'*-ethylcarbodiimidhydrochlorid (EDC)⁵² oder auch 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI)⁵³ erwiesen.

Diese lassen Amidierungen sehr mild und „*in situ*“ ohne Isolation des Zwischenproduktes ablaufen. Dagegen eignet sich die Aktivierung über das Säurechlorid nicht, da sowohl das aggressive Reaktionsmedium zu einem Ausbeuteverlust führt, als auch die Destillation des *p*-Carboxystyrolsäurechlorids eine unnötige thermische Belastung des empfindlichen Monomers darstellt.

Der Mechanismus der Amidierung ist zuerst eine Addition des *p*-Carboxystyrols an das Kupplungsreagenz unter Bildung eines aktivierten Carbonsäure-Komplexes (Abbildung 2-49). Durch einen nucleophilen Angriff der Aminokomponente wird unter Abspaltung des stabilen Spaltproduktes das Amid der Carbonsäure gebildet.

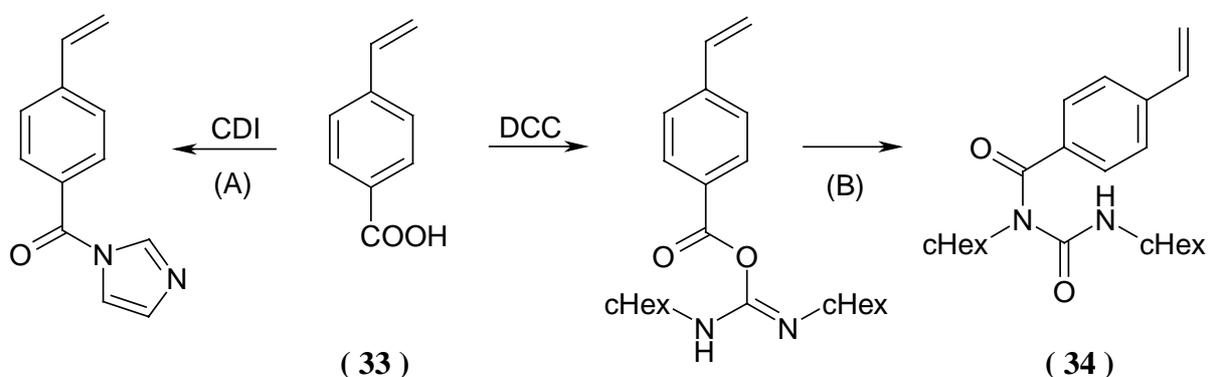


Abbildung 2-49: Aktivierung von *p*-Carboxystyrol mittels Kupplungsreagenzien

Als aussichtslos erwies sich bisher die Aktivierung des *p*-Carboxystyrols mittels Dicyclohexylcarbodiimid (DCC). Unmittelbar nach Zugabe der beiden Edukte fiel ein farbloser Niederschlag aus, welcher sich in der NMR-Analytik zweifelsfrei (Abbildung 2-50) als das *N*-Acyl-harnstoffderivat (34) des *p*-Carboxystyrols herausstellte. Dieses bildet sich durch Isomerisierung des *O*-Acyl-harnstoffderivates^{54,55} [Reaktionsweg (B)] und ist aufgrund seiner Stabilität für weitere Umsetzungen ungeeignet.

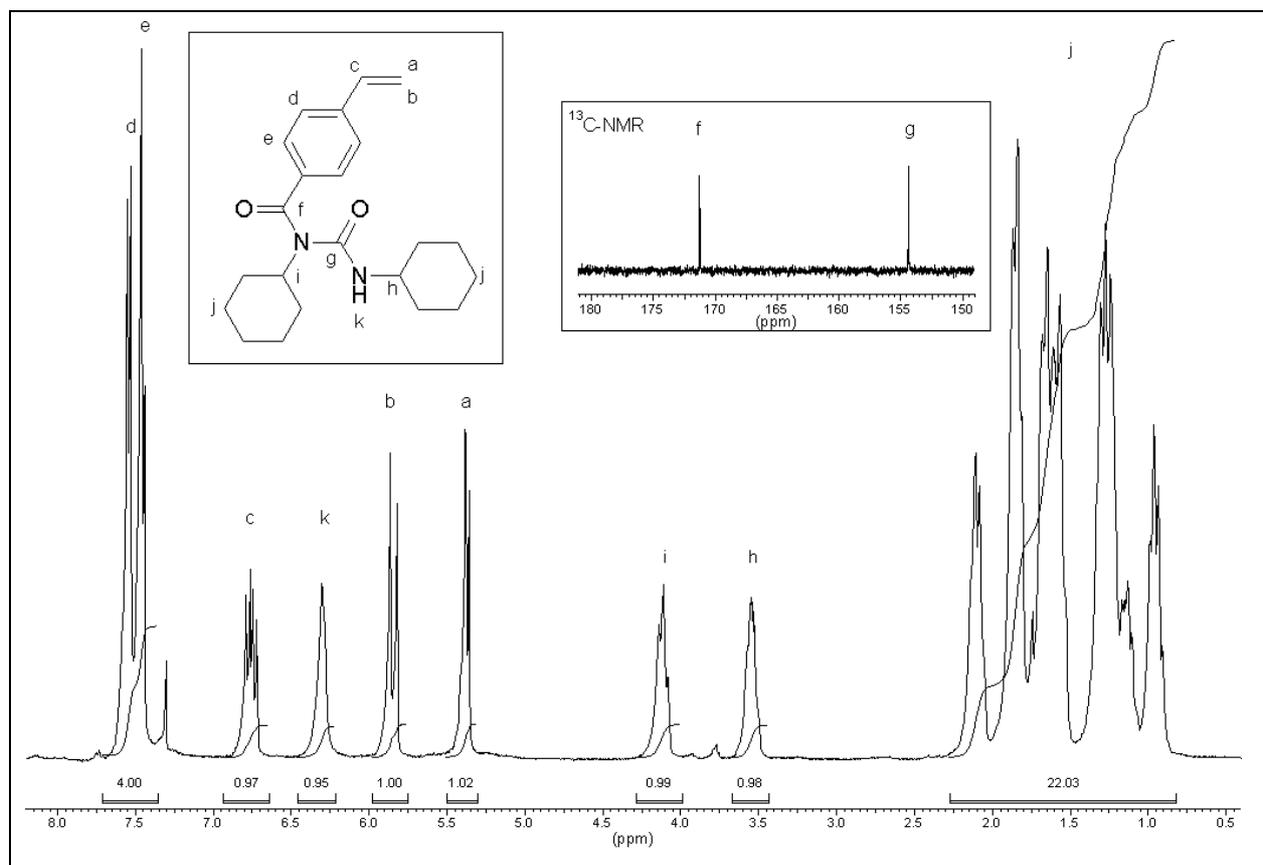
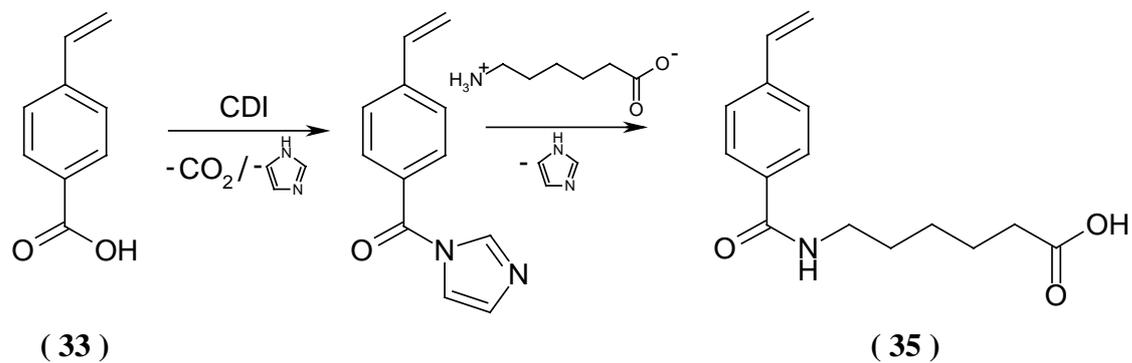
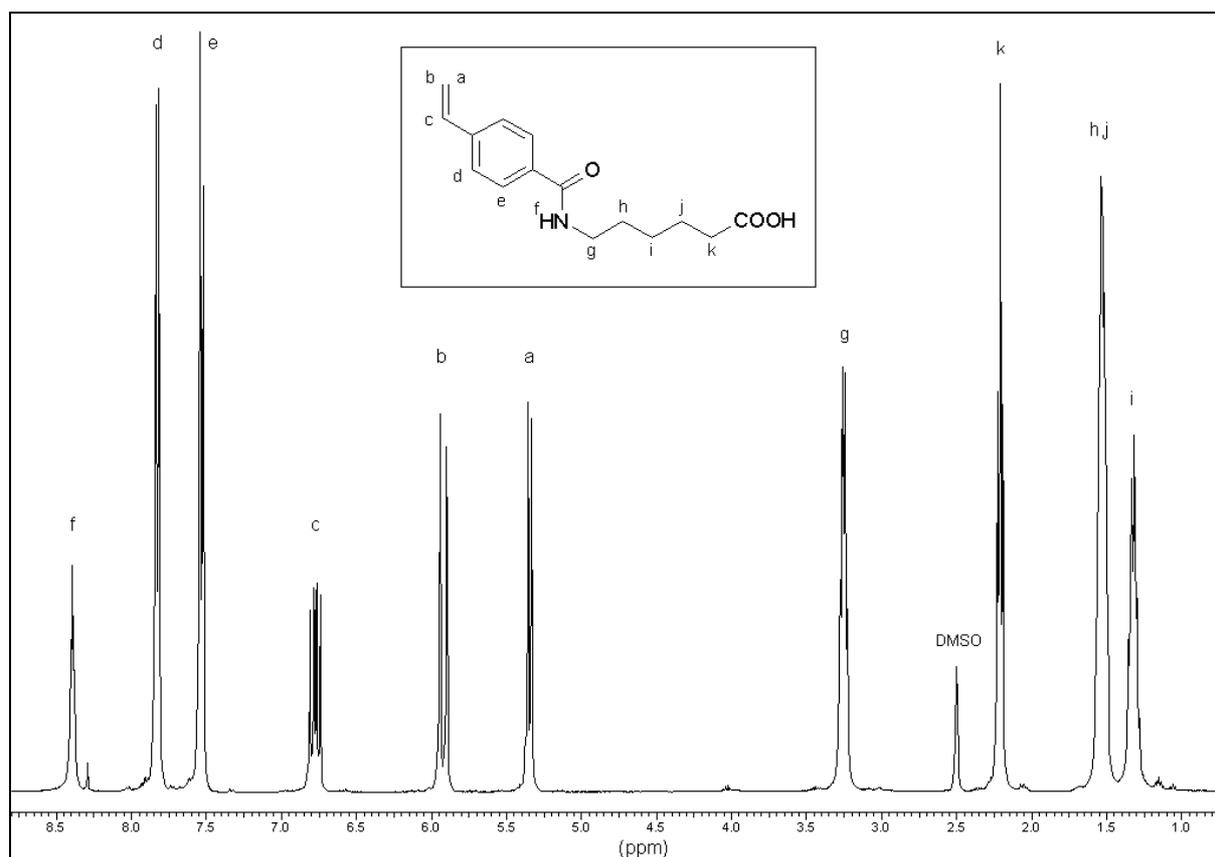


Abbildung 2-50: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 1,3-Dicyclohexyl-1-(*p*-carboxystyryl)harnstoff (**34**) [400 MHz, CDCl_3]

Nach Umkristallisation des Niederschlages aus Methanol weist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum noch immer die zur Identifikation des *N*-Acyl-Derivates nötigen Integralverhältnisse auf, obwohl ein *O*-Acyl-harnstoff in Dicyclohexylharnstoff und *p*-Carboxystyrylmethylester gespalten worden wäre. Die *ipso*-Protonen der Cyclohexyl-Reste erfahren zudem eine deutliche Verschiebung untereinander, was auf einen asymmetrisch substituierten Harnstoff deutet. Im Falle des Aminoimidates sollten die Cyclohexyl-Reste aufgrund der Tautomerie identisch sein. Desweiteren absorbiert die Carbonylgruppe des *p*-Carboxystyryls im $^{13}\text{C-NMR}$ Ausschnitt oberhalb von 170 ppm, was für die Existenz eines aromatischen Amids spricht⁵⁶. Am besten erwies sich die Aktivierung des Carboxystyryls über das 1,1-Carbonyldiimidazol (CDI). Dabei bildet sich „in situ“ das in Abbildung 2-49 synthetisierte Imidazolid unter Aufschäumen (CO_2) der Reaktionslösung. Diese aktivierte Zwischenstufe reagiert leicht mit Nucleophilen, wie z.B. der 6-Aminohexansäure. Triebkraft ist dabei die Freisetzung der Aromatisierungsenergie des abgespaltenen Imidazols (Abbildung 2-51).

Abbildung 2-51: Herstellung der 6-(*p*-Carboxystyryl)aminohexansäure (**35**)Abbildung 2-52: ¹H-NMR Spektrum von 6-(*p*-Carboxystyryl)aminohexansäure (**35**)
[400 MHz, CDCl₃]

2.6.2.2 Synthese von 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure

Analog der Synthese von 6-(*p*-Carboxystyrol)aminohexansäure (**35**) kann die 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure (**37**) dargestellt werden. Das *p*-Carboxystyrol wurde zunächst unter Intertgasatmosphäre bei RT mit einem leichten Überschuß an 1,1'-Carbonyldiimidazol in Methylenchlorid gelöst. Der leichte Überschuß an Kondensationsmittel sollte eventuelle, nicht zu vermeidende Feuchtigkeitsspuren binden, um eine quantitative Umsetzung der Amidierung zu garantieren. Nach 30 minütigem Rühren und beendeter Gasentwicklung wurde die 11-Aminoundecansäure zu der Reaktionslösung gegeben und weitere 24 Std. gerührt. Entfernen des Imidazols durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure ergab einen amorphen Feststoff, der aus Diethylether umkristallisiert wurde.

Einen Zusatz von Inhibitoren zu der Reaktionsmischung ist ungeachtet der leichten thermisch induzierten Polymerisation von Styrolderivaten nicht nötig, weil während der ganzen Synthese keine Temperaturen oberhalb von 35°C erforderlich waren.

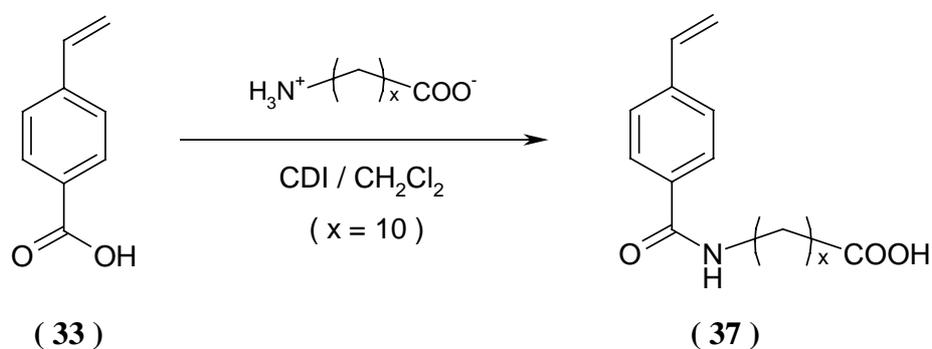


Abbildung 2-53: Synthese der 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure (**37**)

Das ¹H-NMR Spektrum in Abbildung 2-54 zeigt das für eine Vinylgruppe charakteristische ABX-Spinsystem zwischen fünf und sieben ppm (Signale a-c). Die der Amid-Gruppe benachbarten Methylen-Protonen erfahren durch den starken Elektronenzug eine typische Tieffeldverschiebung von ca. 3.3 ppm.

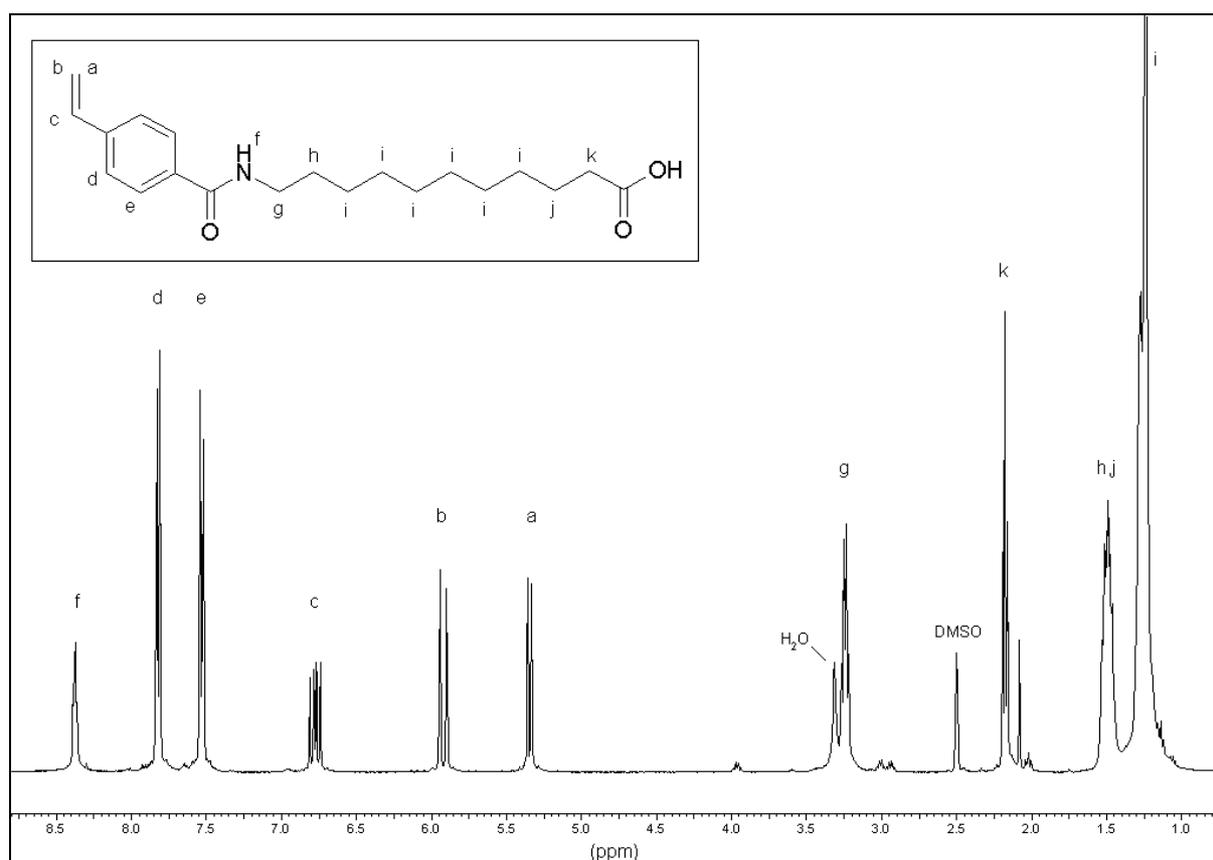


Abbildung 2-54: ¹H-NMR Spektrum von 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure (37) [400 MHz, d₆-DMSO]

2.6.3 Herstellung von 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure-ester Derivaten

Um das Wissen enzymatischer Veresterungen in der makromolekularen Chemie zu intensivieren, wurden Umsetzungen an den in Kapitel 2.6.2 beschriebenen *p*-Carboxystyrol-amiden ausschließlich auf enzymatischem Weg durchgeführt.

Der Einsatz von Enzymen bieten den Vorteil, daß sie Reaktionen unter milden Bedingungen ablaufen lassen und trotzdem generell gute Ausbeuten erzielen. Dabei benötigen sie keineswegs nur wäßrige oder protische Lösungsmittel, sondern erreichen auch eine hohe Aktivität in organischen Reaktionsmedien⁵⁷.

Pavel und Ritter hatten bereits gefunden, daß die Lipase „*Candida Antarctica*“ Veresterungen an N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure und auch N-Acryloyl-11-aminoundecansäure durchführt⁴⁹. Lipasen, welche den Fett-Stoffwechsel katalysieren, können durch diese un-

natürlichen Substrate „getäuscht“ werden, weil diese Verbindungen eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit mit natürlichen Fettsäuren besitzen.

Es war nun von Interesse, ob die *p*-Carboxystyrol-aminofettsäure Derivate eine vergleichbare Reaktivität aufwiesen, wie die entsprechenden Methacryloyl- oder Acryloyl-Verbindungen. In unterschiedlichen Versuchen wurde sowohl die Kettenlänge der Fettsäureeinheit, als auch die Struktur des zu veresternden Alkohols variiert.

2.6.3.1 Versuche zur enzymatischen Synthese von 6-(*p*-Carboxystyrol)amino-hexansäure-cyclohexanolester

In den folgenden beiden Kapiteln wurden zunächst Ester des Cyclohexanols synthetisiert, weil dieser Alkohol durch seinen hohen unpolaren Anteil am besten geeignet schien, mit dem lipophilen Reaktionszentrum des Enzyms zu wechselwirken.

Die folgende Abbildung 2-55 verdeutlicht die geplante Reaktionssequenz zur Synthese eines 6-(*p*-Carboxystyrol)amino-hexansäure-cyclohexanolester.

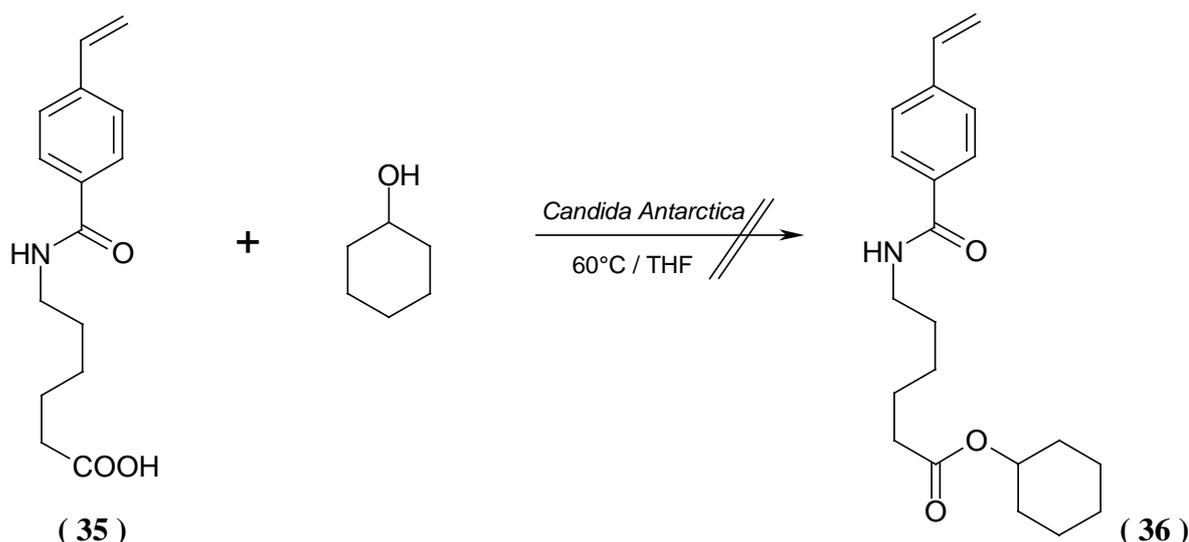


Abbildung 2-55: Versuch der enzymatischen Veresterung von 6-(*p*-Carboxystyrol)amino-hexansäure (35) mit Cyclohexanol

6-(*p*-Carboxystyrol)amino-hexansäure (35) und ein leichter Überschuss an Cyclohexanol wurden mit 0.5 g des immobilisierten Enzyms *Candida antarctica* in 15 ml wasserfreiem THF versetzt. Das Absolutieren des Lösungsmittels ist unbedingt notwendig, um die gleich-

zeitige hydrolytische Aktivität der Lipase zu unterdrücken. Daraufhin wurde fünf Tage lang bei 60°C unter Inertgasatmosphäre gerührt. Laut Hersteller liegt in diesem Temperaturbereich das Optimum der Reaktionsaktivität⁵⁸.

Obwohl die von Noll und Ritter⁵⁰ beschriebenen Reaktionsbedingungen bei der Synthese eines Cholesterol-Esters der N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure (**37a**) beibehalten wurden, konnte auch nach mehrtägiger Reaktionsführung kein Umsatz mittels DC-Kontrolle beobachtet werden. Auch ein zweiter Ansatz mit einem doppelten Alkoholüberschuß ergab keine Verbesserung. Da sowohl Cholesterol, als auch Cyclohexanol sek. Alkohole darstellen, erscheint die Wahl des Alkohols nicht die Ursache des Reaktions-Mißerfolges zu sein, zumal Cyclohexanol eher reaktiver sein sollte aufgrund seiner geringeren Molekülgröße.

Ebenso können unterschiedliche Moleküldimensionen der Fettsäurekomponente nicht die Lösung des Problems sein, wie geometrieoptimierte Berechnungen (Abbildung 2-56) zeigten. Die Carboxystyrol-Verbindung ist gegenüber dem entsprechenden Methacryl-Derivat nur um 2.7Å kleiner, was weniger als zwei aliphatischen C-C Bindungen entspricht.

Vielmehr muß das abweichende Reaktionsverhalten strukturelle Ursachen haben:

Lipasen weisen in der Nähe des aktiven Zentrums eine Anhäufung von unpolaren Strukturelementen auf und bevorzugen deshalb i.A. fettähnliche Substrate^{59,60}. Das Carboxystyrol-derivat (**35**) weist aber im Vergleich zur Methacrylverbindung eine verkürzte Alkylkette auf. Damit nähert sich die Amidbindung um fünf Kohlenstoffatome der Carboxylgruppe. Die damit verbundene Erhöhung der Polarität führt deswegen wohl zu einer Substrat / Enzym-Komplex Abstoßung.

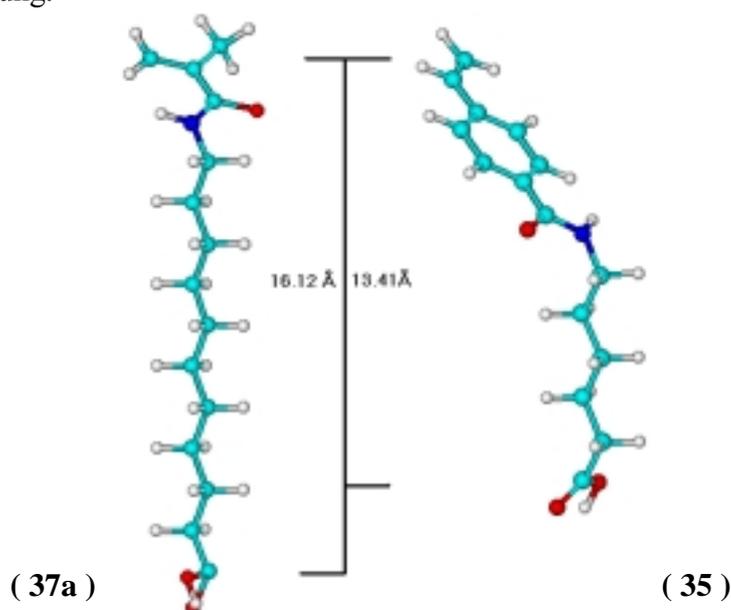


Abbildung 2-56: Geometrieoptimierte Modelle von N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure (**37a**) und 6-(*p*-Carboxystyrol)aminohexansäure (**35**) auf MM⁺-Niveau (Vakuum bei 0K)⁶¹

Eine Bestätigung dieser Behauptung stellt die erfolgreiche enzymatische Synthese eines 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure-cyclohexanolester (**38**) dar, welcher im folgenden Kapitel beschrieben wird.

2.6.3.2 Synthese von 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure-cyclohexanolester

Analog der erfolglosen enzymatischen Herstellung vom 6-(*p*-Carboxystyrol)aminohexansäure-cyclohexanolester (**36**) wurden äquimolare Mengen an 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure (**37**) und Cyclohexanol mit immobilisierter *Candida Antarctica* versetzt und in THF fünf Tage lang bei 60°C gerührt. Die Umsatzkontrolle erfolgte wiederum durch DC-Kontrolle des Reaktionsgemisches. Im Gegensatz zu der erfolglosen Veresterung des Aminohexansäure-Derivates konnte bereits nach wenigen Stunden ein erfolgreicher Umsatz beobachtet werden.

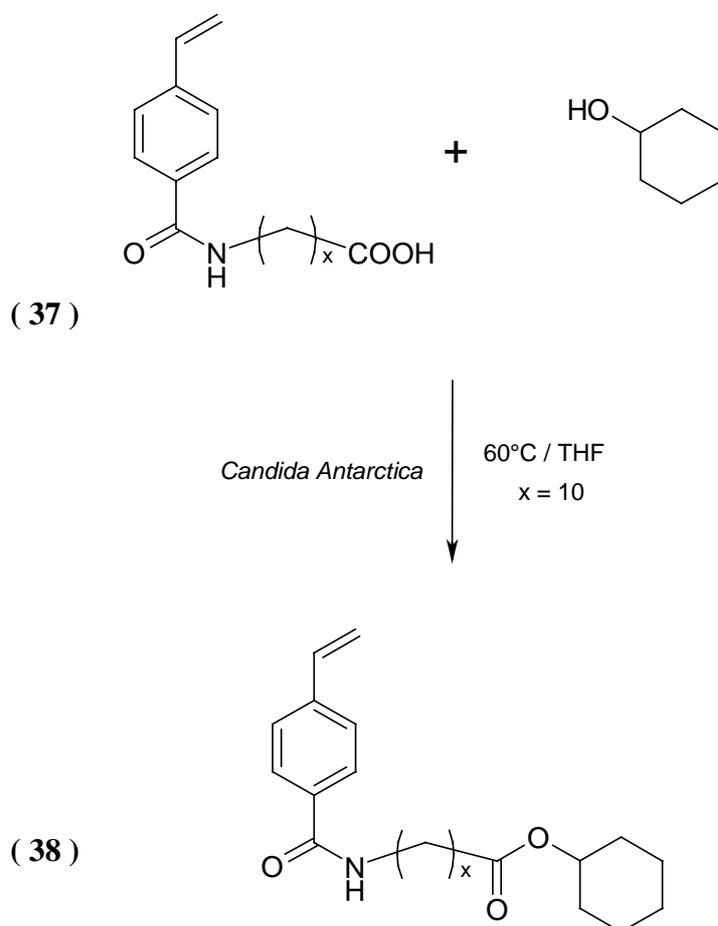


Abbildung 2-57: Enzymatische Veresterung von 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure (**37**)

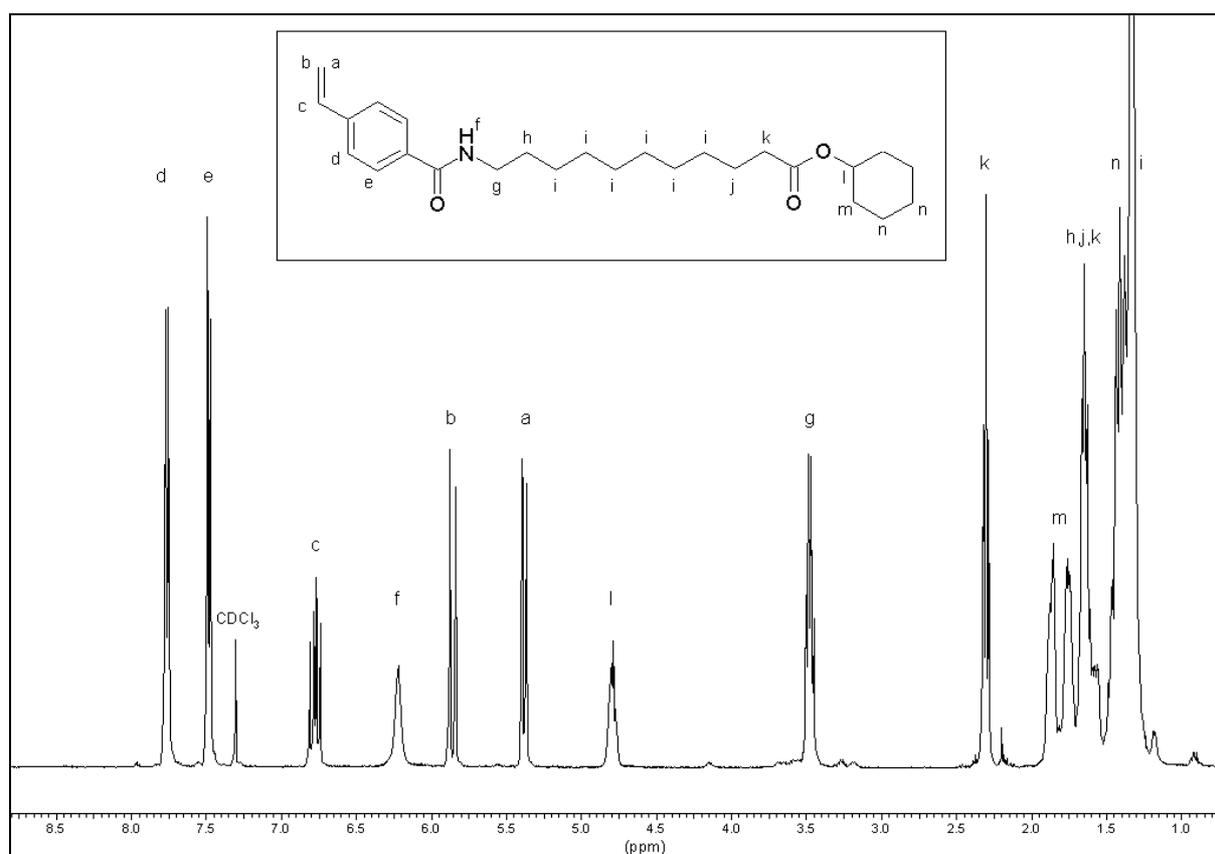


Abbildung 2-58: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure-cyclohexanolester (**38**) [400 MHz, CDCl_3]

2.6.3.3 Synthese von [11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure]9-hydroxymethyl-1,8-(10)-*p*-menthadienester

Zur Bestätigung der erfolgreichen Veresterung von 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure (**37**) mit Cyclohexanol wie in vorhergehenden Kapitel 2.6.3.2 beschrieben wurde ein zusätzlicher Ansatz mit dem Alkohol 9-Hydroxymethyl-1,8(10)-*p*-menthadien (**3**) durchgeführt. Auf die Synthese des Alkohols wurde bereits in Kapitel 2.1.2 ausführlicher eingegangen.

In der Abbildung 2-59 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des [11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure]-9-hydroxymethyl-1,8-(10)-*p*-menthadienesters (**39**) abgebildet.

Neben den Vinyl-Protonen kommt es im olefinischen Bereich zwischen 4.7 und 5.7 ppm zu weiteren Signalen, welche den Doppelbindungen des Limonenteils des Esters zugeordnet werden müssen. Die beiden Protonen (H^n) koppeln untereinander zu einem Dublett, während

H^r aufgrund der Kopplung mit den aliphatischen Ring-Protonen zu einem Multipllett aufspaltet, welches durch die schlechte Auflösung der Messung als ein breites Multipllett erscheint.

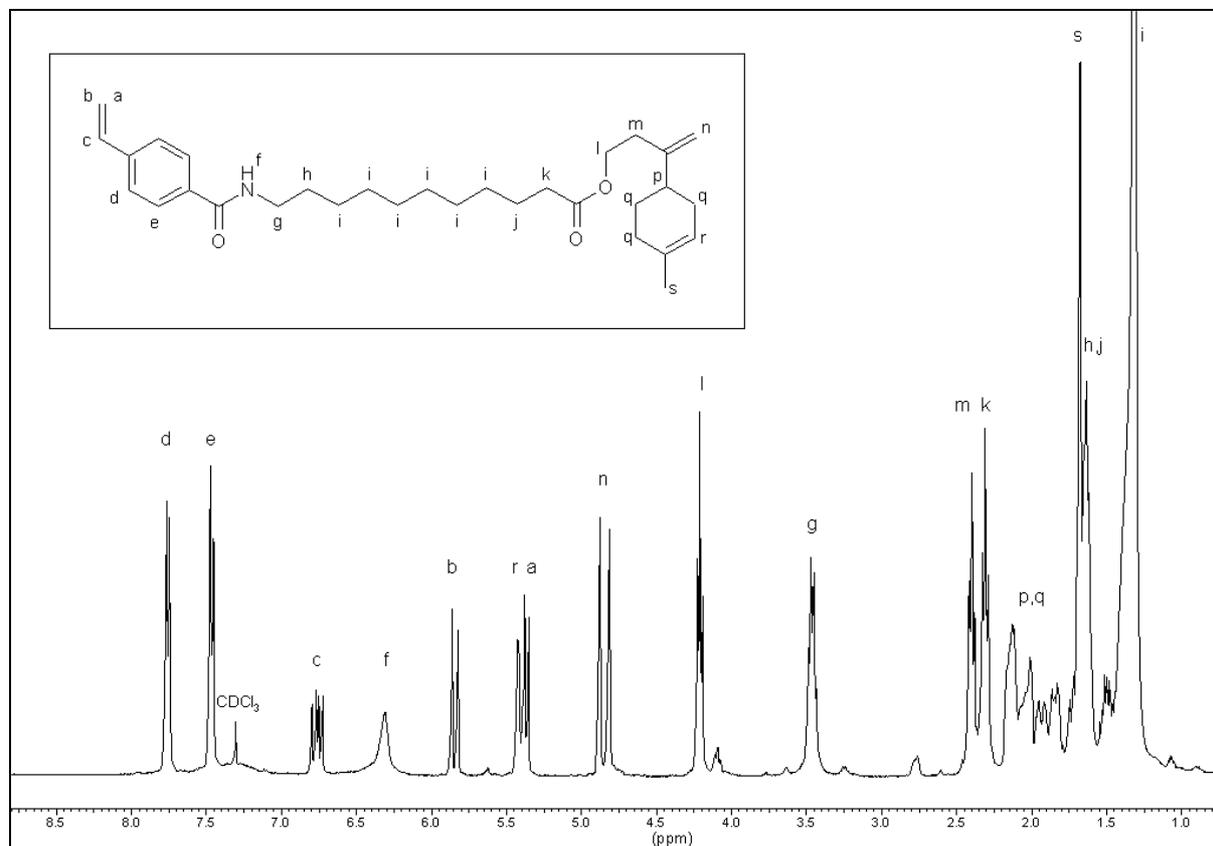


Abbildung 2-59: 1H -NMR Spektrum von [11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure]9-hydroxymethyl-1,8-(10)-*p*-menthadienester (**39**) [400 MHz, $CDCl_3$]

2.6.4 Homopolymerisation der Carboxystyrolerivate (**35**), (**37**) und (**38**)

In den folgenden Versuchen wurde das Polymerisationsverhalten der zuvor synthetisierten und ausführlich charakterisierten Carboxystyrolerivate untersucht.

Als Radikalstarter wurde durchweg Azodiisobuttersäuredinitril (AIBN) verwendet. Die Polymerisation wurde in THF als Lösungsmittel durchgeführt. Die so gewonnenen Polymere wurden mit Hilfe unterschiedlicher physikalischen Meßmethoden ausführlich charakterisiert und z.T. miteinander verglichen.

Von einer Polymerisation des [11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure]9-hydroxymethyl-1,8-(10)-*p*-menthadienester (**39**) wurde abgesehen. Aufgrund der zusätzlichen im Monomer befindlichen Doppelbindungen hätte sich wohl durch Radikalübertragungs-Reaktionen unweigerlich ein unlösliches Netzwerk gebildet.

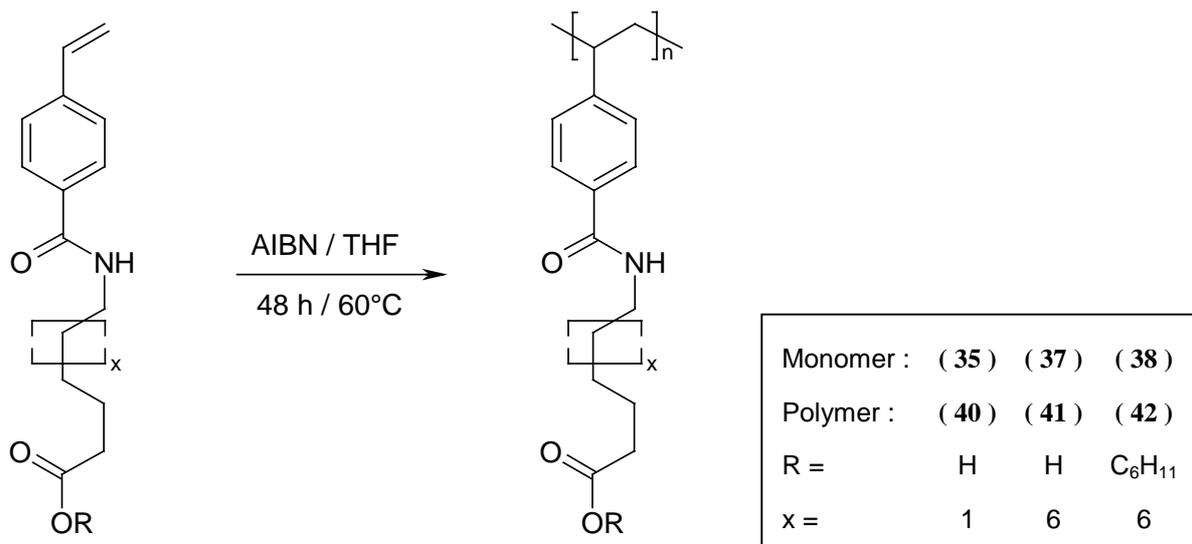


Abbildung 2-60: Radikalische Polymerisation der Carboxystyrolmonomere (**35**), (**37**), (**38**)

Die Bestimmung der Molekulargewichte (vgl. Tabelle 6) erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie, mit Polystyrol als Standard und THF als Eluenten.

Neben dem im ¹H-NMR Spektrum sichtbaren Verschwinden der Vinylgruppe, beobachtet man auch eine Verbreiterung der Signale, welche bei den aromatischen Protonen besonders stark ausgeprägt ist. Dies liegt an der behinderten Beweglichkeit der Wasserstoffe im Polymer und der damit verbundenen Behinderung der Relaxation²⁸. Je weiter die Protonen von der Hauptkette entfernt sind, desto schärfere Signale kann man detektieren.

Tabelle 6: Mittels GPC ermittelte Molekulargewichte der Carboxystyrollderivate

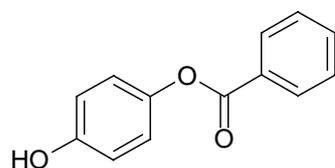
Polymer	M _n [g / mol]	M _w [g / mol]	M _w / M _n
(40)	62.200	120.100	1.9
(41)	14.000	23.900	1.8
(42)	37.700	55.100	1.5

2.7 Enzymatische Polymersynthesen

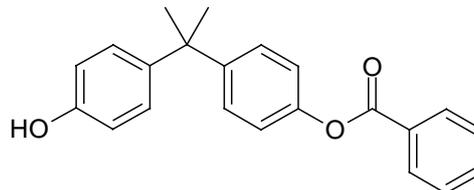
Der enzymatische Aufbau von Polymeren ist sehr intensiv an Polyestern untersucht worden. Dabei werden in Gegenwart von Lipasen Bishydroxy- mit Biscarboxyl-Verbindungen, oder ω -Hydroxycarbonsäuren zu Polymeren kondensiert^{62,63}. Vorteil dieses Syntheseweges sind vor allem die milden Reaktionsbedingungen und die ökologisch verträgliche Reaktionsführung. Der Polymerisationsgrad der resultierenden Produkte führt jedoch bis auf wenige Ausnahmen nur zu Oligomeren⁶⁴. Das liegt vor allem an der wachsendem sterischen Ausdehnung der Polymerkette. Ab einer gewissen Größe wird es immer unwahrscheinlicher, daß die funktionellen Gruppen an das aktive Reaktionszentrum des Enzyms gelangen.

Vielversprechender dagegen sind die Molekulargewichte von bis zu 20 kD bei Polymersynthesen mit der Oxidoreductase Meerrettichperoxidase (HRP)⁶⁵. Die Polymerisation findet bevorzugt bei elektronenreichen Aromaten, wie z.B. *o*-Phenylendiamin oder 2,6-Dimethylphenol statt.

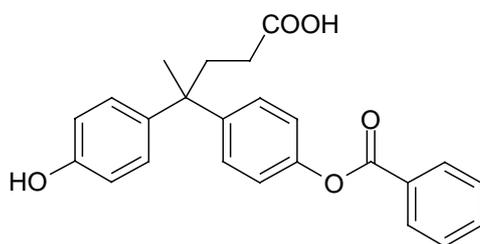
Deswegen erschien es angebracht, die synthetisierten monogeschützten Bisphenole (**20**) - (**26**) auf ihre Verwendbarkeit zu untersuchen.



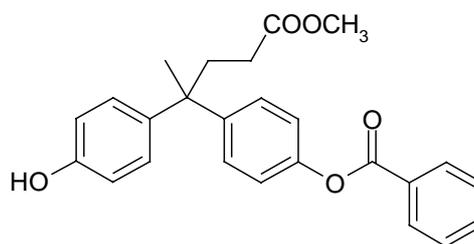
(20)



(23)



(26)



(26a)

Dabei erwies sich eine Kooperation mit Kobayashi (Universität Kyoto) als erfolgreich. Das gemeinsame Ziel bestand darin, neue Polymere zu synthetisieren, welche durch polymeranaloge Verseifung der Benzoyl-Schutzgruppe funktionelle phenolische Hydroxy-Gruppen in der Seitenkette aufweisen⁶⁶.

In einem typischen Polymerisationsversuch wurde das Monomer in einem Phosphat-Puffer (pH 7) / pol. Lösungsmittel-Gemisch gelöst und die Peroxidase in katalytischen Mengen zugegeben. Äquimolare Mengen an wäßriger H₂O₂-Lösung wurden langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das während der Reaktion anfallende Polymer wurde abzentrifugiert und anschließend getrocknet.

Bei der Variation der Reaktionsparameter wurde deutlich, daß sich nur das 4-Hydroxyphenylbenzoat (**20**) erfolgreich polymerisieren ließ. Offensichtlich sind die bis-aromatischen Phenole (**23**) und (**26**) zu voluminös, um mit dem aktiven Zentrum der Reductase in Wechselwirkung zu treten. Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß das anfänglich synthetisierte Di- bzw. Trimer aufgrund des höheren unpolaren Charakters durch die zusätzlichen Aromaten wegen ungenügender Löslichkeit aus dem polaren Reaktionsmedium entzogen wird.

Tabelle 7: Enzymatisch oxidative Polymerisation von 4-Hydroxyphenylbenzoat (**20**)

Enzym ^{a)}	Lsgm.	Puffer (pH)	PufferGehalt (%)	Ausbeute (%)	M _n (g/mol)	M _w / M _n
HRP (1)	Aceton	7	30	45	2200	1.7
SBP (4)	Aceton	7	30	75	2400	1.8
SBP (4)	Aceton	7	50	96	1500	1.5
SBP (4)	1,4-Dioxan	5	50	95	1100	1.2
SBP (4)	1,4-Dioxan	7	40	85	1600	1.5
SBP (4)	1,4-Dioxan	7	50	87	1300	1.4
SBP (4)	1,4-Dioxan	9	50	93	1300	1.4
SBP (4)	THF	7	50	83	1600	1.5

a) in () Menge des Enzyms in mg bei 1mmol Ansätzen in 10ml Lsgm.

Auffallend ist, daß die Ausbeuten im Falle der Sojabohnen-Peroxidase (SBP) durchweg besser sind. Dies liegt wahrscheinlich an der besseren Akzeptanz des Enzyms gegenüber unpolaren Gruppen, welche beim Wachstum der Polymerkette auftreten. Ähnliche Beobachtungen konnten schon bei der Polymerisation von Bisphenol A gemacht werden⁶⁷.

Dagegen scheinen Variationen des Lösungsmittels oder des Puffergehaltes keine Auswirkungen auf die durchweg hohen Ausbeuten zu haben. Der Polymerisationsgrad betrug im besten Falle bis zu n = 11 (M_n = 2400).

Die Hydrolyse des Benzoat geschützten Polymers (**20a**) zum ortho-verknüpften Poly(hydrochinon) (**20b**) erfolgte 24 Stunden lang bei RT in einem basischen THF / Wasser-Gemisch.

Nach Ansäuern der Reaktionslösung und anschließender Zentrifugation wurde der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte neben der $^1\text{H-NMR}$ auch durch IR-Spektroskopie.

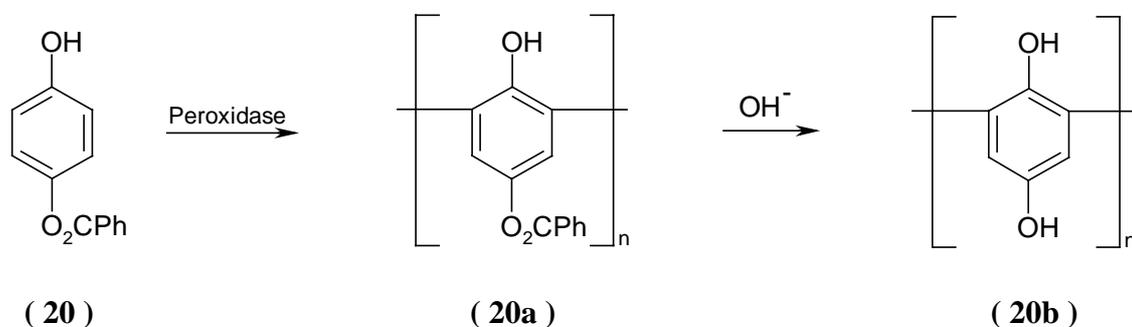


Abbildung 2-61: Chemoenzymatische Polymerisation zum Poly(hydrochinon) (**20**)

Den spektroskopischen Beweis für die erfolgte Polymerisation erbrachte vor allem die Verbreiterung der aromatischen $^1\text{H-NMR}$ Hauptketten-Signale.

Die darauf folgende Hydrolyse des Benzoesäureesters konnte durch das Verschwinden der verbreiterten aromatischen Benzoat-Protonen zwischen 7.3 und 8.2 ppm und der Intensivierung der $\nu\text{-OH}$ IR Bande bei 3500 cm^{-1} bewiesen werden.

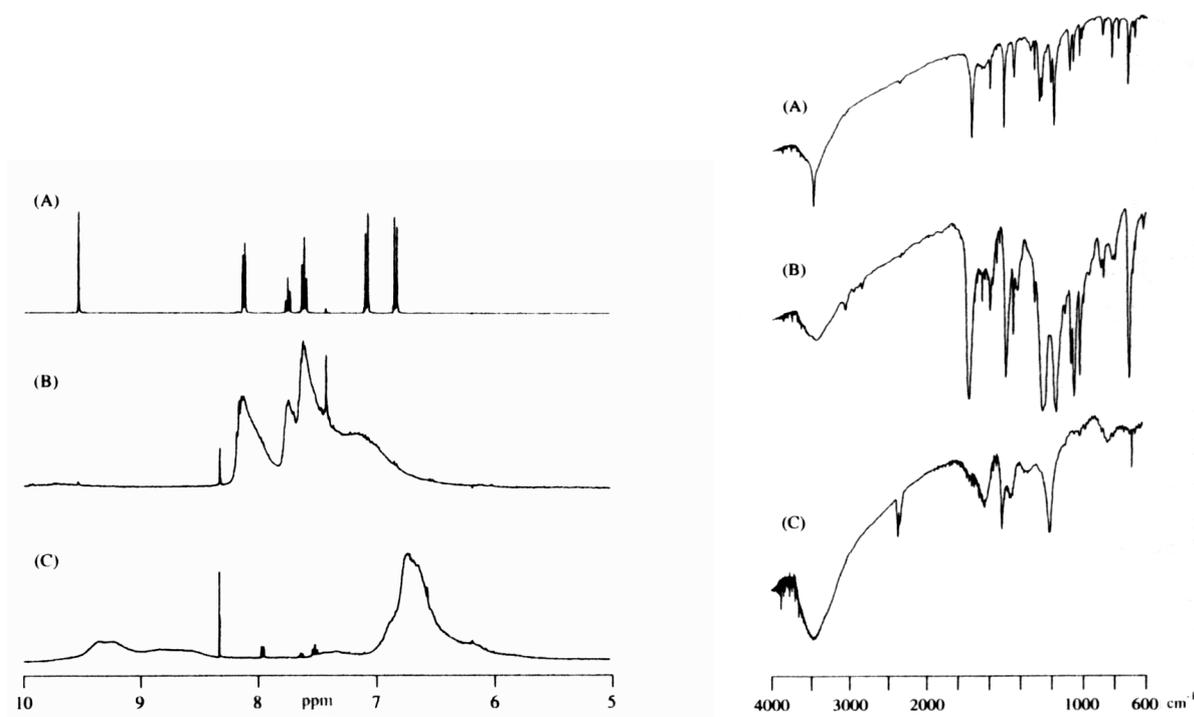


Abbildung 2-62: $^1\text{H-NMR}$ - (links) und IR-Spektren (rechts) von 4-Hydroxyphenyl-benzoat (**20**) (A); Poly(4-hydroxyphenyl-benzoat) (**20a**) (B) und Poly(hydrochinon) (**20b**) (C)

3 Zusammenfassung und Ausblick

Materialien in der industriellen Kautschuk-Chemie müssen hohen Anforderungen unter extremen physikalischen Bedingungen genügen. Besonders hohe Ansprüche werden an Reifenadditive gestellt, welche zu einer Verbesserung der Polymer / Füllstoff Wechselwirkung beitragen. Ist der Polaritätsunterschied des Füllstoffs zur Polymermatrix sehr verschieden, wie es z.B. bei Kieselsäuren der Fall ist, müssen sich diese Zusatzstoffe durch ein bifunktionelles Verhalten auszeichnen.

Nach Beschichtung der Kieselsäure-Partikeln mit den polaren Gruppen dieser Materialien, sorgen unpolare Funktionalitäten für eine Hydrophobierung des Füllstoffs. Die dadurch verbesserte physikalische Wechselwirkung der Stoffe untereinander sorgt für vorteilhaftere mechanische Eigenschaften des fertig vulkanisierten Produktes.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung von bifunktionellen Materialien, welche sowohl kovalent als auch adhäsiv an die Silanolgruppen der Kieselsäure addieren können.

Die En-Reaktion als Modellreaktionen für Kautschuk- und Polybutadiensysteme wurde eingesetzt, um niedermolekulare ungesättigte Moleküle zu derivatisieren (Abbildung 3-1).

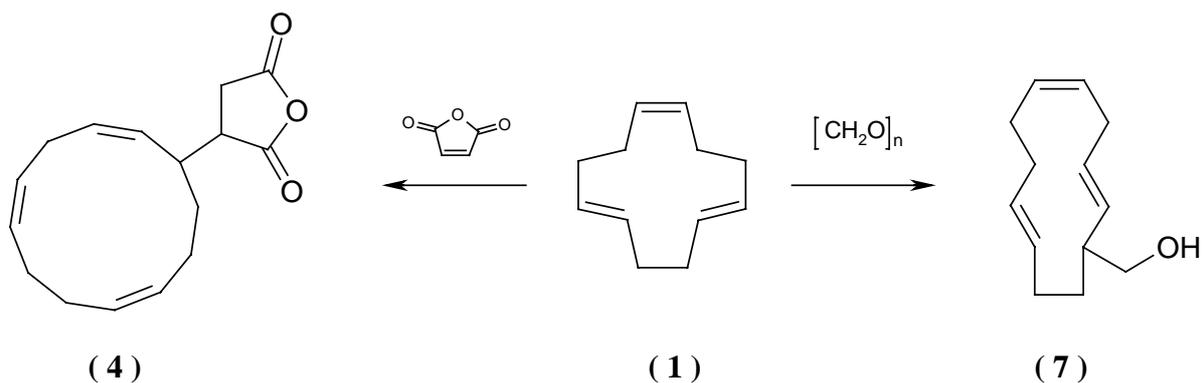


Abbildung 3-1: En-Reaktion an 1,5,9-Cyclododecatrien mit verschiedenen Enophilen

Das En-Addukt (4) wurde anschließend mit einem Aminosilan zu einem bifunktionellen Beschichtungsadditiv (15) umgesetzt (vgl. Abbildung 3-2).

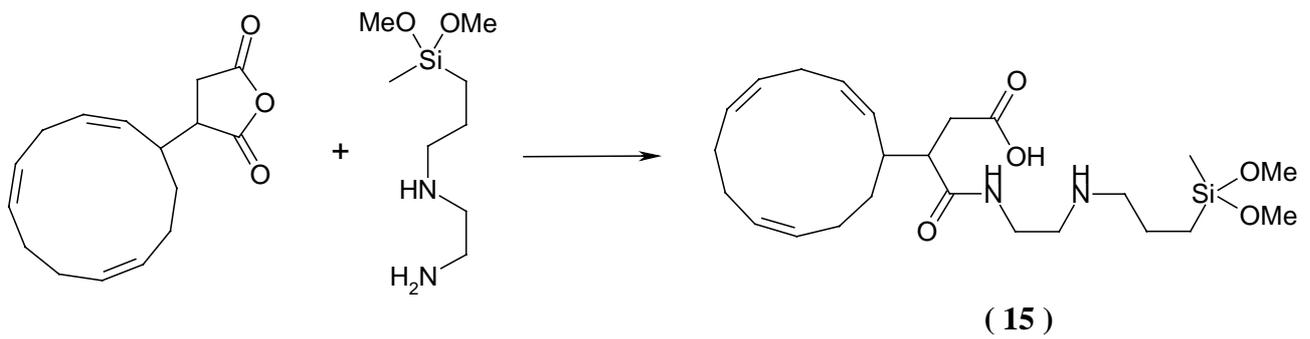


Abbildung 3-2: Darstellung eines ungesättigten Aminosilans (**15**) als Beschichtungsadditiv

Dieses kovalent mit den Silanolgruppen der Kieselsäure reagierende Additiv wurde in einem Technikums-Vulkanisationsversuch auf seine Verwendbarkeit untersucht. Dabei zeigte sich eine deutliche Eigenschaftsverbesserung gegenüber der unbehandelten Blindprobe, doch reicht die Aktivität nicht an das auf Seite 2 abgebildete Bis-(3-triethoxy-silylpropyl)tetrasulfid (TESPT) heran, welches üblicherweise in der Gummiindustrie verwendet wird.

Eine Röntgenstrukturanalyse eines Nitrobenzoesäureesters von (**7**) gab Aufschluß über die Regioselektivität des Enophil Angriffs. Dabei zeigte sich, daß der Reaktionsmechanismus unter den durchgeführten Bedingungen z.T. über kationische Zwischenstufen abläuft.

Der Methacrylsäureester von (**7**) wurde unter anionischen Bedingungen sowohl homo- als auch mit Methylmethacrylat co-block-polymerisiert (Abbildung 3-3). Die entsprechenden Polymere wurden ausführlich charakterisiert

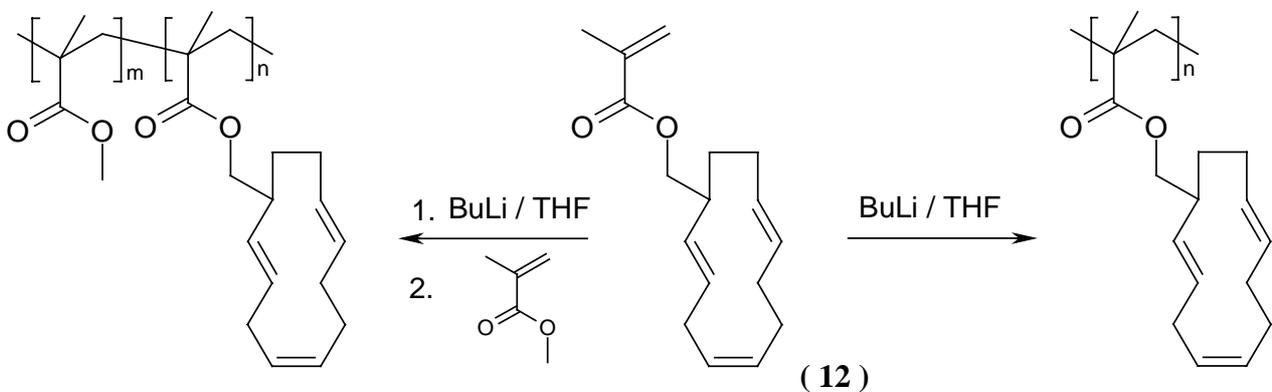


Abbildung 3-3: Homo- bzw. Block-co-Polymerisation von (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat (**12**)

Einen weiteren interessanten Ansatz zur Entwicklung neuartiger Beschichtungsadditive stellt die Synthese von ungesättigten, mit polaren Funktionalitäten ausgestattete Materialien dar, welche adhäsiv auf der Oberfläche der Kieselsäure haften.

Dazu wurden verschiedenartige Poly- bzw. Oligomere hergestellt, welche eine *cis*-Butendiol Einheit in der Hauptkette zur Grundlage haben. Als ein Vertreter der synthetisierten Verbindungen gilt der in Abbildung 3-4 dargestellte Poly[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäuremethylester]*cis*-butendiolether (**30**).

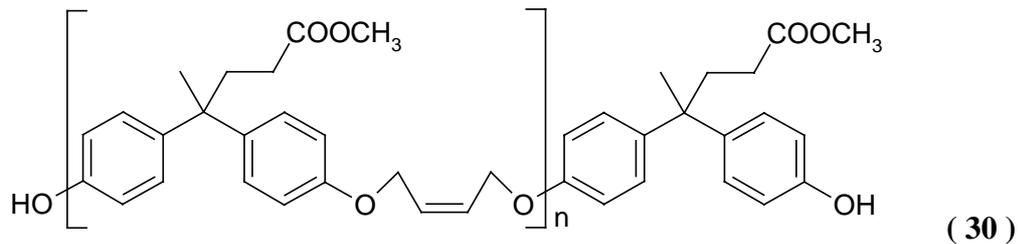


Abbildung 3-4: Poly[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäuremethylester]*cis*-butendiolether

Diese Materialien wiesen jedoch, wie ausführliche Vulkanisationsexperimente zeigten, keinerlei verstärkende Aktivität auf. Physikalische Messungen zeigten ein Verhalten, welches dem der additivfreien Blindprobe entsprach.

Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen wurden im dritten Teil der vorliegenden Arbeit polare Monomere synthetisiert, welche sich vom *p*-Carboxystyrol ableiten. Die untersuchte chemische und enzymatische Reaktivität (vgl. Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6) verdeutlicht das große Spektrum von weiteren Derivatisierungsmöglichkeiten.

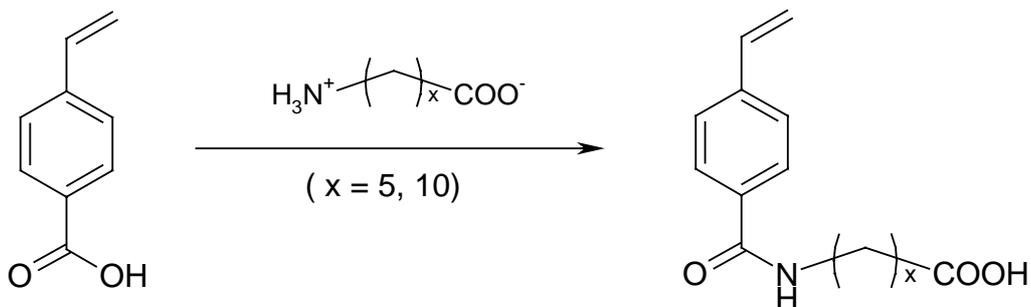


Abbildung 3-5: Chemische Derivatisierung von *p*-Carboxystyrol (**33**)

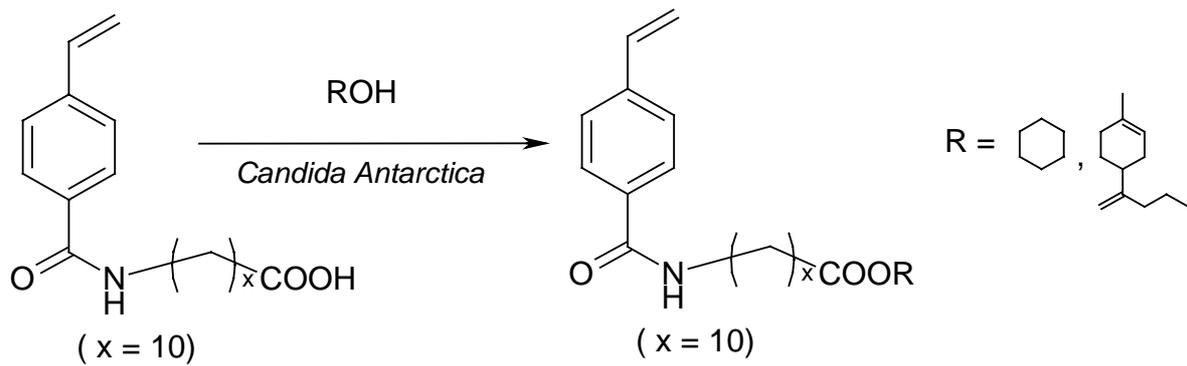


Abbildung 3-6: Enzymatische Derivatisierung von 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure

Im Hinblick auf die erfolgreiche Umsetzung der Vinylgruppe des *p*-Carboxystyrols mit der Thioglycolsäure (Abbildung 3-7) stellt die Einbringung einer Silylether-Gruppe an die freie Säuregruppe einen interessanten Ansatz zukünftiger Untersuchungen dar.

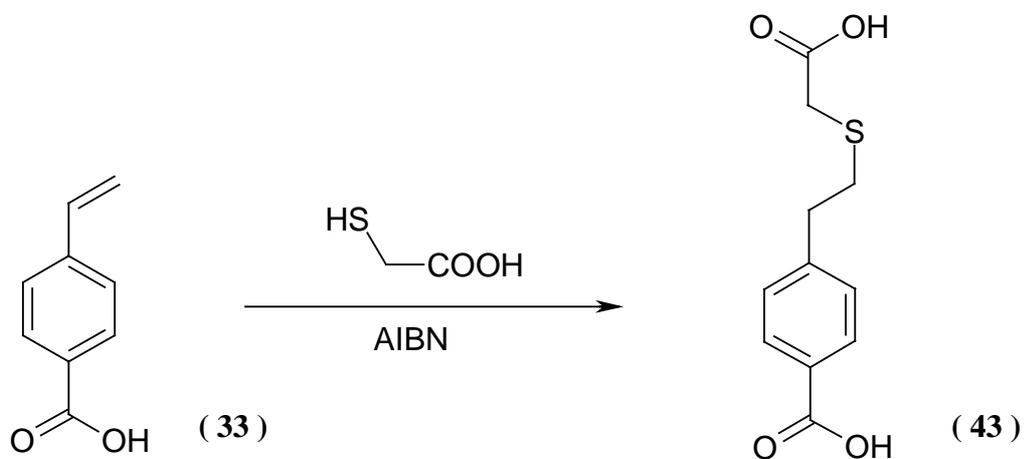


Abbildung 3-7: Addition von Thioglycolsäure an *p*-Carboxystyrol

Die daraus resultierenden möglichen Produkte ermöglichen eine kovalente Verbrückung an die Kieselsäure über den Silylether und eine zur Vulkanisation befähigte Thiol-Funktionalität.

4 Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Reagenzien

Analysengeräte:

¹ H-NMR Geräte	Bruker AC 250 (250.1 MHz); Bruker ARX 400 (400.1 MHz) mit den verw. deuterierten Lösungsmitteln als interne Referenz
¹³ C-NMR Geräte	Bruker AC 250 (62.9 MHz); Bruker ARX 400 (100.6 MHz)
Massenspektrometrie	Varian MAT 311a (EI, 70eV)
IR-Spektroskopie	Nicolet Avatar 360 FT-IR-Spektrometer, Diamant H-ATR L.O.T. Golden Gate
Schmelzpunktbestimmung	Büchi Meltingpoint Determinator 510; unkorrigiert Heizrate 0.5°C / min
Elementaranalysen	Perkin Elmer 240B, Micro Elementar Analysator
Dünnschichtchromatographie	DC-Folien (Fa. Fluka), Kieselgel mit Fluoreszenzindikator 254nm (Schichtdicke 0.2mm)
DSC	Perkin Elmer DSC7; Aufheizrate 20°C / min; Abkühlrate 5°C / min Einwage 5-10 mg, Referenz Indium Probe
GPC	PSS Säule 10 ³ -10 ⁴ Å Polystyrol Standard (374-1.000.000 D); Lsgm. THF; Temp. 35°C, 1ml / min., SP8450 UV-Vis Detektor
Röntgenstruktur Analyse	Diffraktometer Enraf-Nonius Turbo CAD4

Reagenzien:

Substanzen, die nicht durch ein Literaturzitat gekennzeichnet sind, waren käuflich oder im Arbeitskreis vorhanden.

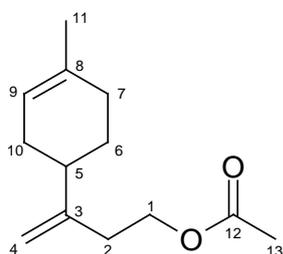
Lösungsmittel wurden nach Standardvorgaben⁶⁸ gereinigt und getrocknet. Das Aminoethylaminopropyl-methyl-dimethoxy-silan (Silan GF95) wurde von der Wacker-Chemie bezogen. Die Reifenkieselsäure Ultrasil-120 wurde von der Degussa AG bereitgestellt.

4.1 Synthese der En-Reaktions Produkte auf Basis des *d*-Limonen

4.1.1 9-Acetoxymethyl-1,8(10)-*p*-menthadien (**2**)

Zu einer Mischung aus 34 g (0.25 mol) *d*-Limonen, 4 g (0.13 mol) Paraformaldehyd in 90 ml CH₂Cl₂ und 40 ml Acetanhydrid wurde bei Raumtemperatur eine Lösung aus 2 ml BF₃-Etherat in 10 ml Methylenchlorid getropft. Nach kurzem Erhitzen im Wasserbad begann die Reaktionslösung unter allmählicher Dunkelfärbung zu sieden. Nach weiteren 60 min. Rühren und Abkühlen auf RT wurde die Lösung mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wurde mehrmals mit 200 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel, sowie die flüchtigen Edukte wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Destillation des Rückstandes im Hochvakuum ergab zwei unterschiedliche Fraktionen :

1. 20.3 g (98 mmol) 9-Acetoxymethyl-1,8(10)-*p*-menthadien (**2**) (0.02 mbar / 90-92°C)
2. 4.2 g (15 mmol) 6,10-Diacetoxymethyl-1,8(9)-*p*-menthadien (**2a**) (0.02 mbar / 140-145°C)

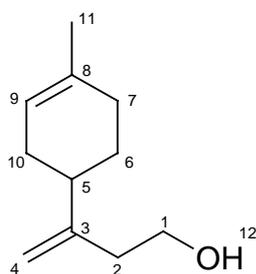


Sdp.	90-92°C (0.3 mbar)
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.3-2.0 (m, 7H, CH/CH ₂ , H ^{5,6,7,10}); 1.53 (s, 3H, CH ₃ , H ¹¹); 1.91 (s, 3H, CH ₃ , H ¹³); 2.26 (t, 2H, CH ₂ , H ²); 4.06 (t, 2H, CH ₂ OR, H ¹); 4.73 (m, 1H, CH _{cis} , H ⁴); 4.79 (m, 1H, CH _{trans} , H ⁴); 5.32 (m, 1H, CH, H ⁹)
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 20.56 (C ¹³); 23.07 (C ¹¹); 27.86 (C ⁶); 30.31 (C ¹⁰); 30.91 (C ⁷); 33.39 (C ²); 39.63 (C ⁵); 63.04 (C ¹); 109.24 (C ⁴); 120.24 (C ⁹); 133.29 (C ³); 149.66 (C ⁸); 170.60 (C ¹²)
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3080 (w) [v CH, olef.]; 2961, 2916 (s) [v CH, aliph.]; 1738 (s) [v CO, Ester]; 1642 (m) [v CC, olef.]; 1438, 1364 (m) [v CC, aliph.]; 1228 (s) [v CO, Ester]; 892 (m) [oop CH, olef.]

MS (70ev)	m/z (%) 208 (7) [M] ⁺ ; 148 (12) [M-CH ₃ COOH] ⁺ ; 121 (24) [M-C ₂ H ₄ OOCCH ₃] ⁺ 107 (19) [C ₈ H ₁₁] ⁺ ; 93 (57) [C ₇ H ₉] ⁺ ; 79 (38) [C ₆ H ₇] ⁺ ; 67 (22) [C ₅ H ₇] ⁺ ; 55 (24) [C ₄ H ₇] ⁺ ; 41 (100) [C ₃ H ₇] ⁺		
C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208.30 g/mol	ber.: C 74.96	H 9.68
		gef.: C 74.65	H 9.62

4.1.2 9-Hydroxymethyl-1,8(10)-*p*-menthadien (**3**)

20.2 g (97 mmol) 9-Acetoxyethyl-1,8(10)-*p*-menthadien (**2**) wurden in 200 ml gesättigter methanolischer Kaliumcarbonat Lösung drei Tage lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 1N Salzsäure neutralisiert. Die dreifache Extraktion der wässrigen Phase mit 100 ml Diethylether und ein anschließendes Trocknen über MgSO₄ ergab nach Entfernen des Lösungsmittels eine viskose, farblose Flüssigkeit, welche im Hochvakuum destillativ gereinigt wurde.



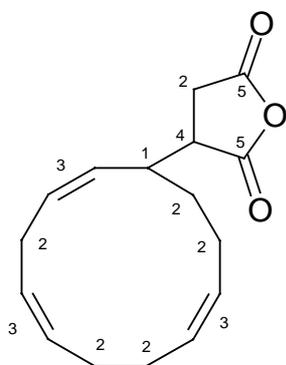
Sdp.	80-83°C (0.01 mbar)
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.3-2.0 (m, 7H, CH/CH ₂ , H ^{5,6,7,10}); 1.57 (s, 3H, CH ₃ , H ¹¹); 2.25 (t, 2H, CH ₂ , H ²); 3.62 (dt, ³ J _{HH} =2.03 Hz, 6.61Hz, 2H, CH ₂ OH, H ¹); 4.73 (m, 1H, CH _{cis} , H ⁴); 4.79 (m, 1H, CH _{trans} , H ⁴); 5.32 (m, 1H, CH, H ⁹)
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 23.16 (C ¹¹); 28.03 (C ⁶); 30.43 (C ¹⁰); 31.10 (C ⁷); 37.74 (C ²); 39.52 (C ⁵); 60.74 (C ¹); 109.22 (C ⁴); 120.35 (C ⁹); 133.43 (C ³); 150.48 (C ⁸)
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3339 (s) [ν OH]; 3079 (w) [ν CH, olef.]; 2914, 2834 (s) [ν CH, aliph.]; 1640 (m) [ν CC, olef.]; 1436, 1376 (s) [ν CC, aliph.]; 1042 (s) [ν CO, Alkohol]; 888 (s) [oop CH, olef.]

MS (70ev)	m/z (%) 166 (26) [M] ⁺ ; 148 (12) [M-H ₂ O] ⁺ ; 135 (19) [M-CH ₂ OH] ⁺ ; 121 (40) [M-CH ₂ CH ₂ OH] ⁺ ; 107 (25) [C ₈ H ₁₁] ⁺ ; 93 (99) [C ₇ H ₉] ⁺ ; 79 (77) [C ₆ H ₇] ⁺ ; 67 (56) [C ₅ H ₇] ⁺ ; 55 (54) [C ₄ H ₇] ⁺ ; 41 (100) [C ₃ H ₅] ⁺		
C ₁₁ H ₁₈ O	166.27 g/mol	ber.: C 79.46	H 10.91
		gef.: C 79.29	H 11.05

4.2 Synthese der En-Reaktions Produkte auf Basis des 1,5,9-Cyclododecatriens

4.2.1 3-[Cyclododecatri-(2,5,9)enyl]bernsteinsäureanhydrid (**4**)

50 g (0.31 mol) 1,5,9-*cis,trans,trans*-Cyclododecatrien, 7.55 g (0.08 mol) Maleinsäureanhydrid und 200 g 1,2,3-Trichlorbenzol (Lsgm.) wurden 20 Std. auf 200°C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel, sowie das überschüssige Cyclododecatrien im Ölpumpenvakuum (0.2 mbar) entfernt und der Rückstand mit heißem Toluol extrahiert. Eine fraktionierte Destillation (152-154°C/ 0.01 mbar) ergab ein hochviskoses, leicht gelblich gefärbtes Öl.

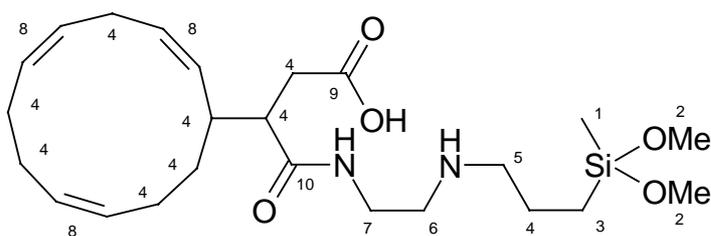


Ausbeute	12.5 g (63 % d. Th.)
Sdp.	152-154°C (0.01 mbar)
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.3-3.0 (m, 14H, CH ₂ , CH/CH ₂ , H ^{1,2,4}); 4.7-6.0 (m, 6H, CH, H ³)
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 24.00, 25.88, 28.44, 29.50, 29.66, 30.45, 30.72, 30.85, 32.47, 33.03, 33.51, 33.99, 36.03, 36.48 (C ²); 46.89 (C ¹); 50.49 (C ⁴); 127.19, 127.25, 128.65, 128.70, 129.14, 130.11, 130.41, 130.90, 131.35, 131.54, 132.73, 133.10, 143.02, 143.46 (C ³); 178.61, 178.75, 179.24, 179.95 (C ⁵)

IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3001 (m) [v CH, olef.]; 2922, 2851 (m) [v CH, aliph.]; 1860 (m), 1777 (s) [v CO, ges. 5-Ring Anhydrid]; 1222 (s), 1064 (s) [δ CO, Anhydrid]; 901 (s) [oop CH, olef.]		
MS (70ev)	m/z (%) 260 (42) [M] ⁺ ; 232 (33) [M-CO] ⁺ ; 216 (12) [M-CO ₂] ⁺ ; 174 (5) [M-CH ₂ COOCO] ⁺ ; 161 (5) [M-Maleinsäureanhydrid] ⁺ ; 145 (14) [C ₁₁ H ₁₃] ⁺ ; 133 (52) [C ₁₀ H ₁₃] ⁺ ; 119 (80) [C ₉ H ₁₁] ⁺ ; 105 (82) [C ₈ H ₉] ⁺ ; 91 (78) [C ₇ H ₇] ⁺ ; 79 (96) [C ₆ H ₇] ⁺ ; 67 (61) [C ₅ H ₇] ⁺ ; 55 (72) [C ₄ H ₇] ⁺ ; 41 (100) [C ₃ H ₅] ⁺		
C ₁₆ H ₂₀ O ₃	260.34 g/mol	ber.: C 73.82	H 7.74
		gef.: C 74.33	H 7.91

4.2.2 (Aminoethylaminopropyl-methyl-dimethoxysilan)3-[cyclododecatrien(2,5,9)yl]bernsteinsäureamid (**15**)

4.06 g (19.7 mmol) Aminoethylaminopropyl-methyl-dimethoxysilan wurden bei 0°C zu einer Lösung aus 5.12 g (19.7 mmol) 3-[Cyclododecatri-(2,5,9)enyl]bernsteinsäureanhydrid in abs. Chloroform unter Rühren langsam zugetropft. Nach allmählichem Erwärmen auf RT wurden weitere 60 min. gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Der leicht gelblich gefärbte Rückstand wurde zerkleinert und unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt.



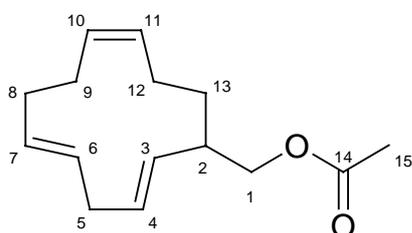
Ausbeute	9.0 g (97 % d. Th.)
Schmp.	103-105°C (Zers.)
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 0.07 (s, 3H, CH ₃ , H ¹); 0.58 (m, 2H, Si-CH ₂ , H ³); 2.80 (m, 2H, CH ₂ , H ⁶); 3.11 (m, 2H, CH ₂ , H ⁵); 3.45 (m, 2H, CH ₂ , H ⁷); 3.51 (s, 6H, SiOCH ₃ , H ²); 1.2-2.8 (m, 16H, CH ₂ , H ⁴); 5.0-5.8 (m, 6H, CH, H ⁸); 8.8 (br, 3H, NH, OH)

IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3002 (w) [v CH, olef.]; 2924, 2848 (w) [v CH, aliph.]; 1645 (m) [v CO, Amid I], 1538 (s) [v CO, Amid II]; 1257 (m) [δ SiC]; 1032 (s) [v SiO]; 765 (s) [γ SiC]			
MS (70ev)	nicht verdampfbar			
C ₂₄ H ₄₂ N ₂ O ₅ Si	466.70 g/mol	ber.: C 61.77	H 9.07	N 6.00
		gef.: C 58.56	H 8.81	N 5.86

4.2.3 Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**5**)

2 ml BF₃-Etherat wurden in jeweils 10 ml Methylenchlorid und 10 ml Essigsäureanhydrid gegeben. Diese Lösung wurde zu einer Mischung aus 40 g (0.25 mol) *trans,trans,cis*-Cyclododeca-1,5,9-trien, 14.8 g (0.5 mol) Paraformaldehyd, 90 ml CH₂Cl₂ und 40 ml Acetanhydrid bei Raumtemperatur getropft. Nach kurzem Erhitzen im Wasserbad begann die Reaktionslösung unter allmählicher Dunkelfärbung zu sieden. Nach weiteren 60 min. Rühren wurde die Lösung mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wurde mehrmals mit 200 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Destillation im Hochvakuum ergab drei unterschiedliche Fraktionen :

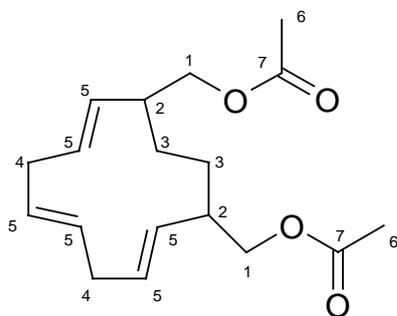
1. 25.6 g (0.16 mol) Cyclododecatrien (**1**) (0.01 mbar / 38-40°C)
2. 12.9 g (55.0 mmol) Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**5**) (0.02 mbar / 93°C)
3. 6.0 g (19.6 mmol) hoch siedende, bis-acetoxylierte Acetate (0.01 mbar / 125-135°C) (**6**)



Sdp.	93°C (0.02 mbar)
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.20-1.30, 1.85-1.95 (m, 2H, CH ₂ , H ¹³); 1.65-1.75, 2.0-2.70 (m, 9H, CH/CH ₂ , H ^{2,4}); 2.05 (s, 3H, CH ₃ , H ⁶); 3.92 (s, 2H, CH ₂ O, H ¹); 5.00-5.65 (m, 6H, CH, H ⁵)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20.88 (C^{15}); 28.06 (C^{12}); 28.97 (C^{13}); 29.80 (C^5); 31.44 (C^8) oder (C^9); 31.55 (C^8) oder (C^9); 44.70 (C^2); 68.07 (C^1); 127.06 (C^4); 129.54 (C^6); 131.16 (C^{11}); 131.72 (C^7); 132.20 (C^3); 132.72 (C^{10}); 170.95 (C^{14})
IR-ATR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3004 (w) [ν CH, olef.]; 2917, 2846 (w) [ν CH, aliph.]; 1710 (s) [ν CO, Ester]; 1420 (m) [δ CH, aliph.]; 968 (w) [oop CH, <i>trans</i> -Alken]
MS (70ev) m/z (%) 234 (3) [M^+]; 174 (5) [$\text{M}-\text{CH}_3\text{COO}^+$]; 161 (5) [$\text{M}-\text{CH}_2\text{OOCCH}_3^+$]; 145 (22) [$\text{C}_{11}\text{H}_{13}^+$]; 133 (14) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}^+$]; 119 (15) [$\text{C}_9\text{H}_{11}^+$]; 105 (33) [C_8H_9^+]; 91 (61) [C_7H_7^+]; 79 (74) [C_6H_7^+]; 67 (27) [C_5H_7^+]; 55 (11) [C_4H_7^+]; 41 (30) [C_3H_5^+]
$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ 234.34 g/mol ber.: C 76.88 H 9.46 gef.: C 76.20 H 9.39

4.2.4 Bis-acetoxymethyl-cyclododecatrien (**6**)

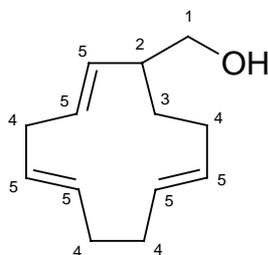


Sdp.	125-135°C (0.01 mbar)
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.7-2.9 (m, 8H, CH_2 , H^4); 2.05 (s, 3H, CH_3 , H^6); 2.07 (s, 3H, CH_3 , H^6); 2.9-3.2 (m, 2H, CH, H^2); 3.7-4.2 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$, H^1); 4.3-5.7 (m, 6H, CH, H^5)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20.87, 21.32 (C^6); 23.03, 23.97, 25.40, 26.94, 27.65, 28.68, 30.49, 30.69, 31.40, 35.10, 35.36, 40.60, 40.94, 42.21, 42.44, 43.01, 43.65, 45.80 (C^4); 67.40, 67.83, 68.00 (C^1); 123.41, 126.76, 129.39, 129.83, 130.56, 130.70, 131.13, 131.23, 132.17, 132.42, 132.49, 132.93, 133.73 (C^5); 170.58, 170.95 (C^7)	

IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3006 (m) [ν CH, olef.]; 2942, 2860 (br) [ν CH, aliph.]; 1734 (s) [ν CO, Ester]; 1243 (m) [δ CO, Ester]; 975 (m) [oop CH, <i>trans</i> -Alken]		
MS (70ev)	m/z (%) 264 (3) [M-CH ₃ CO] ⁺ ; 204 (33) [M-CH ₃ COO-CH ₃ CO] ⁺ ; 161 (14) [M-2CH ₂ OOCCH ₃] ⁺ ; 145 (12) [C ₁₁ H ₁₃] ⁺ ; 133 (10) [C ₁₀ H ₁₃] ⁺ ; 119 (11) [C ₉ H ₁₁] ⁺ ; 105 (19) [C ₈ H ₉] ⁺ ; 91 (43) [C ₇ H ₇] ⁺ ; 79 (41) [C ₆ H ₇] ⁺ ; 67 (33) [C ₅ H ₇] ⁺ ; 55 (19) [C ₄ H ₇] ⁺ ; 43 (100) [C ₃ H ₇] ⁺		
C ₁₈ H ₂₆ O ₄	306.41 g/mol	ber.: C 70.56	H 8.55
		gef.: C 70.81	H 8.86

4.2.5 Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**7**)

12.9 g (55 mmol) Acetoxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**5**) wurden in 150 ml methanolischer Kaliumcarbonat Lösung drei Tage lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 1N Salzsäure neutralisiert. Die dreifache Extraktion der wäßrigen Phase mit 100 ml Diethylether, anschließendes Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels ergab einen wachsartigen Rückstand der aus Petrolether umkristallisiert wurde.

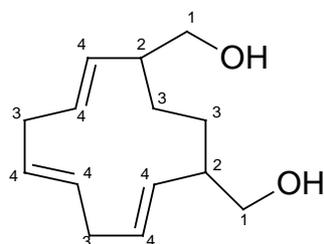


Ausbeute	9.8 g (93 % d. Th.)
Schmp.	50-51°C
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.10-1.25, 1.55-1.65 (dm, 2H, CH ₂ , H ³); 1.70-2.70 (m, 9H, CH ₂ , H ^{2,4}); 2.70-2.85, 3.20-3.30 (dm, CH ₂ , CH, H ²); 3.20-3.30/ 3.45 (s, 1H, OH); 5.00-5.65 (m, 6H, CH, H ⁵)
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 28.03 (C ³); 28.63 (C ⁴); 29.83 (C ⁴); 31.56 (C ⁴); 31.72 (C ⁴); 48.61 (C ²); 66.10 (C ¹); 126.87 (C ⁵); 131.26 (C ⁵); 131.70 (C ⁵); 132.73 (C ⁵); 133.16 (C ⁵)

IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3364 (br) [v OH, Alkohol]; 3005 (s) [v CH, olef.]; 2909, 2846 (s) [v CH, aliph.]; 1653 (m) [v CC, olef.]; 1442 (s) [v CC, aliph.]; 961 (s) [oop CH, <i>trans</i> -Alken]; 724 (m) [oop CH, <i>cis</i> -Alken]		
MS (70ev)	m/z (%) 192 (5) [M] ⁺ ; 174 (5) [M-H ₂ O] ⁺ ; 161 (50) [M-CH ₂ OH] ⁺ ; 145 (9) [C ₁₁ H ₁₃] ⁺ ; 133 (7) [C ₁₀ H ₁₃] ⁺ ; 119 (20) [C ₉ H ₁₁] ⁺ ; 105 (36) [C ₈ H ₉] ⁺ ; 91 (70) [C ₇ H ₇] ⁺ ; 79 (100) [C ₆ H ₇] ⁺ ; 67 (45) [C ₅ H ₇] ⁺ ; 55 (15) [C ₄ H ₇] ⁺ ; 41 (31) [C ₃ H ₅] ⁺		
C ₁₃ H ₂₀ O	192.30 g/mol	ber.: C 81.20	H 10.48
		gef.: C 80.80	H 10.32

4.2.6 Bis-(1,10)hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,8-trien (**8**)

3.9 g (12.7 mmol) Bis-acetoxymethyl-cyclododecatrien (**6**) wurden in 50 ml methanolischer Kaliumcarbonat Lösung drei Tage lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 1N Salzsäure neutralisiert. Die dreifache Extraktion der wässrigen Phase mit 100 ml Diethylether, anschließendes Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels ergab einen harzigen, glasklaren Rückstand.

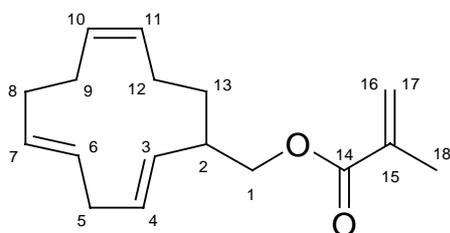


Ausbeute	2.6 g (92 % d. Th.)		
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.1-2.5 (m, 8H, CH ₂ , H ³); 2.5-2.9 (m, 2H, CH, H ²); 3.2-3.8 (m, 4H, CH ₂ , H ¹); 4.8-5.9 (m, 6H, CH, H ⁴)		
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 23.24; 30.17; 30.61; 31.31; 31.54; 34.80; 38.92 (C ³); 44.42; 46.32; 46.78 (C ²); 66.13; 66.69 (C ³); 123.55; 126.31; 126.66; 130.63; 131.49; 131.68; 132.26; 134.23; 145.46 (C ⁴)		
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3341 (br) [v OH, Alkohol]; 3005 (w) [v CH, olef.]; 2918, 2859 (s) [v CH, aliph.]; 1690 (s) [v CC, olef.]; 1456 (s) [v CC, aliph.]; 1027 (s) [δ CO, Alkohol]; 965 (s) [oop CH, <i>trans</i> -Alken]		

MS (70ev)	m/z (%) 222 (33) [M] ⁺ ; 204 (17) [M-H ₂ O] ⁺ ; 191 (4) [M-CH ₂ OH] ⁺ ; 161 (15) [M-2CH ₂ OH] ⁺ ; 145 (4) [C ₁₁ H ₁₃] ⁺ ; 133 (11) [C ₁₀ H ₁₃] ⁺ ; 119 (18) [C ₉ H ₁₁] ⁺ ; 105 (26) [C ₈ H ₉] ⁺ ; 91 (44) [C ₇ H ₇] ⁺ ; 79 (54) [C ₆ H ₇] ⁺ ; 67 (43) [C ₅ H ₇] ⁺ ; 55 (35) [C ₄ H ₇] ⁺ ; 41 (100) [C ₃ H ₅] ⁺		
C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222.33 g/mol	ber.: C 75.63	H 9.97
		gef.: C 76.25	H 9.54

4.2.7 (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat (**12**)

2 g (10.4 mmol) Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**7**) wurden in 20 ml trockenem Pyridin gelöst. Eine Mischung aus 3.2 g (20.8 mmol) Methacrylsäureanhydrid und 10 ml Methylenchlorid wurde zu der eiskalten Lösung getropft. Nach 20 Std. Rühren wurde die Reaktionslösung mit konz. Salzsäure neutralisiert. Die organische Phase wurde zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Eine Vakuumdestillation mit einer Spatelspitze Hydrochinon als Inhibitor ergab 2.5 g (9.6 mmol/ 92%) einer farblosen Flüssigkeit (0.005 mbar /105-106°C). Das Produkt wurde einer weiteren Reinigung durch eine Kieselgel Filtration mit dem Eluenten PE/MTB-Ether 9:1 unterworfen.

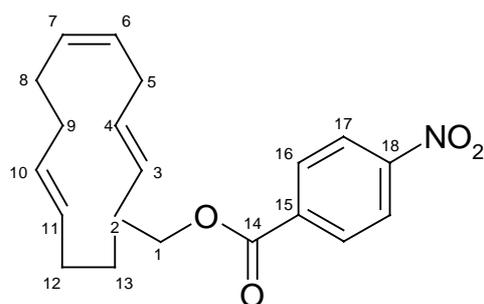


Ausbeute	2.3 g (85 % d. Th.)
Sdp.	95-97°C (0.02 mbar)
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.1-2.9 (m, 11H, CH / CH ₂ , H ^{2,5,8,9,12,13}); 1.9 (s, 3H, CH ₃ , H ¹⁸); 3.8-4.0 (m, 2H, CH ₂ , H ¹); 5.0-5.6 (m, 6H, CH, H ^{3,4,6,7,10,11}); 5.5 (s, 1H, CH, H ¹⁶); 6.1 (s, 1H, CH, H ¹⁷)
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 18.15 (C ¹⁸); 28.01 (C ¹²); 28.95 (C ¹³); 29.75 (C ⁵); 31.45 (C ^{8,9}); 31.51 (C ^{8,9}); 44.66 (C ²); 67.96 (C ¹); 124.57 (C ¹⁷); 126.98 (C ⁴); 129.48 (C ⁶); 131.10 (C ¹¹); 131.62 (C ⁷); 132.17 (C ³); 132.73 (C ¹⁰); 136.33 (C ¹⁵); 166.88 (C ¹⁴);

IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3002 (s) [v CH, olef.]; 2911, 2847 (s) [v CH, aliph.]; 1715 (s) [v CO, Ester]; 1636 (s) [v CC, olef.]; 1448 (m) [v CC, aliph.]; 1159 (s) [δ CO, Ester]; 963 (s) [oop CH, <i>trans</i> -Alken]; 723 (m) [oop CH, <i>cis</i> -Alken]		
MS (70ev)	m/z (%) 260 (13) [M] ⁺ ; 174 (53) [M-Methacrylsäure] ⁺ ; 145 (26) [C ₁₁ H ₁₃] ⁺ ; 133 (19) [C ₁₀ H ₁₃] ⁺ ; 119 (20) [C ₉ H ₁₁] ⁺ ; 105 (27) [C ₈ H ₉] ⁺ ; 91 (50) [C ₇ H ₇] ⁺ ; 79 (70) [C ₆ H ₇] ⁺ ; 67 (48) [C ₅ H ₇] ⁺ ; 55 (15) [C ₄ H ₇] ⁺ ; 41 (100) [C ₃ H ₅] ⁺		
C ₁₇ H ₂₄ O ₂	260.38 g/mol	ber.: C 78.42	H 9.29
		gef.: C 78.18	H 9.17

4.2.8 (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat (**9**)

Eine Lösung von 2.1 g (11.4 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid in 20 ml THF wurde tropfenweise zu einer Mischung von 2.18 g (11.4 mmol) Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien (**7**) und 20 ml trockenem Pyridin im Eisbad gegeben. Nach zwei Stunden intensivem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf eiskalte konz. HCl geschüttet. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel entfernt. Auskristallisation des öligen Rückstandes aus Petrolether ergab farblose Kristalle.

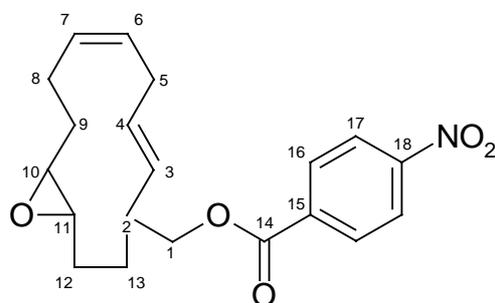


Ausbeute	3.1 g (80 % d. Th.)
Schmp.	66-67°C
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.4 (dm, 2H, CH ₂ , H ¹³); 1.9 (m, 2H, CH ₂ , H ⁸ oder H ⁹); 1.9 (m, 2H, CH ₂ , H ⁸ oder H ⁹); 2.0 (m, 2H, CH ₂ , H ¹²); 2.4 (m, 1H, CH ₂ , H ²); 2.5 (m, 2H, CH ₂ , H ⁵); 4.22 (d, 2H, CH ₂ , H ¹); 5.16 (m, 1H, CH, H ³); 5.23 (m, 1H, CH, H ⁷); 5.28 (m, 1H, CH, H ¹⁰); 5.45 (m, 1H, CH, H ⁶); 5.53 (m, 1H, CH, H ¹¹); 5.59 (m, 1H, CH, H ⁴); 8.21 (m, 2H, CH, H ¹⁶); 8.31 (m, 2H, CH, H ¹⁷)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 28.10 (C^{12}); 29.07 (C^{13}); 29.82 (C^5); 31.53 (C^8) oder (C^9); 31.58 (C^8) oder (C^9); 44.88 (C^2); 69.32 (C^1); 123.50 (C^{17}); 126.92 (C^4); 130.14 (C^6); 130.62 (C^{16}); 131.39 (C^{11}); 131.55 (C^7); 131.93 (C^3); 133.04 (C^{10}); 135.94 (C^{15}); 150.53 (C^{18}); 164.60 (C^{14})	
IR-ATR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2999 (m) [ν CH, olef.]; 2914, 2847 (m) [ν CH, aliph.]; 1713 (s) [ν CO, Ester]; 1653 (m) [ν CC, olef.]; 1522 (s) [ν NO, nitro]; 1442 (m) [ν CC, aliph.]; 1346 (s) [ν NO, nitro]; 953 (s) [oop CH, <i>trans</i> -Alken]; 714 (m) [oop CH, <i>cis</i> -Alken]	
MS (70ev) m/z (%) 341 (9) [$\text{M}]^+$; 174 (43) [$\text{M-Nitrobenzoesäure}]^+$; 150 (45) [$\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CO}]^+$; 145 (25) [$\text{C}_{11}\text{H}_{13}]^+$; 133 (18) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$; 119 (20) [$\text{C}_9\text{H}_{11}]^+$; 105 (42) [$\text{C}_8\text{H}_9]^+$; 91 (66) [$\text{C}_7\text{H}_7]^+$; 79 (100) [$\text{C}_6\text{H}_7]^+$; 67 (78) [$\text{C}_5\text{H}_7]^+$; 55 (27) [$\text{C}_4\text{H}_7]^+$; 41 (86) [$\text{C}_3\text{H}_5]^+$	
$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ 341.41 g/mol	ber.: C 70.36 H 6.79 N 4.10 gef.: C 70.39 H 6.79 N 4.35

4.2.9 (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5-dien)4-nitrobenzoat-9-monoepoxid (**10**)

Eine bei 0°C hergestellte Suspension aus 1.5 g (4.4 mmol) (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)4-nitrobenzoat (**9**) und 0.76 g (4.4 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 50 ml CHCl_3 wird 7 Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Zugabe von 2 g NaHCO_3 und einer Spatelspitze MgSO_4 wird von den Feststoffen abfiltriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus wenig Petrolether umkristallisiert.

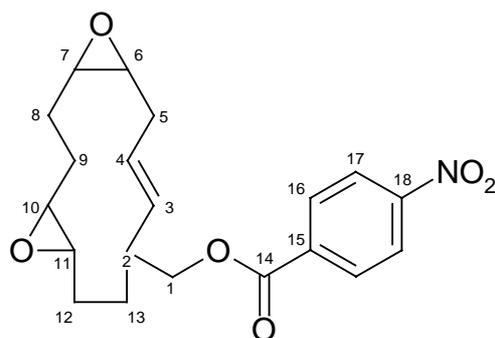


Ausbeute	1.4 g (91 % d. Th.)
Schmp.	162-163°C
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.9-2.6 (m, 10H, CH_2 , $\text{H}^{5,8,9,12,13}$); 2.6-2.7 (m, 1H, CH, H^2); 2.7-3.2 (m, 2H, CH, $\text{H}^{10,11}$); 4.1-4.3 (t, 2H, CH_2 , H^1); 5.2-5.3 (m,	

	1H, CH, H ⁶); 5.3-5.4 (m, 1H, CH, H ⁴); 5.45-5.6 (m, 1H, CH, H ⁷); 5.6-5.7 (m, 1H, CH, H ³); 8.10-8.25 (m, 2H, CH, H ¹⁶); 8.25-8.40 (m, 2H, CH, H ¹⁷)			
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 23.64 (C ⁹); 27.34 (C ¹²); 30.57 (C ¹³); 31.04 (C ⁵); 31.77 (C ⁸); 45.29 (C ²); 60.98 (C ⁶); 61.45 (C ⁷); 69.23 (C ¹); 123.57 (C ¹⁷); 126.31 (C ⁴); 130.03 (C ¹¹); 130.64 (C ¹⁶); 131.39 (C ³); 132.26 (C ¹⁰); 135.74 (C ¹⁵); 150.52 (C ¹⁸); 164.54 (C ¹⁴)			
IR-ATR	ν̃ (cm ⁻¹) = 3114 (w) [v CH, olef.]; 2983, 2930 (m) [v CH, aliph.]; 1715 (s) [v CO, Ester]; 1607 (m) [v CC, olef.]; 1530 (s) [v NO, nitro]; 1271 (s) [v COC, cycl.]; 965 (s) [oop CH, <i>trans</i> -Alken]; 720 (s) [oop CH, <i>cis</i> -Alken]			
MS (70ev)	m/z (%) 355 (2) [M-2H] ⁺ ; 191 (2) [M-Nitrobenzoesäure] ⁺ ; 150 (100) [O ₂ N-C ₆ H ₄ -CO] ⁺ ; 145 (7) [C ₁₁ H ₁₃] ⁺ ; 133 (10) [C ₁₀ H ₁₃] ⁺ ; 119 (20) [C ₉ H ₁₁] ⁺ ; 105 (26) [C ₈ H ₉] ⁺ ; 91 (44) [C ₇ H ₇] ⁺ ; 79 (95) [C ₆ H ₇] ⁺ ; 67 (83) [C ₅ H ₇] ⁺ ; 55 (44) [C ₄ H ₇] ⁺ ; 41 (89) [C ₃ H ₅] ⁺			
C ₂₀ H ₂₃ NO ₅	357.41 g/mol	ber.: C 67.21	H 6.49	N 3.92
		gef.: C 66.84	H 5.98	N 4.01

4.2.10 (Hydroxymethyl-cyclododec-2-en)4-nitrobenzoat-5,9-diepoxid (**11**)

Eine bei 0°C hergestellte Suspension aus 1.0 g (2.8 mmol) (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5-dien)4-nitrobenzoat-9-monoepoxid (**10**) und 0.48 g (2.8 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 30 ml CHCl₃ wird 7 Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Zugabe von 2 g NaHCO₃ und einer Spatelspitze MgSO₄ wird von den Feststoffen abfiltriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus wenig Petrolether umkristallisiert.



Ausbeute	0.95 g (88 % d. Th.)		
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.0-1.1, 1.3-1.5 (m, 2H, CH ₂ , H ¹³); 1.2-1.3, 1.5-2.5 (m, 8H, CH ₂ , H ^{5,8,9,12}); 2.50-2.55 (m, 1H, CH, H ⁶); 2.6-2.7 (m, 1H, CH, H ⁷); 2.75-2.85 (m, 1H, CH, H ²); 2.9-3.0 (m, 1H, CH, H ¹¹); 3.1-3.2 (m, 1H, CH, H ¹⁰); 4.23 (dm, 2H, CH ₂ , H ¹); 5.25-5.40 (m, 1H, CH, H ⁴); 5.55-5.65 (m, 1H, CH, H ³); 8.19 (m, 2H, CH, H ¹⁶); 8.31 (m, 2H, CH, H ¹⁷)		
MS (70ev)	m/z (%) 373 (62) [M] ⁺ ; 207 (6) [M-Nitrobenzoesäure] ⁺ ; 150 (100) [O ₂ N-C ₆ H ₄ -CO] ⁺ ; 133 (12) [C ₁₀ H ₁₃] ⁺ ; 119 (19) [C ₉ H ₁₁] ⁺ ; 105 (33) [C ₈ H ₉] ⁺ ; 91 (92) [C ₇ H ₇] ⁺ ; 79 (89) [C ₆ H ₇] ⁺ ; 67 (73) [C ₅ H ₇] ⁺ ; 55 (42) [C ₄ H ₇] ⁺ ; 41 (90) [C ₃ H ₅] ⁺		
C ₂₀ H ₂₃ NO ₆	373.41 g/mol	ber.: C 64.33	H 6.21 N 3.75
		gef.: C 62.18	H 6.39 N 3.33

4.3 Homo- und Copolymerisation des Hydroxymethylcyclododecatrienmethacrylats

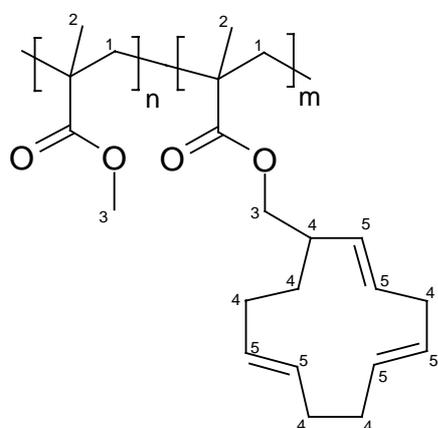
4.3.1 Poly[(hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat] (**13**)

1 g (3.84 mmol) (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat (**12**) wurde mit Hilfe einer Spritze zu einer -55°C kalten Lösung aus 1 ml Butyllithium (15%ige Hexan-Lsg.) in 3 ml abs. THF injiziert. Nach dem Anstieg der Viskosität der Reaktionsmischung wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Das resultierende farblose Produkt wurde in 50 ml Methanol gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 0.7-2.9 (m, 13H, CH ₂); 2.0 (m, 3H, CH ₃); 3.5-4.0 (m, 2H, CH ₂ -O); 4.9-5.6 (m, 6H, CH)		
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3001 (s) [ν CH, olef.]; 2911, 2847 (s) [ν CH, aliph.]; 1726 (s) [ν CO, Ester]; 1448 (s) [ν CC, aliph.]; 1155 (s) [δ CO, Ester]; 963 (m) [oop CH, <i>trans</i> -Alken]; 725 (s) [oop CH, <i>cis</i> -Alken]		
GPC (THF)	M _w = 8200 g/mol	M _n = 5000 g/mol	M _w /M _n = 1.64
T _g	53.0°C		
[C ₁₇ H ₂₄ O ₂] _n	(260.38) _n	ber.: C 78.42	H 9.29
		gef.: C 77.28	H 9.70

4.3.2 Poly[(hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat]-*b*-poly(methylmethacrylat) (**14**)

0.5 g (5 mmol) Methylmethacrylat wurde zu einer -55°C kalten Mischung aus 1 ml Butyllithium in 3 ml abs. THF injiziert. Nach einminütigem Rühren wurden weitere 1 g (3.8 mmol) (Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)methacrylat (**12**) zu der Reaktionslösung gespritzt. Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließendes Ausfällen in 50 ml Methanol ergab einen farblosen Feststoff der im Vakuum getrocknet wurde.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.94 (d, 8.7H, CH_3 , H^2); 1.21 (s, 5.1H, CH_2 , H^1); 1.35-2.90 (m, 20.4H, CH_2 , H^4); 3.3-4.0 (m, 10.3H, CH_2 , H^3); 4.9-5.7 (m, 6H, CH, H^5)

IR-ATR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3001 (w) [ν CH, olef.]; 2949, 2850 (w) [ν CH, aliph.]; 1726 (s) [ν CO, Ester]; 1446 (m) [ν CC, aliph.]; 1147 (s) [δ CO, Ester]; 964 (m) [oop CH, *trans*-Alken]

GPC (THF) $M_w = 132800$ g/mol $M_n = 110600$ g/mol $M_w/M_n = 1.20$

T_g 58.8°C

$[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]_{3.7} / [\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2]_{(632.2)_n}$

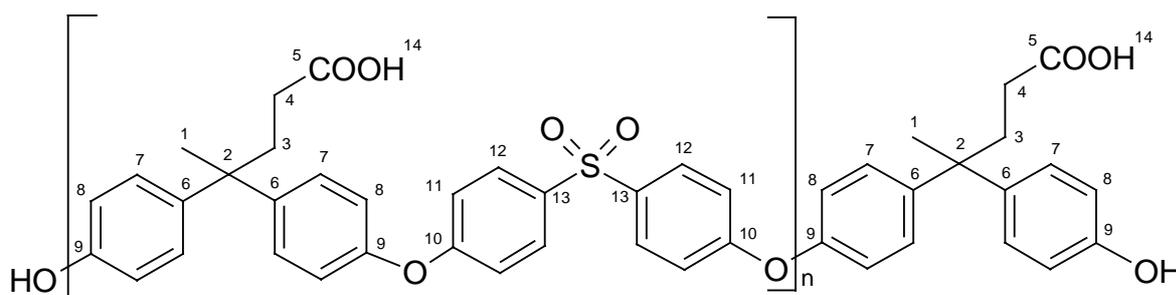
ber.: C 67.63 H 8.58

gef.: C 63.03 H 8.03

4.4 Synthese der ungesättigten Polyether

4.4.1 Oligo[oxy-1,4-phenylsulfonyl-1,4-phenyloxy-4,4'-(4,4-diphenylpentansäure)] (n = 8) (**19**)

9.43 g (32.93 mmol) 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**16**) wurden in einer Mischung aus 300 ml trockenem DMSO und 75 ml trockenem Toluol gelöst. Nach der Zugabe von 23 g (0.17 mol) K_2CO_3 wurde das Gemisch unter Rühren sechs Stunden lang auf 170°C erhitzt, um entstehendes Wasser mit Toluol als azeotropen Schlepper zu entfernen. Dann wurden 8.36 g (29.11 mmol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (**17**) zu der Suspension gegeben. Nach weiteren 17 Stunden Erhitzen auf 170°C ließ man das Reaktionsgemisch abkühlen, wobei eine Phasentrennung zu beobachten war. Die obere Phase wurde verworfen und die untere mit 100 ml THF, sowie vorsichtig mit 80 ml konz. HCl versetzt. Anschließend wurde die wäßrige Phase mit THF ausgeschüttelt; die organischen Phasen wurden gesammelt und eingengt. Durch sehr langsames Eintropfen dieser viskosen Lösung in ca. 2 l dest. Wasser wurde das Rohprodukt erhalten, welches nach 20 Std. intensivem Rühren abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen wurde. Der Oligosulfonether wurde zur endgültigen Reinigung in 100 ml THF gelöst und in 2.5 l Ethanol gefällt. Das Produkt wurde drei Tage lang bei 80°C im Vakuum getrocknet.



Ausbeute 11.6 g (74 % d. Th.) farbloses, amorphes Pulver

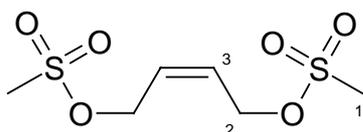
1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 1.59 (s, 3H, CH_3 , H^1); 2.01 (s{br}, 2H, CH_2 , H^3); 2.35 (s{br}, 2H, CH_2 , H^4); 7.03 (s{br}, 4H, CH, H^8); 7.08 (s{br}, 4H, CH, H^7); 7.24 (s{br}, 4H, CH, H^{11}); 7.88 (s{br}, 4H, CH, H^{12})

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 27.58 (C^1); 30.43 (C^4); 36.71 (C^3); 45.40 (C^2); 118.49 (C^8); 120.35 (C^{11}); 129.48 (C^7); 130.41 (C^{12}); 135.82 (C^{13}); 145.78 (C^6); 153.01 (C^9); 161.93 (C^{10}); 174.94 (C^5)

IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3417 (w) [v OH, Säure]; 3069 (w) [v CH, arom.]; 2950 (m) [v CH, aliph.]; 1731 (s) [v CO, Säure]; 1486 (s) [v CC, arom.]; 1237 (s) [v COC, arom.]; 1321, 1147 (s) [v SO, Sulfon]; 833 (s) [δ CH, 1,4-subst. Aromat]		
GPC (THF)	$M_w = 5060$ g/mol	$M_n = 2510$ g/mol	$M_w / M_n = 2.02$
T_g	75.9°C		
	$[(C_{29}H_{24}O_6S)_n]C_{17}H_{18}O_4$	$[(500.58)_n]286.32$ g/mol	

4.4.2 *cis*-Butendiol-dimesylat (**18**)

5 ml (60.72 mmol) *cis*-Butendiol wurden zu einer Mischung aus 20 ml Diethylether und 20 ml Triethylamin gegeben. Daraufhin wurden 9.5 ml (0.12 mol) Methansulfonylchlorid innerhalb von 2 Std. bei einer Temperatur niedriger als -20°C zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde eine weitere Stunde gerührt, bevor die Reaktionsmischung mit eisgekühlter 1N Salzsäure neutralisiert wurde. Zweimalige Extraktion mit jeweils 100 ml Diethylether, anschließendes Trocknen der org. Phase mit MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels ergab einen farblosen Feststoff, der aus CHCl₃ / PE umkristallisiert wurde.

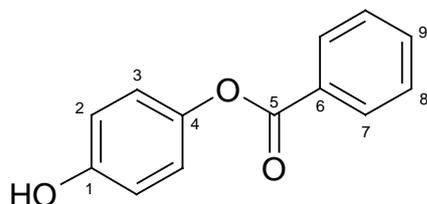


Ausbeute	11.58 g (78 % d. Th.)		
Schmp.	64°C		
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 3.06 (s, 6H, CH ₃ , H ¹); 4.86 (d, ³ J _{HH} = 8.4 Hz, 4H, CH ₂ , H ²); 5.96 (m, 2H, CH, H ³)		
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 38.24 (C ¹); 65.56 (C ²); 128.35 (C ³)		
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3033 (m) [v CH, aliph.]; 2942 (w) [v CH, aliph.]; 1331, 1165 (s) [v S=O]; 723 (s) [oop CH, <i>cis</i> -Alken]		
MS (70ev)	m/z (%) 244 (1) [M] ⁺ ; 214 (1) [M-CH ₃ -O] ⁺ ; 149 (33) [M-SO ₃ CH ₃] ⁺ ; 135 (24) [M-CH ₂ OSO ₂ CH ₃] ⁺ ; 109 (3) [CH ₂ OSO ₂ CH ₃] ⁺ ; 79 (100) [CH ₃ SO ₂] ⁺ ; 70 (100) [OCH ₂ CHCHCH ₂] ⁺		
C ₆ H ₁₂ O ₆ S ₂	244.29 g/mol	ber.: C 29.50	H 4.95
		gef.: C 29.53	H 4.91
			S 26.30

4.4.3 4-Hydroxyphenyl-benzoat (**20**)

5.5 g (50 mmol) Hydrochinon werden in 20 ml Wasser gelöst, mit einer Lösung von 6 g (55 mmol) Natriumcarbonat in 40 ml Wasser vereinigt und dazu unter intensivem Rühren 7 g (50 mmol) Benzoylchlorid innerhalb von 20 min. zugetropft. Durch gelegentliches Kühlen wird die Temperatur bei unter 20°C gehalten.

Nach beendeter Zugabe wird kurz nachgerührt und das ausgeschiedene Produkt in CH₂Cl₂ aufgenommen. Die org. Phase wird intensiv mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus CCl₄ umkristallisiert.

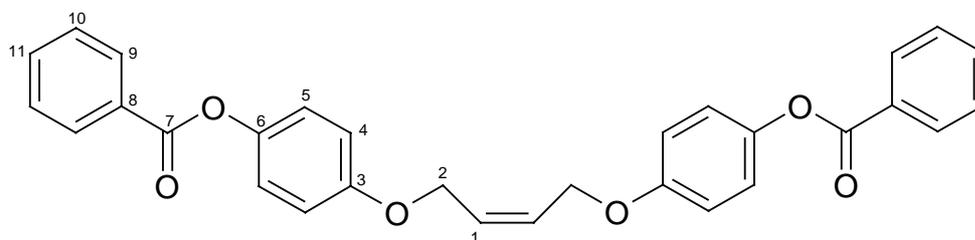


Ausbeute	10 g (93 % d. Th.)		
Schmp.	130-131°C		
¹ H-NMR	(400 MHz, d ₆ -DMSO): δ (ppm) = 6.85 (AA'-Teil eines AA'XX'-Spinsystems, ³ J _{AX} = 8.8 Hz, 2H, CH, H ²); 7.07 (XX'-Teil eines AA'XX'-Spinsystems, ³ J _{AX} = 8.8 Hz, 2H, CH, H ³); 7.56 (m, 2H, CH, H ⁸); 7.69 (m, 1H, CH, H ⁹); 8.10 (m, 2H, CH, H ⁷); 9.59 (s, OH)		
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, d ₆ -DMSO): δ (ppm) = 115.67 (C ²); 122.46 (C ³); 128.80 (C ⁷); 129.21 (C ⁶); 129.62 (C ⁸); 133.71 (C ⁹); 142.78 (C ⁴); 155.18 (C ¹); 164.92 (C ⁵)		
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3450 (s) [ν OH, Phenol]; 3065 (w) [ν CH, arom.]; 1710 (s) [ν CO, Ester]; 815 (s) [δ CH, 1,4-Aromat]; 702, 711 (s) [δ CH, monosubst. Aromat]		
MS (70ev)	m/z (%) 214 (24) [M] ⁺ ; 109 (7) [Hydrochinon] ⁺ ; 105 (98) [C ₆ H ₅ CO] ⁺ ; 77 (100) [C ₆ H ₅] ⁺		
C ₁₃ H ₁₀ O ₃	214.22 g/mol	ber.: C 72.89	H 4.71
		gef.: C 72.65	H 4.59

4.4.4 Bis-4-(4-hydroxyphenyl-benzoat)*cis*-butendiolether (**21**)

Zu einer Suspension von 6 g (43 mmol) Kaliumcarbonat in 100 ml THF wurden 8 g (37.3 mmol) 4-Hydroxyphenyl-benzoat gegeben und 2 Std. lang gerührt. Anschließend wurden 4.5 g (18.4 mmol) *cis*-Butendiol-dimesylat geschüttet und weitere 2 Tage lang bei RT gerührt.

Die Reaktionslösung wurde auf eisgekühlte 1N HCl und zur besseren Phasentrennung auf 100 ml Diethylether gegossen. Die organische Phase wurde mehrfach mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung gereinigt, bevor sie über MgSO₄ getrocknet wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.



Ausbeute 8.25 g (92 % d.Th.)

Schmp. 47-48°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.75 (d, ³J_{HH} = 4.06 Hz, 4H, CH₂, H²); 6.01 (m, 2H, CH, H¹); 7.01 (m, 4H, CH, H⁴); 7.19 (m, 4H, CH, H⁵); 7.55 (m, 4H, CH, H¹⁰); 7.67 (m, 2H, CH, H¹¹); 8.24 (m, 4H, CH, H⁹)

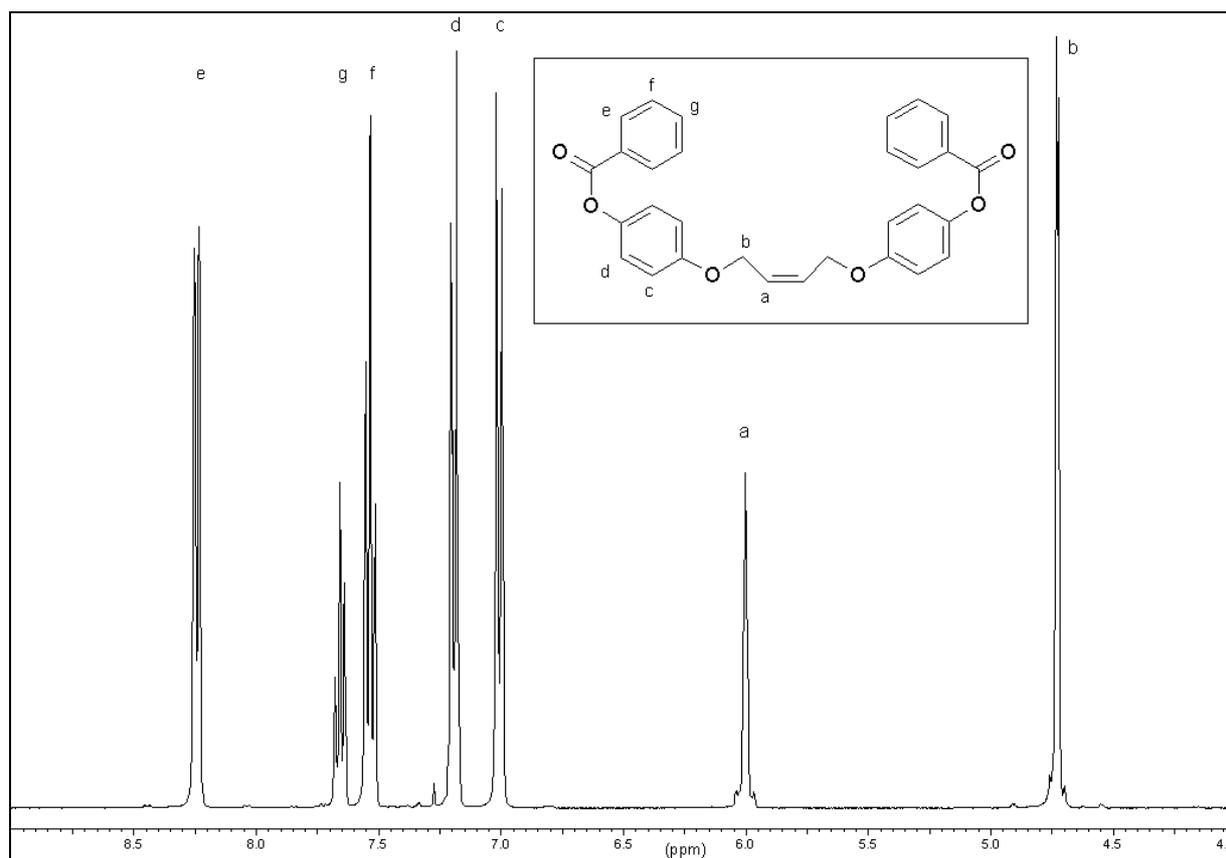


Abbildung 4-1: ^1H -NMR Spektren der benzoylierten Verbindung (**21**) [400MHz, CDCl_3]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 64.86 (C^2); 115.60 (C^4); 122.80 (C^5); 128.77 (C^1); 129.63 (C^8); 129.86 (C^9); 130.37 (C^{10}); 133.65 (C^{11}); 144.97 (C^6); 156.32 (C^3); 165.61 (C^7)

IR-ATR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060 (w) [ν CH, arom.]; 2865 (w) [ν CH, aliph.]; 1728 (s) [ν CO, Ester]; 1504 (s) [ν CC, arom.]; 1279 (m) [ν CO, Ether]; 870 (m) [δ CH 1,4-subst. Aromat]; 697 (s) [oop CH_{cis} , olef.]

MS (70ev) m/z (%) 480 (10) [$\text{M}]^+$; 267 (22) [M -Hydrochinon-Bzl] $^+$; 214 (3) [Hydrochinon-Bzl] $^+$; 105 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$; 77 (49) [C_6H_5] $^+$

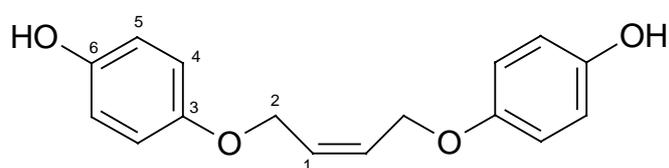
$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_6$ 480.52 g/mol

ber.: C 74.99 H 5.03

gef.: C 75.23 H 5.16

4.4.5 Bis-4-(4-hydroxyphenyl)*cis*-but-2-endiolether (**22**)

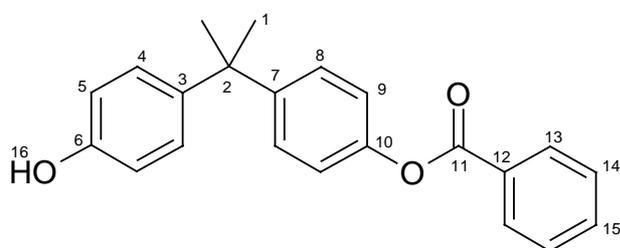
5 g (10.4 mmol) Bis-4-(4-hydroxyphenyl-benzoat)*cis*-butendiolether wurden in 50 ml ges. methanolischer K_2CO_3 -Lösung gelöst und 48 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit eisgekühlter 1N HCl neutralisiert und mit 100 ml Diethylether versetzt. Mehrmaliges Waschen der org. Phase mit 50 ml Wasser und Entfernen des flüchtigen Lsgm. ergab einen farblosen Feststoff, der aus Wasser umkristallisiert wurde.



Ausbeute	2.4 g (84 % d. Th.)		
Schmp.	47-48°C		
1H -NMR	(400 MHz, d_4 -MeOD): δ (ppm) = 4.60 (d, $^3J_{HH} = 3.79$ Hz, 2H, CH_2 , H^2); 4.79 (s, OH); 5.83 (m, 1H, CH, H^1); 6.71 (m, 2H, CH, H^5); 6.77 (m, 2H, CH, H^4)		
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR	(100.6 MHz, d_4 -MeOD): δ (ppm) = 64.89 (C^2); 115.60 (C^4); 115.80 (C^5); 128.55 (C^1); 151.32 (C^6); 152.00 (C^3)		
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3379 (m, br) [ν OH]; 3035 (w) [ν CH, arom.]; 2964 (w), 2907 (w), 2862 (w) [ν CH, aliph.]; 1503 (s) [ν CC, arom.]; 1203 (m, br) [ν CO, Ether]; 818 (s) [δ CH 1,4-subst. Aromat]; 703 (m) [oop CH_{cis} olef.]		
MS (70ev)	m/z (%) 272 (17) [M] $^+$; 163 (60) [M -Hydrochinon] $^+$; 109 (100) [Hydrochinon] $^+$; 93 (3) [C_6H_4OH] $^+$		
$C_{16}H_{16}O_4$	272.30 g/mol	ber.: C 70.58	H 5.92
		gef.: C 70.00	H 5.90

4.4.6 (Bisphenol A)4-monobenzoat (**23**)

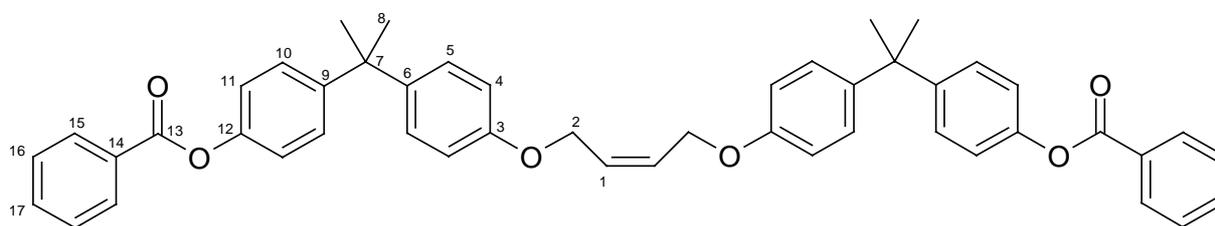
10 g (43.8 mmol) Bisphenol A und 1.75 g (43.8 mmol) NaOH werden in 70 ml Wasser und 15 ml *i*-Propanol gelöst und dazu unter intensivem Rühren 5 ml (43.0 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid innerhalb von 1 min. zugetropft. Man hält die Temperatur durch gelegentliches Kühlen bei 10-15°C. Nach beendeter Zugabe wird kurz nachgerührt, das ausgeschiedene Produkt in Methylenchlorid aufgenommen, die CH₂Cl₂ Lösung mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert; man erhält 12.5 g (86 %) Bisphenol A-monobenzoat in farblosen Kristallen.



Ausbeute	12.5 g (86 % d. Th.)		
Schmp.	146-147°C		
¹ H-NMR	(400 MHz, d ₄ -MeOD): δ (ppm) = 1.62 (s, 6H, CH ₃ , H ¹); 6.71 (m, 2H, CH, H ⁵); 7.07 (m, 4H, CH, H ^{8,4}); 7.26 (m, 2H, CH, H ⁹); 7.48 (m, 2H, CH, H ¹⁴); 7.62 (m, 1H, CH, H ¹⁵); 8.13 (m, 2H, CH, H ¹³)		
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, d ₄ -MeOD): δ (ppm) = 30.33 (C ¹); 41.80 (C ²); 114.57 (C ⁵); 120.79 (C ⁹); 127.58 (C ⁴); 127.68 (C ⁸); 128.55 (C ¹³); 129.60 (C ¹²); 129.79 (C ¹⁴); 133.60 (C ¹⁵); 141.40 (C ³); 148.83 (C ¹⁰); 149.12 (C ⁷); 155.00 (C ⁶); 165.57 (C ¹¹)		
IR-ATR	ν̃ (cm ⁻¹) = 3447 (br) [ν OH, phenol.]; 3064 (w) [ν CH, arom.]; 2965 (m) [ν CH, aliph.]; 1713 (s) [ν CO, Ester]; 827 (s) [δ CH, 1,4-subst. Aromat]		
MS (70ev)	m/z (%) 332 (33) [M] ⁺ ; 317 (31) [M-CH ₃] ⁺ ; 228 (13) [M-Bzl] ⁺ ; 197 (3) [C ₆ H ₄ COOPh] ⁺ ; 135 (4) [HO-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂] ⁺ ; 119 (14) [HO-C ₆ H ₄ -C(CH ₃)] ⁺ ; 105 (100) [C ₆ H ₅ CO] ⁺ ; 77 (51) [C ₆ H ₅] ⁺		
C ₂₂ H ₂₀ O ₃	332.40 g/mol	ber.: C 79.50	H 6.06
		gef.: C 80.21	H 6.24

4.4.7 Bis-4-[(bisphenol A)4-monobenzoat]*cis*-buten-diolether (**24**)

4.8 g (14.4 mmol) (Bisphenol A)4-monobenzoat (**23**) und 2.1 g (15 mmol) K_2CO_3 in 150 ml trockenem THF suspendiert und 30 min. gerührt. Nach Zugabe von 1.75 g (7.2 mmol) *cis*-Butendiol-dimesylat (**18**) und weiteren 24 stündigem Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung mit 100 ml verd. Salzsäure neutralisiert. Die wäßrige Phase wurde mehrfach mit einem THF/ Diethylether Gemisch extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und vom Lösungsmittel unter vermindertem Druck befreit.



Ausbeute 5.15 g (99 % d. Th.)

Schmp. 47-48°C

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.72 (s, 12H, CH_3 , H^8); 4.69 (d, 4H, CH_2 , H^2); 5.96 (m, 2H, CH, H^1); 6.88 (m, 4H, CH, H^4); 7.20 (m, 8H, $H^{5,10}$); 7.33 (m, 4H, CH, H^{11}); 7.51 (m, 4H, CH, H^{16}); 7.63 (m, 2H, CH, H^{17}); 8.23 (m, 4H, CH, H^{15})

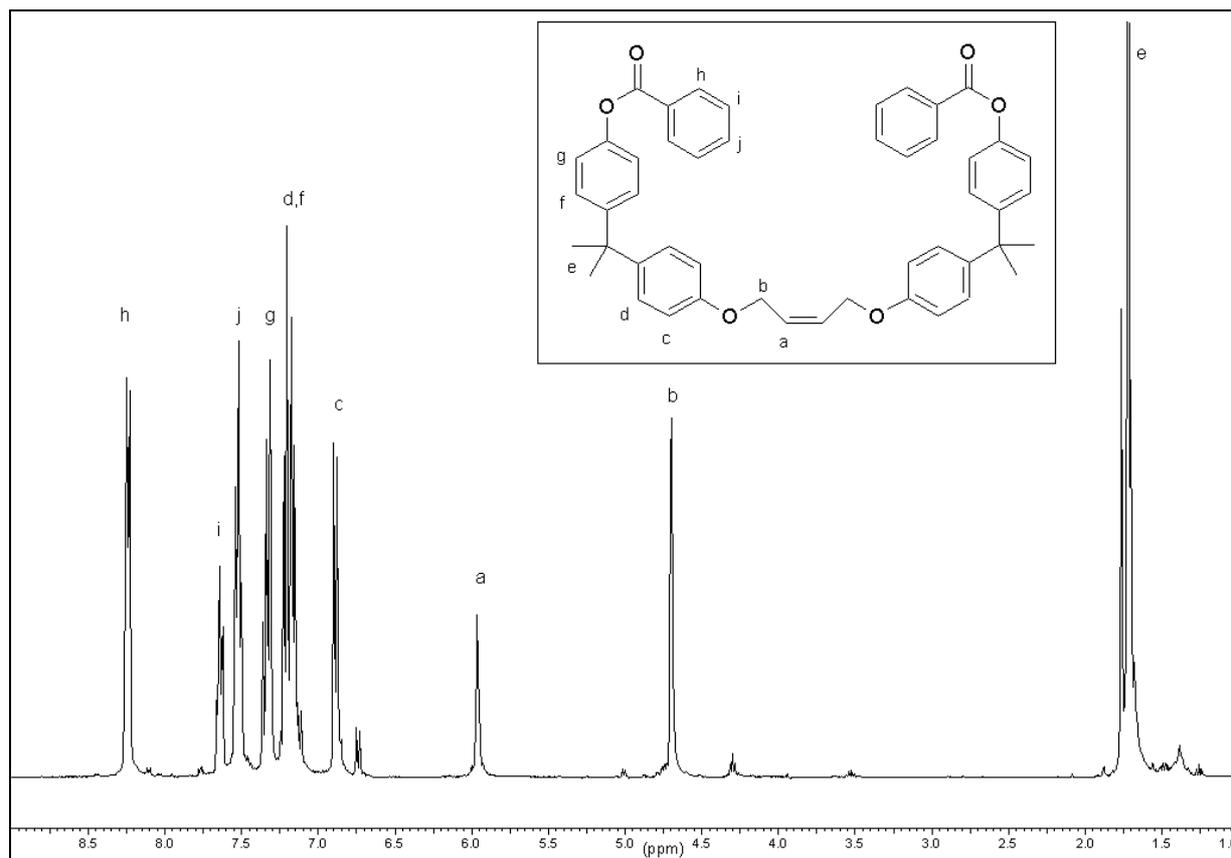


Abbildung 4-2: ^1H -NMR Spektren der benzylierten Verbindung (**24**) [400MHz, CDCl_3]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 30.90 (C^8); 42.02 (C^7); 64.11 (C^2); 114.07 (C^4); 120.88 (C^{11}); 121.01 (C^{10}); 127.72 (C^5); 128.43 (C^1); 128.51 (C^{15}); 129.56 (C^{14}); 133.39 (C^{17}); 142.83 (C^6); 148.39 (C^{12}); 148.64 (C^9); 156.30 (C^3); 165.13 (C^{13})

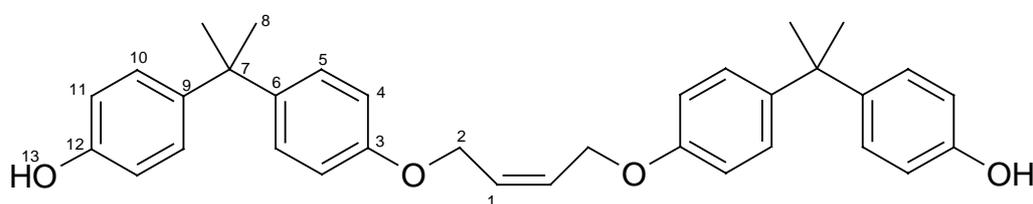
IR-ATR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060 (w) [ν CH, arom.]; 2964, 2927 (m) [ν CH, aliph.]; 1731 (s) [ν CO, Ester]; 1260 (s) [ν COC, Ether]; 827 (s) [δ CH 1,4-subst. Aromat]; 703 (s) [oop CH_{cis}]

MS (70ev) m/z (%) 716 (2) [M^+]; 384 (13) [M -Bisphenol A-Bzl] $^+$; 332 (6) [Bisphenol A-Bzl] $^+$; 239 (32) [Bisphenol A- CH_2] $^+$; 105 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$] $^+$

$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{O}_6$ 716.88 g/mol ber.: C 80.42 H 6.19
gef.: C 79.88 H 6.25

4.4.8 Bis-(4-bisphenol A)cis-buten-diolether (**25**)

4 g (5.6 mmol) Bis-4-[(bisphenol-A)4-monobenzoat]cis-buten-diolether (**24**) wurden in 100 ml einer gesättigten methanolischen K_2CO_3 Lösung gelöst und zwei Tage lang bei RT gerührt. Nach Neutralisation der Reaktionslösung mit verd. Salzsäure und dreifache Extraktion der wäßrigen Phase mit je 50 ml THF wurden die vereinigten org. Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand aus einem Methanol/Wasser Gemisch umkristallisiert.



Ausbeute 2.4 g (85 % d. Th.)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.79 (s, 12H, CH_3 , H^8); 4.80 (d, $^3J_{HH}=3.8$ Hz, 4H, CH_2 , H^2); 6.07 (t, 2H, CH, H^1); 6.67 (s{br}, 2H, OH, H^{13}); 6.91 (m, 4H, CH, H^{11}); 7.00 (m, 4H, CH, H^{10}); 7.25 (m, 4H, CH, H^4); 7.32 (m, 4H, CH, H^5)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 31.41 (C^8); 42.03 (C^7); 64.67 (C^2); 114.55 (C^4); 115.25 (C^{11}); 127.94 (C^{10}); 128.16 (C^5); 129.34 (C^1); 143.36 (C^9); 143.98 (C^6); 153.67 (C^{12}); 156.40 (C^3)

MS (70ev) m/z (%) 508 (26) $[M]^+$; 281 (31) $[M-Bisphenol A]^+$; 228 (7) $[Bisphenol A]^+$; 135 (100) $[HO-C_6H_4-C(CH_3)_2]^+$; 119 (29) $[HO-C_6H_4-C(CH_3)]^+$; 41 (13) $[Allyl]^+$

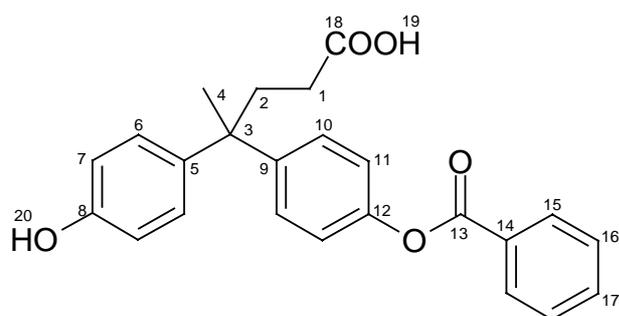
$C_{34}H_{36}O_4$ 508.66 g/mol

ber.: C 80.28 H 7.13

gef.: C 79.67 H 7.10

4.4.9 [4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]4-monobenzoat (**26**)

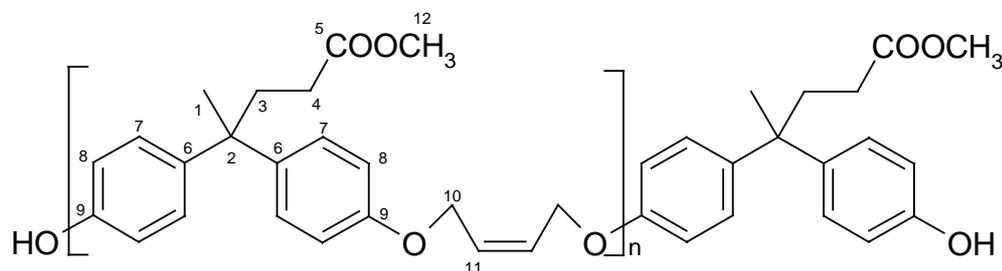
10 g (34.9 mmol) 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**16**) und 2.77 g (70 mmol) NaOH werden in 70 ml Wasser suspendiert und solange mit einer Menge von *i*-Propanol versetzt, bis das Reaktionsgemisch sich gerade auflöst. Dazu wird unter intensivem Rühren 4.2 ml (36 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid innerhalb von 1 min. gespritzt. Man hält die Temperatur durch gelegentliches Kühlen bei 10-15°C. Nach beendeter Zugabe wird kurz nachgerührt, und die milchige Suspension mit verd. Salzsäure neutralisiert. Das ausgeschiedene Produkt in Methylenchlorid aufgenommen, die CH₂Cl₂ Lösung mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert; man erhält 12.1 g (89 %) [4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure]4-monobenzoat in farblosen Kristallen.



Schmp.	164-165°C
¹ H-NMR	(400 MHz, d ₄ -MeOD): δ (ppm) = 1.51, 1.64 (s, 3H, CH ₃ , H ⁴); 2.06, 2.13 (m, 2H, CH ₂ , H ²); 2.34, 2.49 (m, 2H, CH ₂ , H ¹); 6.70 (m, 2H, CH, H ⁷); 7.00 (m, 2H, CH, H ¹¹); 7.13 (m, 2H, CH, H ⁶); 7.28 (m, 2H, CH, H ¹⁰); 7.50 (m, 2H, CH ₂ , H ¹⁶); 7.64 (m, 1H, CH, H ¹⁷); 8.14 (m, 2H, CH, H ¹⁵)
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, d ₄ -MeOD): δ (ppm) = 27.04, 27.32 (C ⁴); 29.87, 30.06 (C ¹); 36.59, 36.92 (C ²); 44.80, 45.29 (C ³); 114.72 (C ⁷); 121.31 (C ¹¹); 128.15 (C ⁶); 128.32 (C ¹⁰); 128.68 (C ¹⁵); 129.65 (C ¹⁴); 129.96 (C ¹⁶); 133.75 (C ¹⁷); 140.24 (C ⁵); 146.44 (C ⁹); 149.26 (C ¹²); 155.04 (C ⁸); 165.37 (C ¹³); 176.14, 176.65 (C ¹⁸)
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 2970 (w) [ν CH, aliph.]; 1730 (s) [ν CO, Ester], 1205 (s) [δ CO, Ester]; 706 (s) [monosubst. Aromat]
MS (70ev)	m/z (%) 390 (2) [M] ⁺ ; 317 (29) [M-C ₂ H ₄ COOH] ⁺ ; 286 (3) [M-C ₇ H ₅ O] ⁺ ; 213 (38) [M-C ₂ H ₄ COOH, -C ₇ H ₅ O] ⁺ ; 105 (100) [C ₇ H ₅ O] ⁺ ; 77 (37) [C ₆ H ₅] ⁺
C ₂₄ H ₂₂ O ₅	390.44 g/mol ber.: C 73.83 H 5.68 gef.: C 72.92 H 5.56

4.4.10 Poly[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäuremethylester]*cis*-butendiolether (**30**)

5.05 g (16.8 mmol) 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäuremethylester und 5 g (36.2 mmol) K_2CO_3 wurden in 50 ml THF gelöst und 3 Std. gerührt. Anschließend wurden 4.11 g (16.8 mmol) *cis*-Butendioldimesylat zu der Reaktionslösung gegeben und weitere 48 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde eingengt und in 100 ml verd. Salzsäure getropft. Der erhaltene farblose Feststoff wurde ein weiteres mal auf diese Art und Weise gereinigt, bevor er über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet wurde.



Ausbeute 5.7 g (92 % d. Th.)

1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 1.51 (s{br}, 3H, CH_3 , H^1); 2.02 (s{br}, 2H, CH_2 , H^3); 2.30 (s{br}, 2H, CH_2 , H^4); 3.51 (s{br}, 3H, CH_3 , H^{12}); 4.65 (s{br}, 4H, CH_2 , H^{10}); 5.82 (s{br}, 2H, CH, H^{11}); 6.83 (m, 4H, CH, H^8); 7.01 (m, 4H, CH, H^7)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 27.13 (C^1); 30.25 (C^4); 36.73 (C^3); 44.53 (C^2); 51.82 (C^{12}); 64.34 (C^{10}); 129.06 (C^{11}); 114.72 (C^8); 128.40 (C^7); 141.50 (C^6); 156.60 (C^9); 173.94 (C^5)

GPC (THF) $M_n = 5570$ g/mol $M_w = 9410$ g/mol $M_w / M_n = 1.7$

T_g 64.3°C

$C_{18}H_{20}O_4[C_{22}H_{24}O_4]_n$ 300.36[352.43] $_n$ g/mol ber.: C 73.60 H 6.79

gef.: C 73.00 H 7.01

4.5 Synthese der Carboxystyrolerivate

4.5.1 *p*-Carboxybenzylbromid (**31**)⁶⁹

81.6 g (0.6 mol) *p*-Tolylsäure, 108.0 g (0.6 mol) N-Bromsuccinimid und 1 g Dibenzoylperoxid werden in 750 ml CCl₄ (abs.) suspendiert und unter intensivem Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Bei ca. 90°C Außentemperatur springt die Reaktion unter Schäumen und Gasentwicklung an. Die Farbe des Reaktionsgemisches geht innerhalb weniger Minuten von Gelb nach Hellocker über. Man erhöht die Temperatur des Heizbades auf 100°C und erhitzt noch solange, bis das Reaktionsgemisch sich entfärbt hat.

Man kühlt im Eisbad, filtriert ab und legt das Filtrat zur Seite. Der Filterkuchen wird noch dreimal mit je 30 ml Petrolether gewaschen. Zur Entfernung des Succinimids wird der Filterkuchen 10 min lang bei RT in 1000 ml Wasser suspendiert. Das zurückbleibende Produkt wird abgesaugt, mit H₂O gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert (nicht in den Kühlschrank stellen). Das farblose Produkt wird über Nacht bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	95.5 g (74 % d. Th.)
Schmp.	222-223°C
¹ H-NMR	(400 MHz, d ₆ -DMSO): δ (ppm) = 4.72 (s, 2H, CH ₂ Br); 7.53 (AA'-Teil eines AA'XX'-Spinsystems, ³ J _{AX} = 8.25 Hz, C ₆ H ₄); 7.91 (XX'-Teil eines AA'XX'-Spinsystems, ³ J _{AX} = 8.25 Hz, C ₆ H ₄); 12.10 (s{br}, 1H, COOH)
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 1695 (s) [v CO, Säure]
MS (70ev)	m/z (%) 215 (11) [M] ⁺
C ₈ H ₇ BrO ₂	215.05 g/mol

4.5.2 (*p*-Carboxybenzyl)triphenylphosphoniumbromid (**32**)

Eine Lösung aus äquimolaren Mengen *p*-Carboxybenzylbromid (**31**) (M = 215.0 g/mol) und Triphenylphosphan (M = 262.3 g/mol) wird in 1.5 l wasserfreiem Aceton 90 min. unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs klare Lösung wird rasch milchig trübe und scheidet das Phosphoniumsalz als farblosen Niederschlag ab.

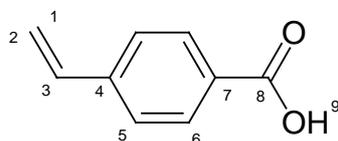
Nach Abkühlen im Eisbad wird abgesaugt, mit 300 ml Diethylether gewaschen, die Mutterlauge auf ca. 1/3 eingengt und das auskristallisierte Produkt isoliert.

Ausbeute	88 % d. Th.
Schmp.	298-300°C
¹ H-NMR	(400 MHz, d ₆ -DMSO): δ (ppm) = 5.42 (d, ² J _{PH} = 16.36 Hz, 2H, CH ₂ -P); 7.23 (d, ³ J _{HH} = 6.53 Hz, AA'-Teil der TolyI-Protonen); 7.49-8.09 (m, 17H, H _{arom.}); 12.2 (s{br}, 1H, COOH)
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 1700 (s) [ν CO, Säure]
MS (70ev)	m/z (%) 397 (27) [M-Br] ⁺
C ₂₆ H ₂₂ BrPO ₂	215.05 g/mol

4.5.3 *p*-Carboxystyrol (**33**)

Zur Suspension von 47.7 g (0.1 mol) (*p*-Carboxybenzyl)triphenylphosphoniumbromid (**32**) in 500 ml 30% iger wäßriger Formaldehydlösung und 150 ml Wasser tropft man unter Rühren innerhalb von 30 min. eine Lösung von 30.0 g (0.8 mol) Natriumhydroxid in 150 ml Wasser. Nach ca. 5 min. Tropfdauer klärt das Reaktionsgemisch auf, um sich nach ca. 15 min durch Ausscheiden von Triphenylphosphanoxid wieder milchig weiß zu trüben. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei RT gerührt.

Man filtriert ab, wäscht dreimal mit je 100 ml Wasser nach und säuert das Filtrat durch langsames Zutropfen von 100 ml 6 molarer HCl auf ca. pH = 1 an. Dabei fällt das Produkt als farbloser, voluminöser Niederschlag aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40°C getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus 300 ml EtOH / Wasser 7:3 und liefert *p*-Carboxystyrol in Form farbloser Nadeln.

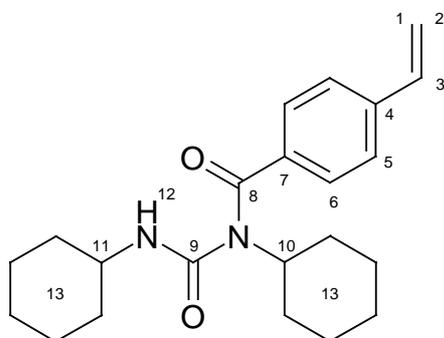


Ausbeute	11.3 g (76 % d. Th.)
Schmp.	142-145°C (Zers.)
DC-Kontrolle	(R _f = 0.80, Kieselgel/Aceton)
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 5.46 (d, ³ J _{HH_{cis}} = 11.0 Hz, 1H, H ¹); 5.94 (d, ³ J _{HH_{trans}} = 17.6 Hz, 1H, H ²); 6.82 (dd, ³ J _{HH_{trans}} = 17.6 Hz, ³ J _{HH_{cis}} = 11.0 Hz, 1H,

	H ³); 7.54 (AA'-Teil eines AA'XX'-Spinsystems, ³ J _{AX} = 8.3 Hz, 2H, H ⁵); 8.13 (XX'-Teil eines AA'XX'-Spinsystems, ³ J _{AX} = 8.3 Hz, 2H, H ⁵); 11.48 (s, 1H, H ⁹)
¹³ C{ ¹ H}-NMR (100.6 MHz, CDCl ₃):	δ (ppm) = 116.89 (1C, C ¹); 126.20 (2C, C ⁵); 130.54 (2C, C ⁶); 128.63 (1C, C ⁷); 135.98 (1C, C ³); 142.83 (1C, C ⁴); 172.09 (1C, C ⁸)
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 1700 (s) [ν CO, Säure]
MS (70ev)	m/z (%) 148 (15) [M] ⁺
C ₉ H ₈ O ₂	148.16 g/mol

4.5.4 1,3-Dicyclohexyl-1-(*p*-carboxystyrol)harnstoff (**34**)

0.75 g (5 mmol) *p*-Carboxystyrol und 1.03 g (5 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid wurden mit 50 ml CH₂Cl₂ versetzt und 5 min. lang bei RT gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

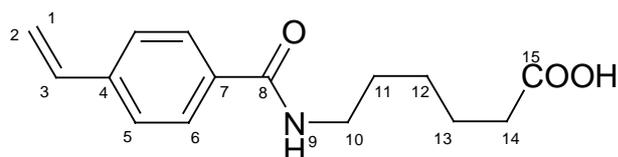


Schmp.	151-152°C
Ausbeute	1.7g (94 % d. Th.)
¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃):	δ (ppm) = 0.8-1.2 (m, 20H, CH ₂ , H ¹³); 3.55 (m, 1H, CH, H ¹¹); 4.11 (m, 1H, CH, H ¹⁰); 5.36 (dd, 1H, CH ₂ , H ²); 5.84 (dd, 1H, CH ₂ , H ¹); 6.30 (s{br}, 1H, NH, H ¹²); 6.75 (dd, 1H, CH, H ³); 7.44 (m, 2H, CH, H ⁶); 7.53 (m, 2H, CH, H ⁵)
¹³ C{ ¹ H}-NMR (400 MHz, CDCl ₃):	δ (ppm) = 24.45, 25.23, 25.35, 26.23, 30.75, 32.28 (C ¹³); 49.58 (C ¹¹); 57.63 (C ¹⁰); 115.71 (C ¹); 126.20, 127.07 (C ^{5,6}); 135.91 (C ³); 136.12 (C ⁷); 139.98 (C ⁴); 154.32 (C ⁹); 171.20 (C ⁸)

IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3322 (s) [ν NH, Amin]; 2926, 2849 (s) [ν CH, aliph.]; 1623 (s) [ν CC, olef.]; 1560 (s) [ν CONHR, monosubst. Amid]; 1436 (m) [ν CC, aliph.]; 892 [oop CH, 1,4-disubst. Aromat]		
MS (70ev)	m/z (%) 354 (7) [M ⁺]; 273 (18) [M ⁺ -cHex]; 228 (15) [C ₁₅ H ₁₈ NO ⁺]; 191 (36) [C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ ⁺]; 148 (50) [C ₉ H ₇ NO ⁺]; 131 (100) [C ₉ H ₇ O ⁺]; 103 (49) [C ₈ H ₇ ⁺]; 98 (51) [cHexNH ⁺]; 77 (38) [C ₆ H ₅ ⁺]		
C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₂	354.49 g/mol	ber.: C 74.54	H 8.53 N 7.90
		gef.: C 74.12	H 8.41 N 7.79

4.5.5 6-(*p*-Carboxystyrol)aminohexansäure (**35**)

2 g (13.5 mmol) *p*-Carboxystyrol wurde mit 2.2 g (13.6 mmol) 1,1'-Carbonyldiimidazol in 10 ml trockenem THF zum entsprechenden Imidazolamid aktiviert. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemperatur wurde 1.8 g (13.6 mmol) 6-Amino-hexansäure zu der Lösung gegeben und weitere 24 Std. gerührt. Die organische Phase wurde zweimal mit 50 ml 1N Salzsäure gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein farbloses Rohprodukt erhalten, welches aus Diethylether umkristallisiert wurde.

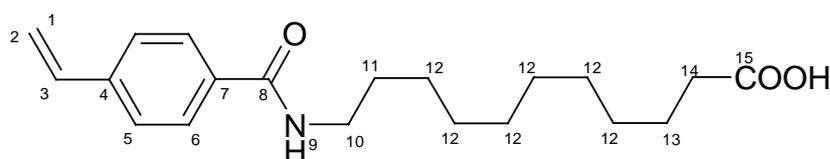


Ausbeute	3.2 g (90 % d. Th.)
Schmp.	127-128°C
¹ H-NMR	(400 MHz, d ₆ -DMSO): δ (ppm) = 1.1-1.4 (m, 2H, CH ₂ , H ¹²); 1.4-1.6 (m, 4H, CH ₂ , H ^{11,13}); 2.21 (t, 2H, CH ₂ , H ¹⁴); 3.25 (m, 2H, CH ₂ , H ¹⁰); 5.34 (dd, 1H, CH, H ²); 5.92 (dd, 1H, CH, H ¹); 6.77 (dd, 1H, CH, H ³); 7.53 (m, 2H, CH, H ⁶); 7.82 (m, 2H, CH, H ⁵); 8.39 (s, 1H, NH, H ⁹)
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, d ₆ -DMSO): δ (ppm) = 24.23 (C ¹²); 26.01 (C ^{11,13}); 28.82 (C ¹⁰); 33.58 (C ¹⁴); 115.89 (C ¹); 125.84 (C ⁵); 127.45 (C ⁶), 133.89 (C ⁷), 135.92 (C ³); 139.52 (C ⁴); 165.66 (C ⁸); 174.35 (C ¹⁵)

IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3336 (m) [v NH, Amid]; 3030 (w) [v CH, olef.]; 2930, 2861 (m) [v CH, aliph.]; 1690 (s) [v CO, Säure]; 1638 (s) [v CO, Amid I]; 1541 (s) [v CO, Amid II]; 1504 (m) [v CC, arom.]; 1167 (m) [v CO]; 993 (m) [oop CH, olef.]; 856 (s) [oop CH, 1,4-disubst. Aromat]			
MS (70ev)	m/z (%) 261 (36) [M] ⁺ ; 202 (37) [C ₁₃ H ₁₆ NO] ⁺ ; 188 (19) [C ₁₂ H ₁₄ NO] ⁺ ; 174 (9) [C ₁₁ H ₁₂ NO] ⁺ ; 161 (34) [C ₁₀ H ₁₀ NO] ⁺ ; 147 (20) [<i>p</i> -Vinyl-benzamid] ⁺ ; 131 (100) [C ₂ H ₃ C ₆ H ₄ CO] ⁺ ; 103 (50) [Styrol] ⁺ ; 77 (45) [C ₆ H ₅] ⁺			
C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	(261.32)	ber.: C 68.94	H 7.33	N 5.36
		gef.: C 68.94	H 7.27	N 5.36

4.5.6 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure (**37**)

2 g (13.5 mmol) *p*-Carboxystyrol wurde mit 2.2 g (13.6 mmol) 1,1'-Carbonyldiimidazol in 10 ml trockenem THF zum entsprechenden Imidazolamid aktiviert. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemperatur wurden 2.7 g (13.6 mmol) 6-Amino-hexansäure zu der Lösung gegeben und weitere 24 Std. gerührt. Die organische Phase wurde zweimal mit 50 ml 1N Salzsäure gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein farbloses Rohprodukt erhalten, welches aus Diethylether umkristallisiert wurde.

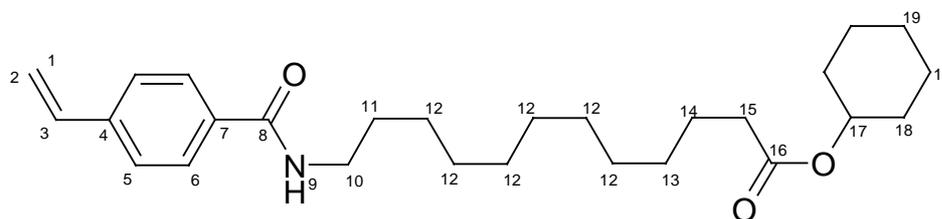


Ausbeute	3.8 g (85 % d. Th.)
Schmp.	125-126°C
¹ H-NMR	(400 MHz, d ₆ -DMSO): δ (ppm) = 1.1-1.4 (m, 12H, CH ₂ , H ¹²); 1.4-1.6 (m, 4H, CH ₂ , H ^{11,13}); 2.17 (t, 2H, CH ₂ , H ¹⁴); 3.23 (m, 2H, CH ₂ , H ¹⁰); 5.34 (dd, 1H, CH, H ²); 5.92 (dd, 1H, CH, H ¹); 6.77 (dd, 1H, CH, H ³); 7.52 (m, 2H, CH, H ⁶); 7.81 (m, 2H, CH, H ⁵); 8.37 (s, 1H, NH, H ⁹)
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, d ₆ -DMSO): δ (ppm) = 24.43 (C ¹³); 26.43 (C ¹¹); 28.5-29.1 (C ¹²); 31.47 (C ¹⁴); 33.60 (C ¹⁰); 115.83 (C ¹); 125.80 (C ⁵), 127.46 (C ⁶), 133.89 (C ⁷), 135.92 (C ³); 139.48 (C ⁴); 165.68 (C ⁸); 174.35 (C ¹⁵)

IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3309 (m) [ν NH, sek. Amid]; 3083 (w) [ν CH, olef.]; 2915, 2848 (s) [ν CH, aliph.]; 1692 (s) [ν CO, Säure]; 1623 [ν CO, sek. Amid I]; 1529 (s) [ν CO, sek. Amid II]; 1501 (s) [ν CC, arom.]; 854 (s) [oop CH, 1,4-disubst. Aromat]		
MS (70ev)	m/z (%) 331 (26) [M] ⁺ ; 287 (6) [M-CO ₂] ⁺ ; 272 (27) [C ₁₈ H ₂₆ NO] ⁺ ; 258 (5) [C ₁₇ H ₂₄ NO] ⁺ ; 244 (6) [C ₁₆ H ₂₂ NO] ⁺ ; 230 (6) [C ₁₅ H ₂₀ NO] ⁺ ; 216 (9) [C ₁₄ H ₁₈ NO] ⁺ ; 202 (14) [C ₁₃ H ₁₆ NO] ⁺ ; 188 (18) [C ₁₂ H ₁₄ NO] ⁺ ; 174 (15) [C ₁₁ H ₁₂ NO] ⁺ ; 161 (54) [C ₁₀ H ₁₀ NO] ⁺ ; 147 (19) [<i>p</i> -Vinyl-benzamid] ⁺ ; 131 (100) [C ₂ H ₃ C ₆ H ₄ CO] ⁺ ; 103 (44) [Styrol] ⁺ ; 77 (25) [C ₆ H ₅] ⁺		
C ₂₀ H ₂₉ NO ₃	(331.45)	ber.: C 72.47	H 8.82 N 4.23
		gef.: C 71.94	H 8.82 N 4.17

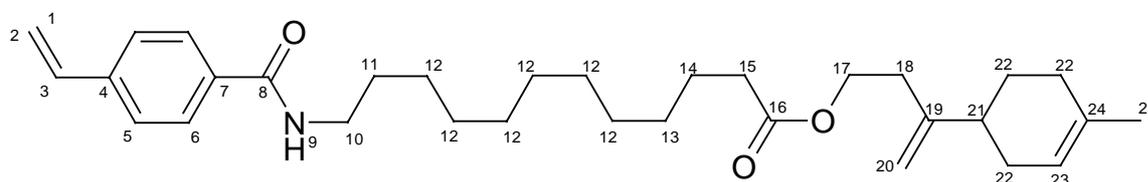
4.6 Enzymatische Veresterungen der Carboxystyrolamide

In einer typischen enzymatischen Veresterungsreaktion wurden 3 mmol 11-(*p*-Carboxystyrol)-aminoundecansäure (**37**) mit 5 mmol des entsprechenden Alkohols und 0.5 g des immobilisierten Enzyms *Candida antarctica* in 15 ml trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde daraufhin 5 Tage bei 60°C unter Inertgasatmosphäre gerührt. Nach Filtration und intensivem Waschen des Enzyms mit THF wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mehrmals mit je 20 ml Petrolether gewaschen und durch Filtration über Kieselgel mit Diethylether als Eluenten gereinigt.

4.6.1 11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure-cyclohexanolester (**38**)

Ausbeute	1.1 g (87% d. Th.)			
Schmp.	74-75°C			
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.2-1.4 (m, 12H, CH ₂ , H ¹²); 1.4-1.5 (m, 6H, CH ₂ , H ¹⁹); 1.5-1.7 (m, 6H, CH ₂ , H ^{11,13,14}); 1.7-1.9 (m, 4H, CH ₂ , H ¹⁸); 2.30 (t, 2H, CH ₂ , H ¹⁵); 3.47 (m, 2H, CH ₂ , H ¹⁰); 4.75 (m, 1H, CH, H ¹⁷); 5.37 (dd, 1H, CH, H ²); 5.85 (dd, 1H, CH, H ¹); 6.22 (s, 1H, NH, H ⁹); 6.77 (dd, 1H, CH, H ³); 7.47 (m, 2H, CH, H ⁶); 7.76 (m, 2H, CH, H ⁵)			
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 23.72 (C ¹⁴); 25.07 (2C, C ¹⁹); 25.40 (C ¹¹); 26.96 (1C, C ¹⁹); 29.0-29.7 (C ¹²); 31.65 (C ¹⁵); 34.75 (C ¹⁰); 40.09 (C ¹⁸); 72.27 (C ¹⁷); 115.73 (C ¹); 126.25, 127.13, 133.96, 140.50 (C ⁴⁻⁷); 135.99 (C ³); 167.07 (C ⁸); 173.32 (C ¹⁶)			
IR-ATR	ν̃ (cm ⁻¹) = 3336 (s) [NH, sek. Amid]; 2932, 2852 (m) [CH, aliph.]; 1731 (s) [ν CO, Ester]; 1630 (s) [ν CO, Amid I]; 1623 (s) [ν CC, olef.]; 1528 (s) [ν CO, Amid II]; 1164 (s) [ν CO, Ester]			
MS (70ev)	m/z (%) 413 (39) [M] ⁺ ; 332(17) [C ₂₀ H ₂₈ NO ₃] ⁺ ; 314 (17) [C ₂₀ H ₂₈ NO ₂] ⁺ ; 287 (6) [C ₁₉ H ₂₈ NO] ⁺ ; 272 (43) [C ₁₈ H ₂₆ NO] ⁺ ; 258 (4) [C ₁₇ H ₂₄ NO] ⁺ ; 244 (5) [C ₁₆ H ₂₂ NO] ⁺ ; 230 (6) [C ₁₅ H ₂₀ NO] ⁺ ; 216 (8) [C ₁₄ H ₁₈ NO] ⁺ ; 202 (11) [C ₁₃ H ₁₆ NO] ⁺ ; 188 (13) [C ₁₂ H ₁₄ NO] ⁺ ; 174 (11) [C ₁₁ H ₁₂ NO] ⁺ ; 161 (49) [C ₁₀ H ₁₀ NO] ⁺ ; 147 (16) [<i>p</i> -Vinyl-benzamid] ⁺ ; 131 (100) [C ₂ H ₃ C ₆ H ₄ CO] ⁺ ; 103 (14) [Styrol] ⁺			
C ₂₆ H ₃₉ NO ₃	(413.60)	ber.: C 75.50	H 9.50	N 3.39
		gef.: C 74.82	H 9.48	N 3.23

4.6.2 [11-(*p*-Carboxystyrol)aminoundecansäure]9-hydroxymethyl-1,8-(10)-*p*-menthadienester (**39**)

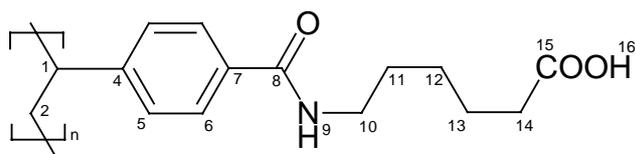


Ausbeute	1.1 g (76% d. Th.)			
Schmp.	55-56°C			
¹ H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 1.2-1.4 (m, 12H, CH ₂ , H ¹²); 1.67 (s, 3H, CH ₃ , H ²⁵); 1.5-1.7 (m, 4H, CH ₂ , H ^{11,14}); 1.7-2.2 (m, 7H, CH ₂ , H ^{21,22}); 2.30 (t, 2H, CH ₂ , H ¹⁵); 2.40 (m, 2H, CH ₂ , H ¹⁸); 3.47 (m, 2H, CH ₂ , H ¹⁰); 4.21 (t, 2H, CH ₂ , H ¹⁷); 4.84 (m, 2H, CH ₂ , H ²⁰); 5.36 (dd, 1H, CH, H ²); 5.42 (m, 1H, CH, H ²³); 5.84 (dd, 1H, CH, H ¹); 6.30 (s, 1H, NH, H ⁹); 6.75 (dd, 1H, CH, H ³); 7.45 (m, 2H, CH, H ⁶); 7.75 (m, 2H, CH, H ⁵)			
¹³ C{ ¹ H}-NMR	(100.6 MHz, CDCl ₃): δ (ppm) = 23.32 (C ²⁵); 24.91 (C ¹⁴); 26.93 (C ¹¹); 28.08 (C ²²); 29.0-29.7 (C ¹²); 30.55 (C ²²); 31.16 (C ²²); 31.87 (C ¹⁵); 33.69 (C ¹⁸); 34.30 (C ¹⁰); 40.06 (C ²¹); 63.08 (C ¹⁷); 109.46 (C ²⁰); 115.66 (C ¹); 120.44 (C ²³); 126.19, 127.11, 133.92, 140.40 (C ⁴⁻⁷); 133.66 (C ²⁴); 135.96 (C ³); 149.97 (C ¹⁹); 167.04 (C ⁸); 173.75 (C ¹⁶)			
IR-ATR	ν̄ (cm ⁻¹) = 3305 (s) [ν NH, sek. Amid]; 2917, 2851 (m) [ν CH, aliph.]; 1724 (s) [ν CO, Ester]; 1623 (s) [ν CC, olef.]; 1533 (s) [ν CO, sek. Amid II]; 1160 (m) [ν CO, Ester]			
MS (70ev)	m/z (%) 479 (8) [M] ⁺ ; 464 (3) [M-CH ₃] ⁺ ; 3320 (15) [C ₂₀ H ₂₈ NO ₃] ⁺ ; 314 (14) [C ₂₀ H ₂₈ NO ₂] ⁺ ; 272 (43) [C ₁₈ H ₂₆ NO] ⁺ ; 258 (4) [C ₁₇ H ₂₄ NO] ⁺ ; 244 (5) [C ₁₆ H ₂₂ NO] ⁺ ; 230 (6) [C ₁₅ H ₂₀ NO] ⁺ ; 216 (8) [C ₁₄ H ₁₈ NO] ⁺ ; 202 (11) [C ₁₃ H ₁₆ NO] ⁺ ; 188 (13) [C ₁₂ H ₁₄ NO] ⁺ ; 174 (11) [C ₁₁ H ₁₂ NO] ⁺ ; 161 (49) [C ₁₀ H ₁₀ NO] ⁺ ; 147 (16) [<i>p</i> -Vinyl-benzamid] ⁺ ; 131 (100) [C ₂ H ₃ C ₆ H ₄ CO] ⁺ ; 103 (14) [Styrol] ⁺			
C ₃₁ H ₄₅ NO ₃	(479.70)	ber.: C 77.62	H 9.46	N 2.92
		gef.: C 76.97	H 9.21	N 2.74

4.7 Homopolymerisation der Carboxystyrolerivate

Die Polymerisationen wurden jeweils in 10 ml Kolben unter Inertgasatmosphäre mit einem Magnetrührer durchgeführt. 0.3 g Monomer und 0.01 g AIBN wurden in 2ml trockenem THF gelöst. Der Kolben wurde verschlossen und 48 h auf 60°C erhitzt. Das resultierende Polymer wurde nach Aufkonzentration der Reaktionslösung in 20 ml einer 1:1 Methanol / Wasser Mischung ausgefällt, abfiltriert und über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

4.7.1 Poly[6-(*p*-carboxystyrol)aminohexansäure] (**40**)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 1.1-1.4 (m, 2H, CH_2 , H^{12}); 1.4-1.7 (m, 6H, CH_2 , $\text{H}^{2,11,13}$); 2.1-2.3 (m, 2H, CH_2 , H^{14}); 3.0-3.4 (m, 3H, CH_2/CH , $\text{H}^{1,10}$); 6.2-6.8 (m, 1H, NH, H^9); 7.2-7.8 (m{br}, 4H, CH, $\text{H}^{5,6}$); 8.0-8.4 (s{br}, 1H, COOH, H^{16})

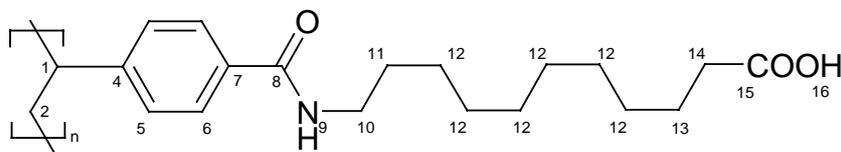
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 24.28 (C^{12}); 26.08 ($\text{C}^{11,13}$); 28.82 (C^{10}); 30.38 (C^1); 33.68 (C^{14}); 126.89 ($\text{C}^{5,6}$); 132.31 (C^7); 166.28 (C^8); 174.49 (C^{15})

IR-ATR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3317 (br) [ν NH, sek. Amid]; 2929, 2860 (m) [ν CH, aliph.]; 1708 (s) [ν CO, Säure]; 1609 (s) [ν CO, sek. Amid I]; 1543 (s) [ν CO, sek. Amid II]; 1188 (m) [ν CO, Säure]; 850 (s) [δ CH, 1,4-Aromat]

GPC (THF) $M_w = 120900$ g/mol $M_n = 62200$ g/mol $M_w / M_n = 1.94$

T_g 80.2°C

$(\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3)_n$	$(261.32)_n$	ber.: C 68.94	H 7.33	N 5.36
		gef.: C 68.34	H 7.14	N 4.87

4.7.2 Poly[11-(*p*-carboxystyrol)aminoundecansäure] (41)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 1.0-1.4 (m, 15H, CH_2 , $\text{H}^{1,2,12}$); 1.3-1.6 (m, 4H, CH_2 , $\text{H}^{11,13}$); 2.0-2.2 (t, 2H, CH_2 , H^{14}); 3.0-3.3 (m, 2H, CH_2 , H^{10}); 6.4-6.7 (m{br}, 2H, CH, H^6); 7.2-7.7 (m{br}, 2H, CH, H^5); 8.25 (s{br}, 1H, NH, H^9)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 24.48; 26.66; 28.52; 28.60; 28.70; 28.82; 28.96; 29.11; 33.63; 166.24; 174.32

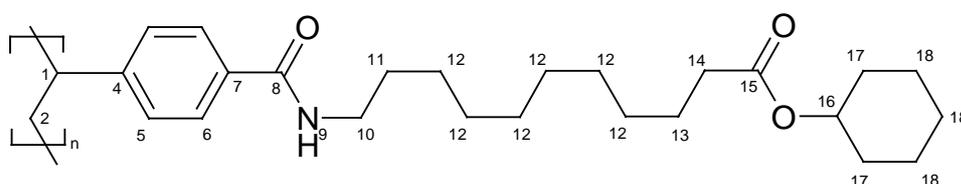
IR-ATR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3294 (br) [ν NH, sek. Amid]; 2921, 2852 (s) [ν CH, aliph.]; 1708 (s) [ν CO, Säure]; 1638 (s) [ν CO, sek. Amid I]; 1537 (s) [ν CO, sek. Amid II]; 1187 (s) [ν CO, Säure]; 848 (s) [δ CH, 1,4-Aromat]

GPC (THF) $M_w = 23900$ g/mol $M_n = 14000$ g/mol $M_w / M_n = 1.7$

T_g 57.6°C

$(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_3)_n$ (331.45) $_n$ ber.: C 72.47 H 8.82 N 4.23

gef.: C 71.31 H 8.99 N 4.36

4.7.3 Poly[11-(*p*-carboxystyrol)aminoundecansäure-cyclohexanolester] (42)

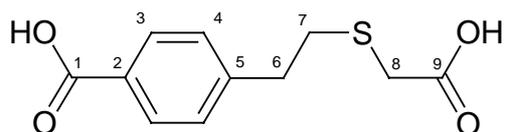
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 1.2-1.5 (m, 14H, CH_2 , $\text{H}^{2,12}$ /1H, CH, H^1); 1.4-1.6 (m, 6H, CH_2 , H^{18}); 1.5-1.7 (m, 2H, CH_2 , H^{11}); 1.7-1.9 (m, 4H, CH_2 ; H^{17}); 2.8 (t, 2H, CH_2COOR , H^{14}); 3.9 (m, 2H, CH_2 , H^{10}); 4.5 (m, 1H, COOCH , H^{16}); 6.6 (s{br}, 1H, NH, H^9); 7.5 (m, 2H, Ar); 7.8 (m, 2H, Ar)

IR-ATR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3292 (br) [ν NH, sek. Amid]; 2923, 2853 (s) [ν CH, aliph.]; 1727 (s) [ν CO, Ester]; 1633 (s) [ν CO, sek. Amid I]; 1539 (s) [ν CO, sek. Amid II]; 1177 (s) [ν CO, Ester]; 848 (s) [oop CH, 1,4-Aromat]

GPC (THF)	$M_w = 55100 \text{ g/mol}$	$M_n = 37700 \text{ g/mol}$	$M_w / M_n = 1.46$
T_g	44.9°C		
$[\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{NO}_3]_n$	$(413.61)_n$	ber.: C 75.50 H 9.50 N 3.39	
		gef.: C 74.21 H 9.32 N 3.16	

4.7.4 4-(2-Carboxymethylsulfanyl-ethyl)benzoesäure (43)

2 g (13.5 mmol) *p*-Carboxystyrol, 10 ml (0.14 mol) Thioglycolsäure und eine Spatelspitze Azodiisobuttersäuredinitril (AIBN) wurden in 10 ml Chloroform gelöst und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Flüchtige Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum (0.2 mbar) entfernt und der Rückstand aus Ethanol / Wasser umkristallisiert.



Schmp.	$150\text{-}153^\circ\text{C}$
Ausbeute	2.4 g (74 % d. Th.)
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, d_4 -MeOD): δ (ppm) = 2.92 (m, 2H, CH_2 , H^7); 2.96 (m, 2H, CH_2 , H^6); 3.25 (s, 2H, CH_2 , H^8); 7.34 (m, 2H, CH, H^4); 7.95 (m, 2H, CH, H^3)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(100.6 MHz, d_4 -MeOD): δ (ppm) = 34.30 (C^6 oder C^7); 34.48 (C^6 oder C^7); 36.54 (C^8); 129.75 (C^2); 129.95 (C^2); 130.93 (C^4); 147.31 (C^5); 169.84 (C^1); 174.20 (C^9)
IR-ATR	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2660 (br) [v OH]; 1672 (s) [v CO, Säure]; 1608 (m) [v CC, arom.]
MS (70ev)	m/z (%) 240 (6) [M^+]; 196 (4) [M-CO_2^+]; 150 (100) [M-2CO_2^+]; 135 (15) [$\text{CH}_2\text{ArCOOH}^+$]; 105 (54) [$\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}^+$]; 77 (55) [C_6H_5^+]
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$	240.28 g/mol
	ber.: C 54.99 H 5.03 S 13.34
	gef.: C 53.93 H 4.91 S 14.14

5 Anhang

5.1 Röntgenstrukturanalyse-Daten des Nitrobenzoesäuresters (9)

Kristalldaten

Summenformel	$C_{20}H_{23}NO_2$		
Molgewicht	341.39 $g\text{mol}^{-1}$		
Kristallgröße	0.032 x 0.32 x 0.48 mm^3 farbloses Plättchen		
Umkristallisat.Lsgm.	Petrolether		
Absorption	$\mu = 0.69 \text{ mm}^{-1}$		
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (monoklin)		
Gitterkonstanten	a = 11,2389 (11) Å		
(berechnet aus	b = 8,1296 (4) Å	$\beta = 92,584(5)^\circ$	
25 Reflexen mit	c = 40,637 (4) Å		
$15^\circ < \theta < 25^\circ$)	V = 3709.1 (5) Å ³	z = 8	F(000) = 1456
Temperatur	298 K		
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.223 \text{ gcm}^{-3}$		

Datensammlung

Diffraktometer	CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung	Cu-K α Graphitmonochromator
Scan - Typ	$\omega/2\theta$
Scan - Breite	$0.9 + 0.14 \cdot \tan(\theta)$ und 25% links und rechts zur Untergrundbestimmung
Meßbereich	$1.5^\circ \leq \theta \leq 75.0^\circ$ $-14 \leq h \leq 0; -10 \leq k \leq 0; -50 \leq l \leq 50$
Reflexzahl:	
gemessen	7628
unabhängige	7628 ($R_{\text{sigma}} = 0.1278$)
beobachtete	2240 ($ F / \sigma(F) > 4.0$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur, während der Datensammlung auftretende Intensitätsschwankungen von ca. 5% anhand der Kontrollreflexe mit einem kubischen Spline angeglichen
Lösung	Programm: SIR92 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) 451 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0631*P)^2 + 0.0*P]$ wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2*F_c^2)/3$ Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.2138 (R1 = 0.0747 für beobachtete Reflexe 0.2670 für alle Reflexe)
Fitgüte	S = 0.932
Max. Änderung der Parameter	0.000 * e.s.d
max. Peakhöhe in diff. Fouriersynthese	0.16, -0.19 eÅ ⁻³
Bemerkung:	Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich von der Geometrie her kaum unterscheiden [(R)- und (S)-Isomere].

Endkoordinaten und äquiv. (li.Tab) bzw. isotrope (re.Tab.) Auslenkungsparameter (Å²)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) * \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	U _{iso}	Atom	X	Y	Z	U _{iso}
C1A	0.9835(4)	0.0383(6)	0.6394(1)	0.071(2)	H1A	0.90985	0.00111	0.62823	0.085
C2A	0.9672(4)	0.2175(6)	0.6470(1)	0.068(2)	H2A	1.02462	0.26502	0.66125	0.081
C3A	0.8822(4)	0.3135(7)	0.6360(1)	0.073(2)	H3A	0.82605	0.26889	0.62107	0.088
C4A	0.8669(5)	0.4908(6)	0.6455(1)	0.082(2)	H4A1	0.93314	0.52429	0.66010	0.098
C5A	0.7530(5)	0.5170(7)	0.6622(2)	0.087(2)	H4A2	0.86761	0.55885	0.62587	0.098
C6A	0.7397(5)	0.5134(7)	0.6941(2)	0.089(2)	H5A	0.68539	0.53765	0.64880	0.104

C7A	0.8308(5)	0.4803(7)	0.7208(1)	0.090(3)	H6A	0.66313	0.53424	0.70080	0.107
C8A	0.8094(5)	0.3202(7)	0.7397(1)	0.107(3)	H7A1	0.83206	0.57155	0.73616	0.108
C9A	0.8136(5)	0.1718(8)	0.7180(1)	0.087(3)	H7A2	0.90843	0.47471	0.71132	0.108
C10A	0.9001(5)	0.0696(8)	0.7161(1)	0.091(3)	H8A1	0.86955	0.30971	0.75749	0.129
C11A	0.9064(5)	-0.0750(7)	0.6935(1)	0.096(3)	H8A2	0.73225	0.32564	0.74944	0.129
C12A	1.0073(5)	-0.0679(6)	0.6699(1)	0.086(2)	H9A	0.74622	0.15140	0.70453	0.105
C13A	1.0829(4)	0.0154(7)	0.6163(1)	0.086(2)	H10A	0.96612	0.08744	0.73027	0.109
O14A	1.0462(3)	0.0967(5)	0.58575(9)	0.089(2)	H11A	0.83153	0.08331	0.68072	0.116
C15A	1.1138(5)	0.0816(7)	0.5600(1)	0.069(2)	H11B	0.91518	0.17408	0.70665	0.116
O16A	1.2066(3)	0.0089(5)	0.56053(8)	0.098(2)	H12A	1.02450	0.17902	0.66278	0.103
C17A	1.0586(4)	0.1661(7)	0.5308(1)	0.066(2)	H12B	1.07789	0.02656	0.68173	0.103
C18A	0.9519(4)	0.2502(6)	0.5320(1)	0.073(2)	H13A	1.15597	0.06390	0.62546	0.103
C19A	0.9002(4)	0.3228(6)	0.5043(1)	0.076(2)	H13B	1.09667	0.10068	0.61245	0.103
C20A	0.9588(5)	0.3108(7)	0.4752(1)	0.070(2)	H18A	0.91435	0.25772	0.55186	0.088
C21A	1.0644(5)	0.2273(7)	0.4729(1)	0.075(2)	H19A	0.82806	0.37839	0.50515	0.092
C22A	1.1146(4)	0.1574(6)	0.5011(1)	0.073(2)	H21A	1.10094	0.21835	0.45289	0.090
N23A	0.9021(5)	0.3875(6)	0.4455(1)	0.093(2)	H22A	1.18728	0.10330	0.50027	0.087
O24A	0.8080(4)	0.4616(6)	0.4479(1)	0.119(2)	H1B	0.41035	0.00779	0.61661	0.076
O25A	0.9539(4)	0.3767(6)	0.4199(1)	0.122(2)	H2B	0.52157	0.27602	0.64968	0.076
C1B	0.4845(4)	0.0507(6)	0.6269(1)	0.063(2)	H3B	0.31697	0.27053	0.61143	0.078
C2B	0.4642(4)	0.2266(6)	0.6357(1)	0.063(2)	H4B1	0.42527	0.53233	0.64844	0.088
C3B	0.3739(4)	0.3178(6)	0.6258(1)	0.065(2)	H4B2	0.34585	0.56181	0.61626	0.088
C4B	0.3552(4)	0.4941(6)	0.6359(1)	0.074(2)	H5B	0.17663	0.53235	0.64449	0.093
C5B	0.2489(4)	0.5145(6)	0.6560(1)	0.078(2)	H6B	0.17242	0.52501	0.69712	0.098
C6B	0.2464(5)	0.5101(6)	0.6882(1)	0.082(2)	H7B1	0.35443	0.57575	0.72713	0.104
C7B	0.3493(5)	0.4836(6)	0.7120(1)	0.087(2)	H7B2	0.42199	0.48184	0.69997	0.104
C8B	0.3414(5)	0.3228(7)	0.7320(1)	0.097(3)	H8B1	0.40988	0.31519	0.74731	0.116
C9B	0.3373(5)	0.1745(7)	0.7104(1)	0.086(3)	H8B2	0.27042	0.32566	0.74471	0.116
C10B	0.4232(5)	0.0737(7)	0.7062(1)	0.086(3)	H9B	0.26565	0.15300	0.69883	0.103
C11B	0.4250(5)	-0.0693(6)	0.6829(1)	0.090(2)	H10B	0.49242	0.09140	0.71911	0.103
C12B	0.5179(4)	-0.0576(6)	0.6567(1)	0.083(2)	H11C	0.34689	0.07938	0.67189	0.108
C13B	0.5804(4)	0.0358(7)	0.6023(1)	0.076(2)	H11D	0.43949	0.16896	0.69556	0.108
O14B	0.5380(3)	0.1173(4)	0.57260(8)	0.076(1)	H12C	0.53402	0.16777	0.64887	0.100
C15B	0.6020(4)	0.1059(6)	0.5462(1)	0.063(2)	H12D	0.59127	0.01574	0.66706	0.100
O16B	0.6946(3)	0.0333(5)	0.54560(8)	0.088(2)	H13C	0.65338	0.08703	0.61091	0.092
C17B	0.5436(4)	0.1930(6)	0.5178(1)	0.060(2)	H13D	0.59663	0.07912	0.59793	0.092
C18B	0.4366(4)	0.2749(6)	0.5209(1)	0.062(2)	H18B	0.40128	0.27708	0.54119	0.074
C19B	0.3825(4)	0.3530(6)	0.4943(1)	0.069(2)	H19B	0.31058	0.40794	0.49629	0.083
C20B	0.4364(4)	0.3485(6)	0.4646(1)	0.063(2)	H21B	0.57662	0.26490	0.44050	0.088
C21B	0.5421(5)	0.2677(6)	0.4609(1)	0.074(2)	H22B	0.66855	0.13736	0.48562	0.082
C22B	0.5962(4)	0.1910(6)	0.4877(1)	0.069(2)					
N23B	0.3763(5)	0.4304(6)	0.4360(1)	0.083(2)					
O24B	0.2884(4)	0.5121(6)	0.4404(1)	0.119(2)					
O25B	0.4192(4)	0.4113(6)	0.4095(1)	0.121(2)					

anisotrope Auslenkungsparameter

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C1A	0.067(3)	0.066(4)	0.082(4)	-0.004(3)	0.011(3)	-0.014(3)
C2A	0.069(4)	0.065(4)	0.071(3)	-0.011(3)	0.013(3)	-0.007(3)
C3A	0.073(4)	0.075(4)	0.071(3)	-0.005(3)	0.005(3)	-0.009(3)
C4A	0.093(4)	0.069(4)	0.083(4)	-0.002(3)	0.011(3)	0.004(3)
C5A	0.085(4)	0.075(4)	0.099(4)	0.009(3)	-0.009(3)	-0.009(4)
C6A	0.085(4)	0.082(4)	0.102(4)	-0.004(3)	0.010(4)	-0.019(4)
C7A	0.119(5)	0.077(5)	0.076(4)	-0.017(4)	0.025(4)	-0.017(3)
C8A	0.159(6)	0.079(5)	0.087(4)	-0.013(4)	0.035(4)	-0.012(4)
C9A	0.101(5)	0.076(5)	0.086(4)	-0.020(4)	0.026(3)	-0.002(4)
C10A	0.115(5)	0.080(5)	0.078(4)	-0.010(4)	0.012(4)	0.006(4)
C11A	0.120(5)	0.069(4)	0.103(4)	-0.015(4)	0.029(4)	0.007(3)
C12A	0.105(5)	0.056(4)	0.096(4)	-0.005(3)	0.011(3)	0.001(3)
C13A	0.084(4)	0.082(4)	0.092(4)	0.010(3)	0.003(3)	-0.007(3)
O14A	0.078(3)	0.104(3)	0.086(3)	0.020(2)	0.022(2)	-0.011(2)
C15A	0.053(3)	0.069(4)	0.086(4)	-0.003(3)	0.011(3)	-0.032(3)
O16A	0.068(2)	0.127(4)	0.100(3)	0.020(3)	0.015(2)	-0.015(2)
C17A	0.050(3)	0.066(4)	0.083(4)	-0.011(3)	0.014(3)	-0.024(3)
C18A	0.064(4)	0.074(4)	0.082(4)	0.000(3)	0.018(3)	-0.022(3)
C19A	0.060(3)	0.068(4)	0.102(4)	-0.002(3)	0.018(3)	-0.021(3)
C20A	0.067(4)	0.065(4)	0.079(4)	-0.014(3)	0.005(3)	-0.013(3)
C21A	0.066(4)	0.081(4)	0.081(4)	-0.012(3)	0.026(3)	-0.029(3)
C22A	0.054(3)	0.065(4)	0.101(4)	-0.004(3)	0.018(3)	-0.027(3)
N23A	0.091(4)	0.086(4)	0.101(4)	-0.015(3)	0.009(4)	-0.004(3)
O24A	0.102(3)	0.124(4)	0.129(3)	0.013(3)	-0.003(3)	0.003(3)
O25A	0.133(4)	0.136(4)	0.098(3)	-0.006(3)	0.019(3)	0.008(3)
C1B	0.068(3)	0.057(3)	0.065(3)	-0.007(3)	-0.002(3)	-0.002(3)
C2B	0.069(4)	0.056(3)	0.064(3)	-0.010(3)	0.002(3)	-0.002(3)
C3B	0.074(4)	0.064(4)	0.057(3)	-0.002(3)	0.004(2)	-0.003(3)
C4B	0.085(4)	0.063(4)	0.074(3)	0.009(3)	0.018(3)	0.005(3)
C5B	0.074(4)	0.076(4)	0.084(4)	0.005(3)	0.012(3)	0.000(3)
C6B	0.076(4)	0.079(4)	0.092(4)	0.002(3)	0.019(3)	-0.010(4)
C7B	0.112(5)	0.069(4)	0.081(4)	-0.010(4)	0.017(3)	-0.018(3)
C8B	0.139(5)	0.082(5)	0.069(4)	-0.005(4)	0.015(3)	-0.004(3)
C9B	0.116(5)	0.067(4)	0.076(4)	-0.017(4)	0.011(3)	0.001(3)
C10B	0.123(5)	0.072(4)	0.061(3)	-0.004(4)	-0.004(3)	0.001(3)
C11B	0.134(5)	0.056(4)	0.080(4)	-0.014(4)	0.000(4)	0.004(3)
C12B	0.096(4)	0.063(4)	0.091(4)	0.009(3)	0.003(3)	-0.010(3)
C13B	0.065(3)	0.073(4)	0.091(4)	0.011(3)	0.006(3)	-0.008(3)
O14B	0.074(2)	0.080(3)	0.074(2)	0.016(2)	0.016(2)	-0.005(2)
C15B	0.055(3)	0.055(3)	0.082(4)	-0.004(3)	0.021(3)	-0.015(3)

O16B	0.068(2)	0.093(3)	0.105(3)	0.018(2)	0.026(2)	-0.003(2)
C17B	0.052(3)	0.049(3)	0.080(3)	-0.012(3)	0.017(3)	-0.009(3)
C18B	0.054(3)	0.055(3)	0.078(4)	-0.002(3)	0.024(3)	-0.011(3)
C19B	0.054(3)	0.061(4)	0.094(4)	-0.002(3)	0.018(3)	-0.013(3)
C20B	0.062(3)	0.055(3)	0.074(4)	-0.010(3)	0.013(3)	-0.013(3)
C21B	0.076(4)	0.069(4)	0.078(4)	-0.013(3)	0.026(3)	-0.018(3)
C22B	0.056(3)	0.060(3)	0.092(4)	-0.006(3)	0.025(3)	-0.014(3)
N23B	0.086(4)	0.088(4)	0.076(3)	-0.018(3)	0.004(3)	-0.005(3)
O24B	0.098(3)	0.146(4)	0.112(3)	0.035(3)	0.000(3)	-0.004(3)
O25B	0.135(4)	0.139(4)	0.092(3)	0.016(3)	0.028(3)	0.020(3)

5.2 Ergebnisse des Technikum-Versuches

Tabelle 8: Wichtige aus Abbildung 2-47 ersichtliche physikalische Kenngrößen

Ergebnisse				
ML 1+4 (2. Stufe)	[ME]	246	118	215
MDR, 180°C				
Dmax - Dmin	[dNm]	15,6	20,4	16,6
t 10%	[min]	0,4	0,4	0,4
t 90%	[min]	6,7	5,2	5,8
t 90% - t 10%	[min]	6,3	4,9	5,4
Zugversuch am Ring				
Zugfestigkeit	[MPa]	6,7	9,6	9,5
Spannungswert 50 %	[MPa]	1,5	2,5	2
Spannungswert 100 %	[MPa]	3,1	5,7	5
Bruchdehnung	[%]	180	140	150
Bruchenergie	[J]	20,1	20,2	20,4
Shore-A-Härte	[SH]	68	71	70
DVR, 22 h, 70°C	[%]	12,3	6,7	9,2

Tabelle 9: Mischvorschrift der Versuchsansätze

<u>1. Stufe</u>	Brabender Innenmischer
0 - 0.5 min 0.5 - 1.5 min 1.5 - 2.5 min	Gummi plastizieren Hälfte KS, ggf. Silan Hälfte KS, ZnO, Öl, DEG Vulkanox, Stearinsäure
2.5 min 2.5 - 5 min 5 min	Säubern Mischen mit variabler Drehzahl Ausfahren und Homogenisieren auf der Walze
<u>2. Stufe</u>	Walze
0 - 2 min 2 - 12 min	Batch Stufe 1 aufbrechen Chemikalien einmischen 3* rechts, 3* links einschneiden 3* eng, 3* weit stürzen

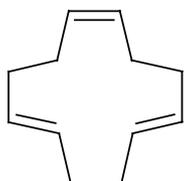
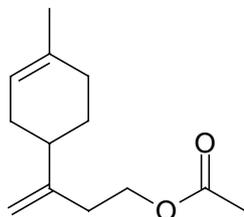
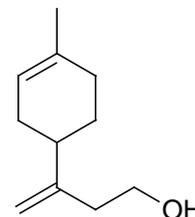
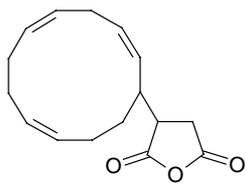
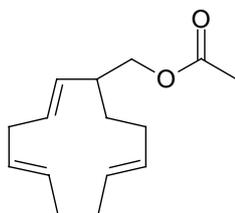
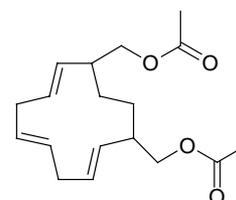
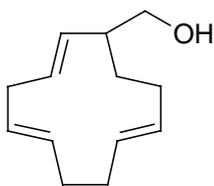
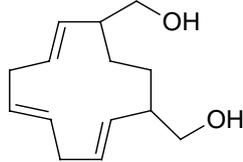
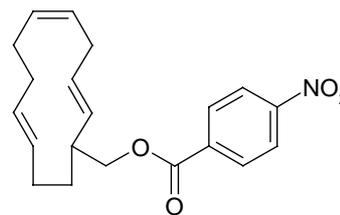
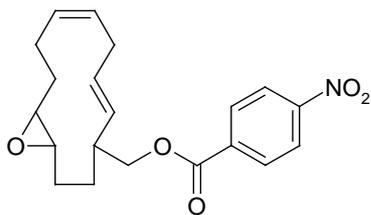
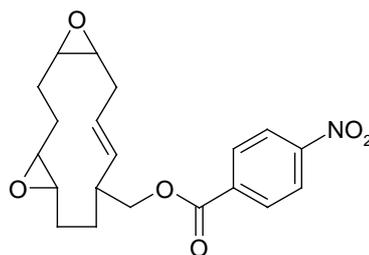
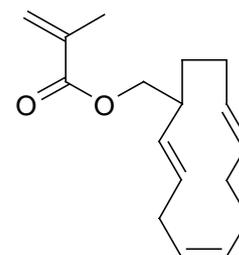
5.3 Abkürzungsverzeichnis

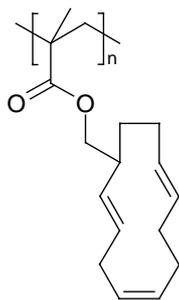
abs.	absolut
AIBN	Azodiisobuttersäuredinitril / α,α' -Azoisobutyronitril
aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
BPA	Bisphenol A
Bzl	Benzoyl-
CDI	1,1'-Carbonyldiimidazol
d	day / Tag
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
DCDPS	4,4'-Dichlordiphenylsulfon
dest.	destilliert
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPA	4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EI	Elektronenstoßionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
gef.	gefunden

GPC	Gelpermeations-Chromatographie
h	hour / Stunde
HRP	Horseraddish-peroxidase (Meerrettich-Peroxidase)
konz./verd.	konzentriert / verdünnt
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
m-CIPBA	meta-Chlorperbenzoesäure
MS	Massenspektrometrie
olef.	olefinisch
PE	Petrolether
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
RT	Raumtemperatur
RKS	Reifenkieselsäure
SBP	Sojabohnen-Peroxidase
Schmp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
T _g	glass-transition temperature (Glastemperatur)
ÜZ	Übergangszustand
Vulkanox	2,2,4-Trimethyl-1,2dihydrochinolin (Alterungsschutzmittel)
<u>NMR-Spektroskopie</u>	Nuclear Magnetic Resonanz / magnetische Kernresonanz
MHz	Megahertz
ppm	parts per million
J	Kopplungskonstante
<u>IR-Spektroskopie</u>	Infrarot-Spektroskopie
ATR-IR	attenuate total reflexion (IR-spectroscopy)
v	Valenzschwingung
δ	Deformationsschwingung
γ	Gerüstschwingung
oop	out-of-plane Schwingung
(w)	weak
(m)	medium
(s)	strong
(br)	breit

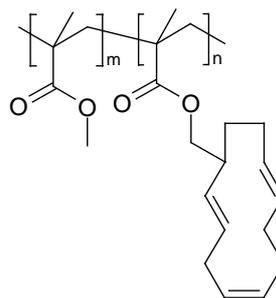
5.4 Verbindungsverzeichnis

5.4.1 Cyclododecatrien Derivate

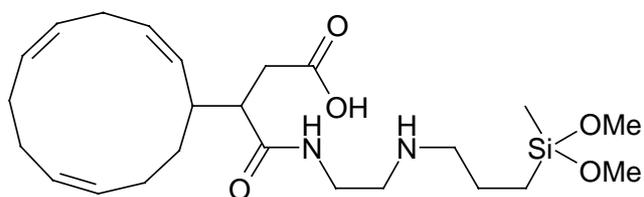
1,5,9-Cyclododeca-
cis,trans,trans-trien (**1**)9-Acetoxyethyl-1,8(10)-
p-menthadien (**2**)9-Hydroxymethyl-1,8(10)-
p-menthadien (**3**)3-[Cyclododecatri-(2,5,9)-enyl]-
bernsteinsäureanhydrid (**4**)Acetoxyethyl-cyclododeca-
2,5,9-trien (**5**)Bis-acetoxyethyl-cyclododeca-
trien (**6**)Hydroxymethyl-cyclododeca-
2,5,9-trien (**7**)Bis-(1,10)-hydroxymethyl-
cyclododeca-2,5,8-trien (**8**)(Hydroxymethyl-cyclododeca-
2,5,9-trien)-4-nitrobenzoat (**9**)(Hydroxymethyl-cyclododeca-2,5-dien)-
4-nitrobenzoat-9-monoepoxid (**10**)(Hydroxymethyl-cyclododeca-2-en)-
4-nitrobenzoat-5,9-diepid (**11**)(Hydroxymethyl-cyclododeca-
2,5,9-trien)-methacrylat (**12**)



Poly-[(hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)-methacrylat] (**13**)

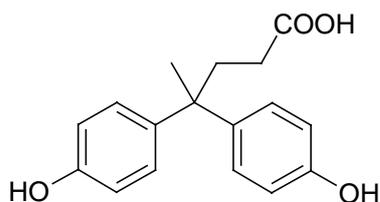


Poly-[hydroxymethyl-cyclododeca-2,5,9-trien)-methacrylat-co-methyl-methacrylat] (**14**)

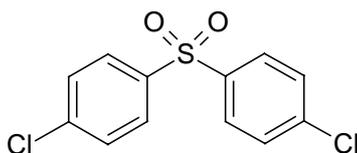


(Aminoethylaminopropyl-methyl-dimethoxysilan)-3-[cyclododecatrien-(2,5,9)-yl]-bernsteinsäureamid (**15**)

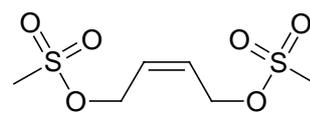
5.4.2 Polysulfonether Derivate



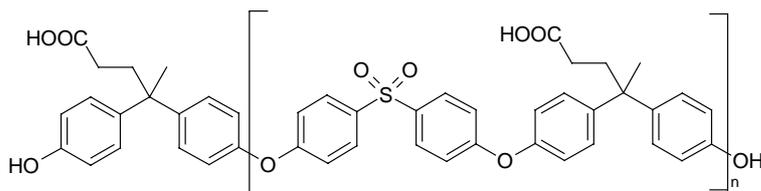
4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pentansäure (**16**)



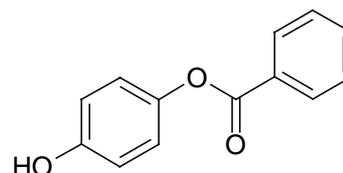
4,4'-Dichlordiphenylsulfon (**17**)



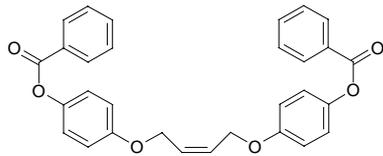
cis-Butendiol-dimesylat (**18**)



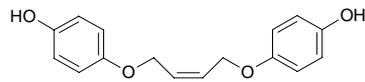
Oligo-[oxy-1,4-phenylsulfonyl-1,4-phenyloxy-4,4'-(4,4-di-phenylpentansäure)] (**19**)



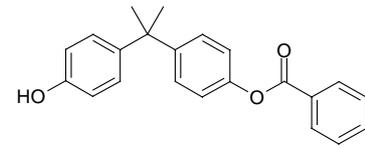
4-Hydroxyphenyl-benzoat (**20**)



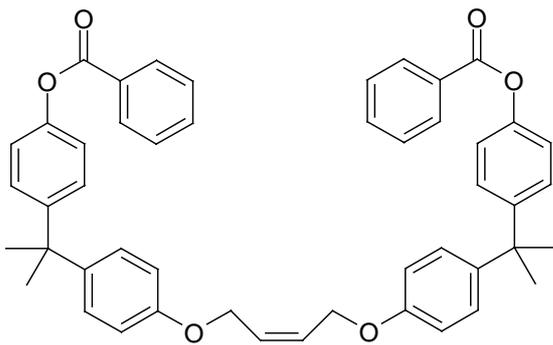
Bis-4-(4-hydroxyphenyl-benzoat)-*cis*-butendiolether (**21**)



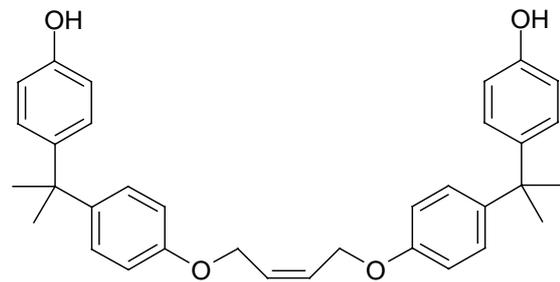
Bis-4-(4-hydroxyphenyl)-*cis*-but-2-endiolether (**22**)



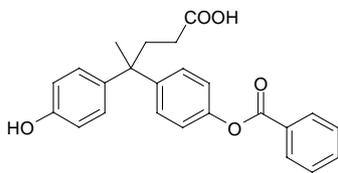
(Bisphenol A)-4-mono-benzoat (**23**)



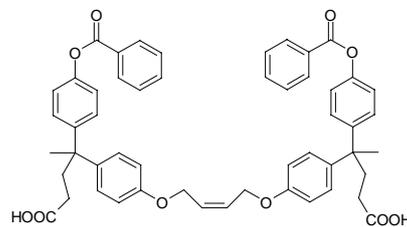
Bis-4-[(bisphenol A)-4-monobenzoat]-*cis*-buten-diolether (**24**)



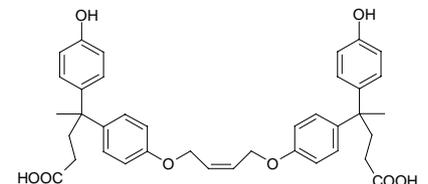
Bis-(4-Bisphenol A)-*cis*-buten-diolether (**25**)



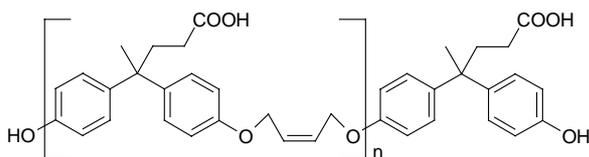
[4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pentansäure]-4-monobenzoat (**26**)



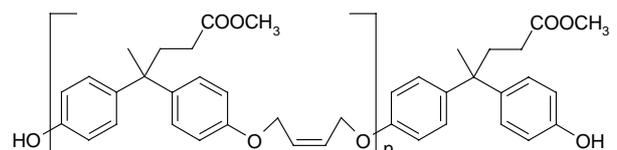
Bis-4-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-pentansäure]-4-monobenzoat]-*cis*-butendiolether (**27**)



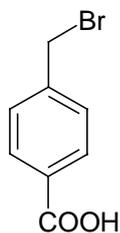
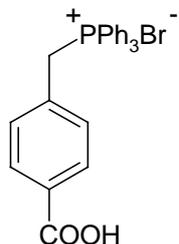
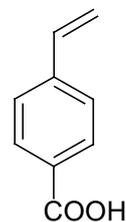
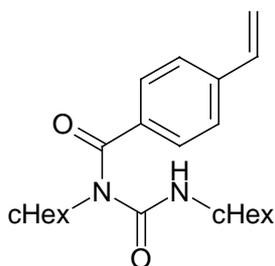
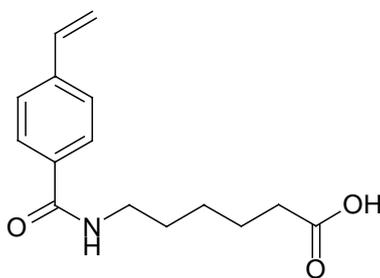
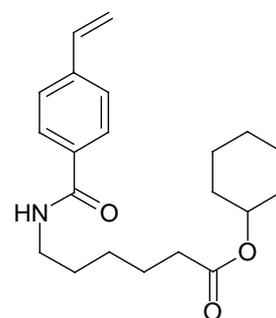
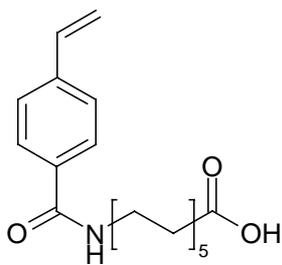
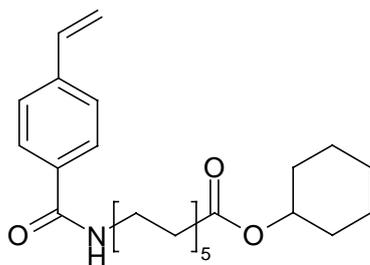
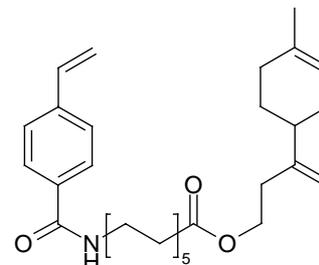
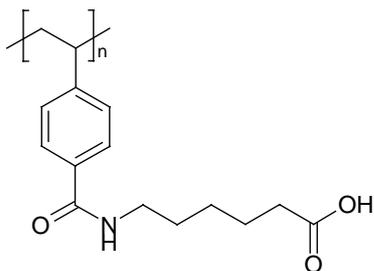
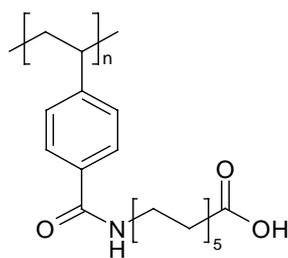
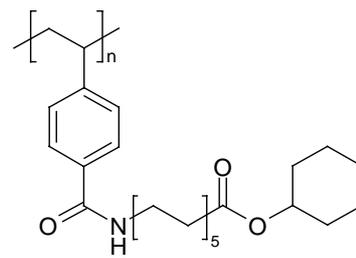
Bis-4-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-pentansäure]-*cis*-butendiolether (**28**)



Poly-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-pentansäure]-*cis*-butendiolether (**29**)



Poly-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-pentansäuremethyl-ester]-*cis*-butendiolether (**30**)

5.4.3 *p*-Carboxystyrol Derivate*p*-Carboxybenzylbromid (31)*(p*-Carboxybenzyl)-triphenylphosphoniumbromid (32)*p*-Carboxystyrol (33)1,3-Dicyclohexyl-1-(*p*-carboxystyrol)-harnstoff (34)6-(*p*-Carboxystyrol)-amino-hexansäure (35)6-(*p*-Carboxystyrol)-aminohexansäure-cyclohexanolester (36)11-(*p*-Carboxystyrol)-amino-undecansäure (37)11-(*p*-Carboxystyrol)-aminoundecansäure-cyclohexanolester (38)[11-(*p*-Carboxystyrol)-amino-undecansäure]-9-hydroxymethyl-1,8-(10)-*p*-menthadienester (39)Poly-[6-(*p*-carboxystyrol)-amino-hexansäure] (40)Poly-[11-(*p*-carboxystyrol)-aminoundecansäure] (41)Poly-[11-(*p*-carboxystyrol)-amino-undecansäure-cyclohexanolester] (42)

6 Literaturverzeichnis

-
- [1] Ch. Goodyear, US 3 633, (1839)
- [2] L.P. Ziemianski, C.A. Pagano, M.W. Ranney, "The Improvement of physical Properties of filled Elastomers by Use of organo-functional Silanes", paper presented at the 4th Int.Rubber Symposium, London 1969
- [3] G. Agostini, J. Bergh, Th. Materne, paper presented at the Akron Tire Group Technology, Akron, Ohio / USA, Oct. 1994
- [4] J.H.Bachmann, J.W.Sellers, M.P.Wagner, R.F.Wolf, *Rubber Chem.Technol.* **32**, 1286 (1959)
- [5] S. Wolff, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, **30/8**, 516 (1977)
- [6] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *J.Am.Chem.Soc.* **87**, 2511 (1965)
- [7] K. Alder, F. Pascher, A. Schmitz, *Ber.dtsch.chem.Ges.* **76**, 27 (1943)
- [8] R. Hoffmann, *Angew.Chemie* **81**, 597-618 (1969)
- [9] W.R. Roth, *Chimia*, **20**, 229 (1966)
- [10] P.D. Bartlett, *Science*, **159**, 833 (1968)
- [11] C. Hilger, R. Stadler, *Macromol.Chem.* **192**, 805 (1991)
- [12] Houben Weyl, Band 20, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987), 2021 ff
- [13] B.B. Snider, *Acc.Chem.Res.* **13**, 426 (1980)
- [14] N.H Andersen, D.W. Ladner, *Synth.Comm.* **8**, 449 (1978)
- [15] Archer et al. in Miller, *Phytochemistry* Bd.2, S. 310-343, New York: van Nostrand 1973
- [16] A.T. Blomquist, R.J. Himics, *J.Org.Chem.* **33**, 1156 (1968)
- [17] G. Wilke, *Angew.Chemie* **75**, 10 (1963)
- [18] G. Strauss, *Chem.Engng.* **73/5**, 40 (1966)
- [19] M. Minsinger, R. Aurnhammer, R. König, *Chem.Abstr.* **59**, 9839e (1963)
- [20] W. Stumpf, F. Derichs, K. Rombusch, W. Franke, *Liebigs Ann.Chem.* **687**, 124 (1965)
- [21] Ortep (III) for Windows ist als Freeware verfügbar unter:
<http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/ortep3>
- [22] B.B. Snider, *Acc.Chem.Res.* **13**, 426 (1980)
- [23] E.Breitmeier, W.Voelter, *Carbon-NMR Spectroscopy* 3rd Ed., VCH Verlag Weinheim 1987
- [24] G. Wilke, DBP 1 058 987 vom 11.6.1959; *C.A.* **55**, 11453 b (1961)
- [25] W. Stumpf, K. Rombusch, *Liebigs Ann.Chem.* **687**, 136 (1965)
- [26] M. Ohno, M. Okamoto, S. Torimitsu, *Bull.Chem.Soc.Jap.* **39**, 316 (1966); *C.A.* **64**, 15759 c (1966)
- [27] B. Vollmert, *Grundriß der Makromol. Chemie - Bd. 1*, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe 1988

-
- [28] H.G. Elias, Makromoleküle Bd. 1 Grundlagen, 5.Aufl. Hüthig & Wepf Verlag, Basel 1990
- [29] B. Vollmert, Grundriß der Makromol. Chemie - Bd. 1, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe 1988
- [30] H. Ritter, mündl. Mitteilung
- [31] L. Gattermann, *Ber.Dt.Chem.Ges.* **18**, 1482 (1885)
- [32] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Technology*, J.Wiley Sons Inc. New York (1982), J.B. Rose, *Polymer* **15**, 156 (1974)
- [33] J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, 2.Aufl. Hüthig und Wepf, Basel, Heidelberg, New York (1992)
- [34] Th. Greene, *Protective Groups in organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1981
- [35] Kehrmann, Sandoz, Monnier, *Helv.Chim.Acta* **4**, 943 (1921)
- [36] O.N. Witt, F. Mayer, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **26**, 1072 (1893)
- [37] Patent, Koninklijke Industriële Maatschappij, Noury & v.d. Lande: DE2112483 (1971), *Chem.Abstr.* **65**, 8811f (1966)
- [38] B. Rodewald, H. Ritter, *Macromol.Rapid.Comm.* **18(9)**, 817 (1997)
- [39] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung: physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren, Wiley-VCH, Losebl. ISBN 3-527-28653-5 ISBN 3-410-13055-1, ISSN 0932-1004
- [40] R.P. Brown, *Physical Testing of Rubbers*, Applied Science Publishers Ltd., London 1979
- [41] Pogosyan et al., *Chem.Abstr.* **63**, 17957h (1965); *Chem.Abstr.* **71**, 60949s (1969); K.Letsinger, *J.Am.Chem.Soc.* **87**, 3380 (1965); Wehr et al., *Makromol.Chem.* **175**, 3133, (1974)
- [42] M.Niggemann, Dissertation BUGH Wuppertal 1998
- [43] C.S. Marvel, C.G. Overberger, *J.Am.Chem.Soc.* **68**, 2106 (1946)
- [44] D.L.Tuleen, B.A. Hess, *J.Chem.Educ.* **48**, 476 (1971)
- [45] R. Broos, D. Tavernier, M. Anteunis, *J.Chem.Educ.* **57**, 813 (1978)
- [46] C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *Polymer* **33**, 1507 (1992)
- [47] U. Geyer, H. Ritter, *Macromol.Rapid.Comm.* **16**, 337 (1995)
- [48] K. Pavel, H. Ritter, *Makromol.Chem.* **192**, 1941 (1991)
- [49] O. Noll, H. Ritter, *Macromol.Rapid.Comm.* **17**, 553 (1996)
- [50] O. Noll, H. Ritter, *Macromol.Rapid.Comm.* **18**, 53 (1997)
- [51] F. Baleux, *Macromol.Chem.* **185**, 2305 (1984)
- [52] J.C. Sheehan, S.L. Ledis, *J.Am.Chem.Soc.* **95**, 87 (1973)
- [53] C.O. Beauchamp, *Anal.Biochem.* **131**, 25 (1983), B.Sorg, *Z.Naturforsch.* **37B**, 78 (1982)
- [54] E. Däbritz, *Angew.Chem.* **78**, 483 (1966)

-
- [55] F. Zetsche, H. Lindlar, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **10**, 2095 (1938)
- [56] H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York 1984, S. 285 ff
- [57] H. Ritter, ACS General Review, Ed. G. Swift, **684**, 199-207 (1998)
- [58] Novozym[®] 435 (Fa. Novo Nordisk)
- [59] D. Blow, *Nature* **351**, 444 (1991)
- [60] D.L. Scott, S.P. White, Z. Otwinowski, W. Yuan, M.H. Gelb, *Science* **250**, 1541 (1990)
- [61] Hyperchem 5.0 Molecular Modeling System, HyperCube Inc. 1996
- [62] M. Iwai, S. Okumara, Y. Tominaga, *Agric.Biol.Chem.* **48**, 2805 (1984)
- [63] S. Matsumara, J. Takahashi, *J.Macromol.Rapid.Commun.* **7**, 369 (1986)
- [64] J.L. Gutman, D. Knani, D.H. Kohn, *J.Polym.Sci.A, Polym.Chem.* **31**, 1221 (1993)
- [65] H. Uyama, I. Kaneko, S. Kobayashi, *Chem.Lett.Chem.Soc.Jpn.* 393 (1992)
- [66] H. Tonami, S. Kobayashi, K. Rettig, H. Ritter, *Macromol.Chem.Phys.* **200**, 1998 (1999)
- [67] S.Kobayashi, T.Ushiwata, T.Uchiyama, J.Sugihara, *Macromol.Chem.Phys.* **199**, 777 (1998)
- [68] Autorenkollektiv, Organikum 16.Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1986), 638 ff
- [69] L.-F. Tietze, Th. Eicher, Reaktion und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum 2.Aufl. Georg Thieme-Verlag Stuttgart, New York, 190 ff (1991)