

Polymergebundene mesoionische Pyrimidinium-olate

Synthese, Photochemie und Anwendungsperspektiven

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von
Alexander Theis
geboren in Neuwied



Mainz, im Dezember 2002

Jahr der mündlichen Prüfung: 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von

Oktober 1998

bis

September 2002

am Institut für Organische Chemie

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

unter Betreuung von

Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter

angefertigt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Mesomere Betaine.....	1
1.2	Polymere mit mesoionischen Gruppen	4
1.3	Polymerisationen mit Cyclodextrinen	7
1.4	Photosensible Polymere	13
1.5	Aufgabenstellungen.....	18
2	Allgemeiner Teil	20
2.1	Mesoionische Pyrimidinium-olate.....	20
2.1.1	Allgemeines.....	20
2.1.2	Mesoionische Verbindungen mit aromatischen N-Substituenten	21
2.1.3	Mesoionische Verbindungen mit aliphatischen N-Substituenten	24
2.1.4	Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mesoionischer Verbindungen.....	27
2.2	Anbindung mesoionischer Pyrimidinium-olate an Polymere	34
2.2.1	Anbindung der Methacryl-Gruppe über Position 2.....	34
2.2.2	Herstellung von Copolymeren mit flüssigkristallinen Komponenten	37
2.2.3	Anbindung der Methacryl-Gruppe über Position 5.....	41
2.2.4	Polymeranaloge Synthese mit mesoionischen Gruppen in der Hauptkette.....	43
2.2.5	Mesoionische Hauptkettenpolymere durch Polykondensation.....	44
2.3	Polymerisation cyclodextrinkomplexierter mesoionischer Pyrimidinium-olate	46
2.3.1	Radikalische Homopolymerisation in Wasser.....	46
2.3.2	Radikalische Copolymerisation mit Methylmethacrylat in Wasser.....	51
2.4	Photochemie mesoionischer Pyrimidinium-olate im Film.....	55
2.5	Dielektrische Spektroskopie	60
2.6	Wellenleitermodenspektroskopie.....	66
2.7	Holographische Gitterexperimente	78
2.8	Kinetik der Photoreaktion im Polymer-Film.....	83
3	Zusammenfassung und Ausblick	90
4	Experimenteller Teil	97
4.1	Allgemeines	97

4.2	Synthese niedermolekularer Modellverbindungen	100
4.2.1	<i>N,N'</i> -Diphenylformamidin	100
4.2.2	Mesoionisches 1,3-Diphenyl-5-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	101
4.2.3	<i>N,N'</i> -Diphenylacetamidin.....	102
4.2.4	Mesoionisches 2,5-Dimethyl-1,3-diphenyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	102
4.2.5	<i>N,N'</i> -Diphenylbenzamidin	103
4.2.6	Mesoionisches 5-Methyl-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat	104
4.2.7	2-Nitrilo- <i>N,N'</i> -diphenylacetamidin	105
4.2.8	Mesoionisches 2-Cyano-5-methyl-1,3-diphenyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat	105
4.2.9	<i>S</i> -Butyl- <i>N,N'</i> -diphenyl-isothioharnstoff	106
4.2.10	Mesoionisches 2-Butylthio-5-methyl-1,3-diphenyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat	107
4.2.11	<i>S</i> -Hexadecyl- <i>N,N'</i> -diphenyl-isothioharnstoff	108
4.2.12	Mesoionisches 2-Hexadecylthio-5-methyl-1,3-diphenyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	109
4.2.13	<i>N</i> -(4-Nitrophenyl)- <i>N'</i> -phenylthioharnstoff	110
4.2.14	Mesoionisches 3-Methyl-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyrido[1,2- <i>a</i>]pyrimidin-5-ium-4-olat	110
4.2.15	Mesoionisches 3-Allyl-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyrido[1,2- <i>a</i>]pyrimidin-5-ium-4-olat.....	111
4.2.16	Mesoionisches 4-Methyl-3-oxo-3 <i>H</i> -2 <i>a</i> -aza-5 <i>a</i> -azoniaacenaphthylen-5-olat....	112
4.2.17	6-Ethoxy-1,3-benzothiazol-2-amin.....	113
4.2.18	Mesoionisches 8-Ethoxy-3-methyl-2-oxo-1,2-dihydrobenzo[4,5]-[1,3]thiazolo[3,2- <i>a</i>]pyrimidin-5-ium-4-olat.....	114
4.2.19	Di(6-ethoxy-1,3-benzothiazol-2-yl)amin	115
4.2.20	Mesoionisches 8-Ethoxy-1-(6-ethoxy-1,3-benzothiazol-2-yl)-3-methyl-2-oxo-1,2-dihydrobenzo[4,5][1,3]thiazolo[3,2- <i>a</i>]pyrimidin-5-ium-4-olat.....	115
4.3	Synthese mesoionischer Verbindungen mit aliphatischen N-Substituenten	116
4.3.1	Thioessigsäureethylester	116
4.3.2	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamidin-hydrochlorid	117

4.3.3	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamidin.....	118
4.3.4	Mesoionisches 1,2,3,5-Tetramethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	118
4.3.5	<i>N,N'</i> -Diethylacetamidin-hydrochlorid.....	119
4.3.6	<i>N,N'</i> -Diethylacetamidin.....	120
4.3.7	Mesoionisches 1,3-Diethyl-2,5-dimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	120
4.4	Anbindung der Methacryl-Gruppe über Position 2.....	121
4.4.1	Mesoionisches 5-Hexadecyl-2-[2-(isopropenylcarboxyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	121
4.4.2	Kaliummethacrylat.....	122
4.4.3	4-Brombutylmethacrylat.....	123
4.4.4	<i>S</i> -4-(Isopropenylcarboxyloxy)butyl- <i>N,N'</i> -diphenyl-isothioharnstoff.....	124
4.4.5	Mesoionisches 1,3-Diphenyl-2-[4-(isopropenylcarboxyloxy)butylthio]-5-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	125
4.4.6	<i>S</i> -4-(Isopropenylcarboxyloxy)butyl- <i>N</i> -methyl- <i>N'</i> -phenyl-isothioharnstoff.....	126
4.4.7	<i>S</i> -4-(Isopropenylcarboxyloxy)butyl- <i>N</i> -4-ethoxyphenyl- <i>N'</i> -phenyl-isothioharnstoff und <i>S</i> -4-(Isopropenylcarboxyloxy)butyl- <i>N,N'</i> -di-4-ethoxyphenyl-isothioharnstoff.....	127
4.4.8	Mesoionisches 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarboxyloxy)butylthio]-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	128
4.4.9	Poly[mesoionisches 1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarboxyloxy)butylthio]-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat].....	129
4.4.10	Mesoionisches 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarboxyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	130
4.4.11	Poly[mesoionisches 5-butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarboxyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat].....	131
4.4.12	Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarboxyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	132
4.4.13	Mesoionisches 5-Butyl-1,3-di-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarboxyloxy)butylthio]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	134
4.4.14	Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 5-Butyl-1,3-di-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarboxyloxy)butylthio]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	135

4.4.15	6-Bromhexylmethacrylat	136
4.4.16	S-6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl- <i>N,N'</i> -diphenyl-isothioharnstoff	137
4.4.17	Mesoionisches 1,3-Diphenyl-2-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexylthio]-5-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	138
4.4.18	S-6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl- <i>N</i> -4-ethoxyphenyl- <i>N'</i> -phenyl-isothioharnstoff und S-6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl- <i>N,N'</i> -di-4-ethoxyphenyl-isothioharnstoff	139
4.4.19	Mesoionisches 1-(4-Ethoxyphenyl)-5-ethyl-2-[6-isopropenylcarbonyloxy)hexylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat	140
4.4.20	Poly[mesoionisches 1-(4-ethoxyphenyl)-5-ethyl-2-[6-isopropenylcarbonyloxy)hexylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat]	142
4.4.21	Kaliumacrylat	143
4.4.22	4-Brombutylacrylat.....	143
4.4.23	S-4-(Vinylcarbonyloxy)butyl- <i>N</i> -4-ethoxyphenyl- <i>N'</i> -phenyl-isothioharnstoff und S-4-(Vinylcarbonyloxy)butyl- <i>N,N'</i> -di-4-ethoxyphenyl- <i>N'</i> -phenyl-isothioharnstoff.....	144
4.4.24	Mesoionisches 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(vinylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat	146
4.5	Synthese von flüssigkristallinen Polymeren.....	147
4.5.1	1-Bromhexansäurecholesterylester	147
4.5.2	5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat.....	148
4.5.3	Poly[5-(cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat]	149
4.5.4	Copolymer aus mesoionischem 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat	150
4.5.5	Copolymer aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat	151
4.5.6	5-(Cholesterolcarbonyl)pentylacrylat	152
4.5.7	Copolymer aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylacrylat.....	153
4.5.8	Copolymer aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(vinylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylacrylat	155
4.6	Anbindung der Methacryl-Gruppe über Position 5	156

4.6.1	6-Hydroxyhexyltosylat.....	156
4.6.2	Di-(<i>tert</i> -butyl)-2-(6-hydroxyhexyl)malonat.....	157
4.6.3	Di-(<i>tert</i> -butyl)-2-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]malonat.....	158
4.6.4	2-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]malonsäure.....	159
4.6.5	Mesoionisches 1,3-Diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-2-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	160
4.6.6	Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 1,3-Diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-2-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	161
4.6.7	Mesoionisches 5-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	162
4.6.8	Poly[mesoionisches 5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat].....	163
4.6.9	Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 5-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	164
4.6.10	Mesoionisches 2-Cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	165
4.6.11	Poly[mesoionisches 2-cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat].....	167
4.6.12	Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 2-Cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat.....	168
4.6.13	Mesoionisches 3-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyrido[1,2- <i>a</i>]pyrimidin-5-ium-4-olat.....	169
4.7	Polymeranalogue Synthese mit mesoionischen Gruppen in der Hauptkette.....	170
4.7.1	Mesoion aus 2-Methyl-polyamidin.....	170
4.7.2	Mesoion aus 2-Phenyl-polyamidin.....	171
4.8	Monomere für die Polykondensation.....	172
4.8.1	2-Bis-cyclohexylaminomethylen-malonsäurediethylester.....	172
4.8.2	Diphenyl-carbodiimid.....	173
4.8.3	2-Bis-phenylaminomethylen-malonsäurediethylester.....	173
4.8.4	2- <i>tert</i> -Butyl-1,1-diethyl-1,1,2-ethantricarboxylat.....	174
4.8.5	1,1-Diethyl-1,1,2-ethantricarboxylat.....	175

4.9	Polymerisationen mit Cyclodextrinen	176
4.9.1	Poly[mesoionisches 2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat]	176
4.9.2	Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat	177
5	Literaturverzeichnis.....	179

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
abs.	absolut
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
aliph.	aliphatische
ar.	aromatische
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
ATRP	radikalische Atomtransfer Polymerisation
br	breit
CA	chemische Verstärkung
CD	Cyclodextrin
CGT-ase	Cyclodextrin-Glucosyl-Transferase
d	Dublett
D	Debye, Polydispersität
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCH	Dicyclohexylharnstoff
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differentialthermoanalyse
DUV	tiefes UV
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
EEDQ	<i>N</i> -Ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolin
et. al.	und andere
EtOH	Ethanol
FD	Felddesorptions Massenspektroskopie
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
heterot.	heterotaktische
HOMO	höchstenergetisches bestetztes Molekülorbital
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie

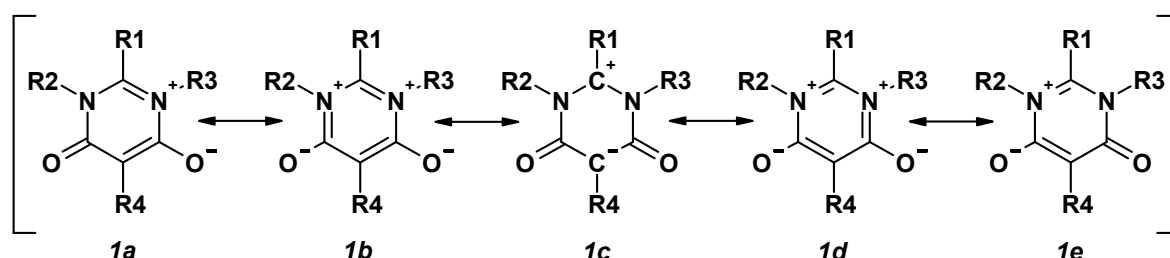
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
isot.	isotaktische
J	Joule, Kopplungskonstante
konz	konzentriert
LUMO	niedrigstenergetisches unbesetztes Molekülorbital
m	Multipllett
<i>m</i>	meta
Me- β -CD	statistisch methyliertes β -Cyclodextrin mit einem Methylierungsgrad von 1,8
MeOH	Methanol
mesoion.	mesoionische
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
ml	Milliliter
MMA	Methylmethacrylat
mmol	Millimol
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
MS	Massenspektrum
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
NMR	Kernmagnetische Resonanz
<i>o</i>	ortho
olef.	olefinische
<i>p</i>	para
p.a.	zur Analyse
PAG	Photosäure-Generator
PE	Petrolether
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	Teile pro Million
R_f	Retentionsfaktor
RI	Refraktionsindex
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Schmelzp.	Schmelzpunkt
Siedep.	Siedepunkt
syndiot.	syndiotaktische

t	Zeit, Triplett
TE	transversal elektrisch
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TM	transveral magnetisch
UV	Ultraviolett(spektroskopie)
Vol.-%	Volumenprozent
W	Watt

1 Einleitung

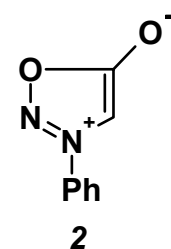
1.1 Mesomere Betaine

In dieser Arbeit werden mesomere Betaine vom 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat Typ als photoreaktive Gruppe eingesetzt. Dabei handelt es sich um sechsgliedrige Heterocyclen, die zwei Stickstoffatome enthalten. Aufgrund der exocyclischen Substitution der Stickstoffatome, der Substitution zweier benachbarter Kohlenstoffatome mit Sauerstoff und dem ungesättigten Charakter der beiden übrigen Kohlenstoffatome ergibt sich bei diesen Molekülen eine Konstellation, bei der keine ladungsfreie Struktur formuliert werden kann. Dennoch ist die Ladung des Gesamtmoleküls durch die zwitterionische Struktur nach außen hin neutral. Es ergeben sich eine Reihe mesomerer Grenzstrukturen, die energetisch nicht alle gleichwertig sind. Einige davon sind in Schema 1.1 dargestellt.



Schema 1.1: Mögliche mesomere Grenzstrukturen von 1

Im Folgenden werden zur Vereinfachung nur die Strukturen **1a** bzw. **1e** verwendet, die wegen der relativ geringen Ladungstrennung einen bedeutsamen Anteil zu der Gesamtstruktur beitragen. Aufgrund der mesomeren und ionischen Struktur gehören diese Verbindungen zu der Gruppe der Mesoionen^a. Erste Vertreter dieser Gruppe waren die fünfgliedrigen Heterocyclen, die bereits 1882 von E. Fischer und E. Besthorn hergestellt wurden¹. Deutlich bekannter sind die ersten mesoionischen Betaine, die 1935 in Sydney synthetisiert wurden² und daher den Namen Sydnone erhielten. Das rechts dargestellte *N*-Phenylsydnon (**2**) wurde durch eine Cyclodehydratisierung von *N*-Nitroso-*N*-phenylglycin hergestellt, zunächst wurde jedoch eine bicyclische Struktur angenommen. Die Zuordnung der mesoionischen Struktur erfolgte erst 1946 durch W. Baker und W. D. Ollis³. In den darauffolgenden Jahren wurden eine Vielzahl weiterer fünfgliedriger Mesoionen mit den Heteroatomen Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel synthetisiert⁴, wobei man sich besonders für 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Olefinen interessierte⁴. Weiterhin sind speziell auch mesoionische 1,3-Oxazolium-5-oxide von Interesse. Erste Versuche zur Synthese dieser



2
N-Phenylsydnon

^a Nach Vorschlägen von W. D. Ollis und C. A. Ramsden sollten nur fünfgliedrige Heterocyclen mit mehreren polaren Grenzstrukturen als Mesoionen bezeichnet werden. Die ursprüngliche Definition schließt aber auch sechsgliedrige Ringe mit ein.

Verbindungen fanden 1962 in München statt, sie werden daher analog zu den Sydnonen auch Münchnone genannt⁵.

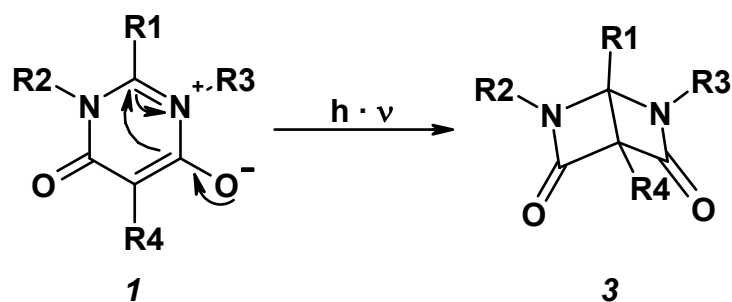
Mesoionische Verbindungen haben inzwischen auch industrielle Anwendungsperspektiven. So können sie als nichtwässriger Elektrolyt in Batterien mit Leichtmetallanoden eingesetzt werden⁶. Auch wurde in Tierexperimenten bei Cremes, die mesoionische Verbindungen enthielten, eine Stimulierung des Haarwachstums nachgewiesen⁷. Eine weitere potentielle Anwendung von sowohl fünfgliedrigen als auch sechsgliedrigen Mesoionen besteht in durch Druck transferierbaren photothermographischen Kopiermaterialien⁸.

Die ersten sechsgliedrigen mesoionischen Betaine vom Pyrimidin-Typ wurden 1971 von verschiedenen Arbeitsgruppen synthetisiert^{9,10}. Diese Substanzen zeigen Fähigkeiten zur 1,4-dipolaren Cycloaddition analog der Diels-Alder Reaktion. Untersucht wurden sowohl Reaktionen mit normalem¹¹ als auch inversem¹² Elektronenbedarf sowie mit Singulett-Sauerstoff¹³, NN-Doppelbindungen¹⁴, Ketonen und Aldehyden¹⁵, Isocyanaten¹⁶, Nitroverbindungen¹⁵ und Alkinen^{11,17,18}. Auch die Regioselektivität verschiedener 1,4-dipolarer Cycloadditionen wurde bereits untersucht^{19,20}.

Bei den niedermolekularen mesoionischen 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olaten hat sich das Interesse auch auf medizinische Anwendungen ausgedehnt. Experimente haben gezeigt, dass diese Verbindungen den durch ADP induzierten Prozess der Blutgerinnung beeinflussen können und somit potentiell als Medikamente gegen eine Verengung der Herzkranzgefäße geeignet sind. Aufgrund dieser Eigenschaften wurden in letzter Zeit auch zahlreiche Derivate dieser mesoionischen Verbindungen synthetisiert und auf ihre Wirkung getestet^{21,22}.

Andere neuere Arbeiten beschäftigen sich mit dem gezielten Aufbau von Dimeren, bei denen sich aufgrund der Struktur das Dipolmoment insgesamt aufhebt²³. Weiterhin ist auch in den letzten Jahren immer noch die Aufklärung der Struktur mesoionischer Pyrimidinium-olate im Festkörper, Lösungen und Matrices von Interesse²⁴.

Besonders interessant ist die bei diesen Verbindungen bestehende Möglichkeit der intramolekularen disrotatorischen Photocyclisierung^{25,26}. Diese Reaktion ist deshalb von besonderer Bedeutung, da sich auf diese Weise Werkstoffe aus den entsprechenden Materialien auch nachträglich noch modifizieren lassen. Bei dieser Photoreaktion wird entsprechend der Darstellung in Schema 1.2 aus der mesoionischen Struktur ein deutlich unpolares Bis(β -lactam) gebildet²⁵.



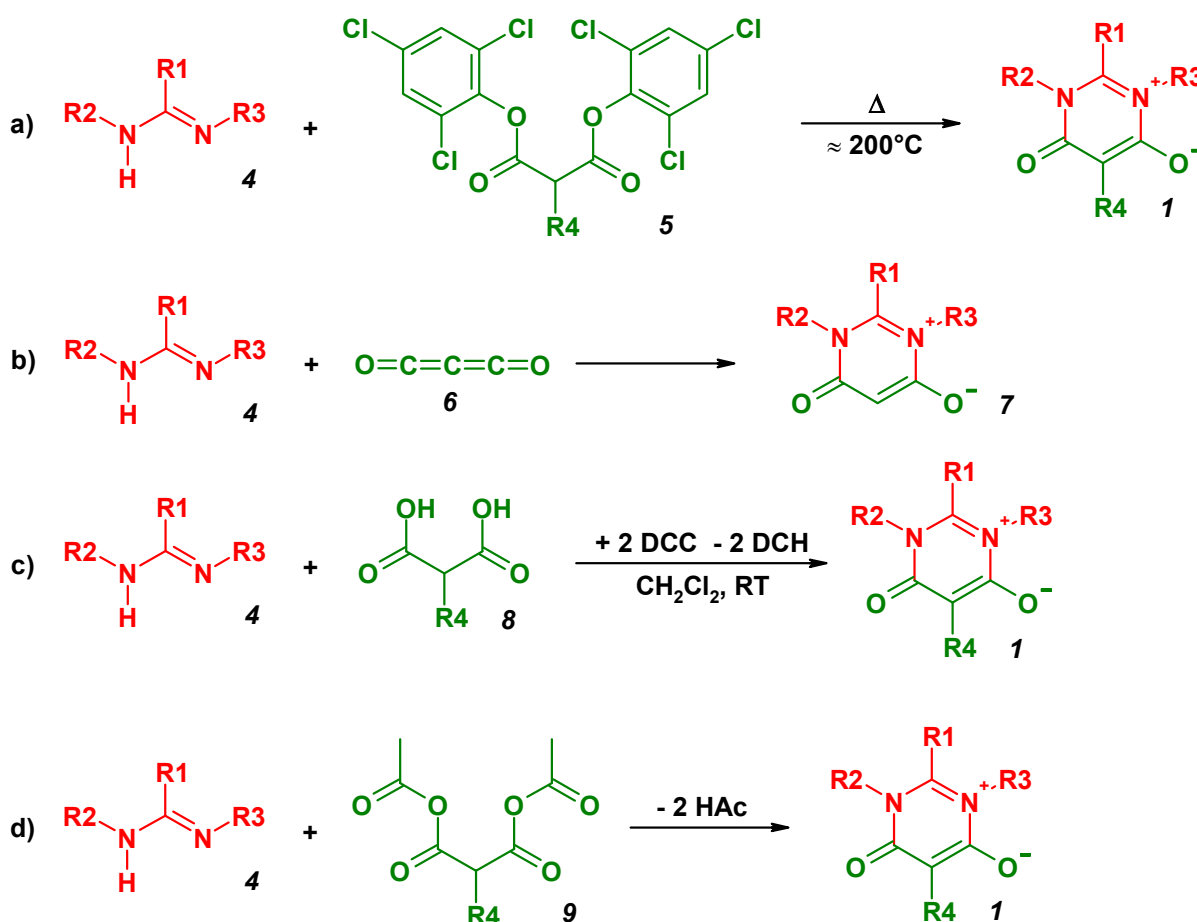
Schema 1.2: Photoreaktion des sechsgliedrigen Mesoions vom Pyrimidin-Typ

Neben der Änderung des Dipolmomentes und des Raumbedarfes sind bei dieser Reaktion auch Veränderungen der Farbe, des Brechungsindexes und der thermischen Eigenschaften zu erwarten.

Bis heute wurden verschiedene Methoden entwickelt, mesoionische Verbindungen vom 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat Typ zu synthetisieren (Schema 1.3). Bis auf wenige Ausnahmen gehen alle Methoden von *N,N'*-disubstituierten Amidinen (**4**) aus, welche in einer 1,3-dielektrophilen Verbindung umgesetzt werden. Das verbreitetste Verfahren ist die sogenannte Malonestermethode¹⁰, bei welcher der Bis-2,4,6-trichlorphenol-ester (**5**) der Malonsäure bei Temperaturen um 200°C mit Amidinen umgesetzt wird (Methode a in Schema 1.3). Diese Reaktion liefert in vielen Fällen gute Ausbeuten, es besteht aber prinzipiell auch die Gefahr, dass sich als Nebenprodukte hochtoxische polychlorierte Dioxine bilden. Um die Reaktivität des Malonesters nochmals zu erhöhen, kann man statt des Bis-2,4,6-trichlorphenolesters auch den Bis-2,3,4,5,6-pentachlorphenol-ester verwenden²⁷. In wenigen Fällen ist es aber auch möglich, den toxisch unbedenklichen aber deutlich weniger reaktiven Diethylester der Malonsäure einzusetzen^{28,29}. Mesoionische Pyrimidin-olate, die an Position 5 unsubstituiert sind (**7**), können auch unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid (**6**), welches allerdings ebenfalls toxisch ist, hergestellt werden (Methode b in Schema 1.3)²⁷.

Eine Alternative zu diesen Methoden ist das Carbodiimidverfahren³⁰, bei dem die freie Malonsäure (**8**) eingesetzt wird und DCC als Kondensationsreagenz verwendet wird (Methode c in Schema 1.3). Unter geeigneten Reaktionsbedingungen kann dabei die Bildung von Barbituraten³¹ fast vollständig unterdrückt werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann und daher auch wärmeempfindliche Substanzen eingesetzt werden können. Zudem ist der synthetische Aufwand dieser Reaktion gering.

Eine weitere Methode ist das gemischte Anhydridverfahren, welches sich bereits bei der Synthese von Barbituraten bewährt hat³² und auch zur Herstellung mesoionischer Pyrimidin-olate eingesetzt werden kann³⁰. Hier wird ausgehend von einer substituierten Malonsäure, Acetanhydrid und katalytischen Mengen konz. Schwefelsäure zunächst das gemischte Säureanhydrid (**9**) hergestellt und dieses dann mit dem gewünschten Amidin (**4**) zu dem mesoionischen Betain umgesetzt (Methode d in Schema 1.3).



Schema 1.3: Synthesemethoden mesoionischer 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olate

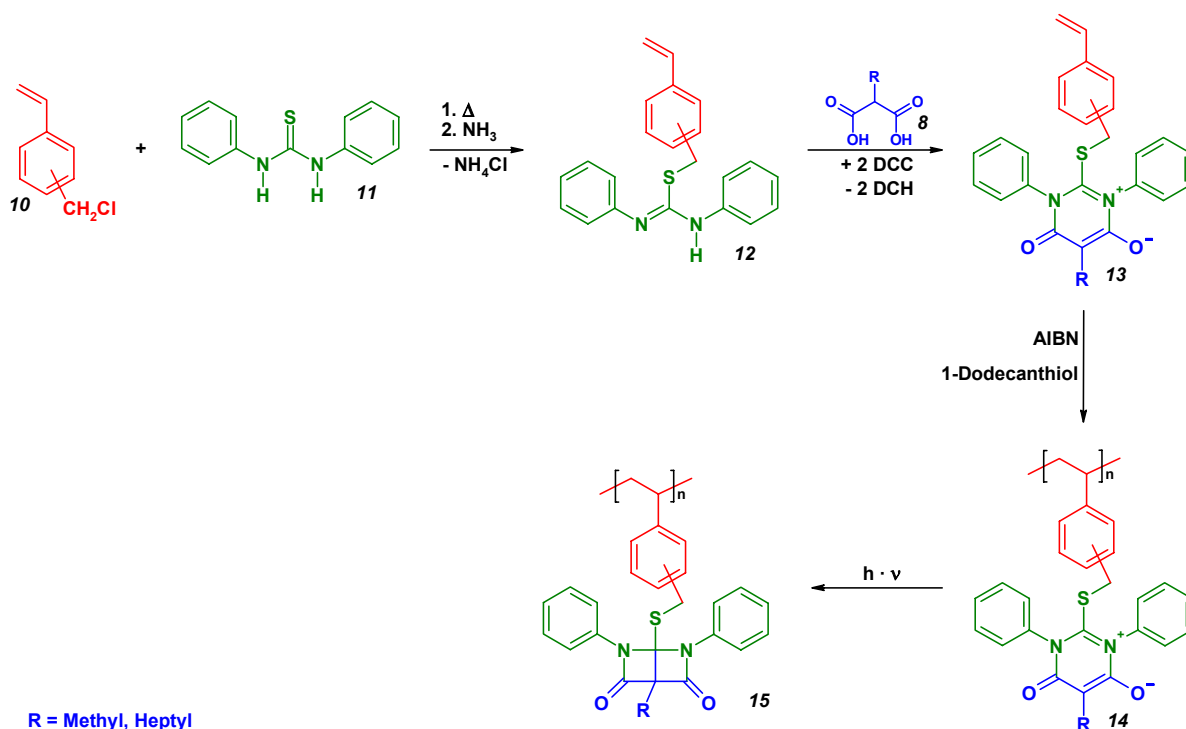
Neben den genannten Methoden sind auch andere Verfahren bekannt, die jedoch nur in Einzelfällen eingesetzt wurden. Weiterhin ist es auch möglich, mesoionische 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olate durch verschiedene Reaktionen gezielt zu modifizieren. Auf diese Weise können mesoionische Verbindungen hergestellt werden, deren direkte Synthese aufgrund der mangelnden Reaktivität der Edukte mit keinem der oben genannten Verfahren möglich ist. Welche Synthesemethode insgesamt am besten geeignet ist, ist vom jeweiligen Einzelfall abhängig. In den meisten Fällen sind mehrere Wege möglich, wobei aber bei unterschiedlichen Verbindungen auch unterschiedliche Methoden optimal sind.

1.2 Polymere mit mesoionischen Gruppen

Die interessanten Eigenschaften mesomerer Betaine, insbesondere deren Verhalten bei Bestrahlung, machen diese Verbindungen für technische Werkstoffe attraktiv³³. Da speziell Polymere vielfach einsetzbare und leicht zu verarbeitende Werkstoffe sind, wurden verschiedene Ansätze entwickelt, mesoionische 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olate in Polymere zu integrieren.

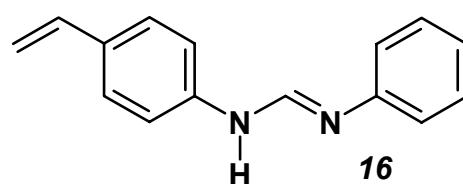
Ein solches Polymer wurde erstmals 1994 in der Arbeitsgruppe Ritter hergestellt und bestrahlt³⁴. Als Ausgangsmaterial diente chlormethyliertes Styrol (**10**), welches mit

N,N'-Diphenyl-thioharnstoff (**11**) umgesetzt wurde. Der erhaltene, vinylbenzylsubstituierte Isothioharnstoff (**12**) wurde mit substituierten Malonsäuren (**8**) unter Zusatz von DCC zu den mesoionischen Monomeren (**13**) cyclocondensiert. Die radikalische Polymerisation erfolgte mit AIBN als Initiator, wobei jedoch 1-Dodecanthiol als Kettenüberträger zugesetzt werden musste, um lösliche Polymere zu erhalten. Das so erhaltene Polymer (**14**) wurde in THF gelöst und mit UV-Licht bestrahlt, wobei die Cyclisierung zum Bis(β-lactam) (**15**) erfolgte. Dieser Reaktionsverlauf ist in Schema 1.4 dargestellt.



Schema 1.4: Erste Synthesen polymerer Mesoionen vom 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat Typ und deren Bestrahlung

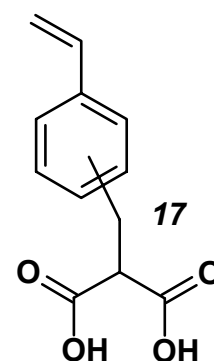
Weiterhin wurde auch 4-Aminostyrol mit Phenylimidoformiat zum 3-Phenyl-1-(4-vinylphenyl)formamidin (**16**) umgesetzt, welches ebenfalls mit substituierten Malonsäuren (**4**) unter Zusatz von DCC zur mesoionischen Verbindung (**1**) reagierte³⁵. Bei erhöhter Temperatur addierte der mesoionische Sechsring dieser Verbindung an die vinylische Doppelbindung des Styrols in der Form einer intermolekularen 1,4-dipolaren Cycloaddition und es entstanden Oligomere, deren Existenz durch FAB-MS nachgewiesen werden konnten.



3-Phenyl-1-(4-vinylphenyl)formamidin

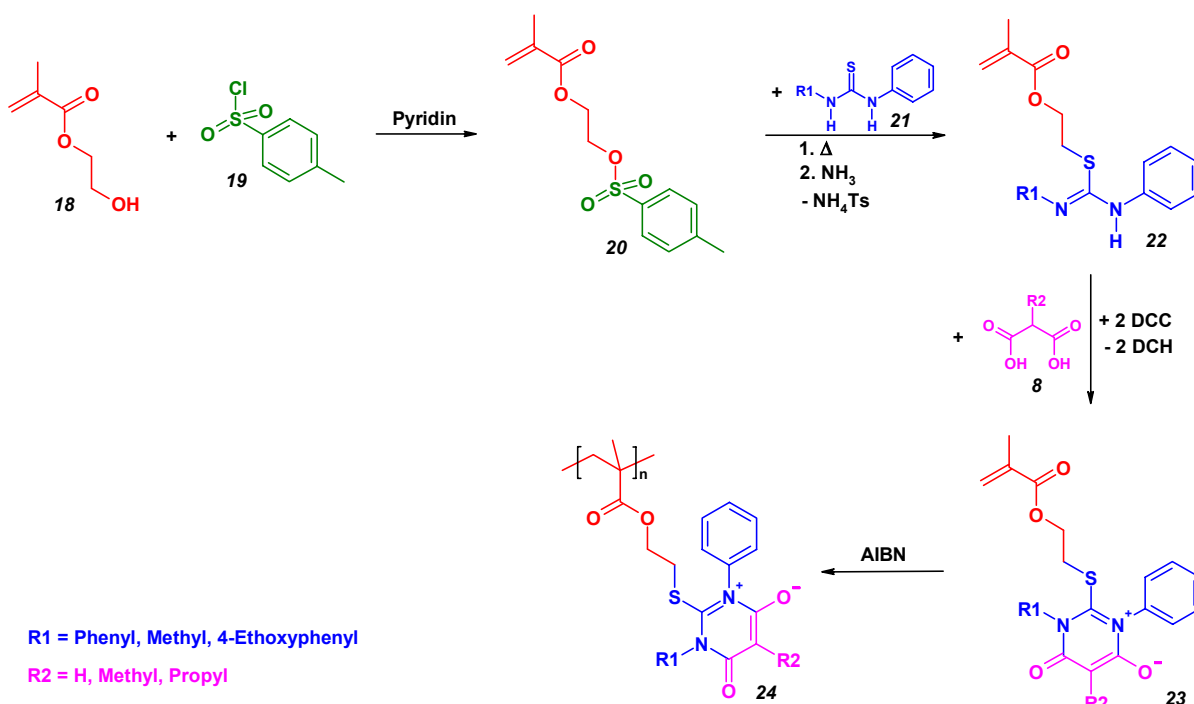
Es wurden bereits auch Polymere hergestellt, bei denen die mesoionische Gruppe in die Hauptkette eingebunden wurde³⁶. Durch die Polyaddition von *p*-Phenylendiisothiocyanat und *m*-Phenylendiamin gelang es, ein Polymer herzustellen, welches nach der polymeranalogen Umsetzung mit 1-Bromdecan und anschließenden Neutralisation eine Polyisothioharnstoffstruktur zeigte. Durch eine weitere polymeranaloge Reaktion wurde Decylmalonsäure unter Zusatz von DCC ankondensiert, wobei ebenfalls mesoionische 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olate (**1**) entstanden.

Bei einer anderen Variante, die ebenso wie die beiden erstgenannten Beispiele Styrol als polymerisierbare Gruppe benutzt, wird nicht das Amidin, sondern die Malonsäure an das Polymer angebunden³⁷. Dazu wurde Malonsäurediethylester mit Chlor-methylstyrol alkyliert und anschließend zur Säure verseift. Das erhaltene Monomer (**17**) wurde daraufhin mit verschiedenen Amidinen, *S*-Propylisothioharnstoff und 2-Anilinopyridin unter Zusatz von DCC zum mesoionischen Monomer umgesetzt, welches mit AIBN ebenfalls wieder unter Zusatz von 1-Dodecathiol polymerisiert wurde.



Vinylbenzylmalonsäure

In früheren eigenen Arbeiten wurden sowohl Homo- als auch Copolymere hergestellt, die auf Methacrylsäureester als polymerisierbare Gruppe basierten^{38,39}. Dazu wurde entsprechend Schema 1.5 2-(Toluylsulfonyloxy)ethylmethacrylat (**20**) aus 2-Hydroxyethylmethacrylat (**18**) und Tosylchlorid (**19**) hergestellt und mit verschiedenen Thioharnstoffen (**21**) zu den substituierten Isothioharnstoffen (**22**) umgesetzt. Diese Isothioharnstoffe wurden mit Malonsäuren (**8**) zu den mesoionischen Verbindungen (**23**) cyclokondensiert. Bei der Polymerisation dieser Verbindungen mit AIBN als Initiator war kein Zusatz eines Überträgers notwendig und es wurden relativ hochmolekulare lösliche Polymere (**24**) erhalten.



Schema 1.5: Herstellung und Polymerisation von mesoionischen Monomeren auf Basis von Methacrylsäureestern

Die auf Methacrylsäureestern basierenden Polymere haben weiterhin den Vorteil, das keine weiteren UV absorbierende Gruppen im Molekül vorhanden sind. Sie stellen daher eine vielversprechende Alternative zu den bislang synthetisierten Polymeren da. Es ist daher auch ein Ziel der vorliegenden Arbeit, die Synthese von mesoionischen Methacryl-

säurederivaten um weitere Varianten zu erweitern. Auch andere alternative Möglichkeiten zur Herstellung von Polymeren mit mesoionischen Gruppen sollen in dieser Arbeit behandelt werden.

1.3 Polymerisationen mit Cyclodextrinen

In letzter Zeit hat sich verstärkt eine neue Technik zur Polymerisation von hydrophoben Monomeren in wässriger Lösung etabliert, die auf der Verwendung von Cyclodextrinen basiert⁴⁰. Bei Cyclodextrinen handelt es sich um cyclische Oligoamylosen, die abhängig von ihrer Ringgröße mit den griechischen Buchstaben α (6), β (7), γ (8) u.s.w. bezeichnet werden (die Zahl in Klammern gibt die Anzahl der Glucoseeinheiten an).

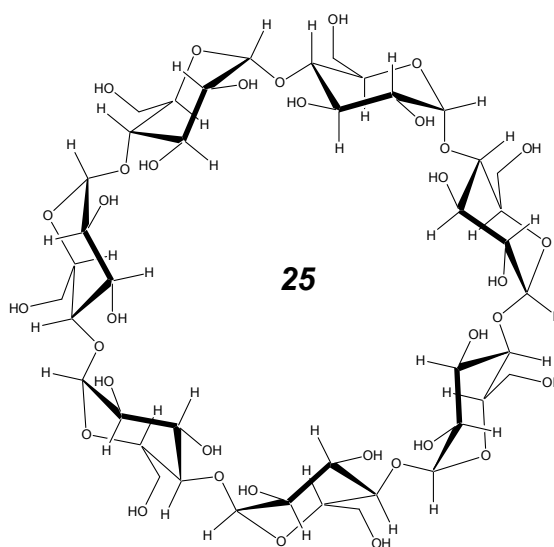


Abbildung 1.1: Strukturformel von β -Cyclodextrin

Bereits 1891 isolierte Villiers⁴¹ von einem Stärkenährboden einer Bakterienkultur zwei kristalline Substanzen, die 12 Jahre später von Schardinger weiter untersucht wurden. Die cyclische Struktur dieser kristallinen Verbindungen wurde erstmals 1936 von Freudenberg et. al.⁴² vermutet. Mit Beginn der fünfziger Jahre wurden verschiedene Cyclodextrine systematisch mit Enzymen hergestellt, gereinigt, charakterisiert und auch Einschlussverbindungen von Wirkstoffen hergestellt⁴³. Die industrielle Produktion von Cyclodextrinen begann allerdings erst in den siebziger Jahren, nachdem vorherige Vermutungen über deren Toxizität⁴⁴ durch zahlreiche Experimente widerlegt worden waren.

Heute ist eine große Anzahl verschiedener Cyclodextrine bekannt, von technischem Interesse sind aber nur die α -, β - und γ -Cyclodextrine, die insgesamt in Mengen von über 1.000 Tonnen pro Jahr industriell hergestellt werden⁴⁵.

Tabelle 1.1: Charakteristische Daten von verschiedenen Cyclodextrinen

	<i>α-Cyclodextrin</i>	<i>β-Cyclodextrin</i>	<i>γ-Cyclodextrin</i>
Anzahl der Glucoseeinheiten	6	7	8
Molekulargewicht [g/mol]	972	1135	1297
Innendurchmesser [Å]	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Volumen im Inneren [Å³]	174	262	427
Außendurchmesser [Å]	14,6	15,4	17,5
Wasserlöslichkeit bei RT [g/l]	145	18,5	232

Die Herstellung von Cyclodextrinen erfolgt mit Hilfe des Enzyms Cyclodextrin-Glucosyl-Transferase (CGT-ase), das von verschiedenen Mikroorganismen produziert wird. Dazu wird Stärke bei erhöhter Temperatur in Wasser gelöst und teilweise hydrolysiert, um die Viskosität der Lösung herabzusetzen. Nach dem Abkühlen wird die CGT-ase zugesetzt, wobei die verschiedenen Cyclodextrine entstehen. Durch den Zusatz einer unpolaren organischen Verbindungen kann man jene Ringgrößen stark bevorzugen, bei denen das organische Molekül genau in den Innenraum des Cyclodextrintorus passt. Die entstandenen Komplexe fallen dann aus und lassen sich somit durch Filtration von dem Reaktionsgemisch trennen. So verwendet man beispielsweise Toluol, um bevorzugt β -Cyclodextrin (**25**) zu erhalten, 1-Decanol sorgt für einen erhöhten Anteil von α -Cyclodextrin und der Zusatz von Cyclohexadecanol lässt bevorzugt γ -Cyclodextrin entstehen. Die reinen Cyclodextrine werden dann durch Extraktion oder Destillation des organischen Moleküls aus der wässrigen Suspension der Komplexe gewonnen⁴⁵.

Wie aus Tabelle 1.1 ersichtlich, ist die Wasserlöslichkeit von β -Cyclodextrin (**25**) relativ gering. Dieses beruht im wesentlichen auf der nahezu rotationssymmetrischen starren Struktur, die durch Wasserstoffbrückenbindungen der OH-Gruppen an C-2 mit den OH-Gruppen an C-3 der benachbarten Glucoseeinheit stabilisiert wird (Abbildung 1.2)⁴⁵. Beim α -Cyclodextrin ist dieser durch Wasserstoffbrücken gebildete Gürtel aufgebrochen, weil aufgrund seiner geringen Größe eine Glucoseeinheit anders orientiert ist, γ -Cyclodextrin ist ebenfalls nicht rotationssymmetrisch und deutlich flexibler, es weist daher die größte Wasserlöslichkeit auf. Die Wasserlöslichkeit von β -Cyclodextrin (**25**) lässt sich erheblich verbessern, wenn man die OH-Gruppen partiell methyliert und damit die Wasserstoffbrückenbindungen größtenteils verhindert. Das technisch methylierte β -Cyclodextrin (Me- β -CD) (**26**) ist überwiegend an den Positionen 2 und 6 methyliert, hat einen Methylierungsgrad von 1,8 und ist sehr gut wasserlöslich. Durch aufwändige chromatographische Trennungen kann man auch das selektiv methylierte 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin erhalten, das allerdings wegen des hohen Preises nur wenig eingesetzt wird.

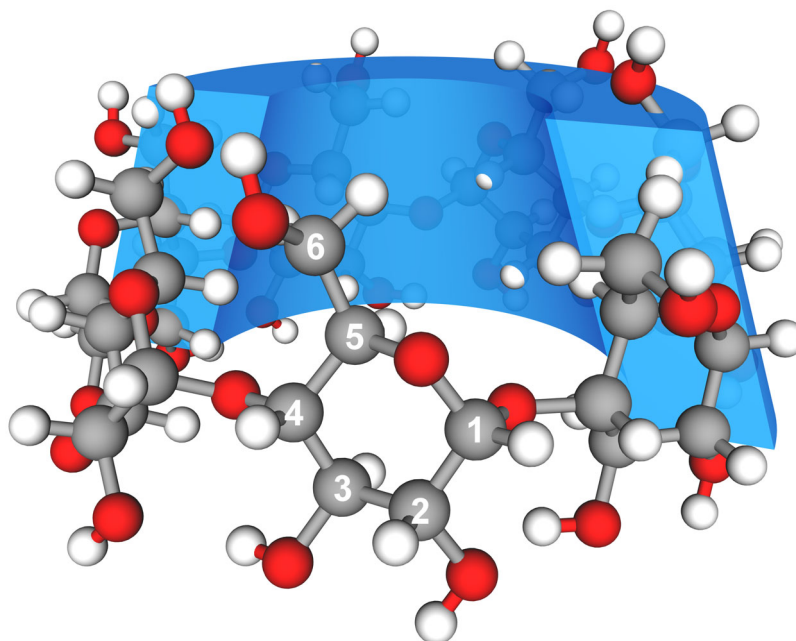


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Cyclodextrintorus

Cyclodextrine haben vor allem durch ihre Fähigkeit Einschlussverbindungen zu bilden Bedeutung erlangt⁴⁶. In wässriger Lösung beruht die Triebkraft für die Bildung von Einschlussverbindungen zum einen auf der Enthalpie durch polar-unpolar Wechselwirkungen. Wie in Abbildung 1.2 ersichtlich ist, haben Cyclodextrine eine Torus-Struktur, wobei die an C-6 gebundenen primären OH-Gruppen am engeren Ende des Torus liegen und die an C-2 und C-3 lokalisierten sekundären OH-Gruppen sich am breiten Rand des Cyclodextrins befinden. Im Innenraum befinden sich keine OH-Gruppen, eingeschlossene Moleküle finden daher eine relativ unpolare Umgebung vor (Abbildung 1.3). Die Bildungsenthalpien von Cyclodextrinkomplexen mit unpolaren organischen Verbindungen in wässrigen Cyclodextrinlösungen sind daher meist negativ, weil die jeweils ungünstigen polar-unpolar Wechselwirkungen der unpolaren organischen Substanz in Wasser und des Wassers im Inneren des Cyclodextrins durch die Komplexbildung vermieden werden. Statt dessen können sich nun van der Waals bzw. hydrophobe Wechselwirkungen im Inneren entwickeln⁴⁷. Eine weitere Triebkraft für die Komplexbildung ist die aufgrund der Komplexbildung gewonnene Entropie durch die Freisetzung von mehreren zuvor im Inneren gebundenen Wassermoleküle⁴⁷. In den meisten Fällen überwiegt dieser Effekt sogar. So wurde beispielsweise für die Komplexbildung von Cyclohexan mit β -Cyclodextrin (**25**) bei Raumtemperatur eine Komplexbildungsenthalpie von $\Delta H = -3,8$ kJ/mol gemessen, der Entropieanteil liegt bei $T\Delta S = 17,1$ kJ/mol, wodurch sich eine freie Enthalpie $\Delta G = -20,9$ kJ/mol ergibt⁴⁸. Insgesamt lassen sich die Aussagen über die thermodynamische Stabilität der Komplexe jedoch nicht verallgemeinern, so gibt es auch Komplexe mit positiver Bildungsenthalpie oder negativem $T\Delta S$ ⁴⁷.

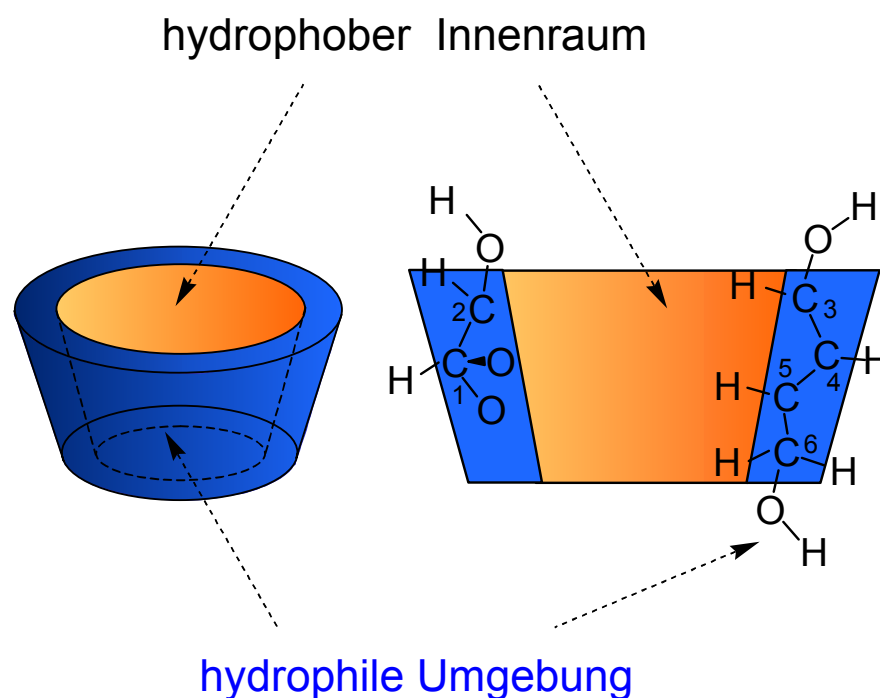


Abbildung 1.3: Hydrophobe und hydrophile Eigenschaften von Cyclodextrinen

Cyclodextrine werden heute vielfach eingesetzt. Sie werden als Katalysatoren für chemische Reaktionen verwendet^{49,50}, dienen als Hilfsmittel, um pharmazeutische und kosmetische Produkte wasserlöslich zu machen oder zu stabilisieren bzw. deren Geruch zu maskieren^{51,52} und finden auch in der Lebensmittelindustrie Einsatz, um Aromastoffe zu stabilisieren⁵¹. Vernetzte Cyclodextrine eignen sich auch für die analytische Chemie als Säulenmaterial für die HPLC⁵¹, wobei wegen ihres chiralen Charakters auch eine Auftrennung von Enantiomeren möglich ist.

In der makromolekularen Chemie wurden Cyclodextrine zunächst für die Herstellung von Haupt- und Seitenkettenpolyrotaxanen eingesetzt⁵³. Während sich die Arbeiten von Wenz et. al.⁵⁴ und Harada et. al.⁵⁵ überwiegend mit der Herstellung von Hauptkettenpolyrotaxanen beschäftigten, wurden von Ritter et. al.^{56,57} Seitenkettenpolyrotaxane synthetisiert.

Inzwischen werden Cyclodextrine zunehmend auch als Hilfsmittel für die Polymerisation hydrophober Monomere in wässriger Phase eingesetzt. Zu Beginn erfolgte der Einsatz von Me- β -CD (**26**) bei der radikalischen Polymerisation hydrophober Methacrylate, wobei zunächst noch die Komplexierung der Monomere in Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt wurde^{58,59}. Bald darauf wurde aber vollständig auf organische Lösungsmittel verzichtet⁶⁰, was ein sehr umweltfreundliches Verfahren ermöglicht, bei der das Cyclodextrin im Kreislauf gefahren werden kann. Das Monomer wird dazu durch Rühren oder unter Einsatz von Ultraschall in die wässrige Lösung des Cyclodextrins überführt und dort komplexiert. Nach dem Zusatz eines wasserlöslichen Initiators startet bei entsprechender Temperatur die Polymerisation, wobei das Cyclodextrin abgefädelt wird und das Polymer ausfällt und abfiltriert werden kann. Die zurückbleibende Cyclodextrinlösung kann nun wieder für die Komplexierung von Monomer verwendet werden. Das Prinzip ist schematisch in Abbildung 1.4 dargestellt.

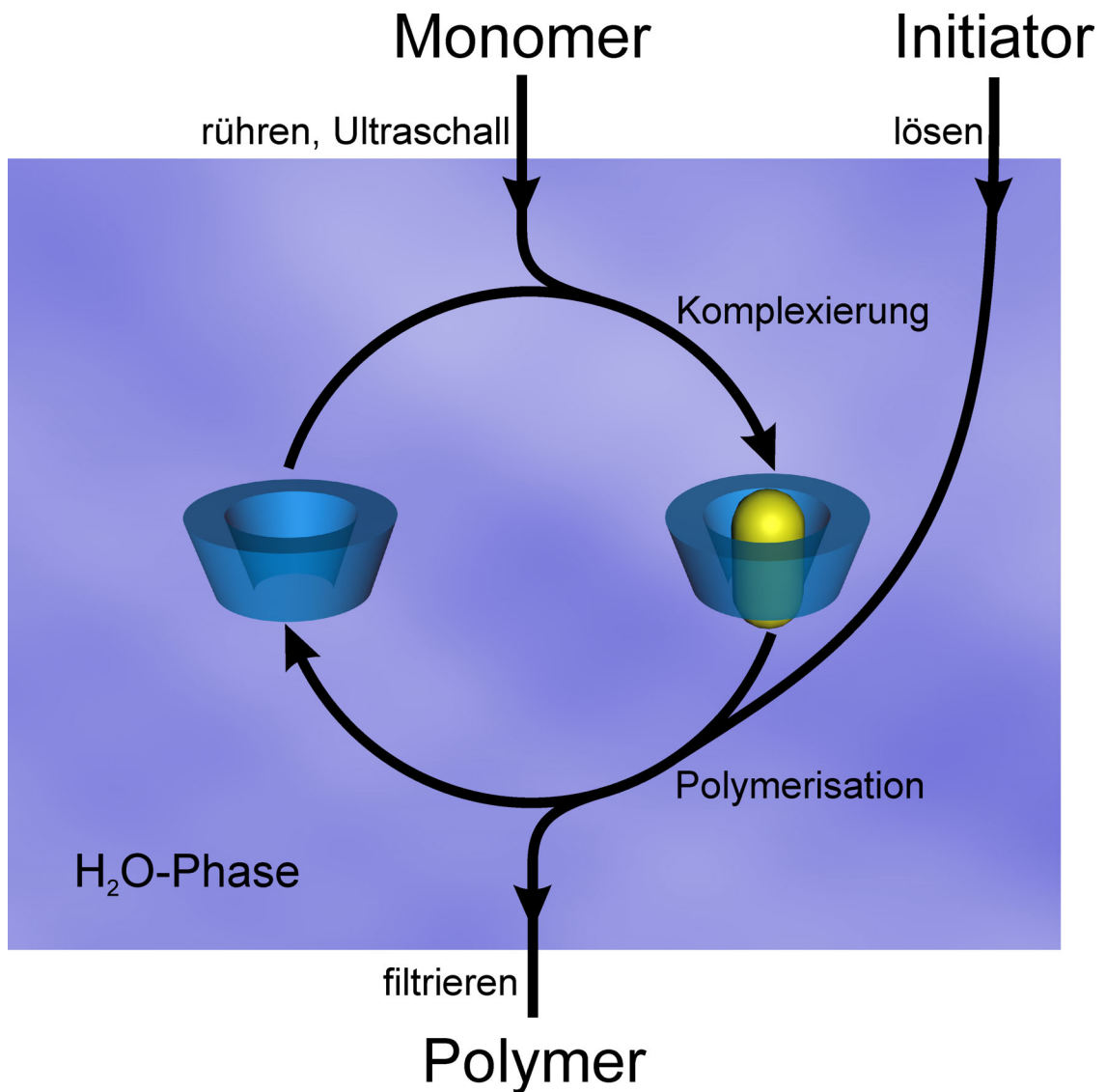
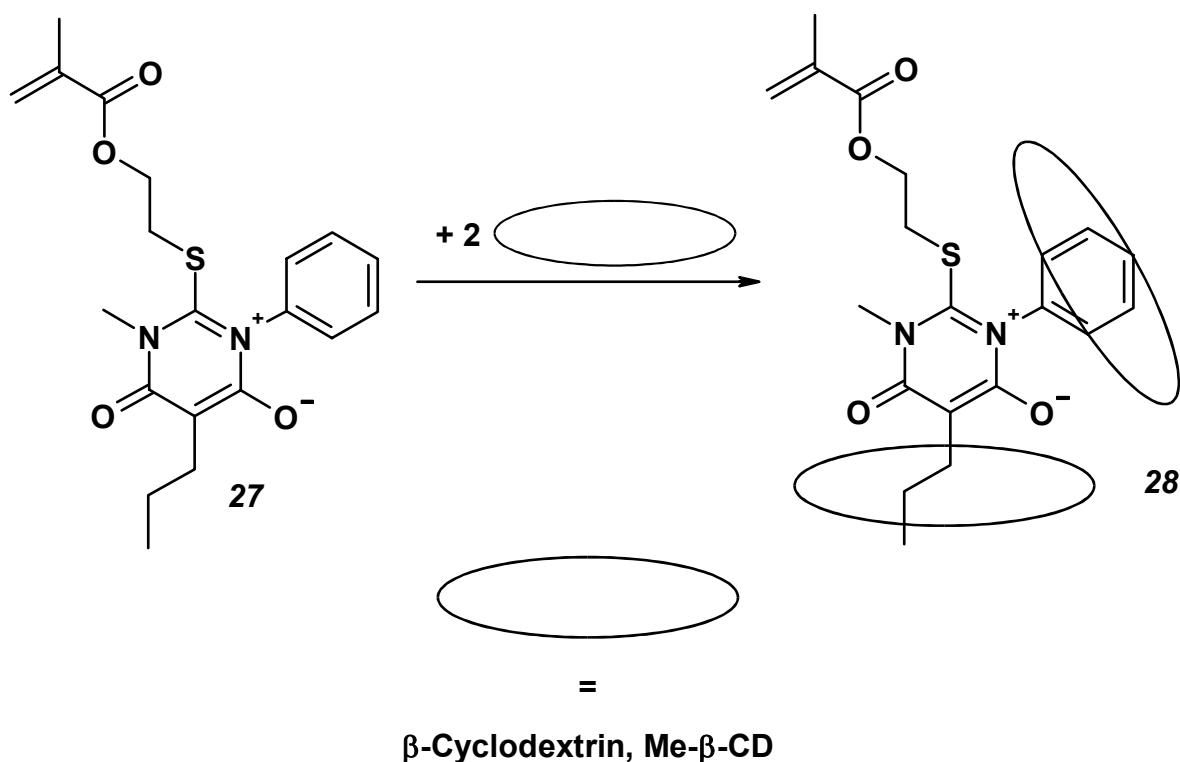


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation hydrophober Monomere in wässriger Lösung mit Cyclodextrinen

Dieses Verfahren wurde bis heute auf zahlreiche weitere Beispiele ausgedehnt^{61,62,63,64} und auch patentiert. Um Hinweise auf den Mechanismus der Polymerisation zu erhalten, wurde auch die Kinetik der Polymerisation für verschiedene Monomere^{59,65} sowie der Einfluss von Kettenüberträgern^{66,67} untersucht. Auch konnten Fälle gefunden werden, bei denen das Cyclodextrin die Polymerisation behindert⁶⁸. Weiterhin wurde auch der Einfluss von Cyclodextrin auf die Copolymerisationsparameter hydrophober Monomere analysiert^{69,70}. Ebenso gibt es auch Beispiele für die Copolymerisation von mit Cyclodextrin komplexierten hydrophoben Monomeren mit hydrophilen Monomeren in Wasser, die nur durch den Einsatz von Cyclodextrinen möglich ist^{71,72}. Der Einsatz von Cyclodextrinen wurde zudem auch bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation unter ATRP-Bedingungen erprobt⁷³, und auch die oxidative enzymatische Polymerisation von Phenolen lässt sich durch den Einsatz von Cyclodextrinen optimieren^{74,75}. Neben dem Einsatz von komplexierten Monomeren wurden inzwischen auch komplexierte Photoinitiatoren bei der radikalischen Polymerisation in Wasser erfolgreich eingesetzt⁷⁶.

Neben den Monomeren, die mit Cyclodextrinen 1:1 Komplexe bilden, existieren auch Verbindungen, die zwei Äquivalente Cyclodextrin benötigen, um wasserlöslich zu werden. Ein Beispiel hierfür ist der Komplex (**28**) aus Cyclodextrin und mesoionischem 2-[2-(Isopropenylcarboxyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat³⁸ (**27**). Die Komplexierung dieser photoreaktiven mesoionischen Verbindung gelang in früheren eigenen Arbeiten³⁸ sowohl mit nativem β -Cyclodextrin (**25**), als auch mit Me- β -CD (**26**). In beiden Fällen konnte aber nur ein halbes Äquivalent des festen Monomers im Bezug auf das Cyclodextrin in die Lösung eingebracht werden (Schema 1.6).



Schema 1.6: Herstellung der Cyclodextrinkomplexe mit einem mesoionischen Monomer in wässriger Lösung

Der Komplex des unmodifizierten β -Cyclodextrins (**28a**) wurde mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Dabei war eine deutliche Verschiebung der Resonanzsignale der nach innen gerichteten Protonen an den Kohlenstoffatomen 3 und 5 (Abbildung 1.2 und Abbildung 1.3) zu höherem Feld im Vergleich zu dem unkomplexierten β -Cyclodextrin (**25**) zu erkennen. Auch bei einem größeren Überschuss von Cyclodextrin wurden keine Resonanzsignale im Bereich des unkomplexierten Cyclodextrins gefunden, was auf einen kinetisch labilen Komplex hindeutet. Es wurde eine sandwichartige Komplexstruktur entsprechend Abbildung 1.5 vermutet.

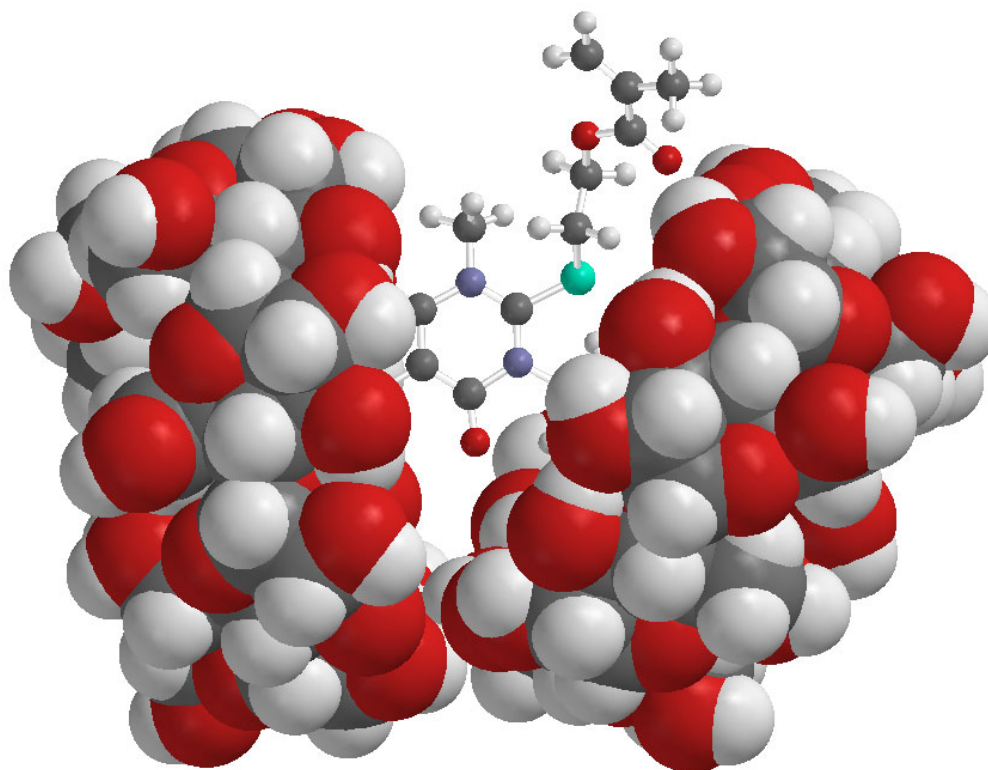


Abbildung 1.5: Mögliche Struktur des 2:1 Komplexes aus β -Cyclodextrin und dem mesoionischen Monomer. Die einzelnen Atome des β -Cyclodextrins sind in dieser Darstellung mit den annähernd richtigen Radien dargestellt, für das Gastmolekül wurde zur besseren Unterscheidung die Kugel-Stab Darstellungsart gewählt

Auch die Polymerisation dieser Komplexe in Wasser mit dem Redoxinitiatorpaar Kaliumperoxodisulfat / Natriumhydrogensulfit wurde bereits untersucht³⁸. Das Polymer fiel dabei aus der Lösung aus und konnte abfiltriert werden. Bislang wurde das Polymer aber nur unzureichend charakterisiert und auch der Mechanismus der Polymerisation wurde bislang nicht untersucht. Als ein weiteres offenes Gebiet wurde auch die Herstellung von Copolymeren aus komplexierten Verbindungen diskutiert³⁸. Diese Themen sind daher Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

1.4 Photosensible Polymere

Während der größte Teil der insgesamt produzierten Polymere zu den Standardwerkstoffen gehört, gibt es auch den sehr profitablen Bereich der Funktionspolymere. Neben Anwendungen in der Textil- und Kosmetikindustrie, medizinischen Anwendungen und der Herstellung von Spezialprodukten, z. B. Membranen gehört auch die Herstellung von photosensiblen Polymeren zu einem industriell sehr bedeutenden Gebiet. Die Lichtempfindlichkeit ermöglicht es dabei, die chemische Struktur der Polymere in Substanz zu verändern, was sonst nur durch chemische Reaktionen in Lösung möglich wäre.

Bis heute haben photosensible Polymere vielfältige Anwendungsmöglichkeiten erlangt. Ein sehr wichtiges Gebiet sind die sogenannten Photoresists, die zur Strukturierung von

nicht photosensiblen Materialien benutzt werden können. Dazu werden die filmbildenden Photoresists in der Regel durch Spincoating auf die Materialien aufgebracht und partiell belichtet. Man unterscheidet zwischen positiven und negativen Photoresists. Positive Photoresists werden durch Bestrahlung leicht löslich, negative Photoresists unlöslich. Beide Typen finden beispielsweise beim Offsetdruck Anwendung, wobei die verbleibenden unlöslichen Bereiche eingefärbt werden können. Als Photoresists kommen vorwiegend Azoverbindungen zum Einsatz (positive und negative Photoresists). Als negative Photoresists eignen sich zudem auch Polymere auf der Basis von Zimtsäurederivaten⁷⁷.

Bei der Herstellung strukturierter Halbleiter werden ebenfalls Photoresists benötigt. Auch hierbei kommen Materialien zum Einsatz, die Azoverbindungen enthalten. Weiterhin verwendet man auch photoreaktive Materialien mit chemischer Verstärkung (CA-Materialien), die bei der Bestrahlung Protonen freisetzen, um dann in der Wärme eine katalytische Umsetzung einer zuvor unlöslichen organischen Verbindung zu einer löslichen zu ermöglichen. Als Polymerbasis dienen vielfach Novolake. Ziel der technischen Entwicklung ist es, immer kleinere Strukturen zu erzeugen, um immer höhere Taktfrequenzen bei geringer Energieaufnahme zu ermöglichen. Zur Zeit ist der 0,13 μm Prozess Stand der Technik. Durch den Einsatz spezieller Verfahren ist es inzwischen auch möglich, Strukturen die kleiner als die Wellenlänge des verwendeten Lichtes sind zu erzeugen. Dadurch ist auch bei diesem Prozess noch der Einsatz der DUV-Technologie mit KrF-Excimerlasern (248 nm) möglich. Für die 248 nm DUV-Technologie kommen auf Hydroxystyrol basierende CA-Resists zum Einsatz. Die durch Bestrahlung von dem PAG freigesetzte Säure führt bei dem anschließenden Tempern zu einer katalytischen Abspaltung von Schutzgruppen in dem Resistpolymer, wodurch das Material hydrophil wird und sich dadurch in dem Entwickler (typischerweise gelöstes Tetramethylammoniumhydroxid) löst. Die darunter liegende Schicht wird nach der Silylierung in der Regel durch anisotropes Trockenätzen mit einem O_2 Plasma abgetragen⁷⁸.

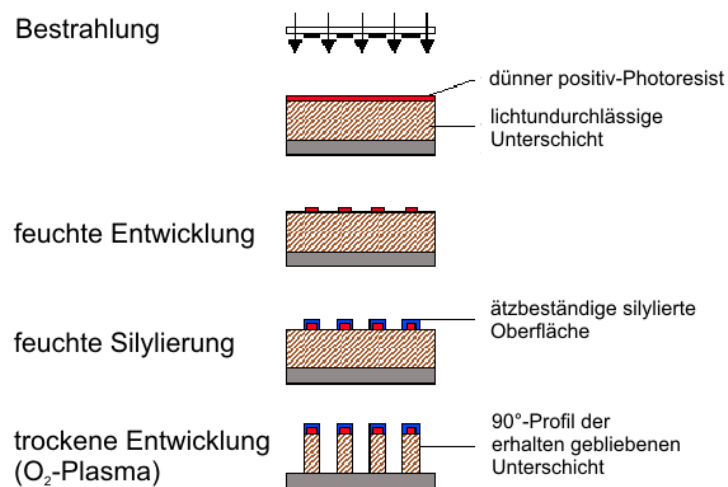
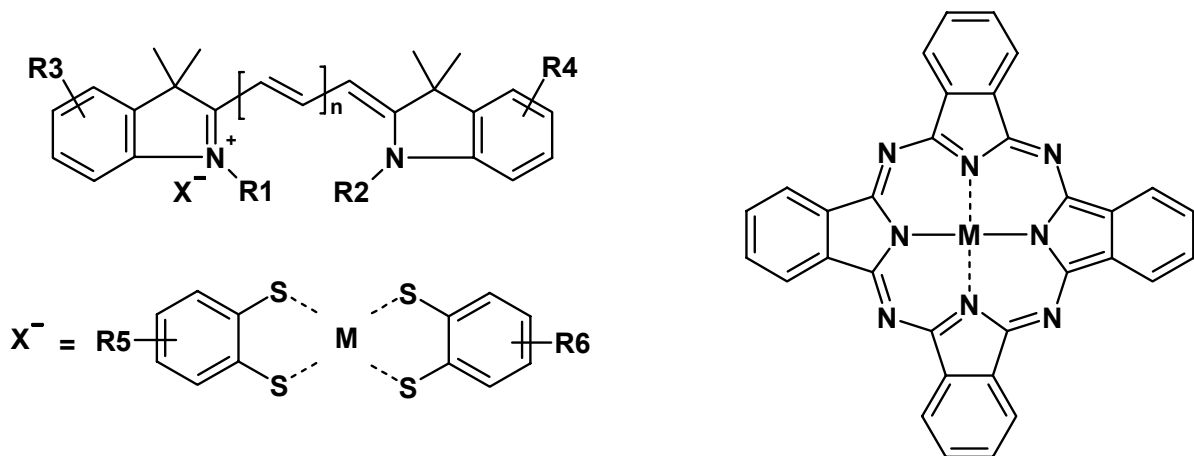


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des lithographischen Prozesses bei der Halbleiterherstellung⁷⁹

Bei der 193 nm DUV-Technologie (ArF-Excimerlaser) werden aufgrund der niedrigeren Absorptionswellenlänge Materialien, die auf Acrylaten oder cyclischen Olefinen bestehen verwendet. Damit lassen sich prinzipiell auch Strukturen unterhalb von 0,1 μm erzeugen.

Neben der Anwendung als Resists werden photosensible Polymere auch als Basis für beschreibbare optische Datenspeicher verwendet. Bei der einmal beschreibbaren CD-R kommen abhängig vom Hersteller verschiedene Typen von Farbstoffen zum Einsatz. Derzeit werden fast ausschließlich metallisierte Cyanin-Farbstoffe (**29**) oder Phthalocyanin-Farbstoffe (**30**) (Schema 1.7) sowie metallisierte Azoverbindungen verwendet.



metallstabilisierter Cyanin-Farbstoff (**29**)

Phthalocyanin Metallkomplex (**30**)

Schema 1.7: Verwendbare Farbstoffe bei einmal beschreibbaren CDs und DVDs

Die Metallisierung bei den Cyanin- und Azofarbstoffen ist nötig, um die Sensitivität der stark lichtempfindlichen Materialien herabzusetzen. Die Farbstoffe werden in eine Polymermatrix eingebettet und in einer Schicht auf das Polycarbonatsubstrat aufgebracht. Direkt darüber befindet sich die Reflexionsschicht, die mit einer Schutzschicht und Oberflächenschicht abgedeckt wird (Abbildung 1.7).

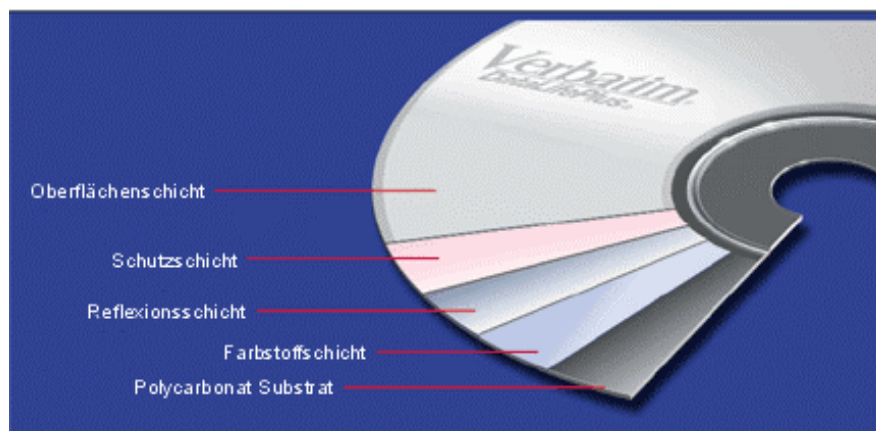


Abbildung 1.7: Schichten eines CD-R Mediums (Quelle: Verbatim)

Abhängig von dem verwendeten Farbstoff erscheinen die Datenträger transparent (Phthalocyanin (**30**)), blau (metallisierte Cyanin-Farbstoffe (**29**)) und tiefblau (metalli-

sierte Azo-Farbstoffe). Die Cyanin-Farbstoffe werden von dem Schreiblaser zersetzt, wodurch weniger Licht durchgelassen wird, die Phthalocyanin-Farbstoffe werden durch den Laser geschmolzen und streuen nach dem Wiedererstarren das Licht stärker. In beiden Fällen führt daher die Bestrahlung mit dem Schreiblaser zu einer schwächeren Rückreflexion⁸⁰.

Einmal beschreibbare DVDs funktionieren nach dem selben Prinzip und enthalten auch ähnliche Farbstoffe. Anstelle einer Infrarotlasers mit einer Wellenlänge von 780 nm wird hier ein roter Laser mit einer Wellenlänge von 635 nm verwendet. Die Datendichte kann dann durch kleinere Strukturen erheblich gesteigert werden. Weiterhin gibt es auch Medien mit zwei Farbstoffschichten, die durch eine unterschiedliche Fokussierung der Laser unabhängig voneinander beschrieben und ausgelesen werden können.

Die wiederbeschreibbaren optischen Datenträger arbeiten nach dem Phasenwechselverfahren. Häufig wird hierbei eine Legierung aus Germanium, Antimon und Tellur verwendet. Ein starker Laserimpuls führt zum Schmelzen des Materials, welches beim Abkühlen zu einer amorphen Struktur erstarrt, ein schwacher Laserimpuls wandelt die amorphe Phase wieder in die kristalline Phase um. Die kristalline Schicht reflektiert das Licht des Leselasers besser, was zum Auslesen der Daten genutzt wird. Der Kontrast ist jedoch deutlich schlechter als bei den einmal beschreibbaren Datenträgern, sie können daher nicht von allen Laufwerken gelesen werden.

Eine weitere Methode zur Speicherung von Daten unter Verwendung von optischen Methoden ist die Anwendung holographischer Datenspeicher. Das Verfahren beruht auf der Interferenz zweier kohärenter Laserstrahlen, die zur Ausbildung eines Gitters auf der Probe führt (Abbildung 1.8).

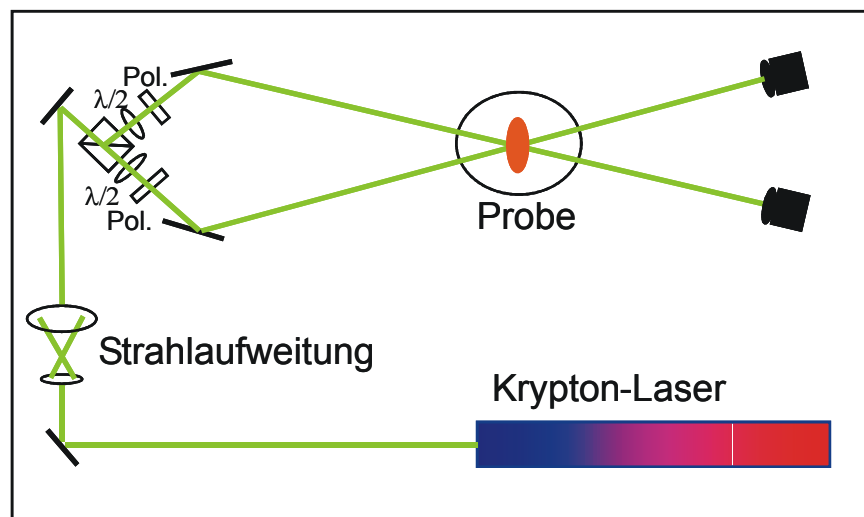
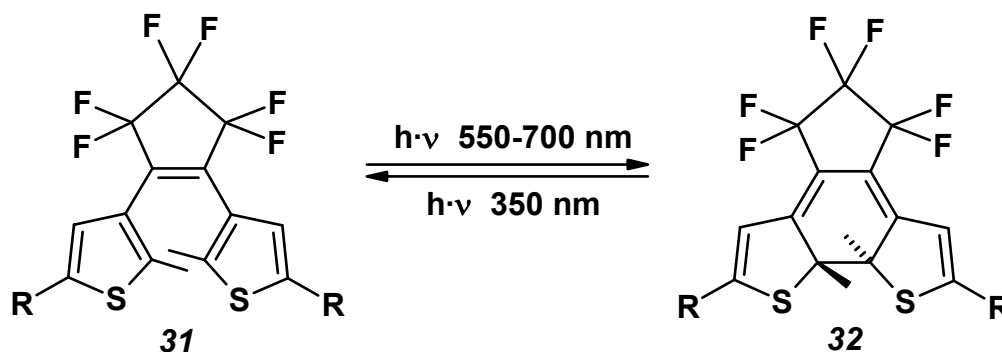


Abbildung 1.8: Aufnahmeprinzip zur Speicherung holographischer Informationen

Der kommerzielle Durchbruch bei den holographischen Datenspeichern ist allerdings bislang nicht gelungen, da es an geeigneten Materialien für diese Art der Datenspeicher mangelt⁸¹. Prinzipiell werden für diese Methode Materialien mit einer Veränderung des Brechungsindex bei der Bestrahlung benötigt. Bislang wurden viele Experimente mit auf Azobenzol als photoreaktive Gruppe basierenden Polymeren durchgeführt^{81,82}. Azo-

benzol führt bei der Bestrahlung mehrere cis-trans Isomerisierungszyklen durch, wobei sich das gesamte Molekül solange bewegt, bis der Übergangsdipolmomentvektor außerhalb der Polarisationsrichtung des Bestrahlungslichtes liegt. Durch die Orientierung der Azobenzolgruppen wird das Polymer an den Bereichen mit konstruktiver Interferenz doppelbrechend, was den Kontrast verursacht. Eine weitere vielversprechende Substanzklasse für optische Datenspeicher mit hoher Informationsdichte bilden 1,2-Bis[2-methylthien-3-yl]perfluorocyclopenten-Derivate (**31**), die bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine konrotatorische elektrozyklische Reaktion eingehen (Schema 1.8)⁸³.

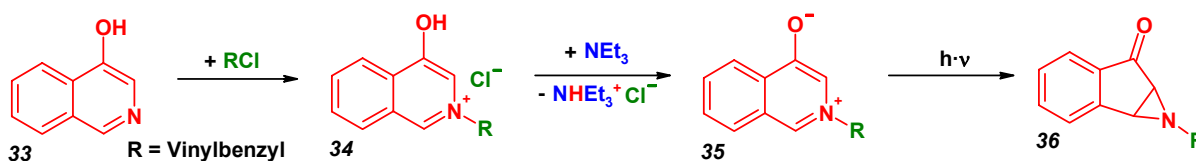


Schema 1.8: Reversible Photoreaktion von 1,2-Bis[2-methylthien-3-yl]perfluorocyclopenten-Derivaten

Von diesen Verbindungen sind zahlreiche Derivate bekannt, die sich in der Energie des Elektronenüberganges und der Quantenausbeute voneinander unterscheiden⁸⁴. Im Unterschied zu vielen anderen photosensiblen Substanzen ist die Photoreaktion dieser Verbindungen durch Verwendung von UV-Licht reversibel.

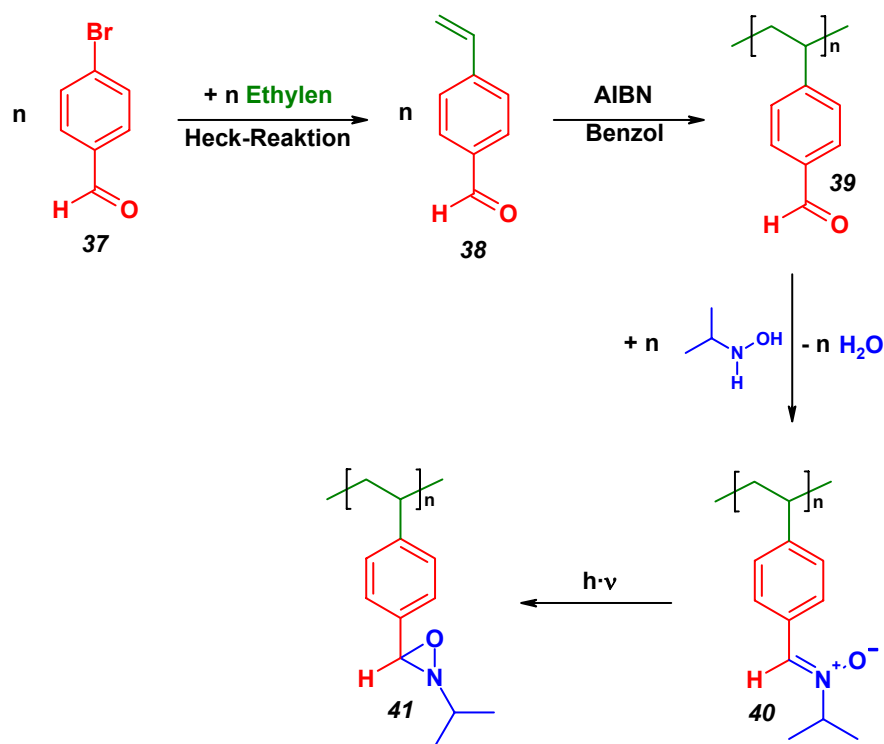
Die in Kapitel 1.2 beschriebenen photosensiblen Polymere aus mesoionischen 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olaten sind aufgrund der in Kapitel 1.1 beschriebenen Eigenschaften ebenfalls für technische Anwendungen sehr interessant. Untersuchungen der Änderungen von physikalischen Eigenschaften bei der Photoreaktion im Polymerfilm sind daher ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Arbeit.

Ähnlich verläuft die Photoreaktion von 4-Oxyisochinolinium Betainen. Entsprechende Polymere lassen sich durch eine Quarternisierung des Stickstoffatoms von 4-Hydroxyisochinolin (**33**) mit 3-Vinylbenzylchlorid und einer anschließenden radikalischen Polymerisation erhalten⁸⁵. Das durch Zusatz von Triethylamin erzeugte 4-Oxyisochinolinium Betain (**35**) hat das langwelligste Absorptionsmaximum im Bereich von 360 nm und lässt sich durch Bestrahlung in diesem Wellenlängenbereich zu einem bicyclischen Aziridin umsetzen (Schema 1.9).



Schema 1.9: Synthese und Photoreaktion von 4-Oxyisochinolinium Betainen

Auch Nitrone sind photosensibel und lassen sich über verschiedene Methoden in Polymere einbauen. Da die Nitrongruppe zu einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit der Doppelbindung radikalisch polymerisierbarer Monomere neigt, wurde sie in der Regel polymeranalog durch Reaktion eines polymeren Aldehydes mit Hydroxylamin hergestellt^{86,87}. Es können aber auch Nitronmonomere mit Phenolsubstituenten hergestellt werden, die sich dann durch eine enzymatische Oxidation zu Polyphenolen umsetzen lassen⁸⁸. Bei durch Spincoating erhaltenen Filmen aus dem polymeren Nitron **40** konnte bei der Photoreaktion zum Oxaziridin mit der Wellenleitermodenspektroskopie eine deutliche Abnahme des Brechungsindex bei einer kaum veränderten Filmdicke beobachtet werden. Die Synthese erfolgte ausgehend von 4-Brombenzaldehyd (**37**), der in einer Heck-Reaktion unter Palladiumkatalyse zu dem 4-Vinylbenzaldehyd (**38**) umgesetzt wurde (Schema 1.10). Dieses Monomer wurde unter Verwendung von AIBN als Initiator radikalisch in Benzol zu **39** polymerisiert und anschließend mit Isopropylhydroxylamin zu dem entsprechenden polymeren Nitron (**40**) umgesetzt.



Schema 1.10: Synthese und Photoreaktion eines polymeren Nitrons

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Wellenleitermodenspektroskopie von der zu **40** analogen meta-Verbindung gefunden.

1.5 Aufgabenstellungen

In dieser Arbeit sollten die bislang durchgeführten Forschungsarbeiten über polymergebundene mesoionische Pyrimidinium-olate sinnvoll weitergeführt werden. Dabei sollte insbesondere auch gezielt im Hinblick auf mögliche Anwendungen geforscht werden.

Daraus ergaben sich die folgenden Aufgaben:

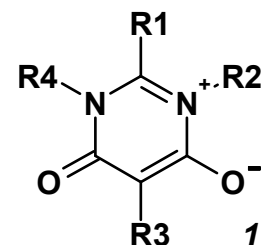
- Synthese neuer mesoionischer Pyrimidinium-olate mit aromatischen Substituenten, um den Bereich der Absorption auf andere Wellenlängen auszudehnen und schnellere Kinetiken zu ermöglichen.
- Herstellung mesoionischer Pyrimidinium-olate mit rein aliphatischen Substituenten, um die Reversibilität der Photoreaktion zu überprüfen und niedrigere Absorptionswellenlängen zu erreichen.
- Vergleich der Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen mit quantenmechanisch berechneten Daten.
- Herstellung von neuen Polymeren mit variablen Spacerlängen.
- Herstellung von Copolymeren mit flüssigkristallinen Komponenten und Vergleich der Eigenschaften mit denen von anderen mesoionischen Polymeren.
- Herstellung von neuen schwefelfreien Polymeren, bei denen die Malonsäurekomponente des mesoionischen Ringes an die Polymerkette angebunden ist, um eine freie Auswahl der Amidinkomponente zu ermöglichen und eine bessere Lagerstabilität der Polymere zu erreichen.
- Herstellung von Polymeren mit der mesoionischen Gruppe in der Hauptkette.
- Herstellung von Hauptkettenpolymeren mit einer Orientierung des Dipolmomentes der mesoionischen Gruppen parallel zur Kettenrichtung.
- Fortführung der Untersuchung über die Polymerisation von cyclodextrinkomplexierten mesoionischen Verbindungen und Herstellung von Copolymeren aus komplexierten Monomeren.
- Untersuchung der Photochemie mesoionischer Pyrimidinium-olate im Polymerfilm.
- Durchführung von dielektrischen Messungen zur Analyse der Rotationsdynamik mesoionischer Polymere und der Auswirkung der Bestrahlung.
- Bestimmung der Änderungen von Brechungsindex und Schichtdicke bei der Bestrahlung von Polymerfilmen im Hinblick auf mögliche Anwendungen als optische Datenspeicher.
- Überprüfung der Eignung der Polymere für eine Anwendung als holographische Datenspeicher.
- Temperaturabhängige Messung der Kinetik der Photoreaktion im Film.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Mesoionische Pyrimidinium-olate

2.1.1 Allgemeines

Mesoionische 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olate (**1**) können entsprechend der rechts dargestellten Struktur an 4 verschiedenen Positionen unterschiedlich substituiert sein. Die Art der Substituenten wird sich dabei in den Eigenschaften der Verbindungen widerspiegeln. Aus photochemischer Sicht ist es besonders wichtig, die Lage des Absorptionsmaximums des HOMO-LUMO Überganges und damit ggf. auch die Farbe beeinflussen zu können, weiterhin sind auch Substituenteneffekte in Bezug auf die Kinetik der



Allgemeine Struktur

Photoreaktion von besonderem Interesse. Auch für andere technisch bedeutsame Eigenschaften wie z. B. Schmelzpunkt, Löslichkeit, Dipolmoment und Brechungsindex können Substituenten eine wichtige Rolle spielen. Bei polymeren Verbindungen ist auch ein Einfluss auf die Glasübergangstemperatur zu erwarten. Wegen des grundsätzlich 1,4-dipolaren Charakters mesoionischer Pyrimidinium-olate und der daraus resultierenden Neigung zu Cycloadditionen mit Olefinen (siehe Kapitel 1.2) können Substituenten durch Beeinflussung der Reaktivität des 1,4-Dipols auch die Polymerisierbarkeit bei einer radikalischen Polymerisation entscheidend beeinflussen.

In vielen Fällen ist man heute nicht mehr auf die Synthese angewiesen, um spezifische Eigenschaften von unbekanntem Verbindungen erkennen zu können, durch die Vielzahl von Publikationen über bereits synthetisierte ähnliche Verbindungen kann man mit entsprechender Erfahrung viele Eigenschaften bereits vorhersagen. Weiterhin sind auch zahlreiche Berechnungsverfahren entwickelt worden, die auf Grundlage von Kraftfeldern oder der Quantenmechanik die energieärmste Konformation, sowie die Bindungslängen und Winkel abschätzen. Die quantenmechanischen Methoden berechnen außerdem auch die Energie, Atomladungen, Molekülpotentiale, das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit des Moleküls. Auch zahlreiche spektroskopische Daten (z. B. IR- und UV-Vis Absorption) und auch Reaktionsmechanismen und Energieprofile können quantenmechanisch berechnet werden. Die quantenmechanischen Methoden lassen sich in 3 Gruppen unterteilen, die semiempirischen Berechnungsmethoden (z. B. MNDO, AM1, PM3, ZINDO), Hartree-Fock Methoden (z. B. MP2) und dichtefunktionale Methoden (z. B. SVWN, BP)⁸⁹.

Für die Betrachtung mesoionischer Verbindungen sind die Kraftfeldmethoden ungeeignet, weil nur die eingegebene mesomere Grenzstruktur berücksichtigt wird. Allerdings sind auch die relativ guten ab-initio und dichtefunktionalen Methoden wegen der langen Berechnungszeit bei den hier zu betrachtenden großen Molekülen immer noch nicht für den Routineeinsatz geeignet. Die meisten Berechnungen erfolgten daher mit semiempirischen Verfahren, bei denen allerdings neben dem Einsatz von empirischen Parametern auch noch weitere vereinfachende Einschränkungen getroffen wurden, welche die Ge-

nauigkeit der Ergebnisse einschränken⁸⁹. Bei der Berechnung der Molekülgeometrie kam das AM1-Verfahren den experimentellen Daten am nächsten, dieses Verfahren wurde daher bei den allgemeinen Berechnungen bevorzugt. Zur Berechnung der UV-Vis Absorption wurde das allgemein etablierte und auch für mesoionische Verbindungen geeignete ZINDO-Verfahren verwendet.

Bei den meisten mesoionischen 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olaten führen AM1-Berechnungen zu Grenzorbitalen entsprechend Abbildung 2.1. Bei dem HOMO gibt es in dem mesoionischen Ring eine Knotenebene, was zur Folge hat, dass die Koeffizienten an den Kohlenstoffatomen 2 und 5 ein unterschiedliches Vorzeichen haben. Eine intramolekulare Überlappung könnte daher nur durch eine konrotatorische Drehung erfolgen, die jedoch aus sterischen Gründen bei der geschlossenen Ringstruktur nicht möglich ist. Bei dem LUMO stellt sich die Situation völlig anders da. Hier gibt es zwei Knotenebenen und die Koeffizienten an den Kohlenstoffatomen 2 und 5 haben gleiches Vorzeichen. Eine Überlappung wäre hier durch eine disrotatorische Drehung möglich, die aufgrund der sterischen Gegebenheiten auch gut erfolgen ist. Aus dieser Eigenschaft ergibt sich die Photoreaktivität dieser Substanzklasse, da durch Bestrahlung mit Photonen der Energie, die der Differenz zwischen HOMO und LUMO entspricht, Elektronen in das LUMO angehoben werden dieses Orbital dann die intramolekulare Reaktivität bestimmt. Eine disrotatorische Cyclisierung führt schließlich zur Bildung des Bis-(β -lactams) (**3**), siehe auch Schema 1.2.

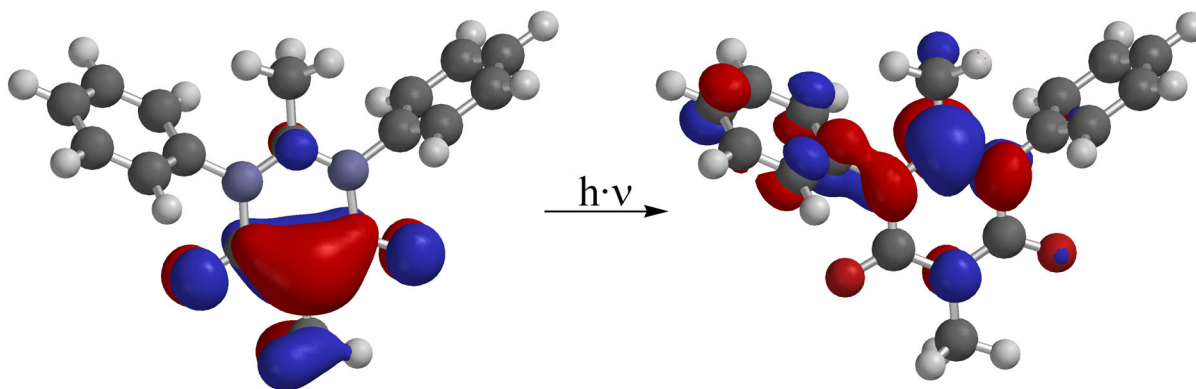
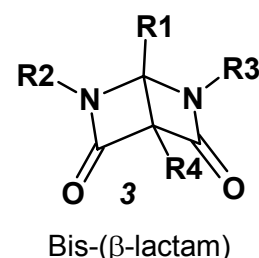


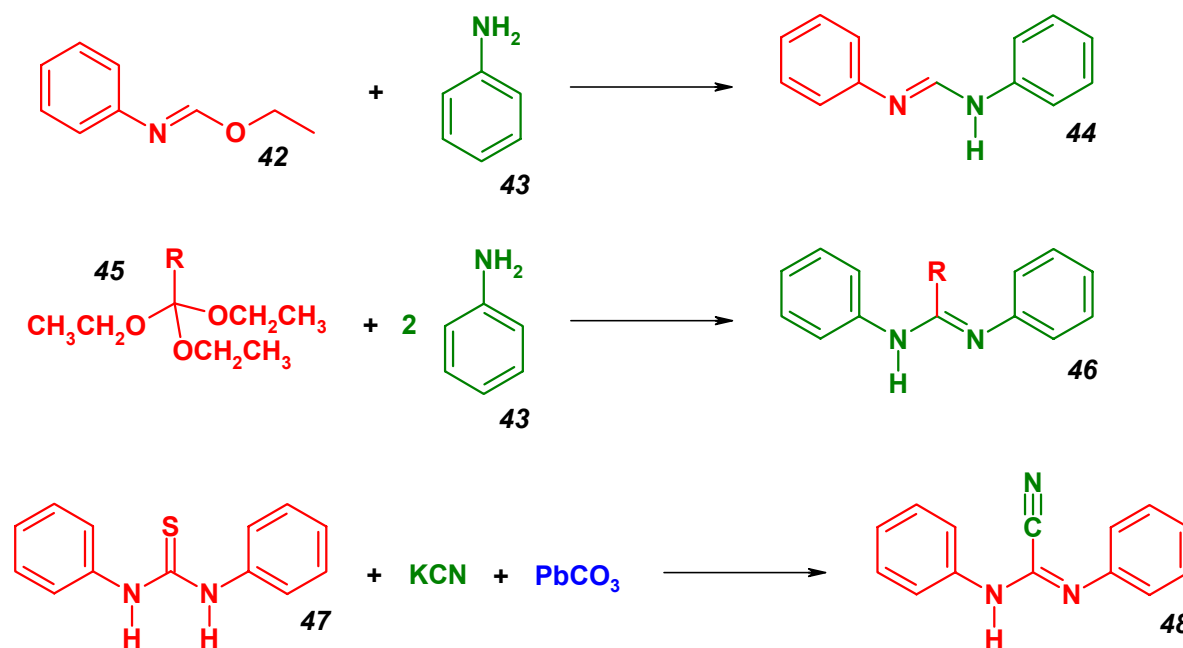
Abbildung 2.1: Grenzorbitale von mesoionischem 2,5-Dimethyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (AM1)

2.1.2 Mesoionische Verbindungen mit aromatischen N-Substituenten

Wie in Kapitel 1.1 bereits erwähnt wurde, sind bereits zahlreiche mesoionische Verbindungen vom Pyrimidinium-olat Typ mit aromatischen N-Substituenten bekannt. Die Synthesen hatten das Ziel, Cycloadditionen durchzuführen oder die pharmazeutische Wirksamkeit zu testen. Untersuchungen über das Absorptionsverhalten und photochemische Eigenschaften wurden dagegen nicht durchgeführt. In früheren eigenen Arbeiten³⁸ wurden bereits einige Verbindungen mit verschiedenen N-Substituenten und un-

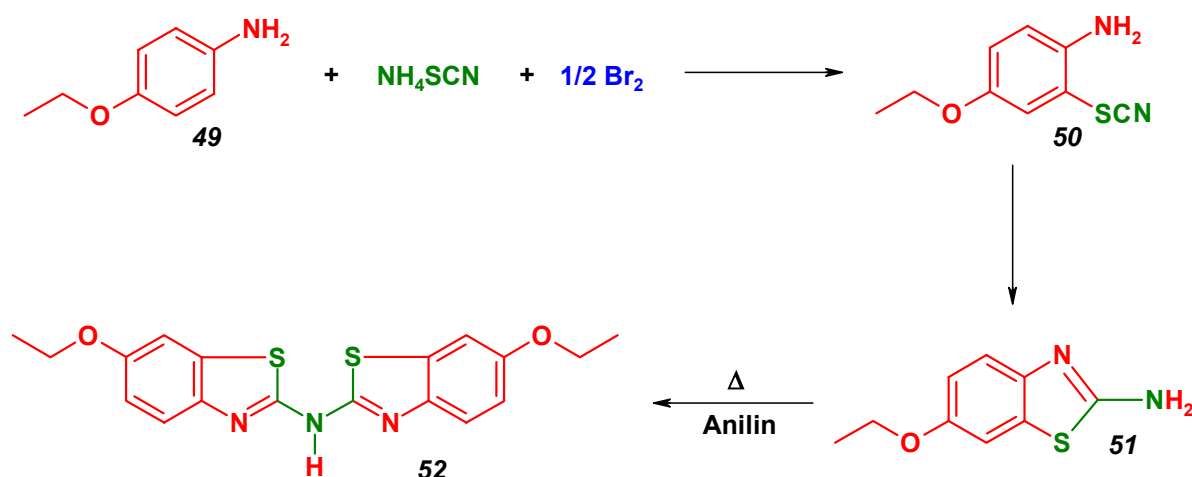
terschiedlich langen aliphatischen Malonsäuresubstituenten hergestellt. Es zeigte sich dabei jedoch, dass sich die verschiedenen N-Substituenten kaum auf die Lage der Banden im UV-Spektrum auswirkten und keinen Einfluss auf die Kinetik der Photoreaktion in Lösung ausübten. Verbindungen mit elektronenziehenden aromatischen N-Substituenten wurden bislang nicht synthetisiert. Die Malonsäuresubstituenten zeigten einen deutlichen Einfluss auf die Kinetik der Photoreaktion, wobei längere Ketten zu einer Verzögerung führten.

Um eine Auswahl unterschiedlicher Verbindungen zu erhalten, wurden zunächst verschiedene *N,N'*-Diphenylamidine synthetisiert. Das *N,N'*-Diphenylformamidin (**44**) wurde aus *N*-Phenylformimidsäureethylester (**42**) und Anilin (**43**) hergestellt⁹⁰, das *N,N'*-Diphenylacetamidin (**46a**) wurde aus Triethylorthoacetat (**45a**) und Anilin (**43**) synthetisiert⁹¹, entsprechend das *N,N'*-Diphenylbenzamidin (**46b**) aus Triethylorthobenzoat (**45b**) und Anilin. Weiterhin wurde das 2-Nitrilo-*N,N'*-diphenylacetamidin (**48**) aus *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff (**47**) und Kaliumcyanid sowie Bleicarbonat hergestellt⁹² (Schema 2.1).



Schema 2.1: Herstellung verschiedener C-substituierter *N,N'*-Diphenylamidine

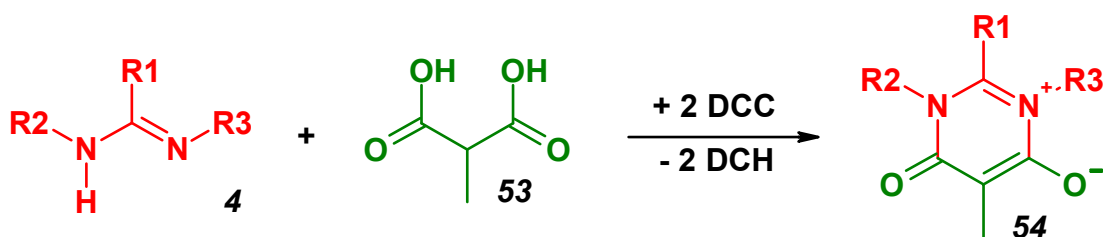
Außerdem wurden cyclische aromatische Amidine eingesetzt, wie das käuflich zu erwerbende 2-Anilinopyridin und das 7-Azaindiol. Das ebenfalls cyclische 6-Ethoxy-1,3-benzothiazol-2-amin (**51**) wurde durch eine Rhodanierung von *p*-Phenetidin (**49**) erhalten (Schema 2.2). Diese Verbindung wurde auch mit Anilin umgesetzt, um die vorhandene primäre Aminofunktion durch Anilin zu ersetzen. Statt dessen reagierte das Produkt aber mit sich selbst und bildete das Dimer **52**.



Schema 2.2: 6-Ethoxy-1,3-benzothiazol-2-amin durch Rhodanierung

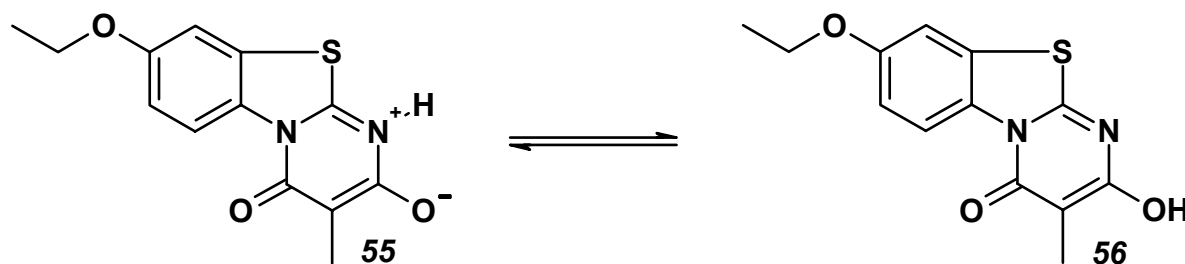
Es wurde auch versucht, aromatische Amidine mit elektronenziehenden N-Substituenten herzustellen. Dazu wurde zunächst *N*-(4-Nitrophenyl)-*N'*-phenylthioharnstoff aus Phenylisothiocyanat und *p*-Nitroanilin hergestellt. Das Schwefelatom dieser Verbindung ist allerdings im Vergleich zu dem des *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoffes in seiner Reaktivität gegenüber Elektrophilen stark herabgesetzt, daher gelang trotz der Wahl von verschiedenen Lösungsmitteln die S-Alkylierung mit *p*-Toluolsulfonsäureethylester nicht in akzeptablen Ausbeuten. Selbst ein Alkylierungsversuch mit Trifluormethansulfonsäureethylester brachte keinen Erfolg.

Sämtliche hergestellte Amidine (4) wurden unter Zusatz des Kondensationsreagenzes DCC mit Methylmalonsäure (53) zu den entsprechenden 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olaten (54) umgesetzt (Schema 2.3). Als Lösungsmittel wurde dabei in der Regel Dichlormethan verwendet, wenn das Amidin in Dichlormethan unlöslich war, wurde statt dessen DMF verwendet. Die spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindungen werden in Kapitel 2.1.4 diskutiert.



Schema 2.3: Synthese mesoionischer 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olate

Bei dem mesoionischen 8-Ethoxy-3-methyl-2-oxo-1,2-dihydrobenzo[4,5]-[1,3]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-5-ium-4-olat (55) ist neben der mesoionischen Verbindung auch noch die tautomere Verbindung 56 möglich, bei der sich das Wasserstoffatom nicht am Stickstoff, sondern am Sauerstoffatom befindet. Genaue Untersuchungen von ähnlichen Tautomeren^{24,28} haben gezeigt, dass offensichtlich ein Intermediat beider Strukturen existiert. Die mäßig langwellige Absorptionsbande im UV-Vis Spektrum bei dieser Verbindung deutet ebenfalls auf ein Intermediat hin.



Schema 2.4: Tautomerie bei mesoionischem 8-Ethoxy-3-methyl-2-oxo-1,2-dihydrobenzo-[4,5]-[1,3]thiazolo[3,2-a]pyrimidin-5-ium-4-olat

Weiterhin wurde auch das 2-Phenylbenzimidazol (**57**) mit Methylmalonsäure (**53**) umgesetzt, um eine bicyclische mesoionische Verbindung zu erhalten. Nach AM1-Berechnungen verhalten sich die Orbitalkoeffizienten im HOMO völlig anders als bei den ebenen mesoionischen Heterocyclen. So sind die Koeffizienten an den Kohlenstoffatomen 2 und 5 des Pyrimidinium-olat Ringes bei dieser Verbindung gleich und überlappen aufgrund der Abwinklung des Moleküles sogar (Abbildung 2.2). Es ist daher eine direkte Umwandlung zum Bis-(β -lactam) zu erwarten. Wahrscheinlich wegen des erhöhten sterischen Anspruches und der zu erwartenden Ringspannung war die Synthese der mesoionischen Verbindung bzw. des Bis-(β -lactams) mit dem Kondensationsreagenz DCC nicht erfolgreich.

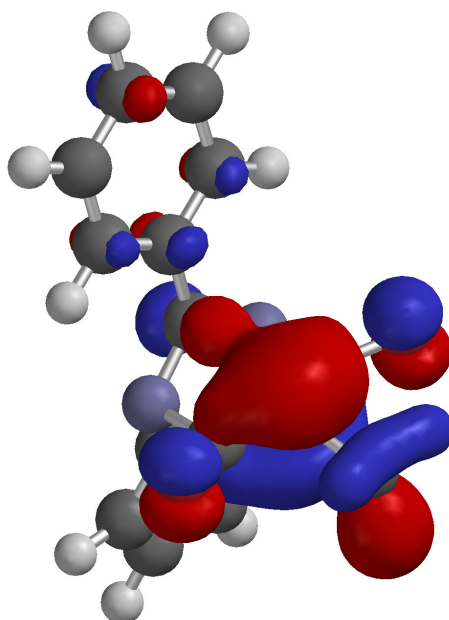
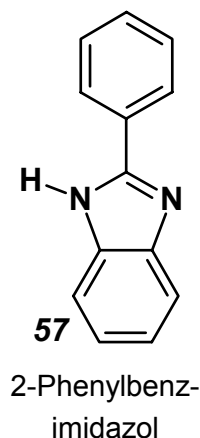


Abbildung 2.2: HOMO der mesoionischen Verbindung aus 2-Phenylbenzimidazol (AM1)

2.1.3 Mesoionische Verbindungen mit aliphatischen N-Substituenten

Für mesoionische Pyrimidinium-olate, die nur aliphatische Substituenten besitzen, sind in der Literatur bislang nur sehr wenige Beispiele bekannt^{28,93}. Speziell aus photochemi-

scher Sicht sind solche Verbindungen aber besonders interessant. Einerseits ist ein relativ kurzweiliger HOMO-LUMO Übergang zu erwarten (siehe Tabelle 2.1), andererseits besitzen die Substituenten keine Eigenabsorption. Letztere Eigenschaft ist besonders für die photochemische Rückreaktion vom Bis(β -lactam) zur mesoionischen Verbindung von Bedeutung. Wie Abbildung 2.3 zeigt, ist eine photochemische Rückreaktion prinzipiell möglich, da die Brückenbindung des Bis(β -lactams) bei Besetzung des LUMO-Orbitals geschwächt wird.

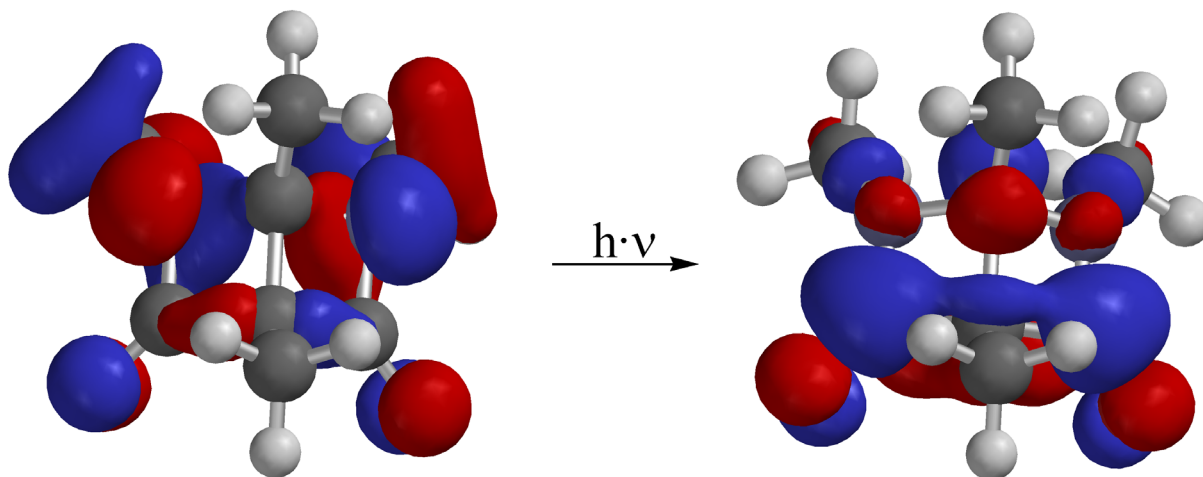
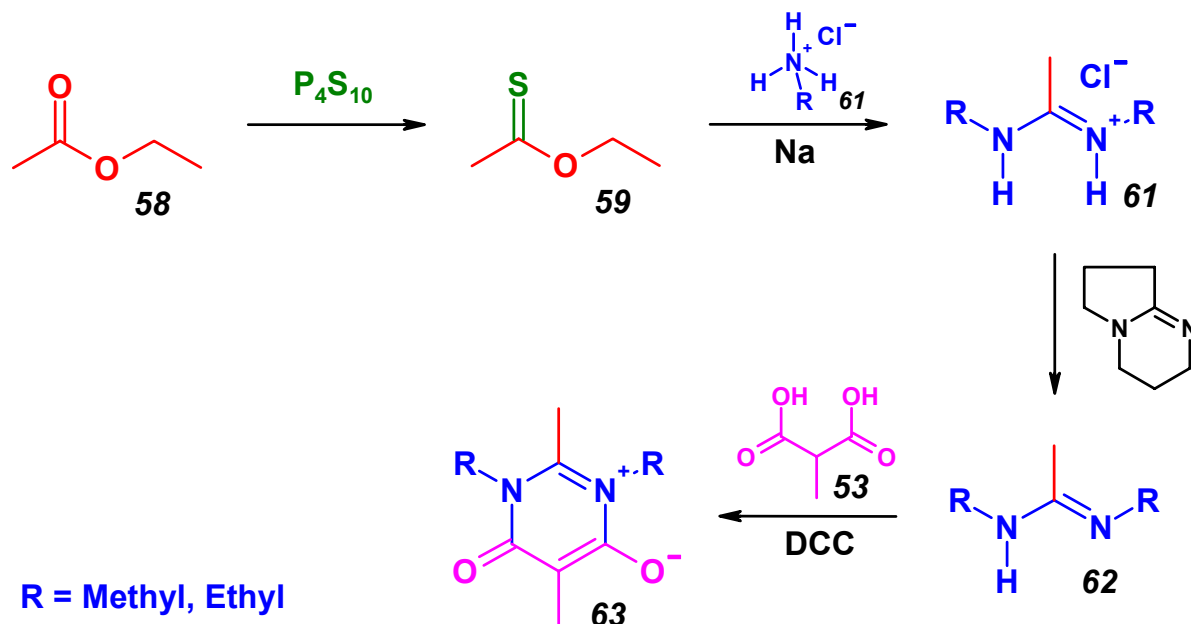


Abbildung 2.3: HOMO und LUMO von 1,4-Dimethyl-3,5-dioxo-2,6-diphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.0]hexan (AM1)

Die Absorptionsbande der Bis(β -lactame) liegt typischerweise bei einer Wellenlänge von etwa 300 nm³⁸, in diesem Bereich absorbieren aber auch die Phenyl-Substituenten. Eine Bestrahlung in diesem Wellenlängenbereich wäre daher nicht frei von Nebenreaktionen. Aliphatische Substituenten können dagegen nicht stören, was die Aussichten auf eine erfolgreiche photochemische Rückreaktion erheblich erhöht.

Aus den genannten Gründen erschien es sinnvoll, einige einfache aliphatische mesoionische Verbindungen zu synthetisieren. Käuflich zu erwerben sind allerdings nur cyclische aliphatische Amidine wie DBN und DBU, diese sind jedoch aus sterischen Gründen für eine Reaktion mit Malonsäuren ungeeignet. Es wurde daher nach einer Methode gesucht, einfache aliphatische Amidine herzustellen. Am geeignetsten erschien die Methode nach Reynaud, Monreau und Tétard⁹⁴, bei der das Amidinhydrochlorid (**61**) aus einem Thioester (**59**), Amin und Aminhydrochlorid (**60**) erhalten wird (Schema 2.5). Um den Einsatz der niedrigsiedenden Amine zu umgehen, wurde die Vorschrift abgewandelt und das Amin in situ aus Natriumethanolat und dem Aminhydrochlorid (**60**) hergestellt. Der benötigte Thioessigsäureethylester (**59**) wurde aus Essigsäureethylester und Tetraphosphordecasulfid hergestellt⁹⁵. Die Umsetzung des Amidinhydrochlorides (**61**) zu dem freien Amidin (**62**) erwies sich allerdings als schwierig. Schwächere Basen wie wässriges Natriumcarbonat reichten nicht aus, um das Hydrochlorid des offensichtlich stark basischen Amidins (**62**) abzufangen, die Verwendung einer starken Base wie Natronlauge oder Kalilauge führte dagegen unmittelbar zur Ausbildung des Amides. Auch die Verwendung von mit Hydroxid-Ionen beladenen stark und schwach basischen Anionentauschern brachte keinen Erfolg. Es wurde daher das dem gewünschten Amidin ähnliche

nicht nucleophile DBN zugesetzt, wobei ein Gleichgewicht zwischen den beiden Amidinen und den Amidinhydrochloriden zu erwarten ist. Da sich der Siedepunkt der Amidine jedoch deutlich unterscheidet, konnte das Di(m)ethylacetamidin (**62**) problemlos abdestilliert werden.



Schema 2.5: Synthese mesoionischer Verbindungen mit aliphatischen N-Substituenten

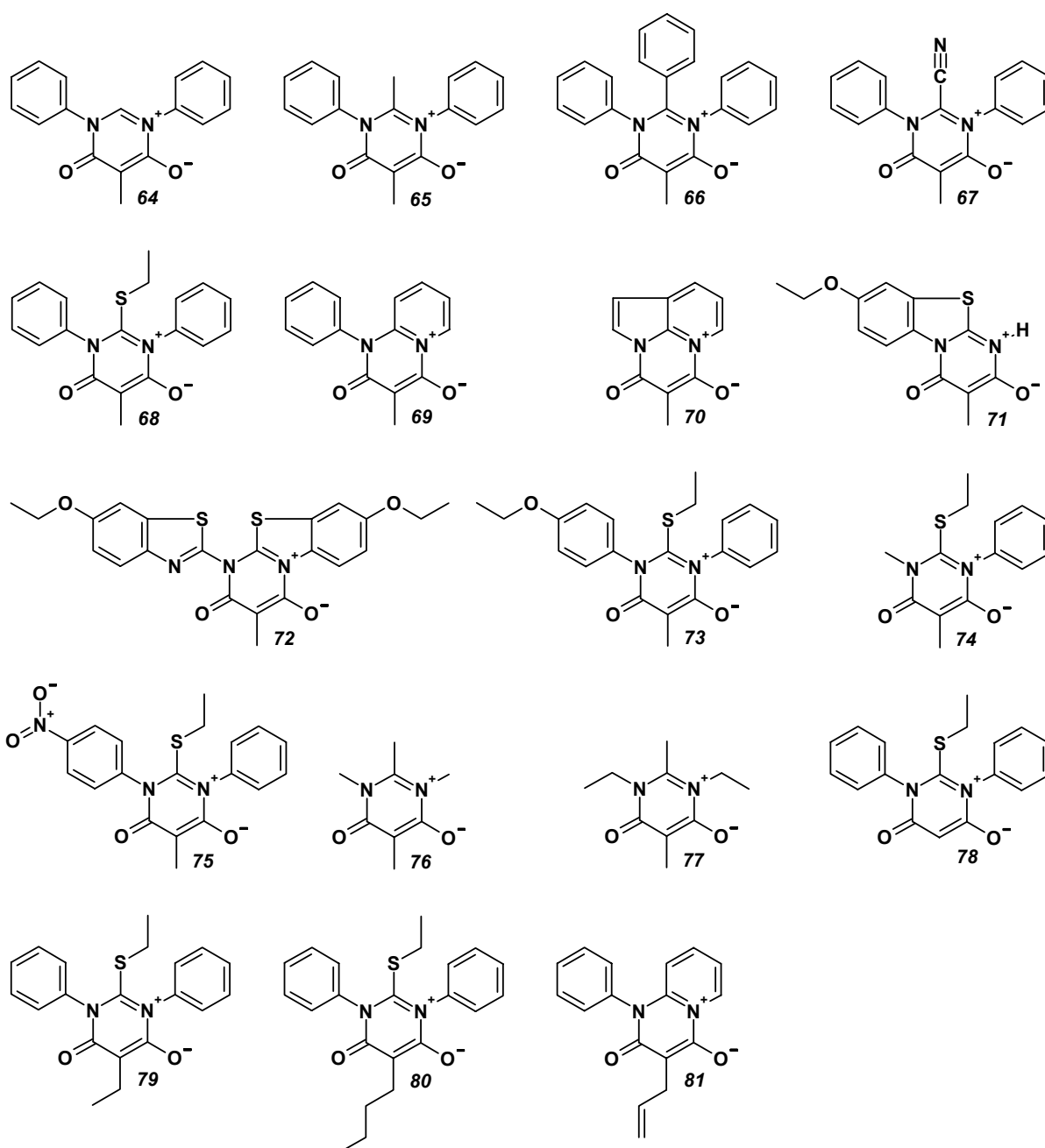
Analog zu den aromatischen Amidinen sollten auch die auf diese Weise erhaltenen aliphatischen Amidine (**62**) mit Methylmalonsäure (**53**) zu den entsprechenden mesoionischen Verbindungen umgesetzt werden. Die Reaktionen verliefen allerdings nur mit sehr geringen Ausbeuten von 13 % (R = Methyl) bzw. 7 % (R = Ethyl) und die Produkte enthielten noch Spuren von Methylmalonsäure (**53**), die nur durch HPLC unter reversed-phase Bedingungen abtrennbar waren. Da bei Kondensationsreaktionen unter Verwendung von DCC zunächst die Säure (**53**) durch das DCC aktiviert wird, kann man vermuten, dass die Reaktion dadurch gestört wird, dass der Stickstoff der aktivierten Verbindung durch das stark basische Amidin (**62**) nahezu vollständig deprotoniert wird. Die entstandenen Salze sind dann nicht mehr reaktionsfähig. Es wurde auch versucht, zunächst die Methylmalonsäure (**53**) mit dem DCC umzusetzen und dann das Amidin (**62**) zuzugeben. Bei dieser Reaktion entstand jedoch ein komplexes Produktgemisch, wobei vermutlich analog zu Reaktionen unter ähnlichen Bedingungen³¹ Barbiturate als Hauptprodukt entstanden waren. Außerdem wurde bereits bei der Umsetzung der Malonsäure mit DCC ein Gas freigesetzt, offensichtlich werden Malonsäuren unter diesen Bedingungen teilweise auch decarboxyliert. Es wurden auch andere Kondensationsmittel wie *N,N'*-Carbonyldiimidazol und EEDQ anstelle von DCC erfolglos ausprobiert, auch das in Kapitel 1.1 beschriebene gemischte Anhydridverfahren³⁰ blieb ohne Erfolg.

Aufgrund der geringen zu Verfügung stehenden Mengen konnten keine Untersuchungen des photochemischen Verhaltens der aliphatisch substituierten Mesoionen durchgeführt werden, die spektroskopischen Daten werden in Kapitel 2.1.4 diskutiert.

2.1.4 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mesoionischer Verbindungen

Um gezielt Verbindungen mit gewünschten Eigenschaften herstellen zu können, ist es von besonderer Bedeutung, die Auswirkungen von Substituenteneinflüssen zu analysieren. Dabei ist es speziell interessant, die durch Berechnungen vorhergesagten Eigenschaften von verschiedenen Modellverbindungen mit den experimentellen Daten der synthetisierten Verbindungen zu vergleichen.

Aus diesem Grund wurden die Eigenschaften der in Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 synthetisierten Verbindungen auch mit der AM1 Methode berechnet. Darüber hinaus wurden einige interessant erscheinende Verbindungen berechnet, die zwar als Monomer, nicht aber direkt als Modellverbindung synthetisiert wurden. Eine Übersicht über die betrachteten Verbindungen findet sich in Schema 2.6, die zugehörigen Daten stehen in Tabelle 2.1.



Schema 2.6: Übersicht verschiedener mesoionischer Modellverbindungen

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Eigenschaften mesoionischer Modellverbindungen

Verbindung Nummer	C2		C5		$\hat{\nu}(\text{C=O}) [\text{cm}^{-1}]$		$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$		$\mu [\text{D}]$
	Lad. AM1	δ [ppm]	Lad. AM1	δ [ppm]	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
64	0,40	149,63	-0,73	90,31	1635	1670	371	361	8,5
65	0,50	158,69	-0,74	88,81	1653	1657	352	336	9,4
66	0,59	158,28	-0,75	90,13	1652	1645	348	358	10,1
67	0,14	157,80	-0,66	96,62	1658	1659	462	487	6,3
68	0,56	159,26	-0,70	91,92	1649	1653	365	377	9,6
69	0,59	146,46	-0,70	90,95	1651	1645	368	387	8,8
70	0,30	134,36	-0,76	86,57	1658	1627 1658	391	451	8,0
71	0,35	— ^a	-0,68	92,53	1652	1627 1670	365	319	8,8
72	0,34	— ^b	-0,68	— ^b	1617	1639	371	— ^b	8,1
73	0,58	— ^a	-0,71	92,29	1648	1650	364	374	9,3
74	0,53	157,30	-0,67	93,32	1647	1639	361	377	9,9
75 ^c	0,62	—	-0,73	—	1652	—	373	—	9,4
76	0,39	158,63	-0,68	88,79	1644	1634	352	314 ^d	9,1
77	0,45	154,68	-0,74	94,49	1641	1657	346	317 ^d	9,1
78	0,60	163,07	-0,92	83,61	1661	1679	326	336	9,7
79 ^e	0,61	—	-0,83	—	1648	—	370	—	9,6
80 ^e	0,59	—	-0,85	—	1648	—	368	—	9,7
81	0,58	146,80	-0,78	90,46	1651	1624 1645 1659	369	334 384	9,2

Die betrachteten Verbindungen lassen sich in verschiedene Gruppen einteilen. Dazu gehören die Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten an dem Kohlenstoffatom

^a Das Signal konnte nicht eindeutig zugeordnet werden

^b Die Spektren konnten wegen Substanzmangel nicht aufgenommen werden

^c Die Substanz konnte nicht synthetisiert werden (siehe Kapitel 2.1.2)

^d Das Spektrum wurde aus Löslichkeitsgründen in Acetonitril statt in Dichlormethan gemessen

^e Die Substanz wurde nicht als Modellverbindung synthetisiert

C2 (**64-68**), und auch solche mit verschiedenen N-Substituenten (**68 + 73-77**). Eine weitere Gruppe bilden die Verbindungen, bei denen diese Substituenten untereinander verbrückt sind (**69-72**). Schließlich wurden auch unterschiedliche C5 Substituenten mit einbezogen (**78-81**). Neben den aus anwendungsorientierter Sicht interessanten Berechnungen der UV-Vis Absorption und des Dipolmomentes wurde auch die Ladung der Kohlenstoffatome C2 und C5 und die Wellenzahl der C=O Valenzschwingung berechnet. Die Ladungen der Kohlenstoffatome sollten dabei mit der experimentell gefundenen chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR korrelierbar sein, die berechnete Lage der C=O Valenzschwingung sollte relativ mit der im IR-Spektrum gefundenen Bande übereinstimmen.

Bedingt durch die Berechnungsmethoden ergeben sich allerdings sowohl bei der C=O Valenzschwingung als auch UV-Vis Absorption systematische Abweichungen von den experimentellen Daten. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, wurden diese Abweichungen korrigiert, indem die berechneten Daten der C=O Valenzschwingung um 316 cm^{-1} nach unten und die berechnete Absorptionswellenlänge um 89 nm nach unten verschoben wurde.

Sowohl die berechneten Ladungen, als auch die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome C2 und C5 sind stark unterschiedlich. Diese Eigenschaft beruht darauf, dass die positive Ladung nicht nur an den Stickstoffatomen lokalisiert ist, sondern auch auf das benachbarte Kohlenstoffatom 2 übertragen werden kann. Umgekehrt gibt es auch Grenzstrukturen, bei denen die negative Ladung nicht an den Sauerstoffatomen, sondern an C5 platziert ist (siehe auch Schema 1.1). Diese Partialladungen werden auch in der Darstellung der Elektronendichteverteilung deutlich, bei der das Potential durch verschiedene Farben ausgedrückt wird (Abbildung 2.4). Die Kohlenstoffatome 2, 4 und 6 haben in dieser Darstellung ein positives Potential, die beiden Stickstoffatome und C5 haben dagegen ein eher negatives Potential.

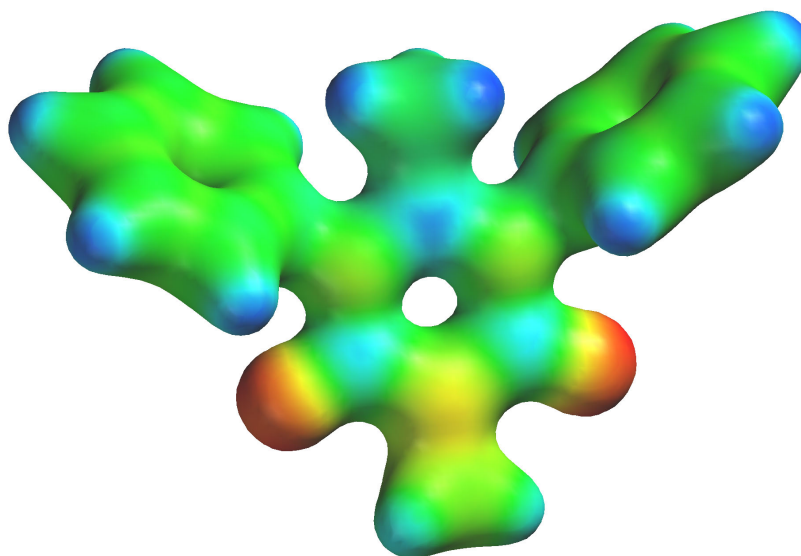


Abbildung 2.4: Elektronendichteverteilung von mesoionischem 2,5-Dimethyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**65**) (AM1). Die Farben geben das Ladungspotential wieder (rot: negatives Potential, blau: positives Potential)

Die in Tabelle 2.1 dargestellten Ladungen wurden aus dem elektrostatischen Potential berechnet, wobei die Energie der Wechselwirkung einer positiven Punktladung mit dem Molekül betrachtet wird⁸⁹. Die Ladung von C2 erreicht abhängig von den Substituenten Werte zwischen 0,14 und 0,61, C5 nimmt Werte von -0,66 bis -0,92 an. Je positiver die Ladung der Kohlenstoffe ist, um so größer sollte auch die chemische Verschiebung sein. Die Tabelle 2.1 zeigt jedoch, dass der Zusammenhang zwischen der Art der Substituenten, der Ladung und chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome C2 und C5, der Lage der C=O Valenzschwingung sowie der Absorptionswellenlänge des Moleküls insgesamt unregelmäßig ist.

Durch die Verbindungen **64-68** wird deutlich, dass die unterschiedlichen Substituenten an C2 sich in den experimentellen Daten kaum auf die chemische Verschiebung des Signals von C2 auswirken, das Signal von C5 aber stark verschieben. Eine Ausnahme bildet nur die Verbindung **64**, bei der allerdings C2 im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen kein quartäres, sondern ein tertiäres Kohlenstoffatom ist. Diese Eigenschaft ist mit den Effekten von +M oder -M Substituenten an monosubstituierten Benzolen vergleichbar, die ebenfalls am stärksten die Ladungsdichte in ortho- und para-Position verändern. In den hier betrachteten Fällen scheinen die Substituenten in der Reihenfolge Nitril, S-Ethyl, Wasserstoff, Phenyl, Methyl die Elektronendichte im Ring zu erhöhen. Bei den berechneten Ladungen werden die Substituenteneinflüsse auf C5 nicht so deutlich, auch korrelieren diese Daten nur beschränkt mit den experimentell gemessenen chemischen Verschiebungen.

Mit zunehmender Elektronendichte verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen, wobei bei den experimentellen Daten exakt die oben genannte Reihenfolge der Substituenten wiederzufinden ist und auch die Berechnungen korrelieren im Trend weitgehend mit diesen Daten.

Bei den Verbindungen mit unterschiedlichen aromatischen N-Substituenten (**68 + 73-75**) sind die beobachtbaren Veränderungen insgesamt gering. Hier ist eine zunehmende Elektronendichte in der Reihenfolge 4-Nitrophenyl, Phenyl, 4-Ethoxyphenyl, Methyl zu erwarten, die berechneten Ladungen an C2 folgen etwa diesem Trend.

Die Verbindungen mit aliphatischen N-Substituenten (**76 + 77**) weichen die berechneten Werte stark von den Experimentellen Daten ab, die experimentelle Absorptionswellenlänge ist aber in beiden Fällen relativ kurzweilig. Dabei muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass sich bei beiden aliphatischen Verbindungen das konjugierte System nicht bis in die Substituenten ausdehnen kann, also wesentlich kleiner ist. Dies führt allgemein zu einer geringeren Dichte der Molekülorbitale und damit zu der kurzweiligeren Absorption

Das Verhalten der Verbindungen mit den verbrückten Substituenten (**69-72**) ist sehr komplex. Bei der Verbindung **70** sind beide N-Substituenten mit dem Substituenten an C2 verbrückt. Es wurde zusätzlich ein $^1\text{H } ^{13}\text{C}$ HMBC-NMR aufgenommen, um alle Resonanzsignale zuordnen zu können (Abbildung 2.5).

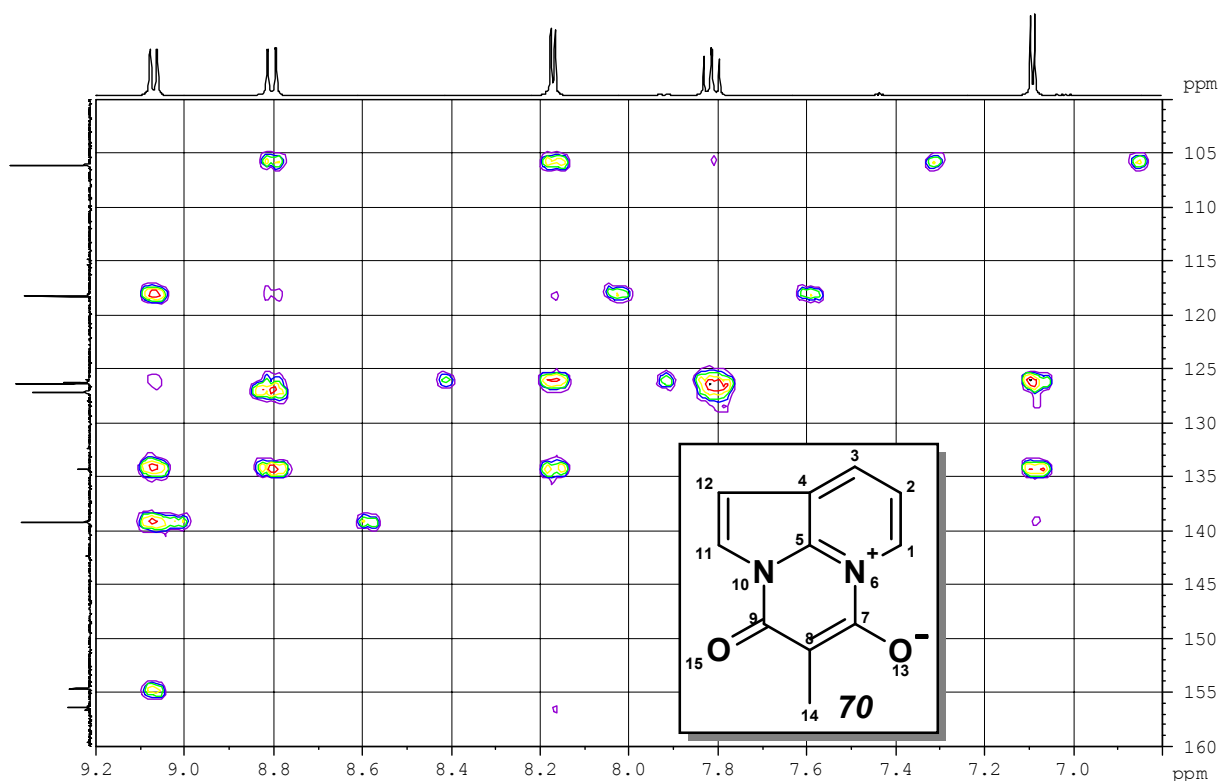


Abbildung 2.5: 100 MHz ^1H ^{13}C HMBC-NMR von mesoionischem 4-Methyl-3-oxo-3H-2a-aza-5a-azoniaacenaphthylen-5-olat

Das Spektrum zeigt nicht nur die ^1H ^{13}C long-range Kopplungen, sondern auch ^1J Kopplungen der Protonen zu den ^{13}C Satelliten. Im ^1H Bereich erkennt man das bei 7,81 ppm liegende Signal des Protons an C-2, dessen Multiplizität durch die Nachbarn an C-1 und C-3 hervorgerufen wird. Aufgrund der gleichen Kopplungskonstante können die Signale bei 8,80 und 9,07 den Nachbarprotonen zugeordnet werden. Das Dublett bei 8,80 ppm zeigt eine starke Korrelation zu dem Signal des Carbonyl-Kohlenstoffes bei 154,65 ppm, es muss sich dabei um die ^3J -Kopplung zwischen 1-H und C-7 handeln, folglich gehört das Dublett bei 9,07 ppm zu 3-H und das Carbonyl-Kohlenstoff Signal bei 156,43 ppm zu C-9. C-9 zeigt eine schwache Korrelation mit dem Dublett bei 8,17 ppm, dieses Proton gehört also zu C-11, das Signal bei 7,09 ppm stammt somit von dem Wasserstoff an C-12. Anhand der Satellitenpeaks von diesem Signal wird deutlich, dass C-12 selbst bei 106,12 ppm liegen muss, C-2 entsprechend bei 118,26 ppm und C-3 bei 139,24 ppm. Das Kohlenstoffsignal bei 134,36 ppm zeigt eine starke ^3J -Korrelation zu 1-H, 3-H, 11-H und 12-H, es muss sich also um das von C-5 handeln. Das Signal bei 126,29 ppm gehört aufgrund seiner Intensität zu einem quartären Kohlenstoff, von denen bislang nur C-4 nicht zugeordnet wurde und damit in Frage kommt. Das eng benachbarte Signal bei 126,37 ppm korreliert mit den Satelliten von 11-H, es handelt sich also um das von C-11. Folglich muss das Signal bei 127,19 ppm zu C-1 gehören.

Im Vergleich zu den anderen mesoionischen Pyrimidinium-olaten liegt bei dieser Verbindung das Resonanzsignal von C2 bei auffällig hohem Feld. Dies entspricht allerdings auch in etwa der Lage, die für diesen Kohlenstoff bei Inden zu erwarten wäre. Auch die Berechnungen sagen eine relativ hohe Elektronendichte an C2 voraus. Die Absorptions-

wellenlänge ist mit 451 nm relativ langwellig, was auch aufgrund der Berechnungen zu erwarten war. Insgesamt lässt sich aus dem Absorptionsverhalten aller Verbindungen schließen, dass eine schwache Ladungsaufspaltung von C2 und C5 im Trend zu einer langwelligeren Absorption führt.

In Kapitel 2.1.2 wurde bereits erwähnt, dass die Verbindung **71** vermutlich ein Intermediat zwischen zwei tautomeren Strukturen ist (siehe Schema 2.4). Obwohl die Ladungsverteilung eher durchschnittlich ist, führt offenbar diese Eigenschaft zu der niedrigen experimentell gefundenen Absorptionswellenlänge von 319 nm. Bei der Berechnung wurde nur die mesoionische Struktur angenommen. Der berechnete Wert liegt daher bei deutlich zu langen Wellenlängen.

Die Verbindungen mit unterschiedlichen C5 Substituenten (**68 + 78-81**) unterscheiden sich in ihren Eigenschaften erwartungsgemäß eher gering. Lediglich die an dieser Stelle völlig unsubstituierte Verbindung **78** hebt sich jedoch von den anderen Verbindungen ab.

Allgemein spielt bei den berechneten Dipolmomenten auch die räumliche Orientierung der Substituenten eine Rolle, ein Vergleich mit den zu erwartenden Werten ist daher nicht möglich.

Alle bislang beschriebenen Eigenschaften berücksichtigen nicht die Elektronendichte an den beiden Stickstoffatomen des mesoionischen Heterocycluses, die ebenfalls mit NMR-Messungen bestimmt werden könnte. Allerdings hat nur das mit 0,37 % natürlicher Häufigkeit sehr seltene ^{15}N Stickstoffisotop einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ und ist damit für Kernresonanzmessungen geeignet. Zudem besitzt dieses Isotop aber auch ein negatives gyromagnetisches Verhältnis und eine lange Relaxationszeit, was eine direkte Messung erheblich erschwert. Aus diesem Grund wurde das ^{15}N -Isotop in einem ^1H ^{15}N HMBC-NMR indirekt gemessen, was die Messzeiten erheblich verringert. Als Substanz wurde das asymmetrisch substituierte mesoionische 5-Hexadecyl-2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat verwendet, durch die Korrelation mit den Protonensignalen sollten die beiden Signale der ^{15}N -Atome auch zuzuordnen sein. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 2.6 dargestellt, zur Kalibrierung der ^{15}N δ -Skala wurde DMF als externer Standard eingesetzt.

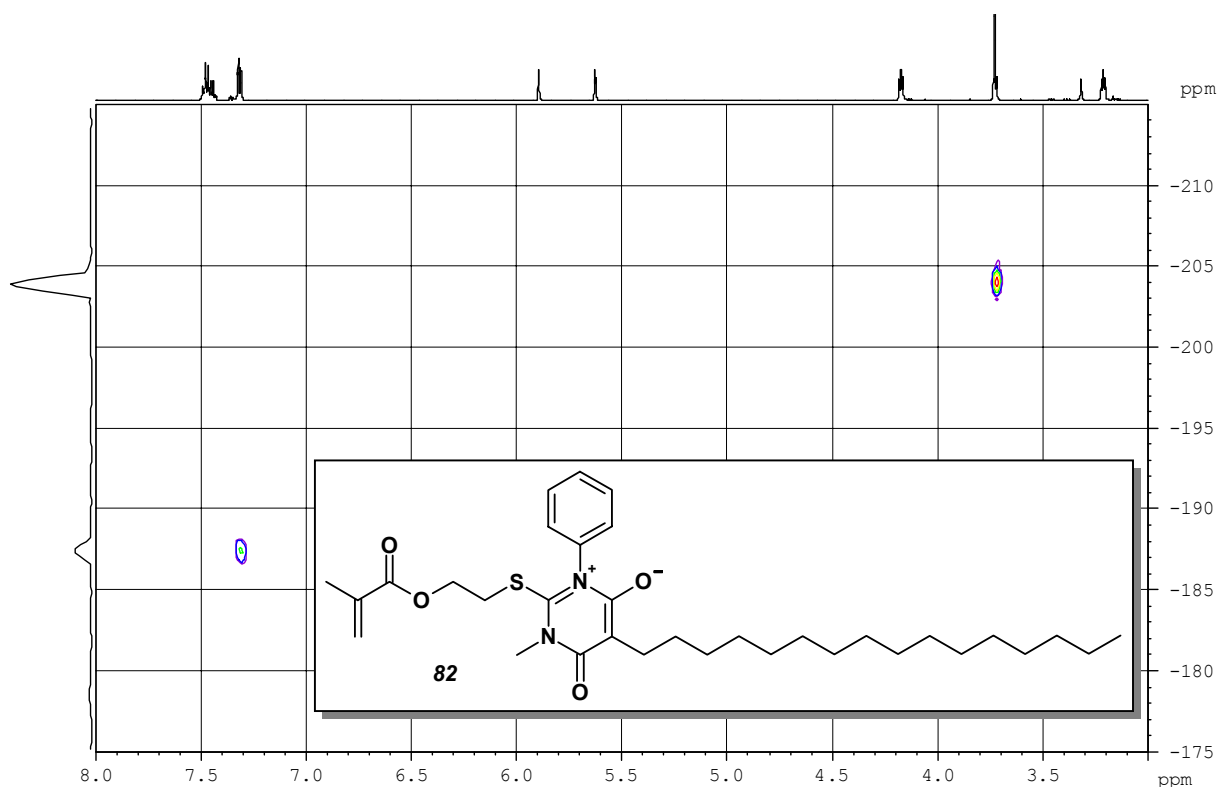
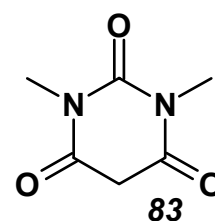


Abbildung 2.6: 61 MHz ^1H ^{15}N HMBC-NMR von mesoionischem 5-Hexadecyl-2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat

Das Spektrum zeigt die beiden Stickstoff Signale bei -204,0 und -187,0 ppm. Das aufgrund der ^2J -Kopplung deutlich intensivere Signal bei -204,0 ppm korreliert mit dem Signal der N-Methylgruppe, das schwächere Signal bei -187,0 ppm korreliert dagegen mit den ortho-Protonen des N-Phenylringes. Wie bereits bei der Diskussion der Substituenteneinflüsse erwähnt wurde, scheint die Methylgruppe zu einer im Vergleich zur Phenylgruppe stärkeren Erhöhung der Elektronendichte am Stickstoff zu führen, was eine Resonanz bei höherem Feld zur Folge hat. Bei Pyrimidin selbst erfolgt die Stickstoffresonanz bei -84,5 ppm, bei der *N,N'*-Dimethylbarbitursäure erfolgt sie bei -232,4 ppm, die Resonanzsignale typischer Imine liegen um -50 ppm und deren Protonierung führt zu einer Hochfeldverschiebung⁹⁶. Zieht man diese Literaturwerte in Betracht, so liegen die gefundenen chemischen Verschiebungen in dem erwarteten Bereich. Auffällig ist jedoch der geringe Unterschied der beiden Signale, was trotz der deutlich unterschiedlichen Substitution auf eine relativ gleichmäßige Ladungsverteilung zwischen den beiden Stickstoffatomen hindeutet.



N,N'-Dimethylbarbitursäure

2.2 Anbindung mesoionischer Pyrimidinium-olate an Polymere

2.2.1 Anbindung der Methacryl-Gruppe über Position 2

Eine bewährte Methode zur Synthese von Polymeren, die mesoionische Pyrimidinium-olate in kovalent gebundener Form enthalten, ist die Synthese von mesoionischen Monomeren mit radikalisch polymerisierbaren Seitengruppen. Bekannte Beispiele dafür wurden bereits in Kapitel 1.2 vorgestellt. Es hat sich bei diesen Experimenten gezeigt, dass die Verwendung von Methacrylsäure als polymerisierbare Gruppe gegenüber von Styrol einige Vorteile mit sich bringt. So lassen sich relativ hochmolekulare Polymere erhalten, die auch ohne den Zusatz von Reglern löslich bleiben und die polymerisierte Methacrylgruppe verhält sich bei der Bestrahlung der mesoionischen Polymere völlig inert, da sie keine Eigenabsorption in dem für die Bestrahlung verwendeten Wellenlängenbereich verfügt.

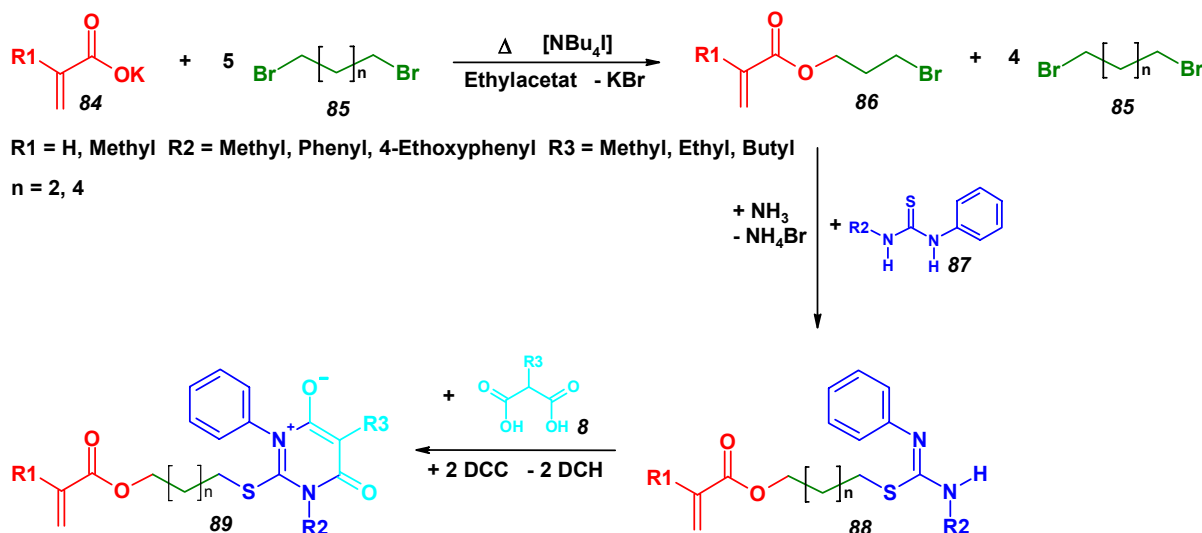
Bei der Verwendung von 2-Hydroxyethylmethacrylat zur Einführung der Methacrylgruppe ergeben sich zwei Nachteile. Zum einen ist man auf eine Spacerlänge von zwei zwischen der Methacrylsäure und dem Schwefelatom an der mesoionischen Verbindung festgelegt, weiterhin neigt 2-Hydroxyethylmethacrylat zur Umesterung zu dem zweifach mit Methacrylsäure veresterten Glykol. Wird dieses Nebenprodukt nicht sorgfältig durch Säulenchromatographie entfernt, kann dies bei der Polymerisation zur Vernetzung führen. Es wurde daher nach Alternativen gesucht, diese Einschränkungen zu umgehen.

Als geeignete variable Spacer erschienen α,ω disubstituierte Alkane. Eine Seite muss dabei an die Methacrylsäure, die andere an den Thioharnstoff angebunden werden. Dazu bieten sich ω -Halogenalkohole oder α,ω -Dihalogenalkane an, wobei letztere wegen des deutlich niedrigeren Preises zu bevorzugen sind. Da diese Verbindungen zwei gleichermaßen reaktive Gruppen besitzen, müssen sie allerdings im ersten Reaktionsschritt im Überschuss eingesetzt werden, um die Bildung von disubstituierten Produkten zurückzudrängen. Da bei den Thioharnstoffen im Prinzip nicht nur ein elektrophiler Angriff am Schwefel, sondern auch am Stickstoff möglich ist, können die Dihalogenide zunächst nicht mit diesen umgesetzt werden, da mit einem Überschuss des Elektrophils auch eine Mehrfachsubstitution des Thioharnstoffes denkbar wäre.

Deswegen wurde zunächst ein fünffacher Überschuss von α,ω -Dibromalkanen (**85**) in einer nukleophilen Veresterung mit (Meth)acrylsäure eingesetzt. Dazu wurden die Kaliumsalze der Säuren (**84**) unter Zusatz von Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator mit dem Überschuss der Dibromalkane (**85**) in Ethylacetat umgesetzt (Schema 2.7). Die Produkte (**86**) konnten durch fraktionierte Destillation in akzeptabler Ausbeute gewonnen werden. Im nächsten Schritt erfolgten die Umsetzungen mit den Thioharnstoffen (**87**) zu den entsprechenden Isothioharnstoffen (**88**).

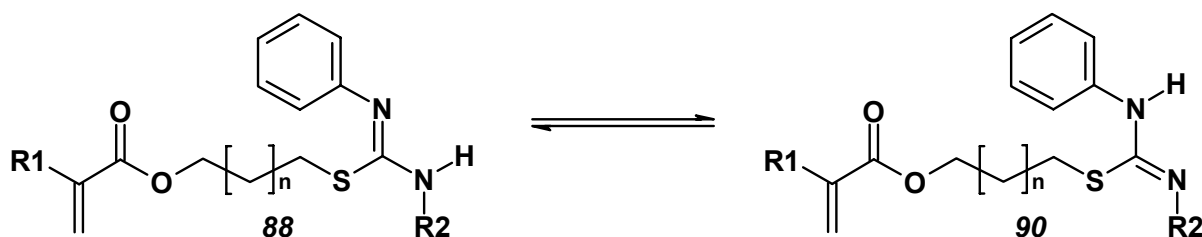
Eine Besonderheit wurde für $R_2 = 4$ -Ethoxyphenyl beobachtet. Neben dem Isothioharnstoff mit einem 4-Ethoxyphenyl-Substituenten wurden in geringeren Mengen auch die

Verbindungen mit zwei 4-Ethoxyphenyl-Substituenten und die mit zwei Phenyl-Substituenten gefunden. Offensichtlich unterliegt der disubstituierte Thioharnstoff unter den gewählten Reaktionsbedingungen einer Disproportionierung. Die verschiedenen Produkte ließen sich jedoch durch Säulenchromatographie voneinander trennen, wobei das doppelt 4-Ethoxyphenyl substituierte Produkt ebenfalls isoliert und weiterverarbeitet wurde.



Schema 2.7: Synthese der Monomere mit Anbindung der Methacryl-Gruppe über Position 2

Bei den Isothioharnstoffen (**88**) gibt es jeweils zwei tautomere Strukturen, die sich sofern R2 nicht ebenfalls eine Phenylgruppe ist, voneinander unterscheiden (Schema 2.8). Diese Eigenschaft ist für die nachfolgende Reaktion ohne Bedeutung, zeigt sich aber in der Verbreiterung einiger ¹³C-Resonanzsignale. So ist bei allen Verbindungen, bei denen auch R2 ein Aromat ist, das Signal des quartären Kohlenstoffes zwischen den beiden Stickstoffatomen ebenso wie das Signal der an Stickstoff gebundenen quartären Phenyl-Kohlenstoffe stark verbreitert oder sogar gar nicht mehr erkennbar. In einigen Fällen betrifft das auch die ortho-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen. Offensichtlich sind daher auch bei dem 4-Ethoxyphenyl substituierten Produkt beide tautomeren Formen von annähernd gleicher Energie. Ist R2 eine Methylgruppe, lassen sich die beiden Tautomere durch die Multiplizität des Signals deren Protonen und des N-H Protons unterscheiden. Bei den Messungen in CDCl₃ trat das Signal der Methylgruppe als Singulett auf, das Signal des N-H Protons ist hier jedoch so stark verbreitert, dass es nicht mehr im Spektrum zu erkennen ist. Eine sichere Aussage ist daher nicht möglich. Messungen in DMSO-d₆ zeigten jedoch ein Dublett für das Signal der Methylgruppe und auch das Signal des N-H Protons wird als verbreitertes Quartett erkennbar. Dies beweist, dass im Fall R2 = Methyl die linke der in Schema 2.8 dargestellten Strukturen die energieärmere ist.



Schema 2.8: Tautomerie der Isothioharnstoffe

Entsprechend Schema 2.7 wurden einige der (meth)acrylsubstituierten Isothioharnstoffe (**88**) mit verschiedenen Malonsäuren (**8**) zu den mesoionischen Verbindungen (**89**) umgesetzt. Bei den Produkten handelte es sich in der Regel um sehr hochviskose Öle, die bei längerem lagern zu einer amorphen Masse erstarrten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren sowie die IR- und UV-Vis Spektren zeigten keine neuen gegenüber den in früheren Arbeiten³⁸ an ähnlichen Verbindungen beschriebenen besonderen Eigenschaften, die FD Massenspektren mussten allerdings in DMSO aufgenommen werden, um Störungen zu verhindern. Die Elementaranalysen zeigen einen Trend zu weniger Kohlenstoff als berechnet, was man mit einer geringen Wasseraufnahme der hygroskopischen Monomere erklären kann.

Einige der hergestellten mesoionischen Monomere (**89**) wurden auch unter Verwendung des Initiators AIBN in DMF polymerisiert. Es wurden dabei sowohl Homopolymere, als auch Copolymere mit MMA hergestellt. Um hohe Umsätze zu erreichen wurde in allen Fällen eine lange Polymerisationszeit von einem Tag gewählt, was allerdings auch zu hohen Polydispersitäten führte. So wurden zahlenmittlere Molekulargewichte zwischen 10.000 und 27.000 g/mol gemessen, die gewichtsmittleren Molmassen lagen zwischen 46.000 und 400.000 g/mol, was Polydispersitäten zwischen 3,9 und 17 entspricht. Bei diesen Ergebnissen muss man allerdings berücksichtigen, dass die GPC-Messungen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden. Einige in Chloroform schwerlösliche Proben wurden in DMF/LiBr bei 75°C ohne universelle Kalibrierung gemessen, es wurden daher die polystyrolanalogen Molmassen angegeben. Andere Proben wurden in Chloroform bei RT gemessen. Unter diesen Bedingungen wurde auch ein ausreichend gutes Signal zu Rausch Verhältnis an dem Viskosimeter erreicht, sodass eine universelle Auswertung möglich wurde. Damit werden zwar die wahren Molmassen berechnet, die Polydispersität wird aber aufgrund von apparativen Effekten oft zu größeren Werten verfälscht.

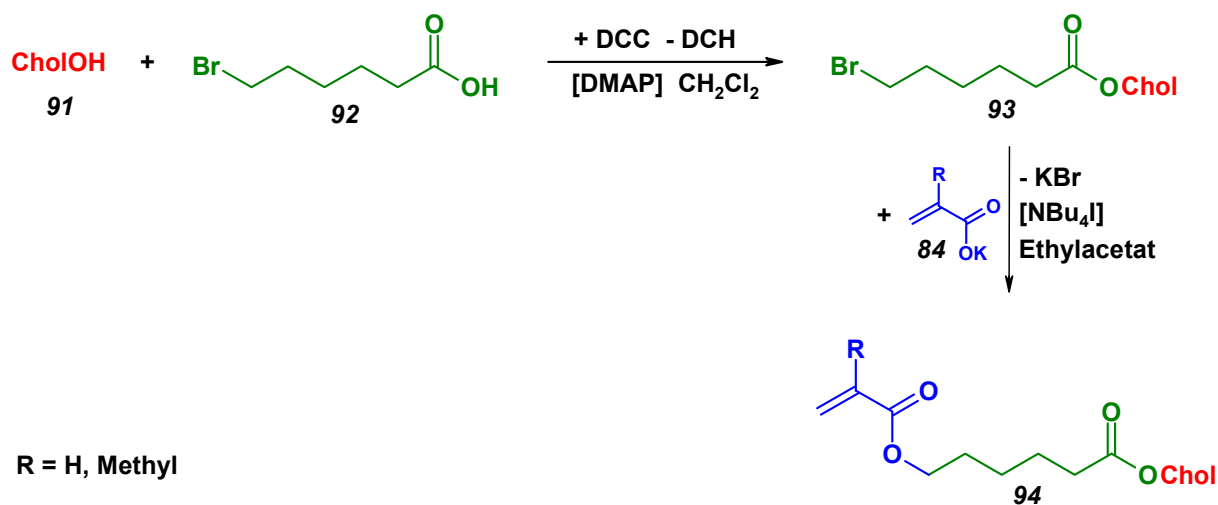
Die gemessenen Glastemperaturen der Polymere variierten zwischen 51°C und 104°C, wobei die Glastemperatur durch einen längeren Spacer zwischen der Methacrylsäure und der mesoionischen Verbindung offenbar herabgesetzt wird. Dieses Verhalten kann man sich anschaulich dadurch erklären, dass sich mit zunehmendem Abstand die Polymerkette und Seitengruppe weniger sterisch hindern und daher schon bei niedrigerer Temperatur eine begrenzte Beweglichkeit erreicht werden kann. Der Alkylrest an der Malonsäure trägt dagegen nicht zu einer erhöhten Beweglichkeit bei, hier nimmt die Glastemperatur daher mit wachsender Länge zu.

Alle nach diesem Verfahren synthetisierten Polymere zeigten auch bei kühler Lagerung eine nachträgliche Vernetzung, die nach einigen Wochen zur Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln führte. Sie sind daher ebenso wie die in früheren Arbeiten³⁸ beschriebenen Polymere nur begrenzt haltbar.

2.2.2 Herstellung von Copolymeren mit flüssigkristallinen Komponenten

Aus mehreren Gründen ist es interessant, photoreaktive mesoionische Verbindungen in flüssigkristalline Polymere einzubauen. Einerseits kann die „weiche“ flüssigkristalline Umgebung die Kinetik der Photoreaktion stark beschleunigen (siehe dazu Kapitel 2.8), andererseits ist es auch denkbar, dass sich die Übergangstemperaturen der flüssigkristallinen Phasen durch das Umschalten der photoreaktiven Gruppe ändern. Das praktikabelste Verfahren, mesoionische Pyrimidinium-olate in flüssigkristalline Polymere einzubauen, ist die Copolymerisation von mesoionischen Monomeren mit flüssigkristallinen Monomeren. Um eine möglichst statistische Verteilung der Monomere im Copolymer zu erreichen, sollten die flüssigkristallinen Monomere ebenso wie die mesoionischen Monomere aus Kapitel 2.2.1 Methacrylat als polymerisierbare Gruppe enthalten. Da die Methylgruppe einen starken Einfluss auf die Flexibilität der Seitengruppe hat, wurden alternativ auch die Acrylat-Monomere hergestellt. Als flüssigkristallines Hartsegment wurde Cholesterol eingesetzt, was für die Bestrahlungsexperimente den Vorteil hatte, dass es keine Eigenabsorption besitzt.

Die verwendeten flüssigkristallinen Monomere sind bereits literaturbekannt⁹⁷, der Syntheseweg wurde jedoch vereinfacht. Cholesterol (**91**) wurde unter Zusatz von DCC und katalytischen Mengen DMAP mit 6-Brom-capronsäure (**92**) verestert. Das daraus erhaltene Produkt (**93**) wurde in einer mit Tetrabutylammoniumiodid phasentransferkatalysierten Reaktion mit Kalium(meth)acrylat (**84**) zu dem 5-[Cholesterolcarbonyl]pentyl(meth)acrylat (**94**) umgesetzt (Schema 2.9).



Schema 2.9: Synthese der cholesterischen flüssigkristallinen Monomere

Neben dem Homopolymer aus 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat (**94**) wurden insgesamt vier Copolymere hergestellt. Die Copolymerisation von mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**95**) und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat (**94**) wurde zunächst analog zur Homopolymerisation der mesoionischen Monomere in DMF als Lösungsmittel durchgeführt. Bereits nach wenigen Minuten fiel aus der Lösung ein nahezu weißer Feststoff aus, dennoch wurde die Polymerisation erst nach 10 Stunden abgebrochen und das Polymer ausgefällt. Wie die GPC Kurve in Abbildung 2.6 zeigt, ist dem UV-Signal eine wesentlich niedrigere Molmasse zuzuordnen als dem RI-Signal. Da mit dem UV-Signal nur die mesoionische Komponente detektiert wird, kann man aus diesen Ergebnissen schließen, dass bei der Polymerisation nicht das gewünschte Copolymer, sondern eine Mischung der Homopolymere entstanden ist.

Dieses Verhalten beruht, da Einflüsse durch die Resonanzstabilisierung und Polarität der zu polymerisierenden Doppelbindung in diesem Fall ausgeschlossen werden können und die Monomere auch einen ähnlichen sterischen Anspruch erfordern, ausschließlich auf dem Polaritätsunterschied der Seitengruppe. Offensichtlich neigen die cholesterischen Monomere in dem relativ polaren Lösungsmittel DMF zur Aggregatbildung. Durch die lokal erhöhte Monomerkonzentration und das Ausfallen des entstehenden Polymers ist die Polymerisation dieser Komponente sehr schnell. Erst, wenn nahezu das gesamte cholesterische Monomer aufgebraucht ist, polymerisiert das mesoionische Monomer, was zu der gefundenen Mischung der Homopolymere führt.

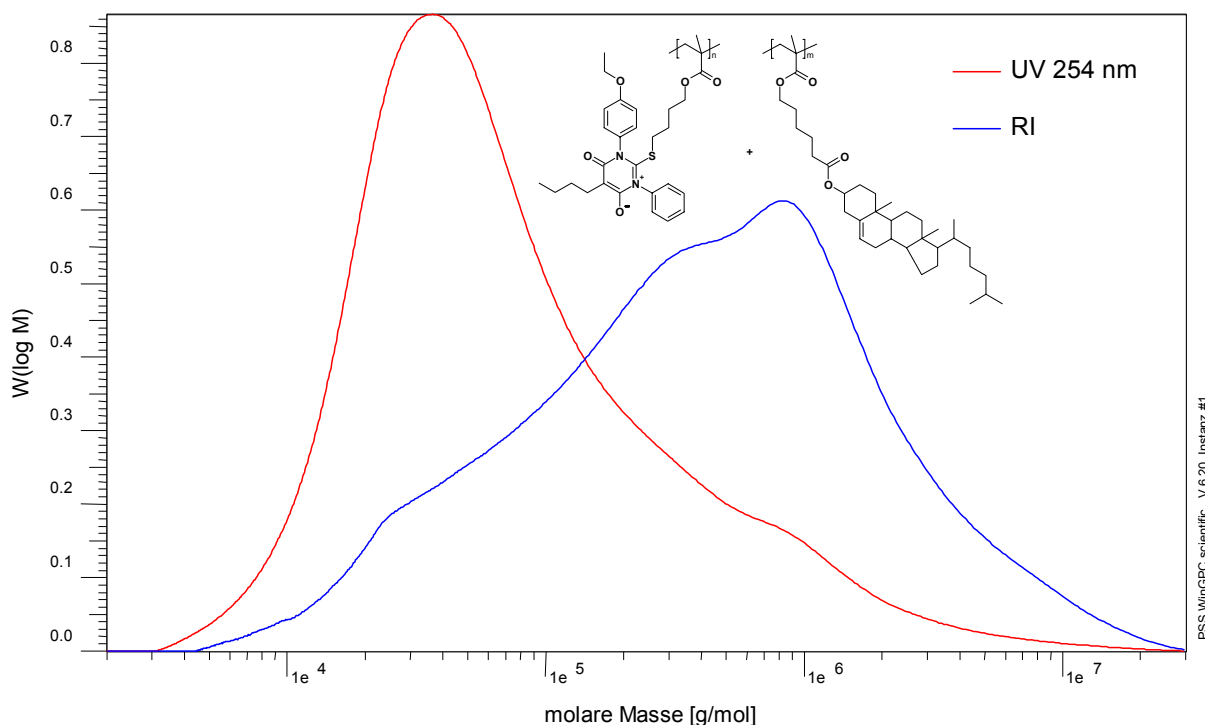


Abbildung 2.7: GPC Kurve des Polymeren aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat, polymerisiert in DMF

Um das Problem zu umgehen, wurde die Polymerisation mit THF als Lösungsmittel wiederholt. Wie die GPC-Kurve in Abbildung 2.8 zeigt, ist auf diese Weise ein nahezu homogenes Copolymer entstanden. Die übrigen Copolymerisationen wurden daher ebenfalls in THF durchgeführt.

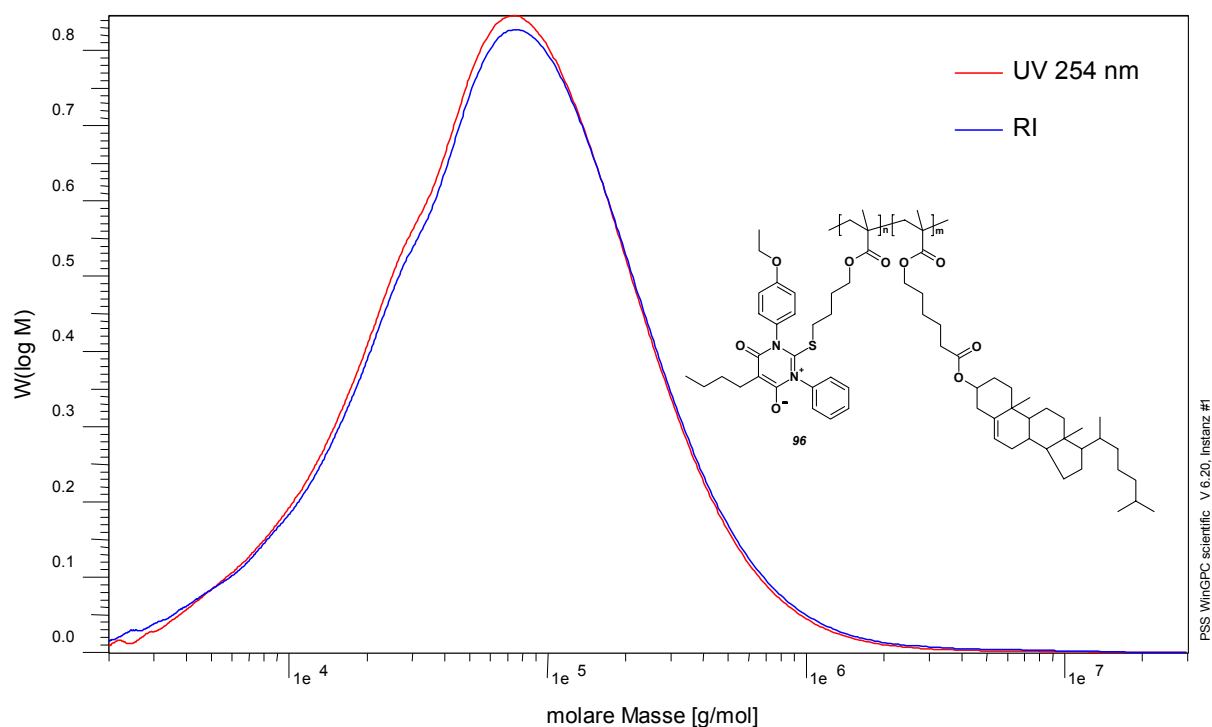
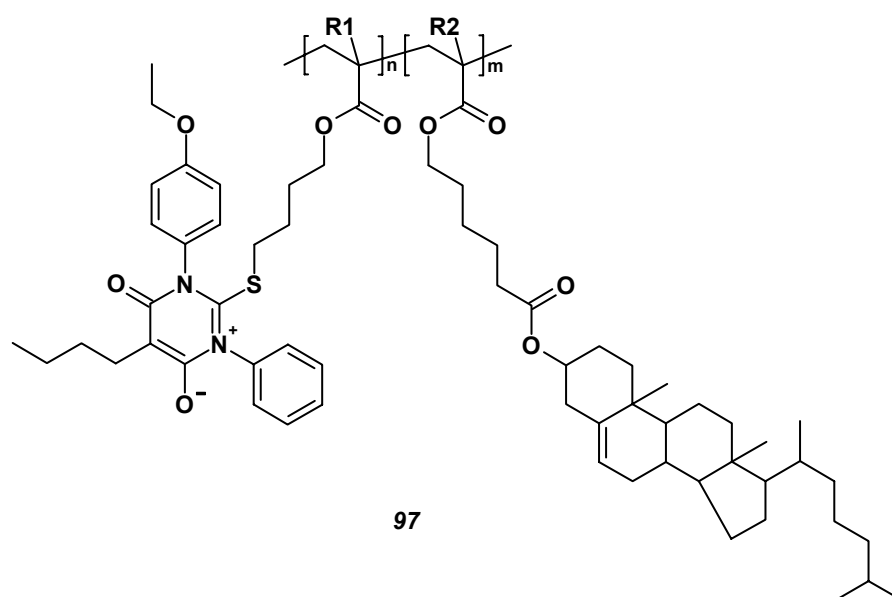


Abbildung 2.8: GPC Kurve des Copolymeren (**96**) aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat, polymerisiert in THF

Das Polymerisationsverhalten der Methacrylate und Acrylate ist stark unterschiedlich, die Ergebnisse der GPC-Messungen ebenso wie die DSC-Daten der Copolymere mit mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**95**) sind in der Tabelle 2.2 dargestellt.



Schema 2.10: Flüssigkristallines Copolymer

Tabelle 2.2: Vergleich der flüssigkristallinen Copolymere (**97**)

<i>Polymer 97</i>	<i>R1, R2 = Methyl</i>	<i>R1 = Methyl, R2 = H</i>	<i>R1, R2 = H</i>
Ausbeute [%]	96	70	60
n:m (Polymer)	1:4	1:3,5	1:4
M_n [g/mol]	32.000	8.500	6.900
M_w [g/mol]	110.000	26.000	9.700
D	3,5	3,1	1,4
ΔC_p [°C]	54	51	45
Peak [°C]	128	114	115

Sowohl die Ausbeute, als auch die Molekulargewichte sind bei dem Methacrylat-Copolymer erheblich höher als bei dem Acrylat, was offensichtlich mit der besseren Resonanzstabilisierung des Methacrylat-Radikals zusammenhängt, durch die Nebenreaktionen mit der mesoionischen Gruppe unterdrückt werden. Das die Methacrylate leichter an das wachstumsfähige Polymerende addieren, zeigt sich auch an dem gemischten Copolymer, bei dem im Verhältnis zu den anderen Copolymeren weniger von der cholesterischen Komponente eingebaut wird, da sie das Acrylat als polymerisationsfähige Gruppe enthält.

Bei den DSC-Messungen konnten bei allen Copolymeren (**97**) zwei Phasenübergänge detektiert werden, ein Phasenübergang zweiter Art, je nach Polymer im Bereich von 45°C bis 54°C und ein Phasenübergang erster Art im Bereich zwischen 114°C und 128°C. Der Phasenübergang zweiter Art entspricht dem Erweichungspunkt, bei dem das Polymer von dem festen in den elastischen flüssigkristallinen Zustand übergeht, der Phasenübergang erster Art entspricht dem Schmelzpunkt der Flüssigkristalle, bei dem sämtliche Ordnung verloren geht und das Polymer vollständig isotrop wird. Bei beiden Übergangstemperaturen wird deutlich, dass die Acrylate gegenüber den Methacrylaten

flexibler sind, da die Temperaturen beider Übergänge bei den Acrylaten niedriger sind. Eine polarisationsmikroskopische Aufnahme von dem flüssigkristallinen Zustand ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

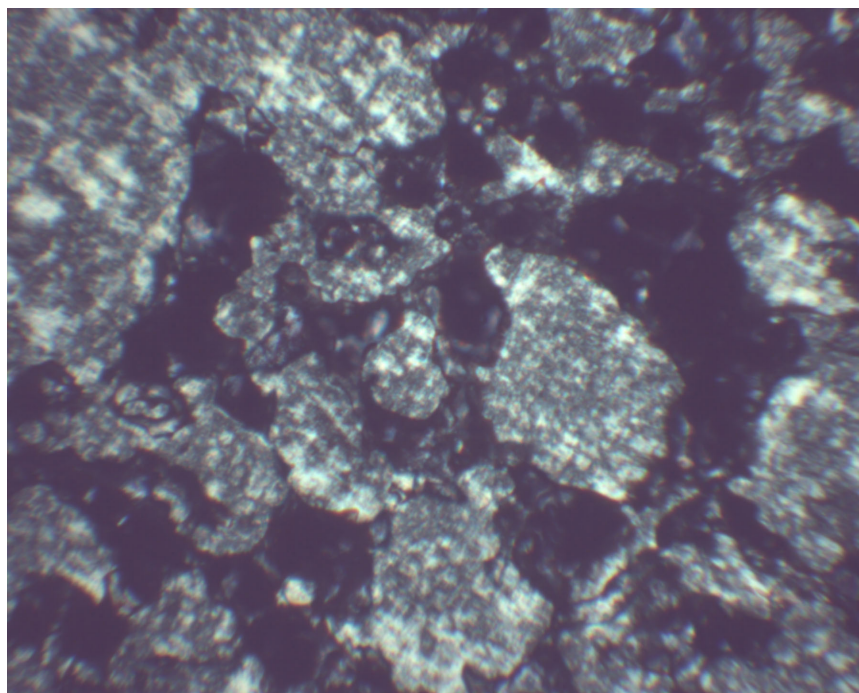


Abbildung 2.9: Polarisationsmikroskopische Aufnahme des Copolymeren **(96)** aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat, 100°C

Alle hergestellten Copolymere liegen nach dem Ausfällen als blass-gelbe Pulver vor. Sie neigen nicht zur Vernetzung und sind daher gut lagerfähig.

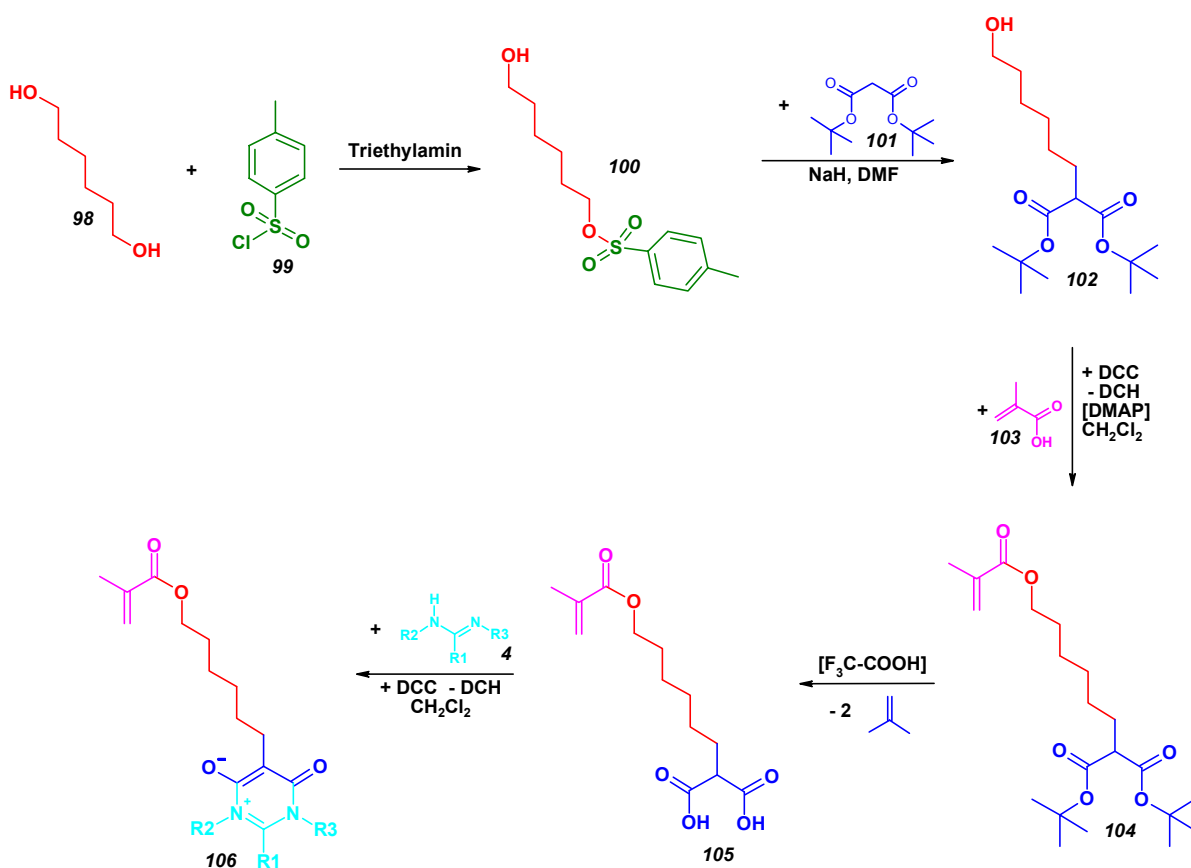
2.2.3 Anbindung der Methacryl-Gruppe über Position 5

Die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Monomersynthesen lassen zwar variable Spacerlängen zu, bei der Auswahl der Amidinkomponente ist man jedoch auf Isothioharnstoffe beschränkt. Möglicherweise beruht die schlechte Lagerfähigkeit der beschriebenen Polymere auch auf dem in allen Verbindungen enthaltenen Schwefel, dessen kovalente Bindung zum Kohlenstoff unter gewissen Umständen labil werden kann. Durch die Verwendung anderer Amidinkomponenten könnte man auch ein viel breiteres Spektrum an polymerisierbaren Verbindungen erhalten, die sich deutlich z.B. in ihrer UV-Vis Absorption oder Bestrahlungskinetik unterscheiden. Bei allen in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Verbindungen zeigt das Dipolmoment von der Hauptkette weg, interessant wären auch Verbindungen mit anders orientiertem Dipolmoment.

Es wurde daher nach einer Möglichkeit gesucht, die mesoionische Gruppierung über die Malonsäure (Position 5 des mesoionischen Pyrimidinium-olat Ringes) anzubinden. Dazu wurde zunächst versucht, 6-Bromhexylmethacrylat (siehe Schema 2.7) an Malonsäureester anzubinden. Dabei zeigte sich jedoch, dass der Methacrylsäureester nicht stabil

genug war, um den basischen Bedingungen dieser Reaktion standzuhalten und die Methacrylsäure in Form ihres Salzes in der Reaktionslösung zurückblieb. Aus diesem Experiment ließ sich folgern, dass die nötige basische Verseifung des Malonsäureesters bei bereits erfolgter Anbindung des Methacrylesters ebenfalls nicht möglich sein würde. Eine Anbindung eines Spacers an den Malonsäureester und eine anschließende Verseifung des Malonesters schied ebenfalls aus, da in diesem Fall beim Einsatz der Methacrylsäure die Malonsäure in Konkurrenz mitreagieren würde. Es wurde daher Di-(*tert*-butyl)-malonat als Malonesterkomponente verwendet, welches unter sauren Bedingungen mit Trifluoressigsäure zur freien Säure umgesetzt werden kann.

Als Spacer konnte in diesem Fall kein bifunktionelles Elektrophil verwendet werden, weil sonst eine doppelte Substitution des Malonates zu befürchten gewesen wäre. Die Reaktion wurde daher zunächst mit 6-Bromhexanol durchgeführt, welches jedoch wegen des hohen Preises nicht für eine wirtschaftliche Synthese größerer Mengen geeignet ist. Als Alternative wurde daher auch 6-Hydroxyhexyltosylat (**100**) eingesetzt, was durch statistische Tosylierung von 1,6-Hexandiol (**98**) hergestellt wurde und durch Säulenchromatographie von den übrigen Produkten abgetrennt wurde (Schema 2.11).



Schema 2.11: Synthese der Monomere mit Anbindung der Methacryl-Gruppe über Position 5

Auch bei der Aktivierung des Di-(*tert*-butyl)-malonats (**101**) wurden zwei Verfahren ausprobiert, einmal mit Kalium in Butanol als Lösungsmittel und mit Natriumhydrid in DMF, wobei letzteres eine deutlich höhere Ausbeuten lieferte. Die verbliebene Hydroxygruppe des Spacers (**102**) konnte nun mit Hilfe von DCC als Kondensationsreagenz und DMAP als Katalysator mit der Methacrylsäure (**103**) verestert werden. Anschlie-

ßend wurde die substituierte Malonsäure (**104**) durch Zusatz von Trifluoressigsäure freigesetzt.

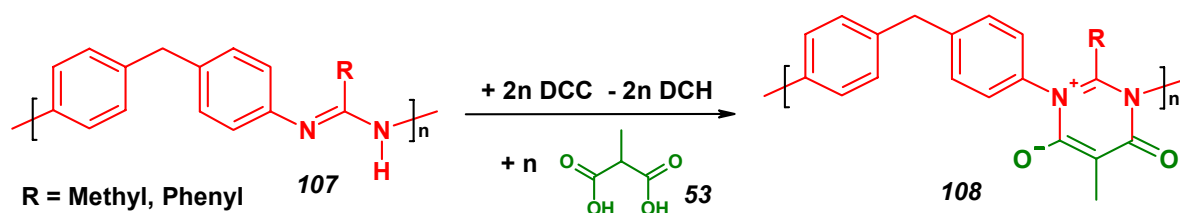
Die erhaltene 2-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]malonsäure (**105**) wurde nun unter Einsatz von DCC mit vier verschiedenen Amidinen (**4**) cyclokondensiert: *N,N'*-Diphenylacetamidin, *N,N'*-Diphenylbenzamidin, 2-Nitrilo-*N,N'*-diphenylacetamidin und 2-Anilinopyridin. Auf diese Weise konnten Monomere mit einem stark variierenden Absorptionsbereich des langwelligsten Überganges von $\lambda = 341\text{-}491\text{ nm}$ erhalten werden.

Die Polymerisation der Monomere (**106**) erfolgte in DMF mit AIBN als Initiator bei 70°C. Es wurden sowohl Homo- als auch Copolymere mit Methylmethacrylat hergestellt. Die zahlenmittleren Molekulargewichte lagen zwischen 11.000 und 41.000 g/mol, die gewichtsmittleren Molmassen lagen zwischen 24.000 g/mol und 190.000 g/mol. In Anbetracht der langen Polymerisationsdauer von einem Tag und den erreichten hohen Umsätzen lagen die meisten Polydispersitäten mit 2,0 bis 2,4 relativ niedrig, eine Ausnahme bildete das Homopolymer aus dem mesoionischem 5-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat, welches mit 5,2 eine deutlich höhere Polydispersität aufwies. Die gemessenen Glastemperaturen variierten zwischen 78°C und 126°C, wobei die Homopolymere im Vergleich zu den Copolymeren deutlich niedrigere Glastemperaturen zeigten. Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Polymeren sind die hier beschriebenen schwefelfreien Polymere gut lagerfähig, eine Vernetzung tritt nicht auf.

2.2.4 Polymeranaloge Synthese mit mesoionischen Gruppen in der Hauptkette

Neben Polymeren mit mesoionischen Komponenten in der Seitenkette ist es auch interessant, Polymere mit der photoreaktiven mesoionischen Komponente in der Hauptkette herzustellen. Gegenüber den Seitenkettenpolymeren ist hier ein deutlich anderes Verhalten zu erwarten. Die Dipole sind in der Kette fixiert und können sich daher nicht unabhängig von dieser bewegen. Somit beeinflusst die Photoreaktion in diesen Fällen auch direkt die Konformation und Länge der Hauptkette.

Ein einfacher Weg, Polymere mit mesoionischen 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olaten (**1**) in der Hauptkette herzustellen, bietet sich durch eine polymeranaloge Umsetzung polymerer aromatischer Amidine (**107**) an. Die Amidin-Polymere lassen sich durch Schmelzkondensation von 4,4'-Diaminodiphenylmethan und dem Orthoester der Essigsäure bzw. Benzoesäure herstellen⁹⁸. Die mesoionischen Verbindungen (**108**) wurde entsprechend Schema 2.12 aus den Polyamidinen (**107**) mit Methylmalonsäure (**53**) unter Verwendung von DCC hergestellt. Wegen der Schwerlöslichkeit der Polyamidine (**107**) in Methylenchlorid wurde in diesem Fall DMF als Lösungsmittel verwendet. Durch den Vergleich der Intensitäten der Signale der Methylgruppe (1,8 ppm) und Methylengruppe (3,7 ppm) im ¹H-NMR ergab sich ein Umsatz der Amidin-Gruppen von bis zu 65 %.



Schema 2.12: Polymeranaloge Synthese mit mesoionischen Gruppen in der Hauptkette

Im Gegensatz zu dem Polyamidin war das mesoionische Produkt (**108**) in Methylenchlorid und Chloroform löslich. Das IR-Spektrum des Produktes zeigte eine starke Absorptionsbande bei 1643 cm^{-1} , was der typischen C=O Valenzschwingung dieser Art von mesoionischen Verbindungen entspricht. Auch im UV-Vis Spektrum konnte die zwar nicht sehr intensive aber breite Absorptionsbande der mesoionischen Funktion von 300 bis 450 nm gefunden werden.

GPC Messungen mit DMF/LiBr als Eluent bei 75°C zeigten eine geringe Verringerung des hydrodynamischen Volumens vom Polyamidin zum mesoionischen Polymer (Tabelle 2.3). Eine Auswertung mit universeller Kalibrierung über das Viskositätssignal zeigte jedoch, dass das Molekulargewicht entsprechend den Erwartungen zugenommen hat. Daraus kann man schließen, dass die polymeranaloge Reaktion an dem Polyamidin keine Verlängerung oder Abbau der Polymerkette bewirkt, aber zu kompakteren Polymerknäuel führt, was auch durch den kleiner werdenden α -Wert bestätigt wird.

Tabelle 2.3: GPC-Daten vor und nach der polymeranalogen Umsetzung

Polymer	M_n^a	M_w^a	D^a	M_n^b	M_w^b	D^b	K^b	α^b
Polyamidin 107	6.200	15.000	2,4	2.500	7.600	3,0	0,72	0,36
mesoion. Polymer 108	4.700	12.000	2,5	2.900	10.000	3,6	0,68	0,29

Die DSC Messungen zeigten eine mit der Umsetzung der Amidin-Gruppen einhergehende Erhöhung der Glasübergangstemperatur von 150°C (Polyamidin) zu 160°C (mesoionisches Polymer), welche sich mit stärkeren Wechselwirkungen im mesoionischen Polymer und damit einer reduzierten Beweglichkeit der Polymersequenzen erklären lässt. Beide hergestellte Polymere sind zudem gut lagerfähig.

2.2.5 Mesoionische Hauptkettenpolymere durch Polykondensation

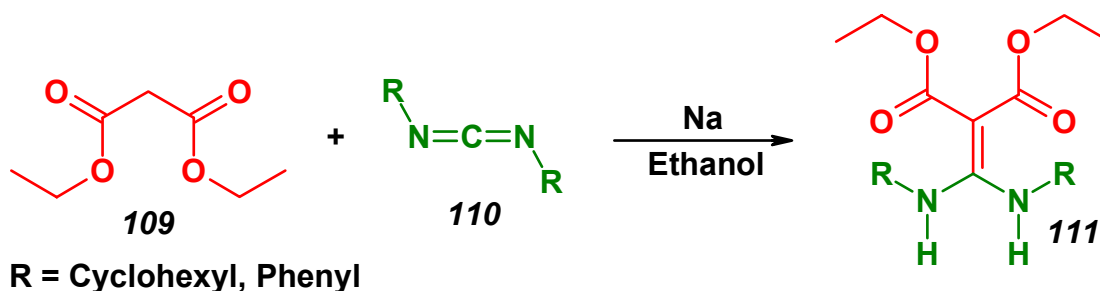
Bei den bislang beschriebenen Polymeren, die mesoionische Komponenten in der Hauptkette enthalten (siehe Kapitel 1.2 und 2.2.4) liegt das durch die mesoionische Gruppierung verursachte Dipolmoment senkrecht zur Richtung der Polymerkette. Könnte man Polymere herstellen, deren Dipolmoment entlang der Polymerkette ausgerichtet ist, wä-

^a berechnet mit Polystyrol als Standard

^b berechnet mit universeller Kalibration über die intrinsische Viskosität

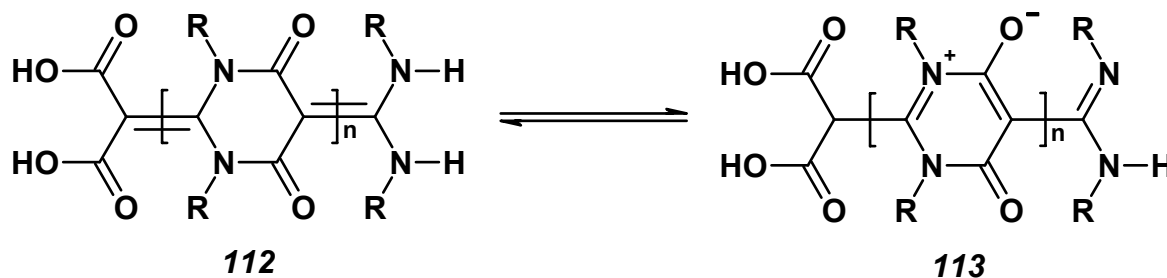
ren völlig andere Eigenschaften zu erwarten. Ist das Dipolmoment in allen Monomereinheiten in gleicher Richtung orientiert, sollten auch solche Polymerketten bei geeigneter Temperatur im elektrischen Feld orientierbar sein.

Eine Möglichkeit, solche Polymere herzustellen besteht darin, Monomere zu synthetisieren, die sowohl eine Amidinstruktur, als auch eine Malonsäurefunktion enthalten. Diese Monomere sollten unter den Bedingungen einer Polykondensation mesoionische Strukturen bilden. Die einfachsten Monomere dieser Art erhält man durch die Umsetzung von Malonsäureestern mit Carbodiimiden (**110**)⁹⁹. Entsprechend Schema 2.13 wurde Diethylmalonat (**109**) mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (**110**) unter Zusatz von Natrium zum 2-Bis-cyclohexylaminomethylen-malonsäurediethylester (**111**) umgesetzt.



Schema 2.13: Synthese von 2-Bis-aminomethylen-malonsäurediethylestern

Dieses Produkt sollte bei der Polykondensation eine Struktur wie in Schema 2.14 links dargestellt erzeugen. Über eine prototrope Tautomerie steht diese Verbindung jedoch im Gleichgewicht mit der rechts dargestellten Struktur. Bei großen Kettenlängen erhielte man auf diese Weise ein durchgehend konjugiertes System, dessen Konjugation über Heteroatome verläuft. Möglicherweise besäßen solche Systeme auch eine Leitfähigkeit. Vergleicht man diese Strukturen mit der des Polyparaphenylens, ist in diesem Falle allerdings die chinonanaloge Form durch die geringere Ladungstrennung stabilisiert. Aus diesem Grund wäre es theoretisch auch denkbar, mesoionische 6-Oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olate periodisch in Polyparaphenylen einzubauen, um insgesamt ein energetisches Gleichgewicht zwischen der aromatischen und der Chinonstruktur zu erhalten, was die Leitfähigkeit erheblich verbessern könnte. Durch die Photosensibilität der mesoionischen Elemente könnte man darüber hinaus auch die Leitfähigkeit durch Bestrahlung abschalten.

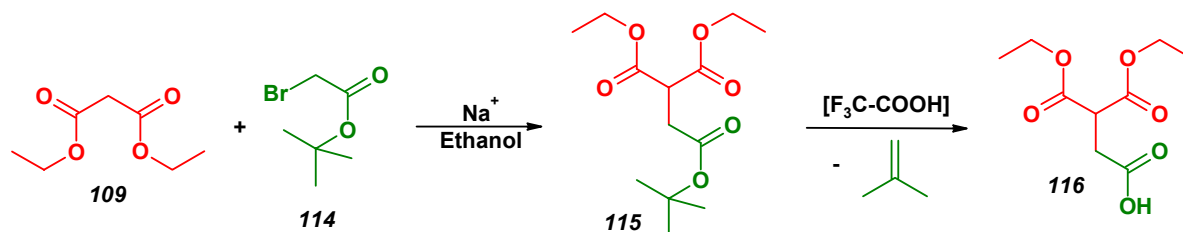


Schema 2.14: Tautomerie bei der Polykondensation von 2-Bis-aminomethylen-malonsäuren

Um das freie Monomer aus Verbindung **111** zu erhalten, wurde zunächst versucht, den Malonester basisch mit Kaliumhydroxid zu verseifen, um eine Polykondensation des

Monomere unter Zusatz von DCC zu ermöglichen. Diese Reaktion führte jedoch zu einem komplexen Produktgemisch, in dessen Hauptprodukten eine Aminofunktion abgespalten und das Amid entstanden war. Alternativ wurde auch der Diethylester **111** direkt auf 150°C erhitzt, wobei ebenfalls eine Polykondensation unter Abspaltung von Ethanol zu erwarten war. Wie durch massenspektrometrische Messungen bestätigt wurde, entstanden bei dieser Reaktion auch höhermolekulare Produkte, die Reaktion verlief aber völlig unspezifisch und es wurden kaum cyclische Verbindungen gebildet. Auch die Verwendung von *N,N'*-Diphenylcarbodiimid¹⁰⁰ anstelle von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid führte in allen Fällen nicht zu den gewünschten Produkten.

Neben den konjugierten Polykondensaten sind auch solche mit separierten mesoionischen Gruppierungen interessant. Ausgehend von Diethylmalonat (**109**) und *tert*-Butyl-2-bromacetat (**114**) wurde entsprechend Schema 2.15 das 2-*tert*-Butyl-1,1-diethyl-1,1,2-ethantricarboxylat (**115**) hergestellt, das mit Trifluoressigsäure zu dem 1,1-Diethyl-1,1,2-ethantricarboxylat (**116**) umgesetzt wurde.



Schema 2.15: Synthese von 1,1-Diethyl-1,1,2-ethantricarboxylat

Die freigesetzte Säure (**116**) sollte nun analog zu der bereits bekannten Reaktion anderer Carbonsäuren mit Anilin unter Verwendung von Phosphorpentoxid und Hexamethyldisiloxan zum Amidin umgesetzt werden¹⁰¹. Diese Reaktion gelang allerdings nur sehr unzureichend, die Versuche zur Synthese des entsprechenden Monomers wurden daher abgebrochen.

2.3 Polymerisation cyclodextrinkomplexierter mesoionischer Pyrimidinium-olate

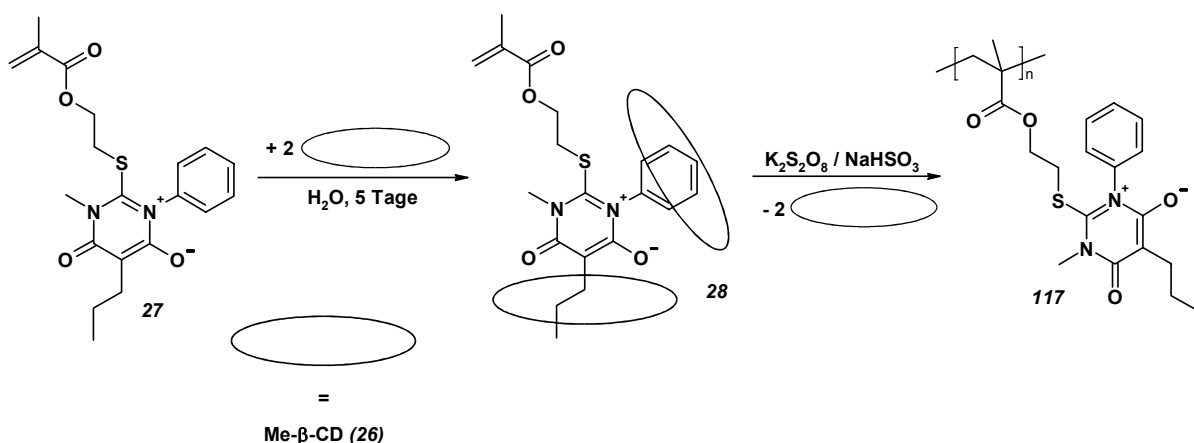
2.3.1 Radikalische Homopolymerisation in Wasser

In Kapitel 1.3 wurde bereits erwähnt, dass mesoionisches 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)-ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**27**) erfolgreich mit β -Cyclodextrin (**25**) und Me- β -CD (**26**) komplexiert wurde, wobei sich ein 2:1-Komplex (**28**) ausbildete³⁸. Auch die Polymerisation des komplexierten Monomers in wässriger Lösung wurde bereits durchgeführt, wobei jedoch das Polymer (**117**) nicht näher untersucht wurde³⁸. Da es sich bei der Polymerisation cyclodextrinkomplexierter Monomere um ein umweltfreundliches Verfahren handelt, bei dem man ohne die Verwendung von organischen Lösungsmitteln auskommt, wurden weitere Versuche durch-

geführt, um die Anwendbarkeit dieser alternativen Polymerisationsmethode zu bestätigen.

Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit der Polymerisation der unkomplexierten Monomere in DMF zu erhalten, sollten möglichst ähnliche Bedingungen gewählt werden. Die Verwendung des unsubstituierten β -Cyclodextrins (**25**) schließt sich damit schon aus, da auf diese Weise nur Komplexe mit einer Wasserlöslichkeit von 17 mg/ml erhalten werden konnten, was etwa 2,5 mg/ml des mesoionischen Gastmoleküls entspricht. Es wurde daher der Komplex (**28**) aus Me- β -CD (**26**) und der mesoionischen Verbindung (**27**) mit einer Konzentration von 160 mg/ml hergestellt. Bezogen auf das Gastmolekül (**27**) sind dies 23,4 mg/ml, also immer noch deutlich weniger als bei der Polymerisation in DMF, die bei einer Konzentration von 200-250 mg/ml durchgeführt werden musste, um erfolgreich zu sein.

Der erhaltene Komplex (**28**) wurde ohne vorhergehende Isolierung direkt für die Polymerisation eingesetzt, um eine möglichst einfache Durchführung zu ermöglichen. Die Polymerisation wurde mit 3,3 mol-% Redoxinitiator bestehend aus Kaliumperoxodisulfat und Natriumhydrogensulfit ausgeführt (Schema 2.16).



Schema 2.16: Komplexierung und Polymerisation von mesoionischem 2-[2-(Isopropenyl-carbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**27**) in Wasser

Das entstandene Polymer (**117**) wurde mit GPC in Chloroform vermessen, um Informationen über das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung zu erhalten. Die erhaltene Kurve ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Bei dieser Kurve muss allerdings berücksichtigt werden, dass es sich um eine Polystyrol-Kalibrierung handelt, da eine universelle Kalibrierung über die intrinsische Viskosität aufgrund der relativ niedrigen Molmassen nicht durchgeführt werden konnte.

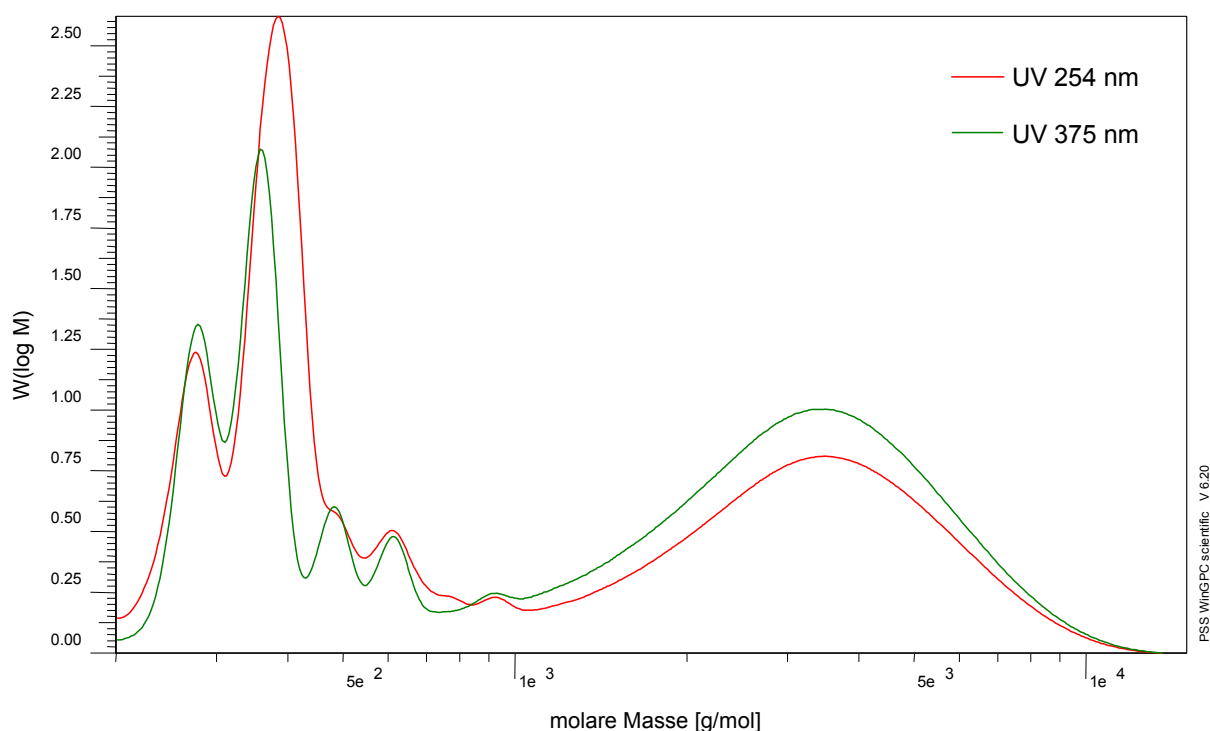


Abbildung 2.10: GPC-Kurve von Poly[mesoionischem 2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**117**), polymerisiert mit 3,3 mol-% Redoxinitiator in Wasser unter Verwendung von Me- β -CD (**26**)

Aus Abbildung 2.10 wird ersichtlich, dass bei der Polymerisation des komplexierten mesoionischen Monomers (**28**) eine deutlich bimodale Molmassenverteilung entsteht. Neben dem Polymer, das einen Molmassenbereich von ca. 1.000 bis 10.000 g/mol aufweist, gibt es einen etwa gleichgroßen Oligomeranteil, der im wesentlichen aus Ketten der Längen 1-4 besteht (grüne Kurve). Bei der Betrachtung fällt zusätzlich auf, dass speziell die kurzen Ketten ein im Vergleich zu Styrol deutlich niedrigeres hydrodynamisches Volumen haben, die Struktur also wesentlich kompakter ist, was auch aufgrund der chemischen Struktur zu erwarten ist. Die aus der Absorption bei 254 nm resultierende Kurve (rote Farbe) zeigt im Oligomerbereich zusätzliche Intensitäten, speziell im Bereich von 400 g/mol. Es muss daher auch oligomere Spezies geben, die eine Absorption im Bereich der Phenylgruppen zeigen, aber einen deutlich geringeren Anteil der mesoionischen Gruppen tragen, die für die Absorption bei 375 nm verantwortlich sind. Dafür kommen Produkte in Frage, die durch intermolekulare Cycloaddition des mesoionischen 1,4-Dipols mit der Doppelbindung des Methacrylates entstanden sein könnten. Die Existenz solcher Oligomere wurde bei styrolfunktionalisierten mesoionischen Pyrimidiniumolaten bereits nachgewiesen³⁵.

Aufgrund der bimodalen Verteilung des Molekulargewichtes kann man vermuten, dass der Mechanismus bei einem Polymerisationsgrad von etwa 4 wechselt. Bei kürzeren Ketten ist die Abbruchwahrscheinlichkeit sehr hoch, bei längeren Ketten dagegen niedrig. Da die ausgefallenen Produkte nur wenig Cyclodextrin enthielten, kann man davon ausgehen, dass das Cyclodextrin spätestens während des Polymerisationsschrittes abfädelt, was auch mit den Ergebnissen vieler anderer Untersuchungen übereinstimmt (siehe

Kapitel 1.3). Durch das Abfädeln des Cyclodextrins kommt es zu einer Phasenseparation, die durch eine deutlich einsetzende Trübung sichtbar wird.

Um den Einfluss des Me- β -CD (**26**) nachzuweisen, wurde das Monomer **27** auch unter gleichen Bedingungen, aber ohne Cyclodextrin polymerisiert. Das nach einer Stunde Polymerisationszeit abfiltrierte Produkt bestand entsprechend der GPC-Messung noch zu 86 % aus unverändertem Monomer, der Polymerbereich ist in diesem Fall bimodal und es sind auch polystyrolanaloge Molmassen bis ca. 200.000 vorhanden. In Abbildung 2.11 sind die Polymeranteile der GPC-Kurven für die Ansätze in Wasser mit und ohne Me- β -CD sowie in DMF dargestellt, die zugehörigen Daten sind in Tabelle 2.4 gegenübergestellt.

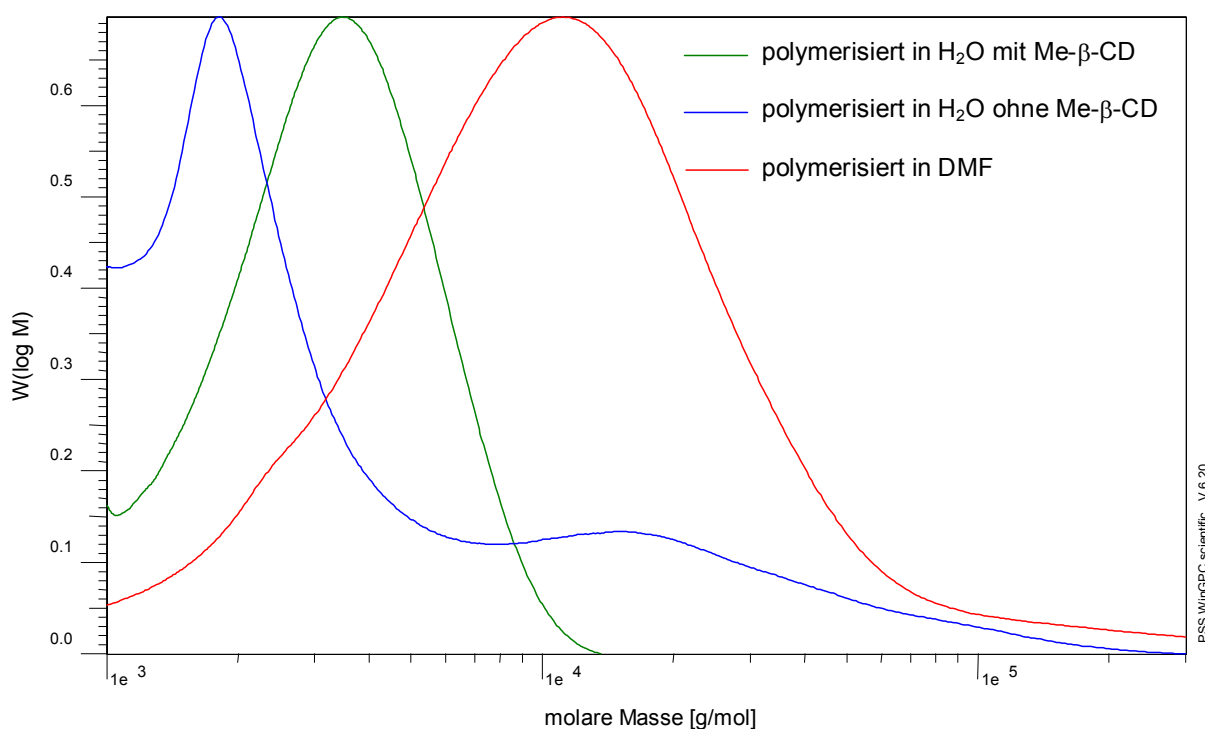


Abbildung 2.11: GPC-Kurve von Poly[mesoionischem 2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**117**), polymerisiert unter verschiedenen Bedingungen (Polymeranteil)

Tabelle 2.4: Vergleich der Polymerisationsansätze in Wasser mit und ohne Me- β -CD und in DMF

<i>Ansatz</i>	<i>in H₂O mit Me-β-CD</i>	<i>in H₂O ohne Me-β-CD</i>	<i>in DMF³⁸</i>
Ausbeute [%]	50	95	65
Gesamtumsatz [%]	30	15	60
M_n [g/mol]	3.000	2.500	6.200
M_w [g/mol]	3.800	11.000	14.000
D	1,3	4,5	2,3

Bei der berechneten Ausbeute in Tabelle 2.4 handelt es sich um die Menge der gefällten Substanz, der angegebene Gesamtumsatz berücksichtigt dagegen nur den Polymeranteil in der gefällten Substanz bezogen auf die Menge an eingesetztem Monomer.

Die in DMF polymerisierte Probe hat eindeutig das größte Molekulargewicht, und weist auch eine monomodale Verteilung auf. Außerdem enthält diese Probe keinen nennenswerten Oligomeranteil, der Gesamtumsatz ist daher am größten. Der Polymeranteil der cyclodextrinkomplexierten Probe fällt durch eine niedrige Polydispersität auf, das Molekulargewicht ist aber relativ gering. Es wurde daher überlegt, das Molekulargewicht bei diesem Verfahren zu erhöhen.

Bei der radikalischen Polymerisation ist der Polymerisationsgrad und damit auch das Molekulargewicht von der Konzentration des Monomers und Initiators abhängig:

$$P_n = K \cdot [M] \cdot [I]^{-0,5} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Die Konzentration des Monomers lässt sich in diesem Fall nicht problemlos erhöhen, da entweder die Komplexlösung durch Abdestillation von Wasser aufkonzentriert oder der Komplex gleich zu Beginn in größerer Konzentration hergestellt werden müsste. Außerdem würde eine erhöhte Monomer- und damit Komplexkonzentration aufgrund der 2:1 Struktur des Komplexes und des relativ hohen Molekulargewichtes von Me- β -CD die Viskosität der Lösung stark erhöhen, weil sich dann gewichtsmäßig sehr viel Cyclodextrin in der Lösung befinden würde. Es erschien daher am praktikabelsten, die Initiatorkonzentration zu verringern. Es wurden daher drei weitere Ansätze mit jeweils 1, 0,33 und 0,10 mol-% Initiator unter sonst gleichen Bedingungen angesetzt. Die Umsätze und Molekulargewichte der Polymeranteile sind in Tabelle 2.5 gegenübergestellt.

Tabelle 2.5: Vergleich der Polymerisationsansätze mit unterschiedlicher Initiatorkonzentration

<i>Initiatorkonzentration [mol-%]</i>	<i>3,30</i>	<i>1,00</i>	<i>0,33</i>	<i>0,10</i>
Ausbeute [%]	50	45	45	25
Gesamtumsatz [%]	30	10	20	10
M_n [g/mol]	3.000	2.500	2.900	2.900
M_w [g/mol]	3.800	3.200	3.700	3.700
D	1,3	1,3	1,3	1,3

Überraschenderweise zeigte sich, dass außer statistischen Abweichungen der Einfluss der Initiatorkonzentration auf Ausbeute, Umsatz und die Molekulargewichte sehr gering ist. Lediglich die Ausbeute der mit 0,10 mol-% Initiator polymerisierten Probe weicht deutlich nach unten ab. Es wurde aber beobachtet, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit sich bei den Proben stark unterschied. Während bei der Probe mit 3,30 mol-% Initiator bereits nach ca. 2 Minuten Polymer ausfiel, dauerte es über 10 Minuten, bis sich die Probe mit 0,10 mol-% Initiator trübte. Möglicherweise wäre die Ausbeute der Probe mit 0,10 mol-% Initiator durch eine längere Polymerisationszeit noch auf das Niveau der anderen Proben zu erhöhen gewesen.

Das bei dem hier betrachteten Fall das Molekulargewicht unabhängig von der Initiatorkonzentration ist, kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen könnte die mesoionische Gruppe könnte an der Abbruchreaktion beteiligt sein und daher einen Abbruch durch Primärradikale, Disproportionierung oder Rekombination zurückdrängen. Bei dem hier eingesetzten Monomer **27** handelt es sich zudem um einen Feststoff, was unter Umständen den Polymerisationsmechanismus im Vergleich zu flüssigen Monomeren beeinflussen könnte. Aufgrund der kleinen Ansatzgrößen sind aber auch experimentelle Ungenauigkeiten nicht auszuschließen, für eine genauere Betrachtung sind daher weitere Experimente nötig.

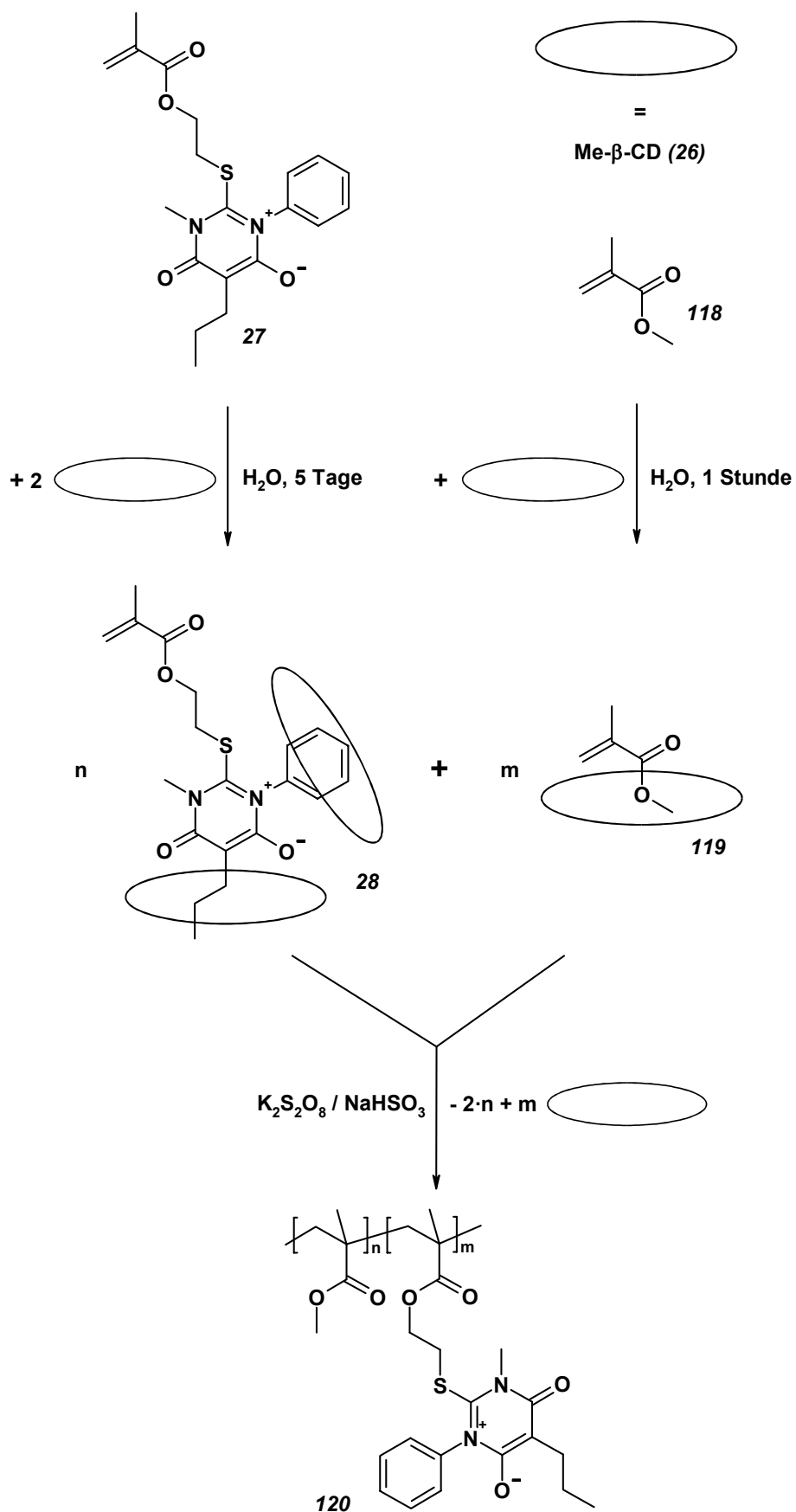
Bei der Polymerisation von des Monomers **27** in Wasser ohne Cyclodextrin findet die Initiierung offensichtlich an dem in sehr geringer Konzentration vorliegenden gelösten Monomer statt und die entstandenen Oligomere bilden dann Aggregate, auch hier möglicherweise in Form einer Mikroemulsion. Nach der gleichen Zeit ist der Umsatz aber viel geringer, da sich nur sehr wenig Monomer frei in Lösung befindet, was sich an die Kettenenden anlagern kann. Das höhere Molekulargewicht in diesem Fall könnte man dadurch erklären, dass hier im Gegensatz zu der Polymerisation mit Me- β -CD (**26**) ein wachstumsfähiges Kettenende nicht durch Me- β -CD sterisch blockiert werden kann.

2.3.2 Radikalische Copolymerisation mit Methylmethacrylat in Wasser

Die Homopolymerisation von mit Me- β -CD (**26**) komplexiertem mesoionischem 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**27**) wurde bereits in Kapitel 2.3.1 diskutiert. Es wurde dabei festgestellt, dass die Molekulargewichte niedriger als bei der Polymerisation in DMF waren. Es erschien daher sehr interessant, Copolymere mit flüssigen Standardmonomeren herzustellen und deren Eigenschaften zu analysieren.

Als Comonomer wurde Methylmethacrylat (MMA) (**118**) verwendet, welches eine nahezu gleiche Resonanzstabilität und Polarität der Doppelbindung besitzt. Eine unterschiedliche Polymerisationstendenz der Monomere ist in diesem Fall also nur aufgrund des unterschiedlichen sterischen Anspruchs, der auch einen veränderten Diffusionskoeffizienten mit sich zieht oder der unterschiedlichen Löslichkeit zu erwarten.

Der Komplex (**119**) aus MMA und Me- β -CD wurde aus der Dispersion aus MMA und der wässrigen Me- β -CD-Lösung durch Rühren und Behandlung mit Ultraschall erzeugt. Die Lösung des MMA-Komplexes wurde mit der Lösung des mesoion. Komplexes im Verhältnis 5,5 : 1 vereinigt und mit 4,2 mol-% Redoxinitiator bestehend aus Kaliumperoxodisulfat und Natriumhydrogensulfit polymerisiert (Schema 2.17). Zum Vergleich wurde auch die Polymerisation in DMF mit 3 mol-% AIBN durchgeführt.



Schema 2.17: Herstellung des Copolymers (**120**) aus mesoionischem 2-[2-(Isopropenyl-carbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und Methylmethacrylat in Wasser unter Einsatz von Me- β -CD (**26**)

Beide Copolymere (**120**) wurden mit GPC in Chloroform als Eluent vermessen, wobei gleichzeitig eine Copolymeranalyse durchgeführt wurde. Während PMMA zwar ein RI-Signal, aber kein UV-Signal liefert, werden von dem mesoionischen Polymer beide Signale geliefert. Durch Messung der jeweiligen Homopolymere kann nun bestimmt werden, wie stark die Detektoren auf das Polymer ansprechen. Aus dem integrierten Detektorsignal und der Konzentration kann man schließlich die Ansprechfaktoren genau berechnen und damit bei dem entsprechenden Copolymer jeder Molmasse die Massenzusammensetzung zuordnen. Dieses Verfahren funktioniert bei der verwendeten Software (siehe Kapitel 4.1) allerdings nur bei Verzicht auf die universelle Kalibrierung. Die durch GPC erhaltenen Molmassenverteilungskurven sind in Abbildung 2.12 und Abbildung 2.13 dargestellt.

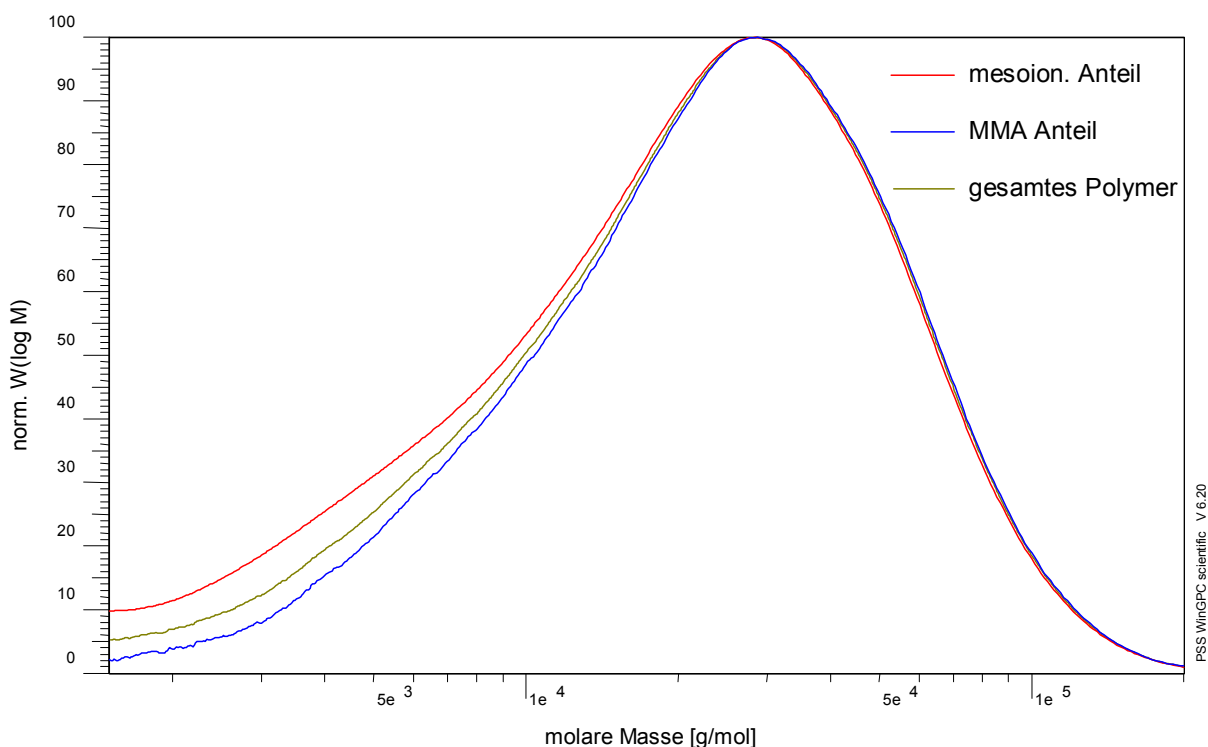


Abbildung 2.12: GPC-Kurve des Copolymers (**120**) aus Methylmethacrylat und mesoionischem 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat, polymerisiert in DMF

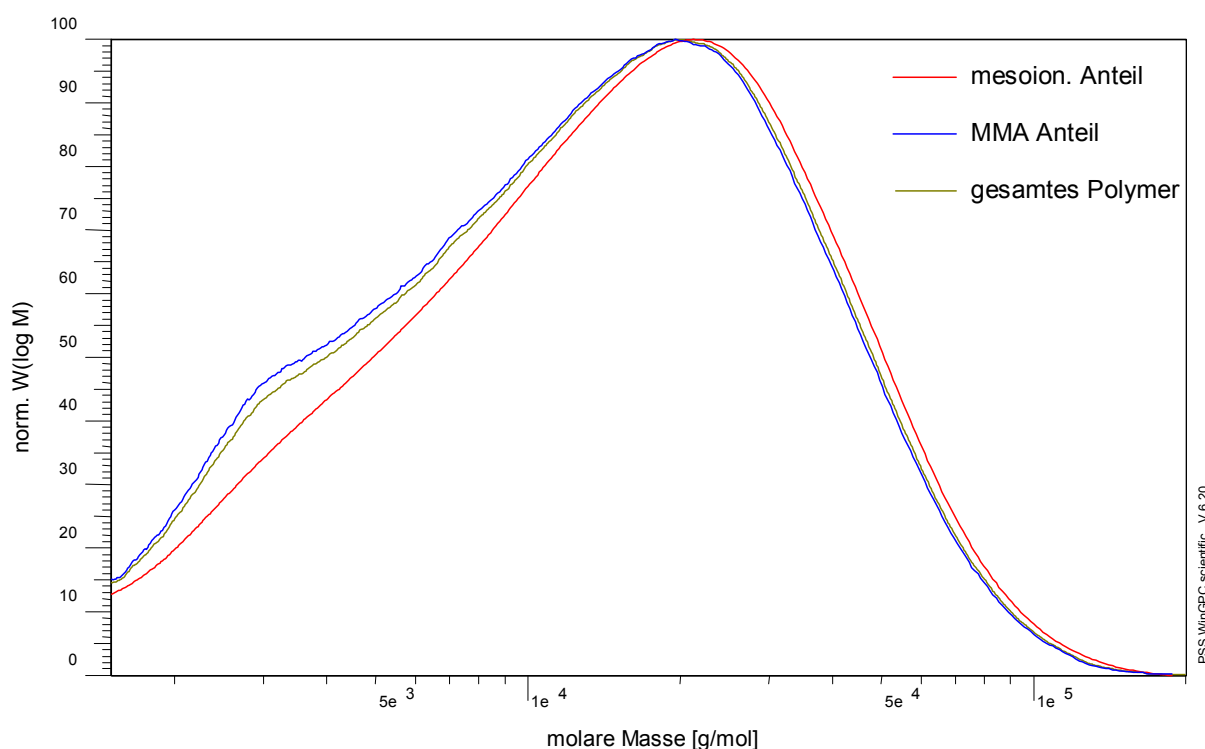


Abbildung 2.13: GPC-Kurve des Copolymers (**120**) aus Methylmethacrylat und mesoionischem 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydro-pyrimidin-3-ium-4-olat, polymerisiert in Wasser unter Verwendung von Me- β -CD (**26**)

Bei der in DMF polymerisierten Probe **120** (Abbildung 2.12) erkennt man deutlich, dass im niedermolekularen Bereich die mesoionische Komponente stark angereichert ist. Diese Eigenschaft wurde bereits auch schon bei der Copolymerisation ähnlicher Verbindungen gefunden³⁸. Sie beruht möglicherweise darauf, dass zu Beginn der Polymerisation bevorzugt das sterisch weniger anspruchsvolle Methylmethacrylat in das Polymer eingebaut wird. Mit dem Fortgang der Polymerisation müsste sich das Verhältnis der Comonomere ändern, bis zum Ende überwiegend das mesoionische Monomer eingebaut wird, da das MMA weitgehend aufgebraucht ist. Wegen des höheren sterischen Anspruches und der geringeren Monomerkonzentration verläuft das Kettenwachstum dann langsamer und bei gleicher Abbruchgeschwindigkeit entstehen dann kürzere Ketten, die den niedermolekularen Anteil bilden.

Die Kurve der mit Me- β -CD (**26**) in Wasser (Abbildung 2.13) polymerisierten Probe dagegen zeigt ein völlig anderes Verhalten. Die Unterschiede im Einbauverhältnis sind hier deutlich schwächer ausgeprägt und in diesem Fall ist im niedermolekularen Bereich das MMA stärker angereichert. Bei nahezu identischen Umsätzen und Polydispersitäten ist das Molekulargewicht des unter Verwendung von Me- β -CD (**26**) in Wasser hergestellten Copolymers etwas niedriger und es wird auch weniger der mesoionischen Komponente eingebaut (Tabelle 2.6). Dennoch stellt diese Methode wegen des Verzichts auf organische Lösungsmittel und das veränderte Einbauverhalten eine gute Alternative dar.

Tabelle 2.6: Vergleich der Polymerisationsansätze in Wasser mit Me- β -CD und in DMF

<i>Ansatz</i>	<i>in H₂O mit Me-β-CD</i>	<i>in DMF</i>
Gesamtumsatz [%]	50	54
M_n [g/mol]	8.500	13.000
M_w [g/mol]	20.000	31.000
D	2,4	2,3
n : m (Polymer)	13 : 1	5,2 : 1

Wie andere Untersuchungen zeigten (siehe Kapitel 1.3), ist der Einfluss von Cyclodextrin auf die Kinetik und das Molekulargewicht stark von der Art des Monomeren abhängig. Dementsprechend wurden für Me- β -CD komplexierte Acrylate auch andere Copolymerisationsparameter gefunden als bei der Polymerisation der freien Monomere in organischem Lösungsmittel, was durch unterschiedliche Komplexstabilitäten erklärt wurde^{69,70}.

Im Fall der hier diskutierten Copolymerisation von MMA (**118**) und mesoionischem 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**27**) wird offensichtlich das MMA stark bevorzugt eingebaut, gleichzeitig ist die mesoionische Komponente aber auch im hochmolekularen Bereich angereichert. Das Polymerisationsverhalten dieser Monomerkombination ist offensichtlich sehr komplex und resultiert aus einem Zusammenspiel aus den unterschiedlichen Aggregatzuständen, sterischen Ansprüchen, Komplexstöchiometrien und Komplexstabilitäten der Monomere. Da in diesem Fall das eine Monomer flüssig ist, wäre auch eine Polymerisation in Aggregaten denkbar.

2.4 Photochemie mesoionischer Pyrimidinium-olate im Film

Die Photoreaktion niedermolekularer mesoionischer Pyrimidinium-olate in Lösung wurde bereits mehrfach beschrieben^{25,26,38}. Dabei konnte auch die Bildung von Bis(β -lactamen) durch NMR, IR und UV-Vis Spektroskopie nachgewiesen werden. Für technische Anwendungen ist es jedoch besonders interessant, Filme aus photoreaktiven polymeren Materialien herzustellen, siehe dazu Kapitel 1.4. Dabei kann die chemische Struktur auch an bereits fertig geformten Werkstoffen durch Bestrahlung geändert werden.

Zur Herstellung von Filmen mit reproduzierbarer Qualität kommen zwei Methoden in Betracht. Einerseits bietet sich die Verwendung eines Rakels an, wobei die gelöste Substanz in hoher Konzentration auf einen Träger aufgetragen wird und mit einem Messer das überschüssige Material abgestripen wird. Andererseits kann man Filme in dicken um 1 μm auch durch Spincoating erhalten. Dabei wird ebenfalls gelöstes Polymer in Form eines Tropfens auf die Mitte des Trägers gegeben. Durch dessen Rotation verteilt sich Polymer gleichmäßig nach außen, während das Lösungsmittel langsam verdampft. Aufgrund des Gleichgewichtes der Zentrifugal- und Reibungskraft ist die Filmdicke un-

abhängig von dem Radius. Um Filme mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten, kann man das Lösungsmittel, die Polymerkonzentration sowie die Spinrate und deren Beschleunigung variieren. Viele Polymere liefern nur bei wenigen Lösungsmitteln Filme mit gleichmäßiger Oberfläche, oft müssen auch Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Eine Erhöhung der Polymerkonzentration führt zu einer Verdickung der Filme, eine höhere Spinrate dagegen liefert dünnere Filme (Abbildung 2.14).

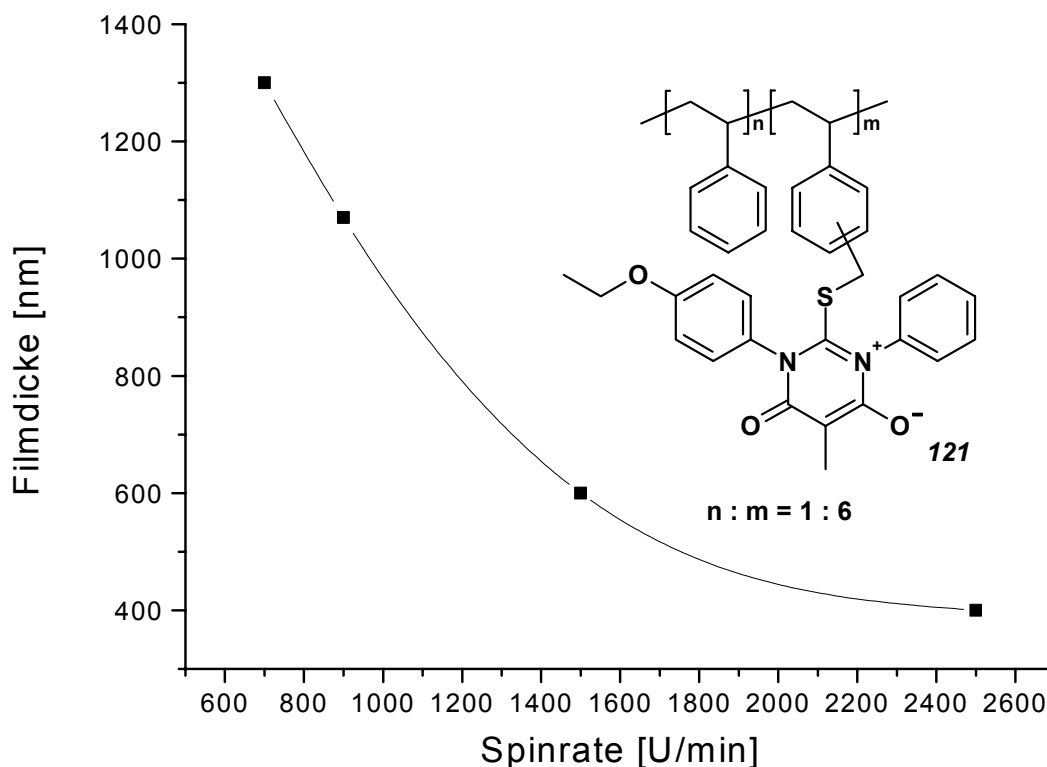


Abbildung 2.14: Abhängigkeit der Filmdicke von der Spinrate beim Copolymer (**121**)³⁸ aus mesoionischem 1-(4-Ethoxyphenyl)-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-2-(3-vinylbenzylthio)-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und Styrol, 10 prozentige Lösung in Chloroform

Von dem Mesoion aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**) wurde auch ein dicker Film durch Auftragen der konzentrierten Chloroformlösung und anschließendes Trocknen an der Luft hergestellt. In der Endphase der Trocknung kam es bei diesem Film aufgrund des Volumenschrumpfes allerdings zu starken Spannungen, die zur Bildung von zahlreichen Rissen führte. Dennoch konnte dieser Film zur Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms (Abbildung 2.15) verwendet werden.

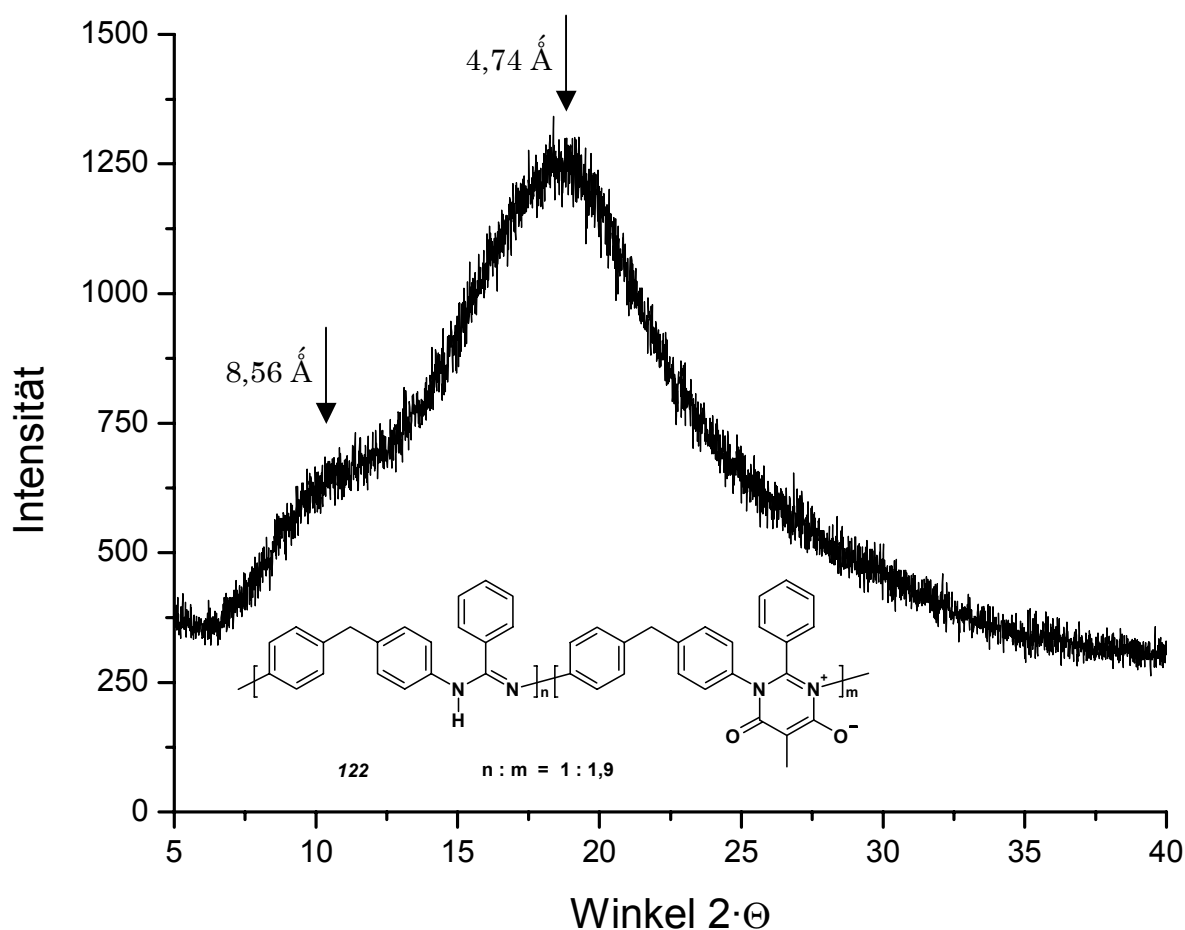


Abbildung 2.15: Pulver Diffraktogramm des Mesoions aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**)

Das Pulverdiffraktogramm zeigt einen intensitätsstarken breiten Peak, der dem Abstand von 4,74 Å entspricht, weiterhin ist bei kleineren Winkeln auch eine Schulter entsprechend der Länge von etwa 8,56 Å zu erkennen. Bei der berechneten Struktur (Abbildung 2.16 links) sind keine Wiederholungseinheiten vorhanden, die den gefundenen Periodizitäten entsprechen. Eine Geometrieoptimierung des Pentameren mit der semiempirischen AM1-Methode führte jedoch zu einer annähernd helicalen Struktur mit einer Gängigkeit von 3, bei der beide gefundenen Abstände vorkommen. Möglicherweise kommen auch bei dem realen Polymer in Substanz helicale Bereiche vor, welche die beiden gefundenen Peaks verursachen könnten.

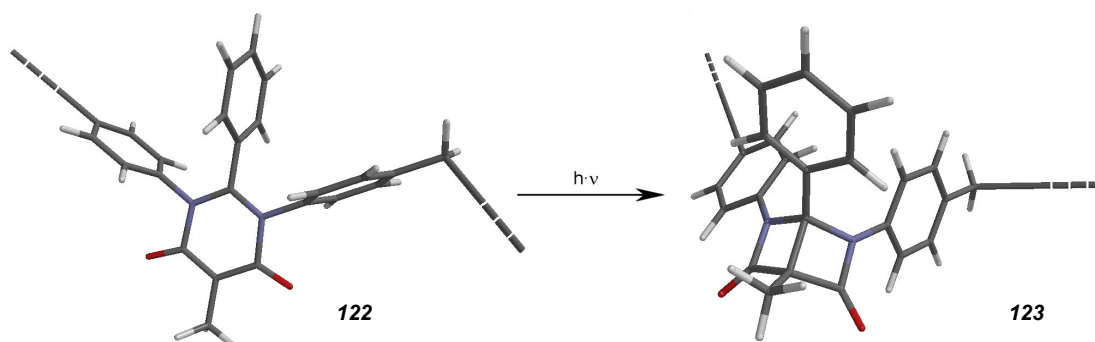


Abbildung 2.16: Geometrieoptimierte Darstellung des Mesoions aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**) und des durch die Bestrahlung entstandenen Bis(β-lactams) (**123**), berechnet mit 6-31G*

Wie man ebenfalls aus Abbildung 2.16 erkennen kann, führt die photochemische Umsetzung zum Bis(β -lactam) (**123**) zu einer Verkürzung des Abstandes der Wiederholungseinheit, wegen der großen Filmdicke und der aufgrund der Risse nur schlechten Transparenz des Films musste allerdings auf die Bestrahlung verzichtet werden. Dennoch konnte an dünneren Filmen der Einfluss der Bestrahlung auf die Morphologie des Polymeren nachgewiesen werden, siehe hierzu Kapitel 2.6.

Zum Bestrahlen der Filme aus mesoionischen Polymeren bietet sich neben der Verwendung des gefilterten Lichtes von Quecksilberdampf Lampen oder Xenon-Hochdrucklampen, das bereits für die Bestrahlung von Lösungen erfolgreich eingesetzt wurde³⁸, auch der Einsatz von Lasern an. Für die hier diskutierten Bestrahlungsexperimente stand ein HeCd-Laser mit einer Wellenlänge von 442 nm zur Verfügung. Dies ist zwar deutlich langwelliger als das langwellige Absorptionsmaximum der meisten mesoionischen Verbindungen (siehe Tabelle 2.1), dennoch wird bei fast allen Verbindungen noch die sehr breite Bande des HOMO-LUMO Überganges in den Randbereichen getroffen.

Für den Nachweis, dass die Laserbestrahlung von Polymerfilmen die selbe photochemische Reaktion auslöst wie die Bestrahlung in Lösung, wurde ein Film aus mesoionischem 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**124**)^{38,39} auf einen CaF₂-Träger aufgezogen. Die Bestrahlung erfolgte mit einem auf etwa 5 mm aufgeweiteten Laserstrahl. Von diesem Träger wurden dann sowohl von der bestrahlten als auch von der unbestrahlten Stelle IR Spektren (Abbildung 2.17) und UV-Vis Spektren (Abbildung 2.18) aufgenommen.

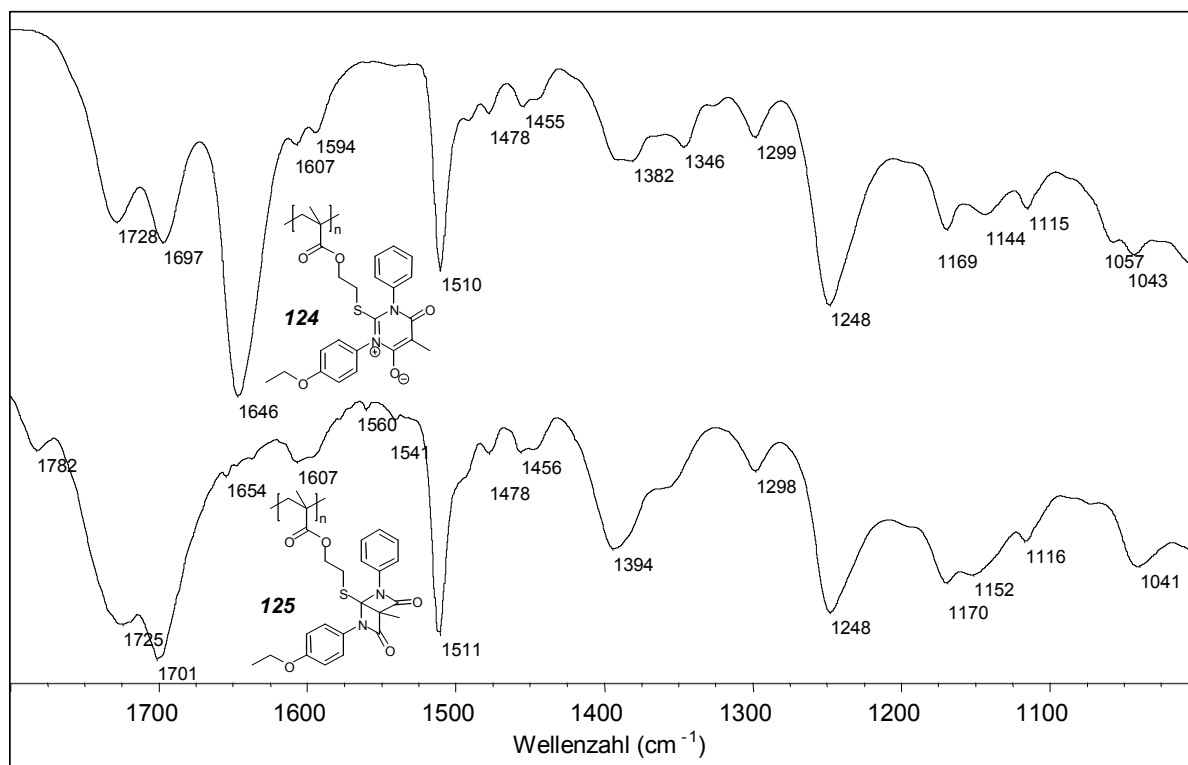


Abbildung 2.17: Ausschnitt aus dem IR Spektrum von Poly[mesoionischem 1-(4-ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**124**)^{38,39} vor und nach der Bestrahlung mit einem HeCd-Laser im Film

Die IR Spektren in Abbildung 2.17 zeigen einen kompletten Abbau der mesoionischen C=O Valenzschwingung bei 1646 cm^{-1} durch die Bestrahlung. Die typische CarbonylabSORPTIONSbande des Bis(β -lactams) (**125**) ist bei dem bestrahlten Produkt bei 1782 cm^{-1} zu erkennen. Eine weitere typische Absorptionsbande des Bis(β -lactams) (**125**) bei 1750 cm^{-1} wird durch die Absorption des Methacrylesters überdeckt.

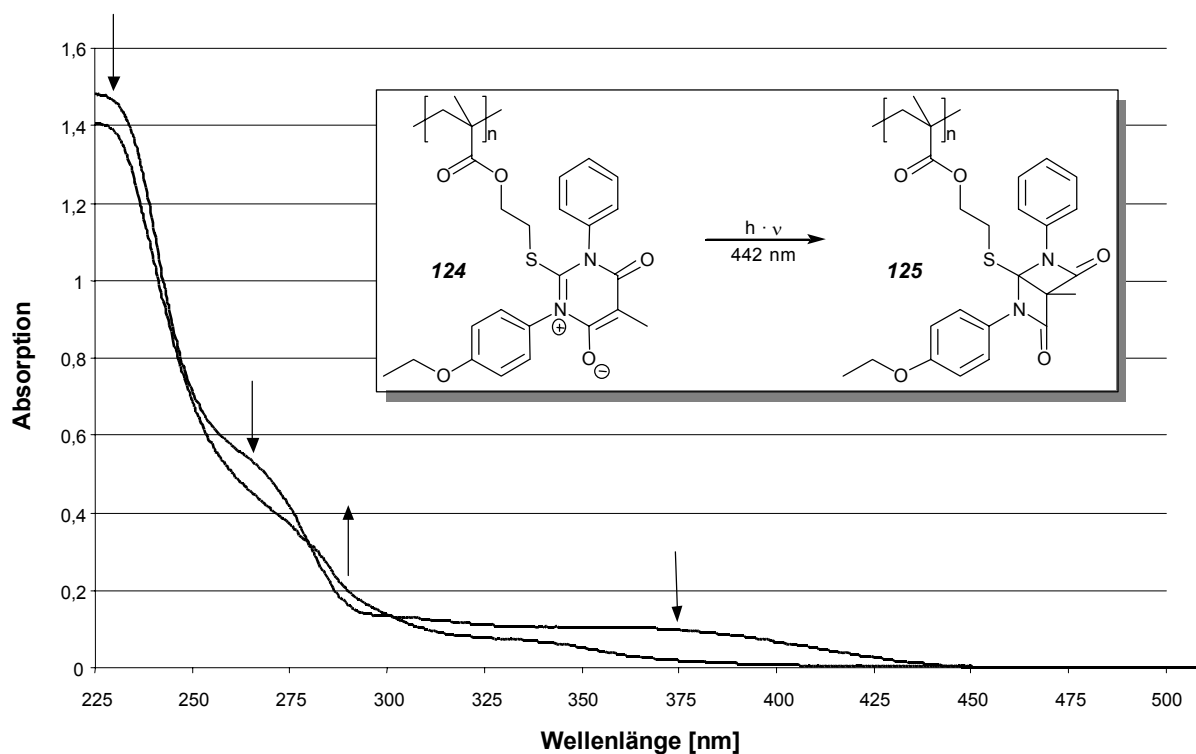


Abbildung 2.18: UV-Vis Spektrum von Poly[mesoionischem 1-(4-ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenylcarboxyloxy)ethylthio]-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**124**)^{38,39} vor und nach der Bestrahlung mit einem HeCd-Laser im Film

Auch die UV-Vis Spektren (Abbildung 2.18) des Polymerfilms beweisen durch den Abbau der zu der mesoionischen Funktion gehörenden Banden bei 225-250 nm und 310-450 nm und dem Aufbau der Absorptionsbande bei 280-300 nm die Bildung des Bis(β -lactams) (**125**).

Von allen hergestellten mesoionischen Polymeren besitzt das Poly[mesoionische 2-cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarboxyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**126**) die langwelligste Absorptionsbande mit einem Maximum von 485 nm. Damit ist es deutlich rot gefärbt. Ein durch Spincoating erhaltener ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ dicker Film auf einem Glaträger wurde daher dazu benutzt, das Logo der Universität Mainz nachzubilden. Der Film wurde dazu durch eine lichtundurchlässige Schablone mit dem gefilterten Licht einer Quecksilber-Mitteldrucklampe im Bereich des HOMO-LUMO Überganges bestrahlt. Durch die Umwandlung der mesoionischen Gruppierungen in die Bis(β -lactam) Struktur (**127**) geht die Farbe in den bestrahlten Bereichen verloren und die Struktur des Logos überträgt sich von der Schablone auf den Film. Das Produkt des beschriebenen Experimentes ist in Abbildung 2.19 dargestellt.

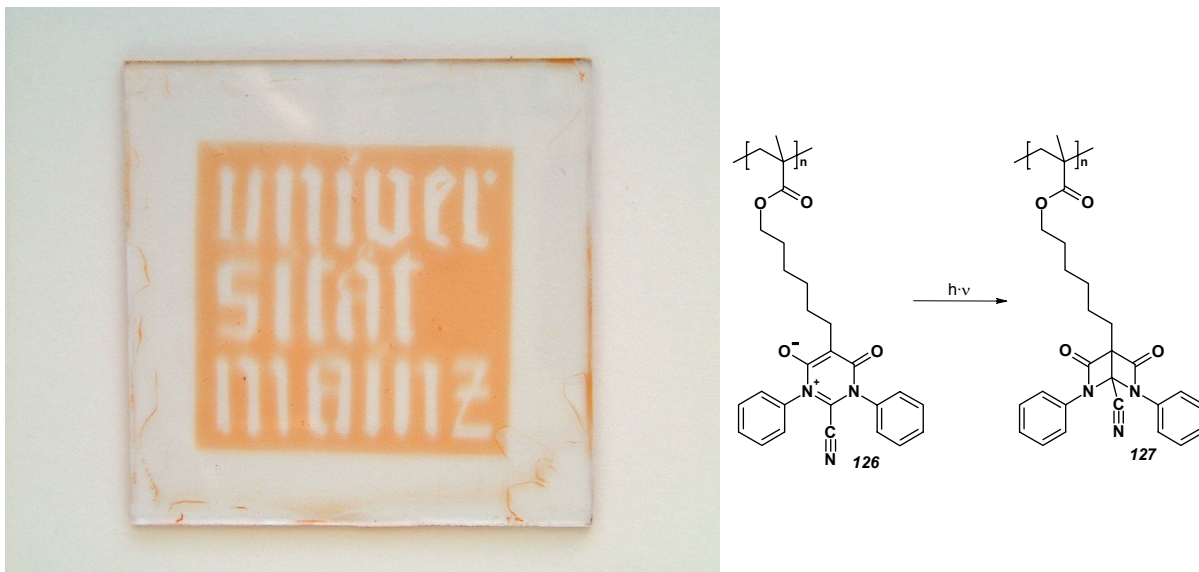


Abbildung 2.19: Foto des durch die Verwendung einer Schablone partiell bestrahlten Films von Poly[mesoionischem 2-cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**126**)

Das auf diese Weise erzeugte Logo ist vor einem weißen Hintergrund deutlich zu erkennen, es kann aber aufgrund der Transparenz auch mit Overheadprojektoren projiziert werden.

2.5 Dielektrische Spektroskopie¹⁰²

Bringt man Materie in ein elektrisches Feld, so verschieben sich darin die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ladungen zueinander, was zu einer Polarisation \vec{P} führt. Der Zusammenhang zwischen der Polarisation und der Feldstärke \vec{E} ist durch Gleichung 2.2 gegeben:

$$\vec{P} = \vec{E} \cdot \epsilon_0 \cdot (\epsilon - 1) \quad \text{Gleichung 2.2}$$

ϵ_0 ist die Influenzkonstante des Vakuums und ϵ die Dielektrizitätskonstante, die von der Art und Form des verwendeten Stoffes abhängt. Eine substanzspezifische Größe ist die sogenannte Molpolarisation P , die durch die Gleichung von Clausius-Mosotti (Gleichung 2.3) beschrieben wird:

$$P = \alpha \cdot \frac{N_L}{3 \cdot \epsilon_0} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

Die Molpolarisation ist dabei proportional zur molekularen Polarisierbarkeit α . N_L ist in dieser Gleichung die Loschmidt'sche Zahl, M die Molmasse und ρ die Dichte der Substanz. Ersetzt man in dieser Gleichung die Dielektrizitätskonstante ϵ mit Hilfe der Maxwell'schen Relation (Gleichung 2.4) durch den Brechungsindex n , so erhält man die Gleichung von Lorenz-Lorenz, welche die Molrefraktion R liefert.

$$\varepsilon = n^2 \quad \text{Gleichung 2.4}$$

Die Molrefraktion ist allerdings nur bei völlig unpolaren Molekülen mit der Molpolarisation identisch. Besitzen dagegen die verwendeten Moleküle ein permanentes Dipolmoment, können sie im elektrischen Feld orientiert werden, was die Molpolarisation erheblich erhöht. Die Molrefraktion bleibt davon unberührt, da die Orientierung der Moleküle den schnellen Änderungen des elektrischen Feldes der Lichtwelle nicht folgen kann.

Da ein polares System auch eine gewisse Zeit braucht, um nach einer relativ kurzen Störung durch ein elektrisches Feld wieder den Gleichgewichtszustand zu erreichen, spricht man von einem Relaxationsvorgang. Um diesen näher zu betrachten, legt man Felder an, die sich mit der Kreisfrequenz ω ändern. Da die Dipole zur Orientierung im elektrischen Feld eine endliche Zeit benötigen, ist der Orientierungsanteil der Polarisation im Gegensatz zu dem Verschiebungsanteil phasenverschoben, die Polarisation P und die Dielektrizitätskonstante ε werden damit komplex. Nach entsprechender mathematischer Behandlung erhält man schließlich für den Real- und Imaginärteil:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \cdot \omega \cdot \tau \quad \text{Gleichung 2.5}$$

Diese Gleichungen heißen Debye'sche Gleichungen. Die Variable ε_∞ beruht dabei auf der Verschiebungspolarisation und ε_s auf der Orientierungspolarisation, τ ist die Retardationszeit. Der Realteil der dielektrischen Funktion ε' wird Speicherkomponente genannt, der Imaginärteil ε'' ist dagegen ein Maß für die Energie, die von dem Dielektrikum aus dem elektrischen Feld absorbiert und in Wärme umgewandelt wird, er wird daher Verlustkomponente genannt.

Bei mesoionischen Pyrimidinium-olaten sind aufgrund der zwitterionischen Struktur, bei der die positiven und negativen Ladungsträger jeweils auf eine Hälfte des Moleküls fixiert sind (siehe Schema 1.1) relativ hohe Dipolmomente zu erwarten. Entsprechend sind auch die semiempirisch berechneten Dipolmomente (Tabelle 2.1) mit 6,3 bis 10,1 Debye recht hoch. Aus diesem Grund sind mesoionische Pyrimidinium-olate prinzipiell gut für Messungen der dielektrischen Relaxation geeignet. Dielektrische Messungen sollten dabei sowohl das relative Dipolmoment vor und nach der Bestrahlung erfassen können, als auch Informationen über die Beweglichkeit der Dipole liefern.

Besonders interessant sind Messungen der flüssigkristallinen Polymere aus Kapitel 2.2.2, da die Phasenübergänge bei relativ niedrigen Temperaturen zu erwarten sind und daher keine Gefahr für eine Zersetzung der Polymere besteht. In Abbildung 2.20 wurde daher der dielektrische Verlust ε'' des Copolymeren **(128)** aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(vinylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylacrylat bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen.

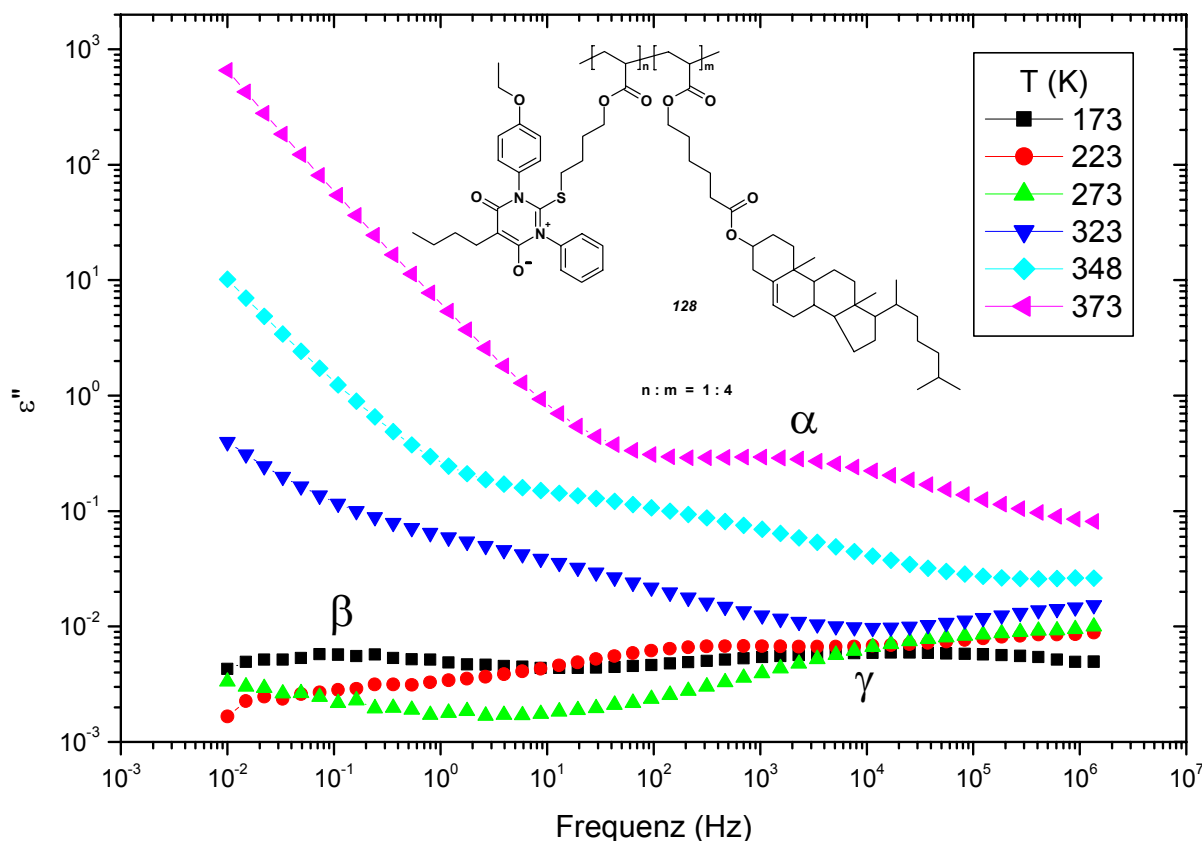
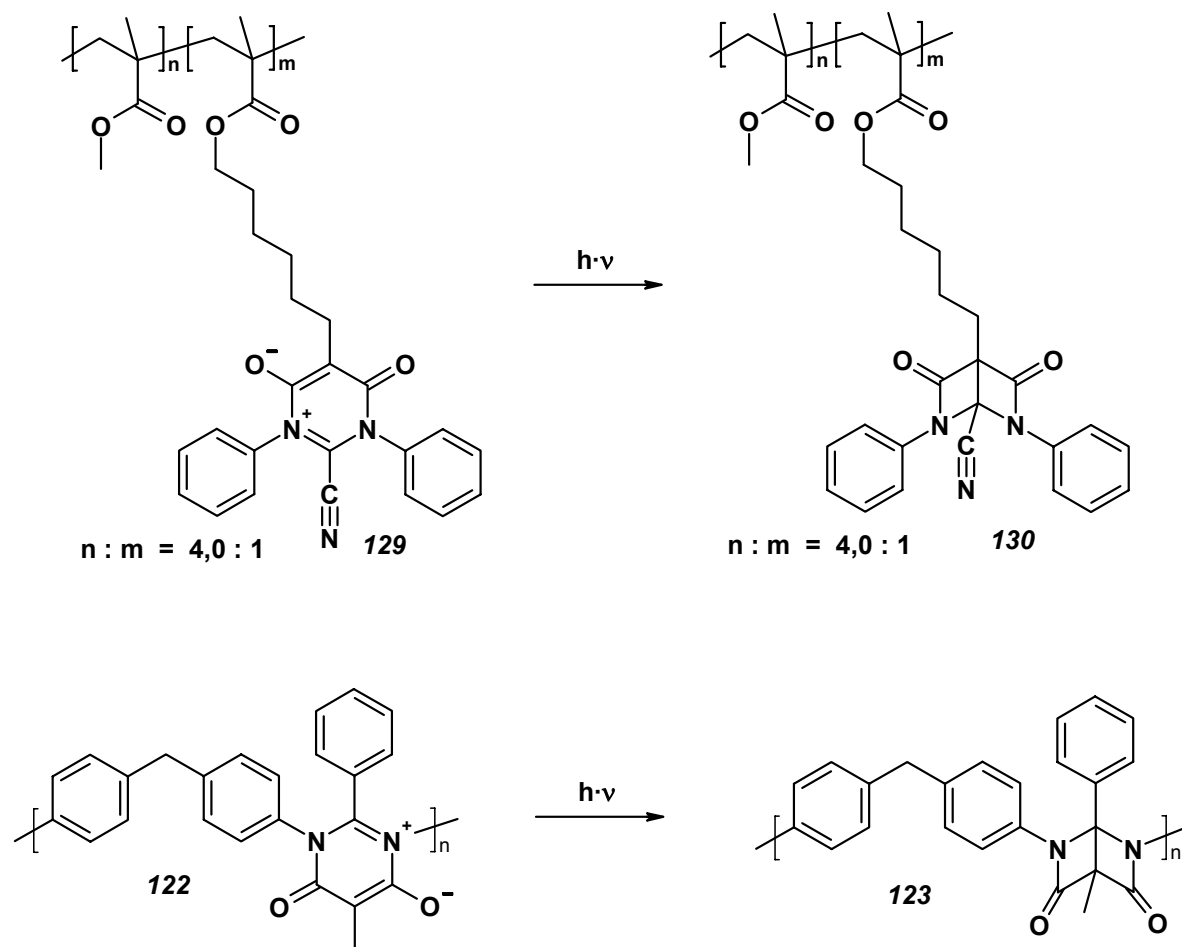


Abbildung 2.20: Messung des dielektrischen Verlustes ϵ'' am Beispiel des Copolymeren (**128**) aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(vinylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylacrylat bei verschiedenen Temperaturen

Aus Abbildung 2.20 wird eindeutig die Gültigkeit des Zeit-Temperatur Superpositionsprinzipes deutlich. Mit steigender Temperatur verringern sich die Relaxationszeiten, und die Kurven verschieben sich dementsprechend zu höheren Frequenzen. Insgesamt sind bei diesem Copolymer drei Prozesse zu beobachten, wobei der β und γ -Prozess schon bei sehr niedrigen Temperaturen (-100°C) stattfindet. Hierbei handelt es sich offensichtlich um sehr kurzreichweitige Konformationsänderungen einzelner Bindungen im Molekül, da die Glasübergangstemperatur mit 45°C erheblich höher liegt. In diesem Bereich liegt aber der α -Prozess, der bei 100°C bei einer Frequenz von ca. 3.000 Hz zu beobachten ist.

Neben dem flüssigkristallinen Copolymer (**128**) wurde auch ein Seitenketten Copolymer (**129**) aus Methylmethacrylat und mesoionischem 2-Cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat sowie das mesoionische Hauptkettenpolymer aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**) (Schema 2.18) vermessen.



Schema 2.18: Bestrahlung des Copolymers aus Methylmethacrylat und mesoionischem 2-Cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (Seitenkettenpolymer) sowie des mesoionischen Hauptkettenpolymers aus 2-Phenylpolyamidin

Die Messungen erfolgten an nur wenige μm dicken Filmen, die durch Spincoating auf die Kondensatorplatten aufgebracht wurden. Damit bleibt das Material transparent, was eine anschließende photochemische Umsetzung zum Bis(β -lactam) ermöglicht. Dazu wurden die Kondensatorplatten mit dem gefilterten Licht eines Quecksilbermitteldruckstrahlers bestrahlt. Die Messdaten der Polymere vor und nach der Bestrahlung sind in Abbildung 2.21 dargestellt. Anstelle der dielektrischen Funktion ϵ wurde in diesen Fällen der Modul M aufgetragen, der umgekehrt proportional zur dielektrischen Funktion ϵ ist. Der Reziprokwert der Frequenz des Maximums von M'' entspricht damit der Relaxationszeit des jeweiligen Prozesses.

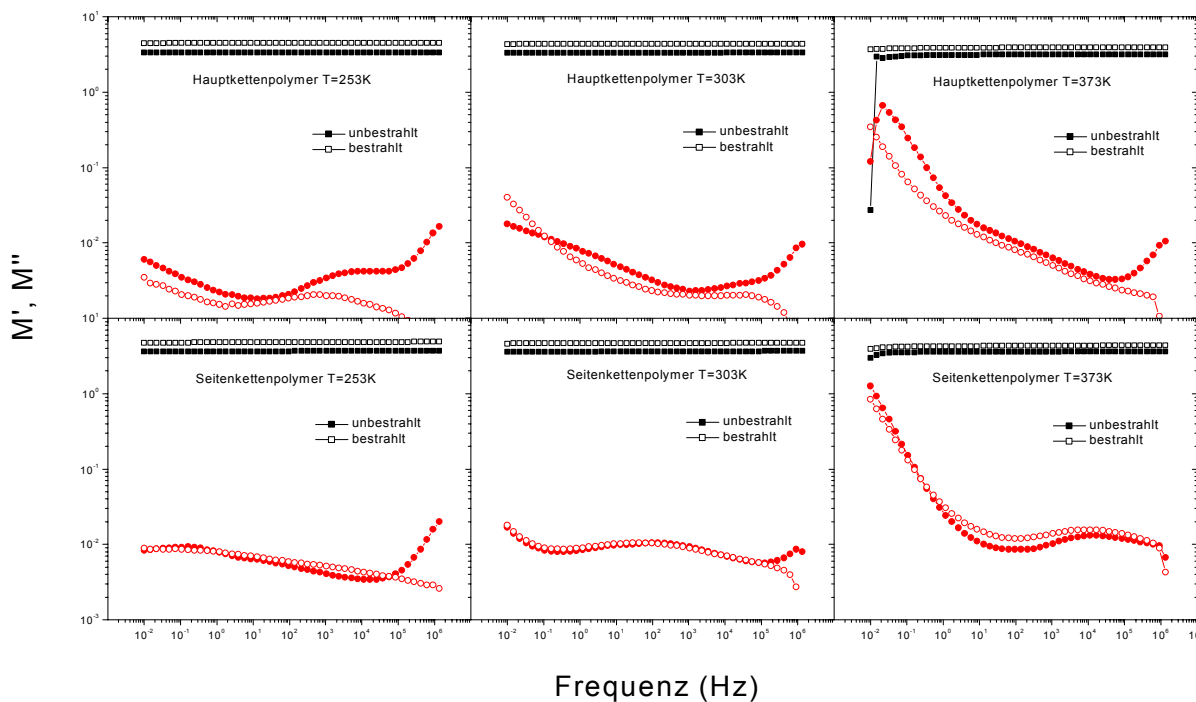


Abbildung 2.21: Dielektrischer Modul des Copolymers (**129**) aus Methylmethacrylat und mesoionischem 2-Cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (Seitenkettenpolymer) und des mesoionischen Hauptkettenpolymers aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**), jeweils vor und nach der Bestrahlung. M' : schwarz, M'' : rot

Auch diese Proben verhalten sich entsprechend des Zeit-Temperatur Superpositionsprinzipes. Interessant ist aber vor allem der Effekt durch die Bestrahlung. Speziell bei dem Hauptkettenpolymer verschieben sich die Verlustmodule M'' zu kleineren Frequenzen, die Bewegungen der Bis(β -lactam)-Moleküle sind also vergleichsweise langsamer.

Sowohl bei dem Hauptkettenpolymer als auch bei dem Seitenkettenpolymer liegt das Speichermodul M' nach der Bestrahlung deutlich höher als bei den mesoionischen Strukturen. Da dieses Verhalten frequenzunabhängig ist, beruht dieser Unterschied auf der verringerten Verschiebbarkeit der Elektronen gegen das Kerngerüst, also letztendlich auf einem verringerten Brechungsindex. Da die Photoreaktion der mesoionischen Verbindung zum Bis(β -lactam) das System der konjugierten Doppelbindungen aufbricht (siehe Schema 1.2), ist eine Verringerung der molekularen Polarisierbarkeit α auch zu erwarten. Da die für die Messungen verwendeten Filme sehr dünn und teilweise auch inhomogen waren, lässt sich der Brechungsindex allerdings nicht aus den Daten berechnen.

Um die Temperaturabhängigkeit von Relaxationsprozessen beschreiben zu können, bietet sich eine Auftragung der gefundenen Relaxationszeiten nach Arrhenius an:

$$\frac{1}{\tau_{\max}} = \frac{1}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}} \quad \text{Gleichung 2.6}$$

Eine solche Darstellung für alle gefundenen Relaxationsprozesse befindet sich in Abbildung 2.22.

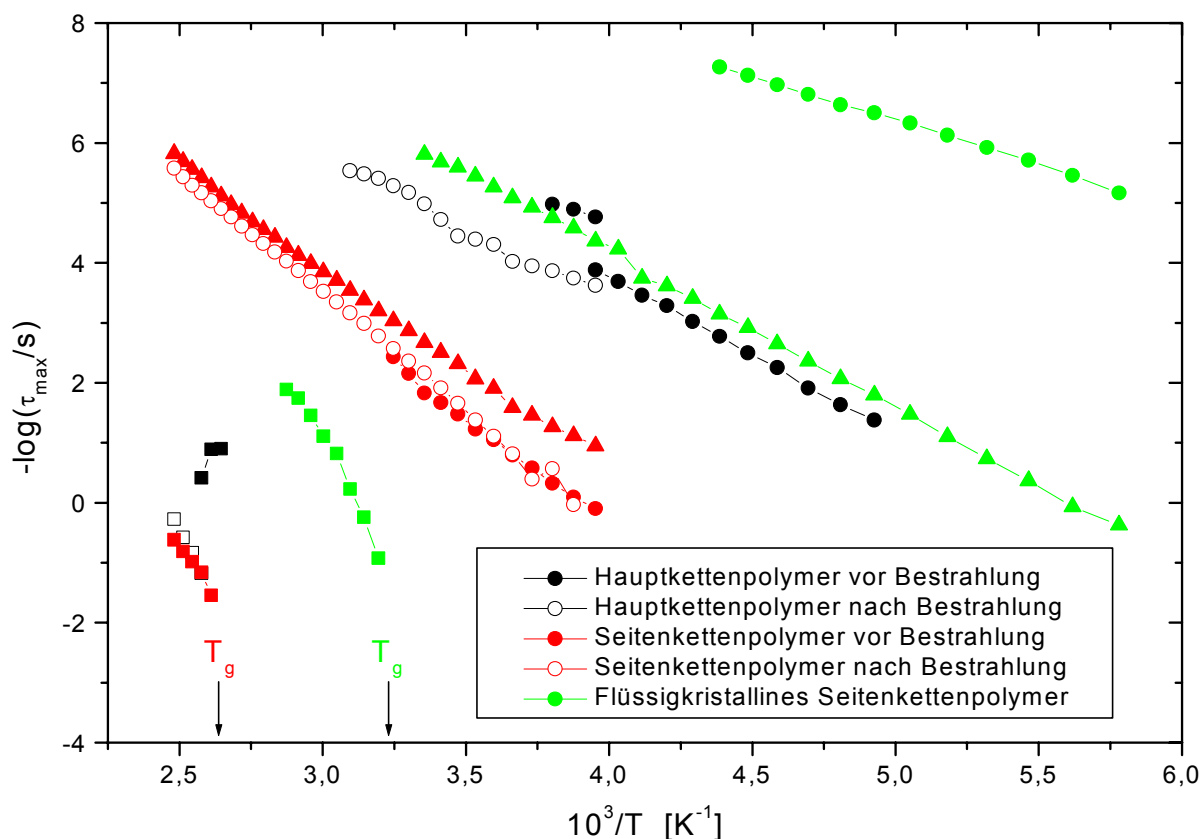


Abbildung 2.22: Arrhenius-Auftragung der Maxima des dielektrischen Verlustes bei verschiedenen Temperaturen

Nahezu alle Prozesse lassen sich, wie Abbildung 2.22 zeigt, nach Arrhenius linearisieren. Da der α -Prozess bei den hier untersuchten Verbindungen einer Rotation von Polymersegmenten entspricht, sollte die Temperatur, bei welcher der Prozess ermöglicht wird, in der Nähe der Glasübergangstemperatur liegen. Per Definition wird dafür die Temperatur eingesetzt, für die $-\log(\tau_{\max}/s)$ den Wert -2 annimmt. Die entsprechenden reziproken Temperaturen sind in Abbildung 2.22 durch Pfeile gekennzeichnet, Tabelle 2.7 stellt diese Temperaturen den Glasübergangstemperaturen, die durch DSC-Messungen bestimmt wurden, gegenüber.

Tabelle 2.7: Vergleich der Glasübergangstemperaturen aus DSC-Messungen und der dielektrischen Spektroskopie

<i>Polymer</i>	T_g (DSC) [°C]	T_g (Dielektrik) [°C]
128	45	37
129	104	107

Die über beide Methoden bestimmten Übergangstemperaturen weichen bei dem flüssigkristallinen Polymer **128** etwas voneinander ab. Es muss dabei jedoch beachtet werden, dass bei der DSC-Messung die Temperatur bestimmt wird, bei der eine Translation der Segmente möglich ist, das elektrische Feld dagegen bewirkt eine Rotation. Die ohnehin breiten Übergangstemperaturbereiche können sich daher geringfügig verschieben.

2.6 Wellenleitermodenspektroskopie¹⁰³

Bei den in Kapitel 2.5 beschriebenen dielektrischen Messungen wurde bereits festgestellt, dass sich der Brechungsindex n der dort betrachteten mesoionischen Polymere bei der photochemischen Umsetzung zum Bis(β -lactam) verringert. Da diese Eigenschaft den Einsatz mesoionischer Polymere für verschiedene technische Produkte, insbesondere Datenspeicher, interessant macht (siehe Kapitel 1.4), ist es von großer Bedeutung, diese Effekte zu quantifizieren. Aufgrund der Abwinkelung der mesoionischen Pyrimidiniumolate bei der photochemischen Umsetzung (siehe Schema 1.2 und Abbildung 2.16) ist nach der Bestrahlung auch ein veränderter Raumbedarf zu erwarten, der sich bei Polymerfilmen in einer veränderten Filmdicke niederschlagen sollte.

Eine Messmethode, die beide Effekte erfassen kann, ist die Wellenleitermodenspektroskopie. Als Wellenleiter wird dabei ein Polymerfilm mit einer Dicke von mindestens 700 nm verwendet. Damit die Lichtwelle den Film nicht verlässt, muss an den Grenzen des Wellenleiters eine Totalreflexion stattfinden, was erfordert, dass der Wellenleiter einen höheren Brechungsindex als das Substrat besitzt. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass ein Film mit unbekanntem Brechungsindex auf ein Substrat mit einem möglichst niedrigen Brechungsindex aufgebracht wird. In der Regel verwendet man dazu Quarzglas, das einen Brechungsindex von 1,457 besitzt. In einem transparenten Film mit gleichmäßiger Dicke können sich dann verschiedene Moden ausbreiten, wenn das Licht entsprechend eingekoppelt wird. Die modenselektive Einkopplung kann entweder mit einem Prisma oder einem Gitter erfolgen. Bei der hier eingesetzten Methode wurde ein in das Quarzsubstrat geätztes Gitter verwendet, was den Vorteil hat, dass die Oberfläche des Filmes nicht beschädigt oder verdeckt wird. Dies ermöglicht, dass der Film während der Messung auch bestrahlt werden kann. In der strahlenoptischen Beschreibung breitet sich das eingekoppelte Licht in dem Wellenleiter in Zickzack Form aus (Abbildung 2.23).

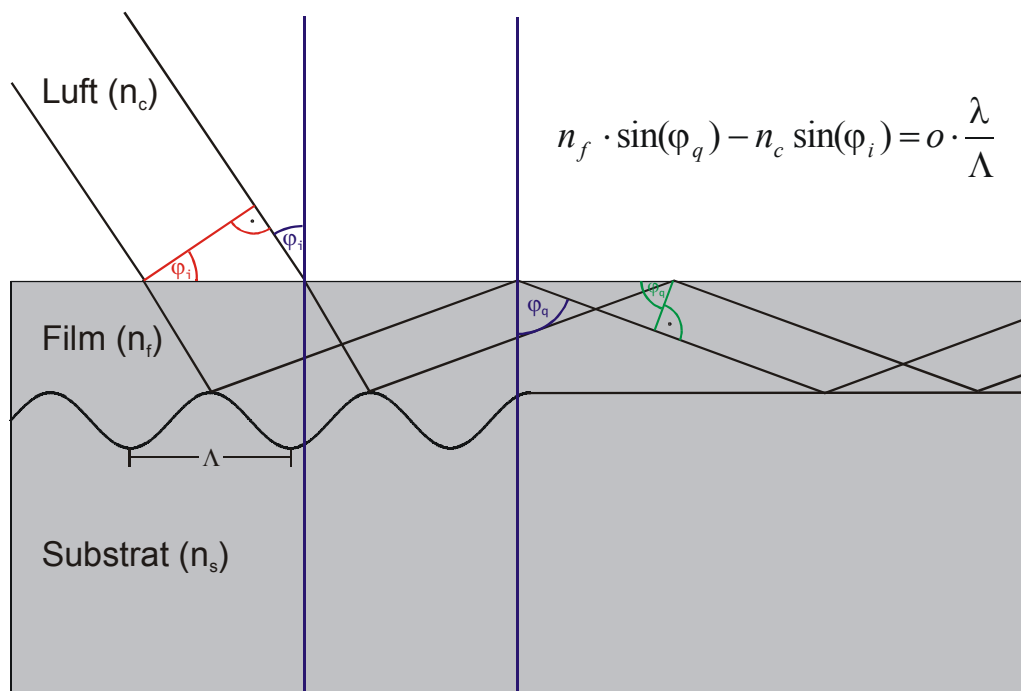


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung eines Gitterkopplers

Die beiden parallel einfallenden Lichtstrahlen in Abbildung 2.23 erfahren in dem Wellenleiter eine Phasenverschiebung, die durch die oben rechts in Abbildung 2.23 dargestellte Gleichung beschrieben wird. n_f ist dabei der Brechungsindex des Filmes, n_c der des Deckmediums (in diesem Fall Luft), o die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge des verwendeten Laserlichtes und Λ die Gitterkonstante. Der Ausdruck $n_f \cdot \sin(\varphi_a)$ wird effektiver Brechungsindex N_{eff} genannt. Er berechnet sich nach Gleichung 2.7:

$$N_{\text{eff}}(i, j) = n_c \cdot \sin(\varphi_i) + o \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \quad \text{Gleichung 2.7}$$

Der effektive Brechungsindex aller Moden $N_{\text{eff}}(i, j)$ umfasst sowohl die Informationen über die Filmdicke als auch über den Brechungsindex. Damit beide Eigenschaften getrennt bestimmt werden können, müssen mindestens zwei Moden einer Polarisation detektiert werden. Wie in Abbildung 2.24 dargestellt ist, haben die verschiedenen Moden in der wellenoptischen Beschreibung eine unterschiedliche Feldverteilung.

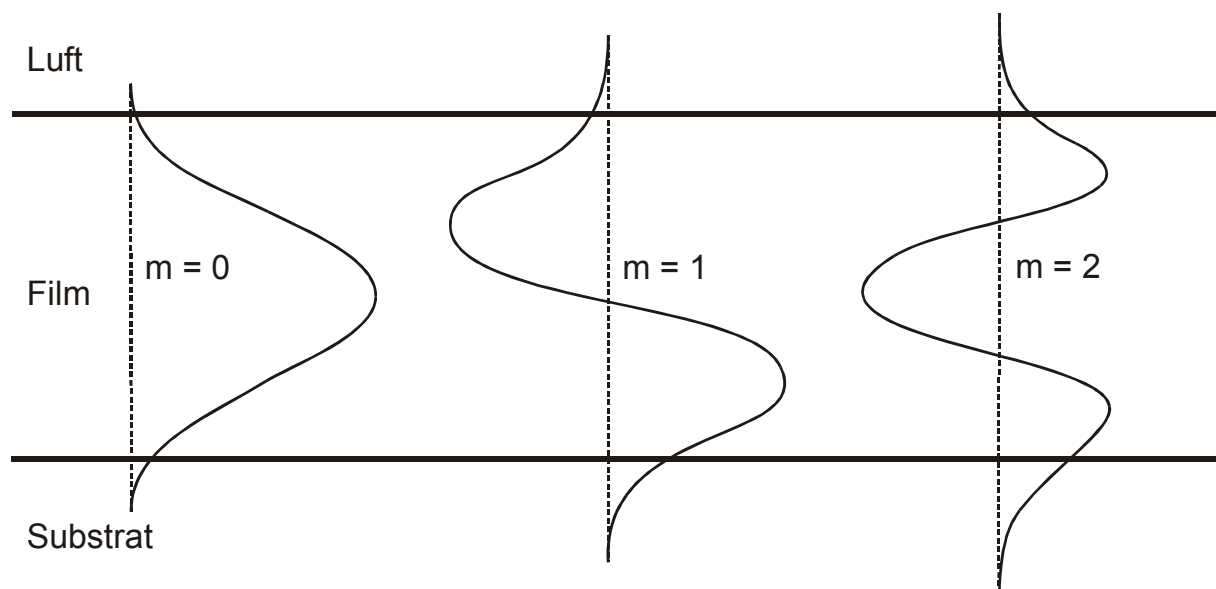


Abbildung 2.24: Optische Feldverteilung der Moden eines planaren Wellenleiters. Der höhere Brechungsindex des Substrates im Vergleich zur Luft bewirkt, dass die evaneszenten Felder das Substrat stärker durchdringen als die Luftschicht.

Die nullte Mode hat keine Knotenebene und tritt nur wenig aus dem Wellenleiter aus. Mit zunehmender Ordnung tritt jeweils eine Knotenebene mehr auf und der Anteil der evaneszenten Felder wird größer. Die verschiedenen Moden sprechen unterschiedlich stark auf den Brechungsindex und die Schichtdicke an. Unter der Annahme eines homogenen Wellenleiters mit einem Stufenindexprofil kann daher über ein iteratives Verfahren der Brechungsindex und die Filmdicke getrennt berechnet werden. Bei mehr als zwei Moden ist das System überbestimmt und es können daher die statistischen Fehler der Messung berechnet werden.

Zur Messung der Modenspektren wurde der auf dem Substrat gespincoatete Wellenleiter an einem Goniometer befestigt und im Bereich des Gitters mit einem HeNe-Laser (633 nm) bestrahlt. Durch Drehen des Goniometers werden nun die Winkel bestimmt, bei

denen der Laserstrahl einkoppelt. Die Intensität des eingekoppelten Lichtes wurde dabei von einem Detektor am Ende des Filmes, wo der Laserstrahl wieder auskoppelt, gemessen. Diese Prinzip ist in Abbildung 2.25 schematisch dargestellt.

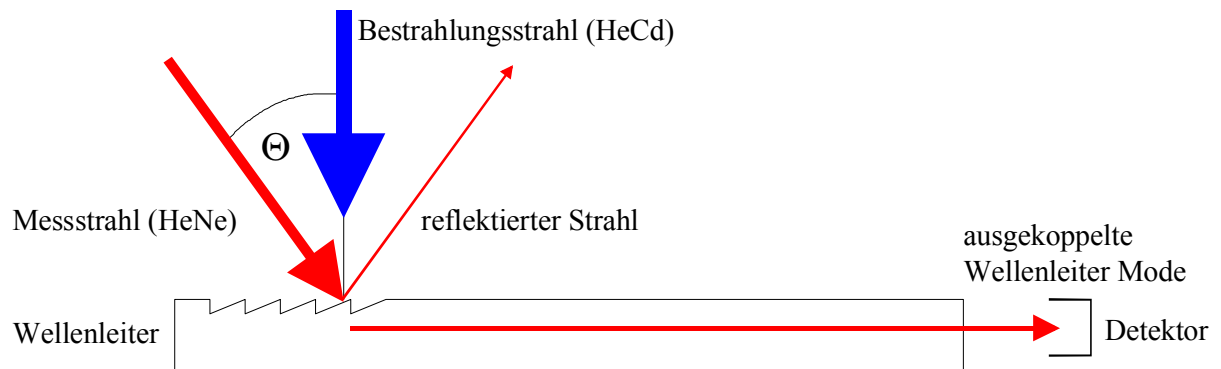


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung des Messprinzips bei der Wellenleitermodenspektroskopie

Dieser Aufbau ermöglicht es zudem, dass die Probe während der Messung mit einem HeCd-Laser oder einer anderen Lichtquelle bestrahlt und somit photochemisch umgesetzt wird. Ein Foto der verwendeten Apparatur ist in Abbildung 2.26 dargestellt.

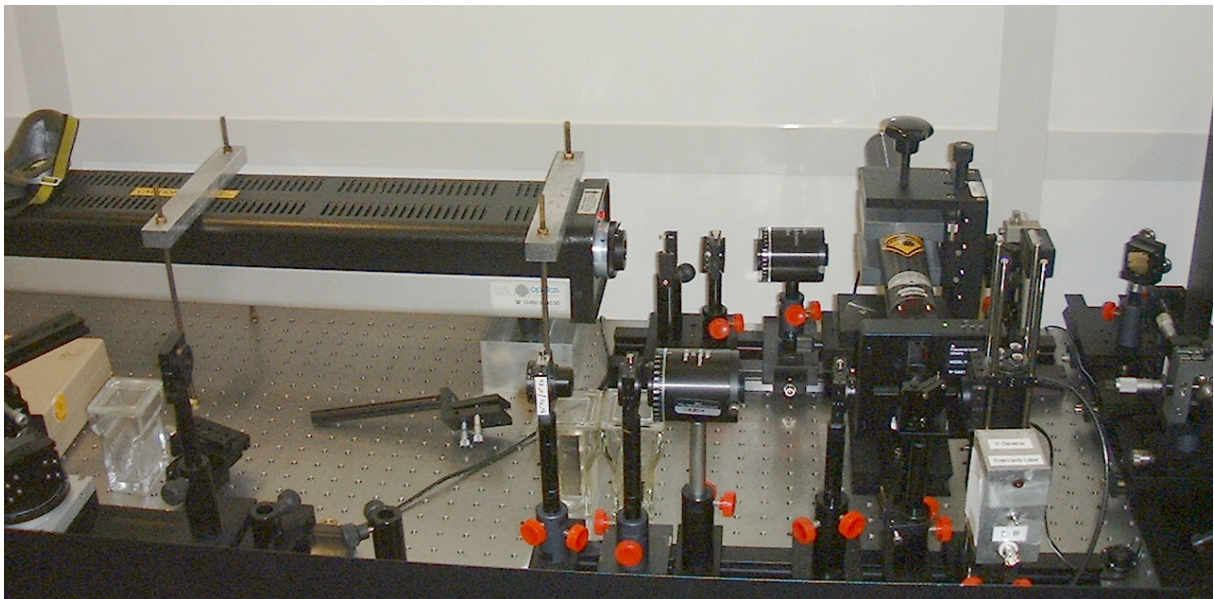


Abbildung 2.26: Foto der Apparatur zur Messung der Wellenleitermodenspektroskopie unter gleichzeitiger Bestrahlung

Links oben in Abbildung 2.26 ist der für die Photoreaktion eingesetzte HeCd-Laser zu erkennen, der über einen Polarisator geleitet wird und über mehrere Spiegel und Linsen auf die Probe in dem Goniometer (am unteren linken Bildrand) gelenkt wird. Rechts davon befindet sich der HeNe-Laser, der von einem Chopper (in der Abbildung direkt darunter) moduliert wird und dann ebenfalls über mehrere Spiegel durch einen Polarisator auf die Probe gelenkt wird.

Die Strahlen wurden dabei so justiert, dass der Messstrahl den Rand des Gitters trifft und dieser Bereich auch von dem HeCd-Laser bestrahlt wurde (Abbildung 2.27).

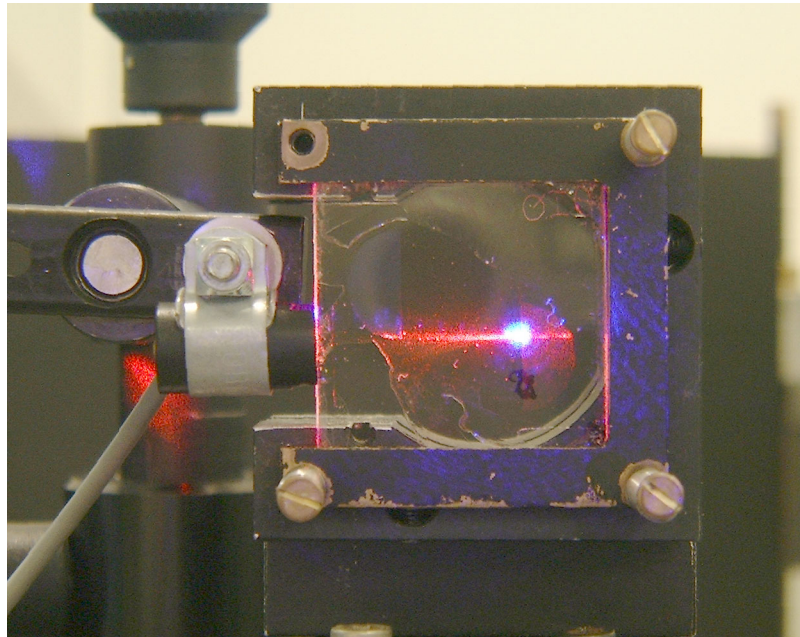


Abbildung 2.27: Probe mit eingekoppeltem HeNe-Laser (rot) bei gleichzeitiger Bestrahlung mit einem HeCd-Laser zur photochemischen Umsetzung (blau)

Abbildung 2.27 zeigt die an dem Goniometer eingespannt Probe, der helle Fleck ist der bestrahlte Bereich der Probe. Die rote Farbe links davon entsteht durch Streuungen der eingekoppelten Mode aufgrund von Inhomogenitäten des Filmes. Links von der Probe ist der zylinderförmige Detektor zu erkennen. Das Wellenleitermodenspektrum wird nun durch Aufzeichnung des Detektorsignals gegen den Winkel erhalten.

Durch die Auswahl der Polarisation des HeNe-Lasers können verschiedene Moden detektiert werden (Abbildung 2.28). Bei s-polarisiertem Licht ist die Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors parallel zur Filmoberfläche, die entsprechenden Moden werden mit TE bezeichnet. Bei p-polarisiertem Licht schwingt der elektrische Feldvektor senkrecht dazu, die Moden nennen sich dann TM. Auf diese Weise ist es möglich, den Brechungsindex in beiden Richtungen getrennt zu bestimmen und damit auch eine Anisotropie der Polarisierbarkeit in der Probe zu erkennen.

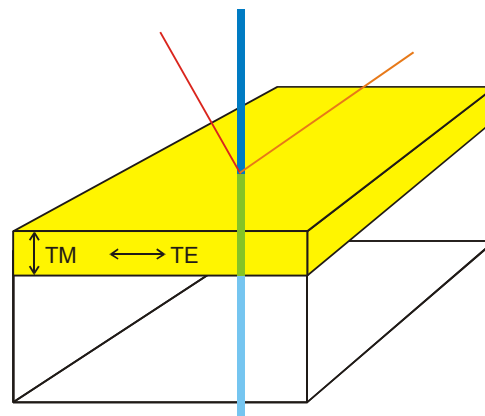


Abbildung 2.28: Schematische Darstellung der Schwingungsrichtung des elektrischen Feldvektors von s-polarisiertem (TE) und p-polarisiertem (TM) Licht im Polymerfilm (gelb dargestellt). Die roten Linien symbolisieren den Koppelstrahl des HeNe-Lasers, die blaue Linie den für die Bestrahlung verwendeten HeCd-Laser

Im Idealfall werden die Moden im Wellenleiter nahezu verlustfrei geführt und treten in Form von Deltapeaks auf. Absorptionen und Streuprozesse an Brechungsindexinhomogenitäten und Verunreinigungen sowie Unebenheiten an der Filmoberfläche führen jedoch zu einer Dämpfung und Verbreiterung der Peaks. Besonders stark davon betroffen sind die Moden höherer Ordnung, die bei kleineren Winkeln einkoppeln und daher einen längeren Weg in dem Polymer zurücklegen müssen (siehe Abbildung 2.23). Auch werden von den meisten Proben die TM-Moden stärker gedämpft und verbreitert. Bei isotropen Proben wurden daher die TE-Moden für die Auswertung herangezogen.

Als Polymer wurde zuerst das Poly[mesoionische 1-(4-ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenyl-carbonyloxy)ethylthio]-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**124**)^{38,39} eingesetzt, was von den in früheren eigenen Arbeiten hergestellten Homopolymeren die beste Löslichkeit aufwies und sich daher am leichtesten zu Filmen von hoher Oberflächenqualität verarbeiten lassen sollte. Der erhaltene Polymerfilm hatte eine Dicke von ca. 700 nm. Es konnten zwei Moden für jede Polarisation beobachtet werden, wobei sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den TE- und TM-Moden ergaben, die Probe ist somit isotrop. Es konnte ein Brechungsindex von 1,605 und eine Filmdicke von 711 nm berechnet werden. Um den Verlauf von Filmdicke und Brechungsindex während der Bestrahlung beobachten zu können, wurde die Probe mit einem HeCd-Laser bestrahlt und dabei in Abständen von einigen Minuten das Spektrum der TE-Moden gescannt. Die aus diesen Werten berechneten Änderungen im Brechungsindex und in der Filmdicke sind in Abbildung 2.29 aufgetragen.

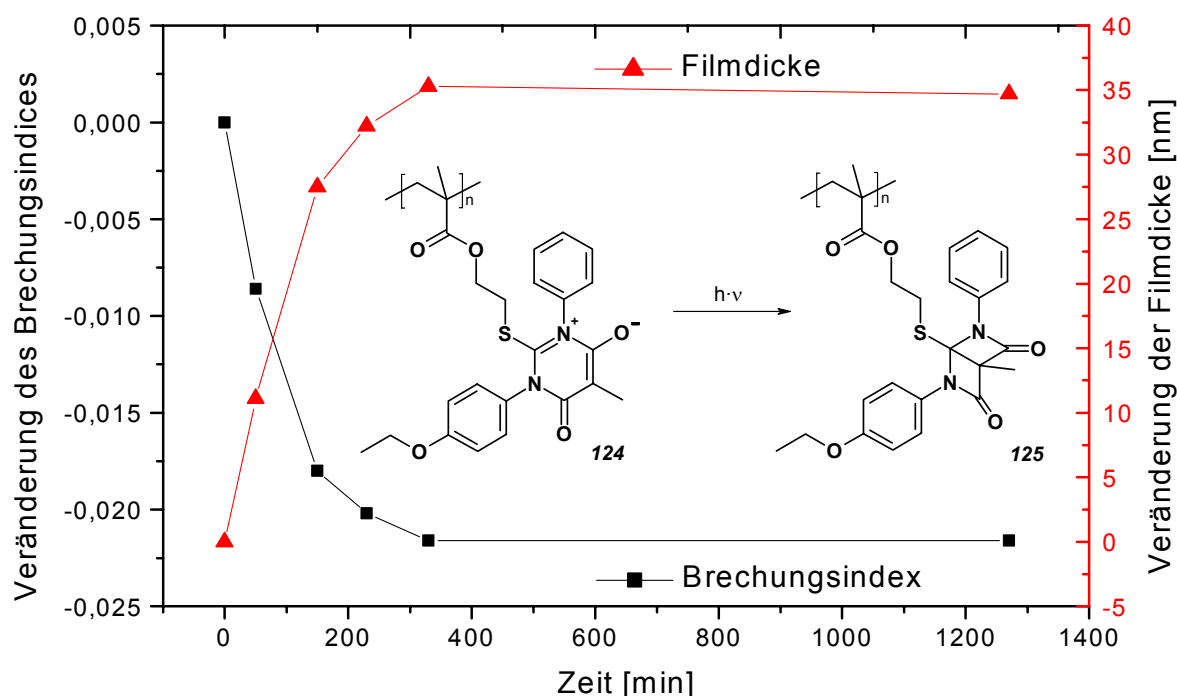


Abbildung 2.29: Zeitabhängige Entwicklung des Brechungsindex und der Filmdicke von Poly[mesoionischem 1-(4-ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**124**)^{38,39}

Die Abbildung 2.29 zeigt deutlich, dass die photochemische Umsetzung der mesoionischen Verbindung (**124**) zum Bis(β -lactam) (**125**) zu einer Verringerung des Brechungsindexes und einer Erhöhung der Filmdicke führt. Die Veränderungen folgen dabei annähernd einer Kinetik pseudo erster Ordnung. Insgesamt kann man eine Erhöhung der Filmdicke um 35 nm erkennen, was einer prozentualen Zunahme um 4,9 % entspricht. Der Brechungsindex fällt um 0,022 Einheiten (3,6 %) ab.

Auch das Copolymer (**121**) aus mesoionischem 1-(4-Ethoxyphenyl)-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-2-(3-vinylbenzylthio)-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und Styrol (siehe Abbildung 2.14), welches das gleiche mesoionische Chromophor enthält, wurde im unbestrahlten Zustand vermessen. Bei einer Filmdicke von 758 nm wurde ein Brechungsindex von 1,600 gemessen. Dieser ist damit fast mit dem des auf dem Methacrylester als polymerisierbare Gruppe basierenden Homopolymers **124** identisch.

Ebenfalls auf dem gleichen Chromophor basiert das flüssigkristalline Copolymer (**131**) aus mesoionischem 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarboxyloxy)ethylthio]-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarboxyl)pentylmethacrylat, welches ebenfalls ein isotropes Verhalten zeigt. Bei einer Schichtdicke von 1733 nm konnten bei dieser Probe drei Moden detektiert werden. Daraus wurde ein Brechungsindex von 1,539 berechnet, der niedriger liegt als der des Homopolymeren mit den kürzeren Spacerlängen. Dieses Verhalten wurde auch erwartet, da aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie sie in den Spacern und dem Cholesterolgerüst vorhanden sind, im allgemeinen eine niedrige Polarisierbarkeit α besitzen. Die Veränderungen von Brechungsindex und Schichtdicke bei der Bestrahlung sind in Abbildung 2.30 dargestellt.

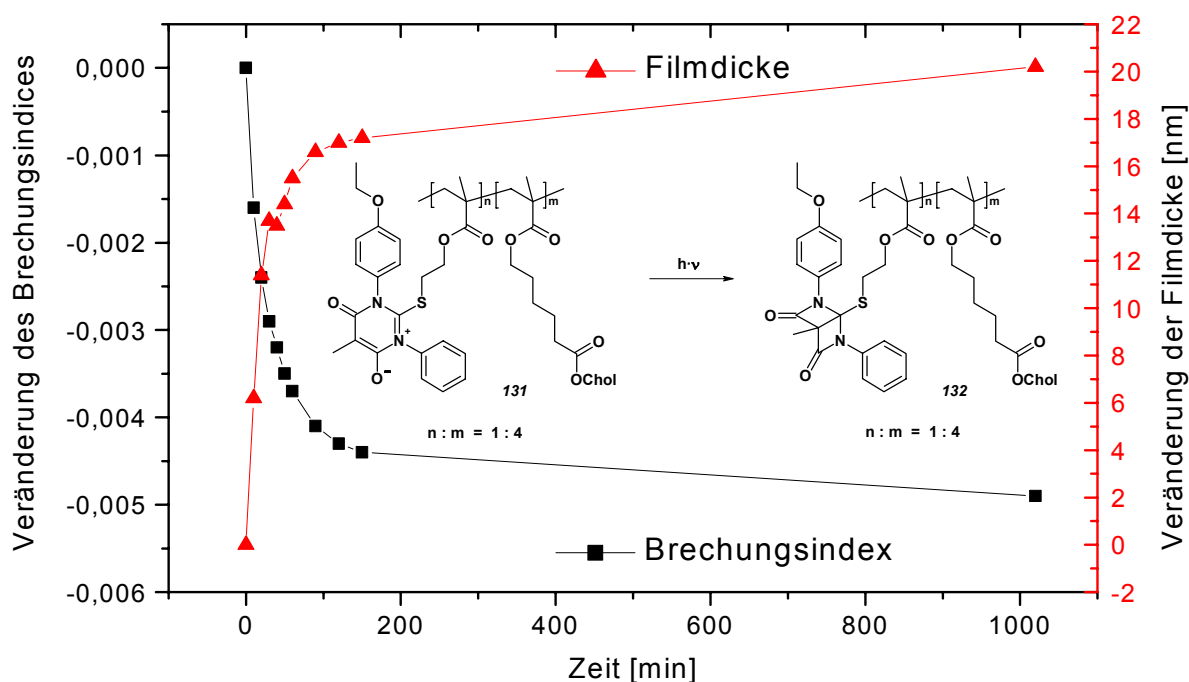


Abbildung 2.30: Zeitabhängige Veränderung des Brechungsindexes und der Filmdicke des Copolymers (**131**) aus mesoionischem 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarboxyloxy)ethylthio]-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarboxyl)pentylmethacrylat

Wie aus Abbildung 2.30 zu erkennen ist, führt die Bestrahlung des Copolymers **131** ebenso wie die des Polymers **124** zu einer Zunahme der Filmdicke und einer Abnahme des Brechungsindexes. Die hier betrachtete Verbindung enthält allerdings prozentual gesehen aufgrund des größeren Kohlenwasserstoffanteils weniger des Chromophors, die Effekte sind dementsprechend kleiner. So erhöht sich die Filmdicke um 20 nm (1,2 %) und der Brechungsindex verringert sich um 0,005 Einheiten (0,9 %). Die Kinetik verhält sich in beiden Proben ähnlich.

Als ein weiteres Beispiel wurde auch eines der über Position 5 an das Polymer angebotenen Pyrimidinium-olate vermessen. Da viele Verbindungen aus dieser Gruppe aufgrund des fehlenden Schwefels an Position 2 eine niedrigere Absorptionswellenlänge besitzen, bietet sich speziell das Poly[mesoionischem 2-cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarboxyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**126**) an, das aufgrund der elektronenziehenden Cyanogruppe die langwelligste Absorption aller synthetisieren mesoionischen Verbindungen besitzt und im Bereich der Laserwellenlänge von 442 nm die größte Absorption aufweist. Bei dieser Probe wurde vor Beginn der Bestrahlung ein Scan der Moden durchgeführt und während der Bestrahlung der Koppelwinkel der TE₀-Mode automatisch verfolgt (Abbildung 2.31).

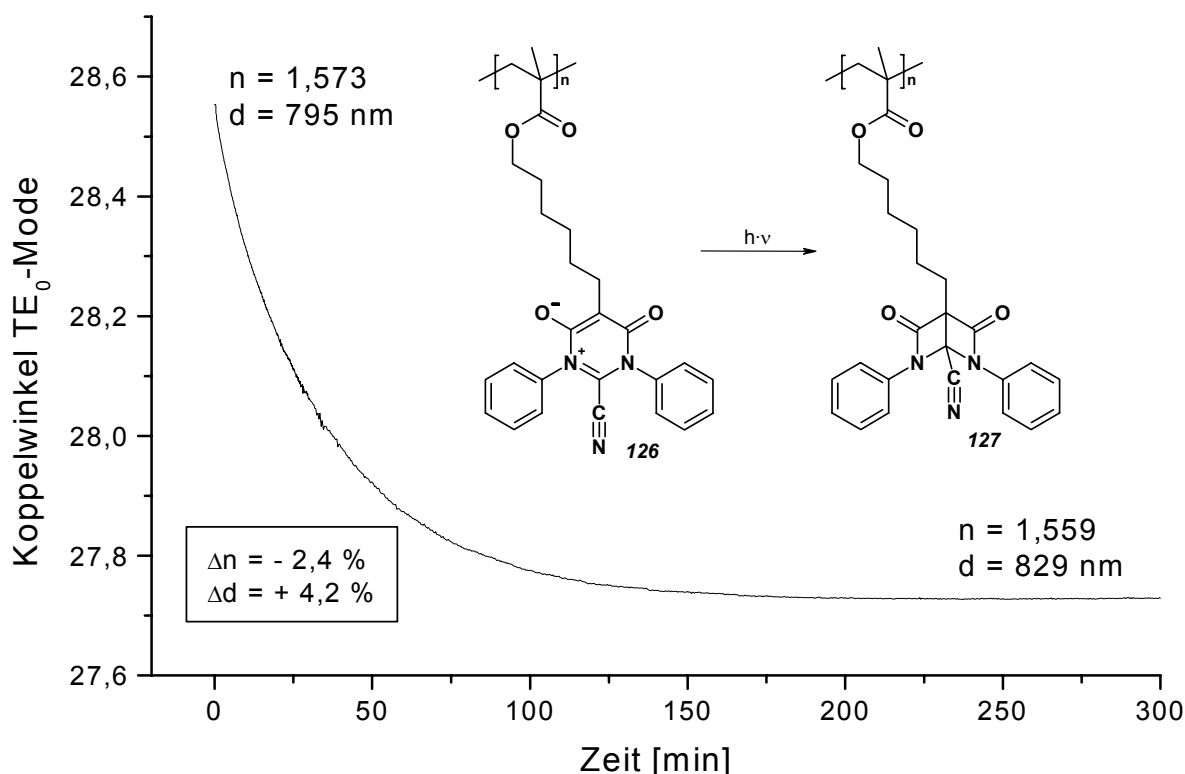


Abbildung 2.31: Zeitlicher Verlauf der TE₀-Mode von Poly[mesoionischem 2-cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarboxyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**126**)

Die Filmdicke vor der Bestrahlung betrug 795 nm, der Brechungsindex lag mit 1,573 zwischen dem der zuvor gemessenen Proben **124** und **131**. Dieser Brechungsindex war auch zu erwarten, da einerseits auch dieses Polymer relativ lange nur wenig polarisierbare Alkylspacer enthält, andererseits aber auch die Cyanogruppe einen großen Anteil an leicht polarisierbaren π -Elektronen enthält. Im Vergleich zu den anderen Proben ist

die Kinetik dieser Probe deutlich schneller, was offensichtlich mit der aufgrund der höheren Absorptionswellenlänge stärkeren Absorption des Laserstrahls zusammenhängt. Dadurch kann im selben Zeitraum eine höhere Energiedosis in das Polymer eingebracht werden.

Nach der Bestrahlung wurde ein erneuter Scan aller Moden durchgeführt. Dabei wurde eine Filmdicke von 829 nm gemessen, 4,3 % mehr als vor der Bestrahlung. Der Brechungsindex fiel auf 1,559 ab und lag damit 2,4 % niedriger. Damit liegen diese Werte knapp hinter denen von Polymer 124.

Weiterhin wurde auch das Mesoion aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**) vermessen. Im Gegensatz zu den Methacrylaten verhielt sich dieses Polymer, bei dem die mesoionischen Gruppen in der Hauptkette eingebunden sind, nicht isotrop. Wie in Abbildung 2.32 dargestellt ist, erfolgte die Einkopplung des TE und TM polarisierten Lichtes bei unterschiedlichen Winkeln, die Brechungsindices parallel und senkrecht zur Filmebene müssen daher unterschiedlich sein. Da die Koppelwinkel der TE- und TM-Moden genügend weit auseinander liegen, konnten beide Polarisations Ebenen bei einem auf 45° eingestellten Polarisator simultan ausgewertet werden.

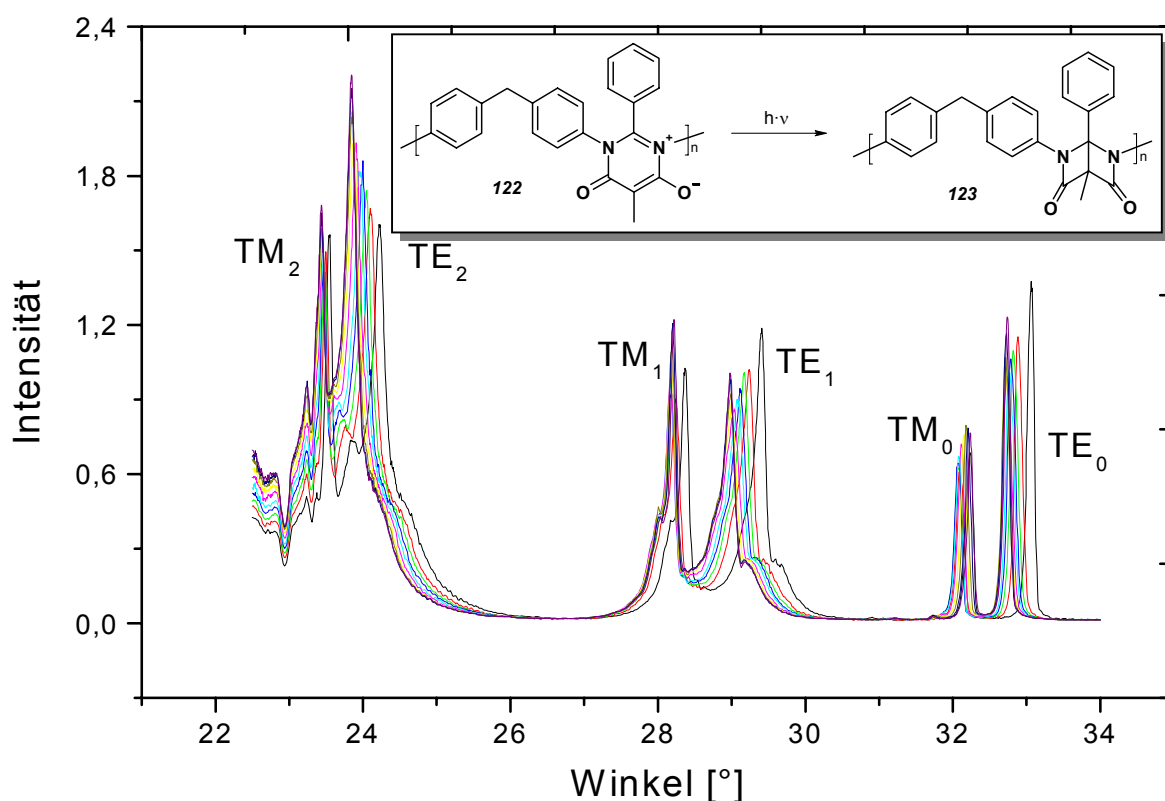


Abbildung 2.32: Zeitabhängige Wellenleitermodenspektren des Mesoions aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**). Die Resonanzen verschieben sich von $t = 0$ bis $t = 850$ min kontinuierlich von größeren zu kleineren Koppelwinkeln

Der unbestrahlte Polymerfilm hatte eine Dicke von 1129 nm, der Brechungsindex des s-polarisierten Lichtes (TE-Moden) lag mit 1,625 deutlich höher als der des p-polarisierten Lichtes (TM-Moden), der einen Wert von 1,613 aufwies. Die Richtung der verschiedenen Polarisations Ebenen ist schematisch in Abbildung 2.28 dargestellt.

Dieser Unterschied beruht darauf, dass die am stärksten polarisierbaren Gruppen eine Vorzugsorientierung im Film besitzen, was mit der Herstellung der Filme zusammenhängt. Bei dem Prozess des Spincoatings treten in der Probe aufgrund der Rotation unterschiedliche Kräfte in axialer und radialer Richtung auf, die zu einer Vorzugsorientierung der Polymerketten führen. Da das Polymer mit 160°C eine sehr hohe Glasübergangstemperatur besitzt, bleibt diese Vorzugsorientierung bei Raumtemperatur erhalten. Bei dieser Probe sind die stark polarisierbaren mesoionischen Gruppen und Aromaten zudem fest in die Polymerhauptkette eingebunden, der Film verhält sich daher in Bezug auf den Brechungsindex in TE- und TM-Richtung anisotrop. Entsprechend der zu erwartenden Vorzugsorientierung der Polymerketten parallel zu der Oberfläche des Filmes ist auch der Brechungsindex in dieser Richtung am größten.

Die aus den Winkeln der während der Bestrahlung simultan gescannten Spektren der TE- und TM-Moden berechneten Veränderungen in der Filmdicke und im Brechungsindex sind in Abbildung 2.33 (TE) und Abbildung 2.34 (TM) dargestellt.

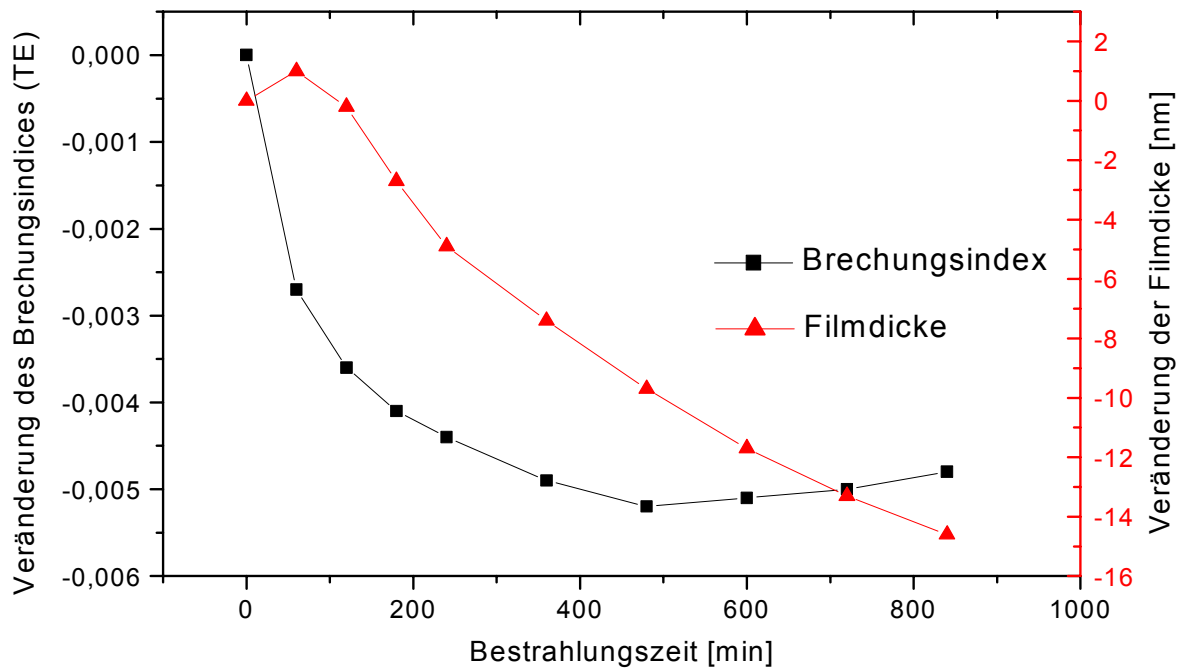


Abbildung 2.33: Zeitabhängige Veränderung des Brechungsindex und der Filmdicke des Mesoions aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**), gemessen mit s-polarisiertem Licht (TE). Fehler: $\Delta n = \pm 0,001$ und $\Delta d = \pm 1,5$ nm

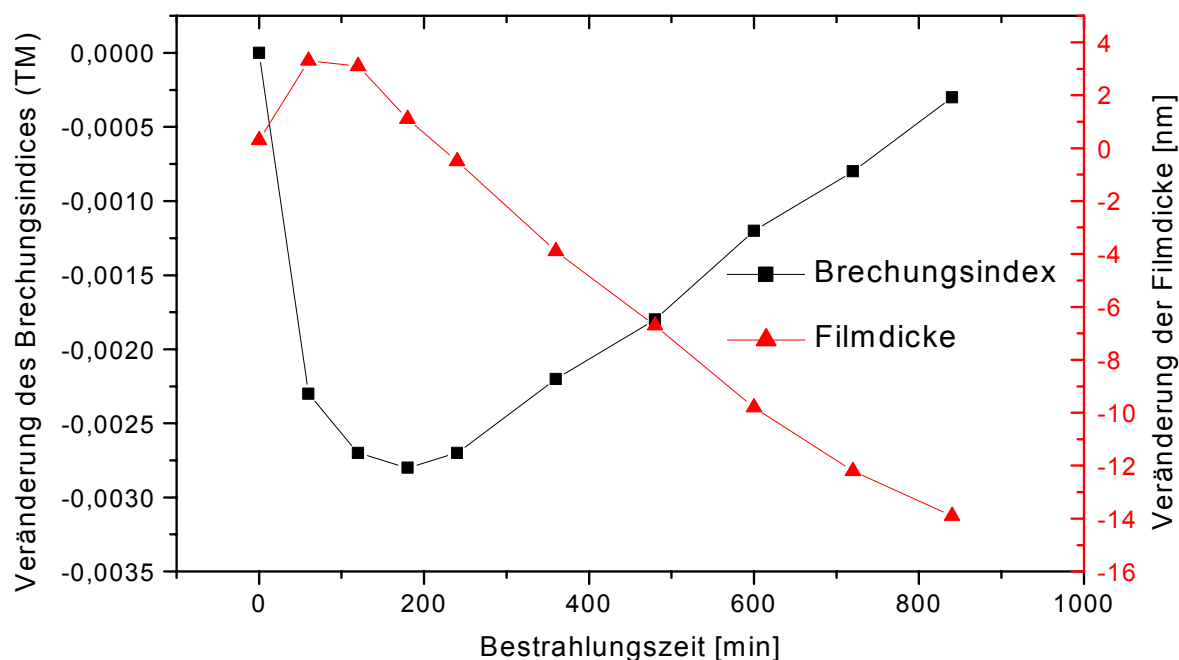


Abbildung 2.34: Zeitabhängige Veränderung des Brechungsindex und der Filmdicke des Mesoions aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**), gemessen mit p-polarisiertem Licht (TM). Fehler: $\Delta n = \pm 0,001$ und $\Delta d = \pm 1,5$ nm

Für das s-polarisierte Licht (TE) konnte bis zu einem Zeitraum von 8 Stunden eine kontinuierliche Abnahme des Brechungsindex um 0,005 Einheiten (0,8 %) gefunden werden. Bei dem p-polarisierten Licht (TM) nahm der Brechungsindex dagegen nur innerhalb der ersten 3 Stunden ab, daraufhin erfolgte für weitere 7 Stunden eine Zunahme, bis fast wieder der ursprüngliche Wert für diese Polarisationssebene erreicht wurde. Insgesamt wurde damit die Anisotropie des Filmes durch die photochemische Umsetzung der mesoionischen Gruppen zum Bis(β -lactam) **123** erheblich reduziert.

Auch die Dicke des Films veränderte sich über die gesamte Dauer uneinheitlich. Nach einer leichten Zunahme der Filmdicke innerhalb der ersten Stunde nahm diese im weiteren Verlauf kontinuierlich ab, wobei insgesamt 14 nm der ursprünglichen Filmdicke verloren gingen, was einer prozentualen Abnahme von 1,2 % entspricht.

Die gefundenen Ergebnisse lassen sich dadurch erklären, dass die parallel zu Filmebene ausgerichteten photosensitiven Gruppen bevorzugt umgesetzt werden. Da das Licht des für die Bestrahlung eingesetzten HeCd-Lasers senkrecht zur Filmebene eingestrahlt wurde, liegt die Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors parallel zur Filmebene und erreicht damit die Moleküle, deren Übergangsdipolmoment für die HOMO-LUMO Anregung gleichermaßen ausgerichtet ist. Nach ZINDO-Berechnungen hat das Übergangsdipolmoment die gleiche Richtung wie das Dipolmoment im Grundzustand, hat aber ein entgegengesetztes Vorzeichen. Wie in Abbildung 2.16 zu erkennen ist, verändert sich bei dem Polymer **122** bei der Umsetzung zum Bis(β -lactam) **123** die Struktur der Hauptkette erheblich, was eine verstärkte Reorientierung der Polymerketten erfordert. Möglicherweise entsteht dabei zunächst eine mechanische Spannung, die allerdings mit der hier eingesetzten optischen Methode nicht detektiert werden kann. Der

Prozess der Reorientierung erfolgt im Vergleich zur photochemischen Umsetzung mit Verzögerung und ist durch den Anstieg des Brechungsindex in TM-Richtung im weiteren Verlauf der Messung gekennzeichnet. Durch Umlagerungen der Polymerketten geht ein Teil der zuvor bestehenden Anisotropie des Filmes verloren. So wurde nach der Bestrahlung ein Brechungsindex in TE-Richtung von 1,620 und in TM-Richtung von 1,613 gefunden, die Anisotropie des Filmes hat sich damit fast halbiert.

Auch das Verhalten der Filmdicke steht im Einklang mit dieser Erklärung. Einerseits wird durch die Umsetzung zum Bis(β -lactam) der Raumbedarf wie auch bei den Methacrylaten erhöht. Außerdem können sich mit dem photochemisch erzwungenen Beginn des Reorientierungsprozesses die aus Lösung erhaltenen Polymere, die durch Verdampfung des Lösungsmittels viel freies Volumen besitzen, auch dichter packen. Diese beiden konkurrierenden Effekte führen schließlich zu einer Abnahme der Filmdicke. Diese wiederum hat eine Erhöhung der Dichte zur Folge, die Veränderungen des Brechungsindex fallen daher insgesamt niedriger aus als bei den Methacrylaten, bei denen eine Abnahme der Dichte den Effekt der Erniedrigung des Brechungsindex noch verstärkt.

Zusätzlich zu den bislang beschriebenen Polymeren wurden auch mesoionische Phenolpolymere (**133**) untersucht. Die Herstellung der Polymere erfolgte durch eine katalytische oxidative Polymerisation der substituierten Phenolmonomere, wobei ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4.000 g/mol erreicht wurde¹⁰⁴. Vor der Bestrahlung wurde ein Brechungsindex von 1,620 in TE-Richtung und 1,617 in TM-Richtung gemessen. Diese Werte unterscheiden sich nur geringfügig, wobei die Unterschiede im Bereich des Fehlers bei der Messung liegen. Der Film schien daher weitgehend isotrop zu sein. Dieser Unterschied zu dem Hauptkettenpolymer ist durch eine größere Beweglichkeit der mesoionischen Gruppen zu erklären. Die Filmdicke vor der Bestrahlung betrug 1375 nm.

Da die Absorption des HOMO-LUMO Überganges von dieser Probe außerhalb des Bereichs des HeCd-Lasers lag, erfolgte die Bestrahlung mit dem gefilterten Licht einer Quecksilberdampflampe über einen Zeitraum von 14 Stunden, wobei das Maximum der emittierten Strahlung bei 365 nm lag. Da Polyphenole allgemein eine deutliche Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich aufweisen, der mit abnehmender Wellenlänge stark zunimmt, wurden neben den mesoionischen Gruppen auch Elemente des Polymerückgrates bestrahlt. Möglicherweise handelt es sich dabei um Chinone oder Semichinone, die bei der Oxidation entstanden sein könnten. Die zeitabhängige Entwicklung der Schichtdicke und des Brechungsindex ist in Abbildung 2.35 (TE) und Abbildung 2.36 (TM) dargestellt.

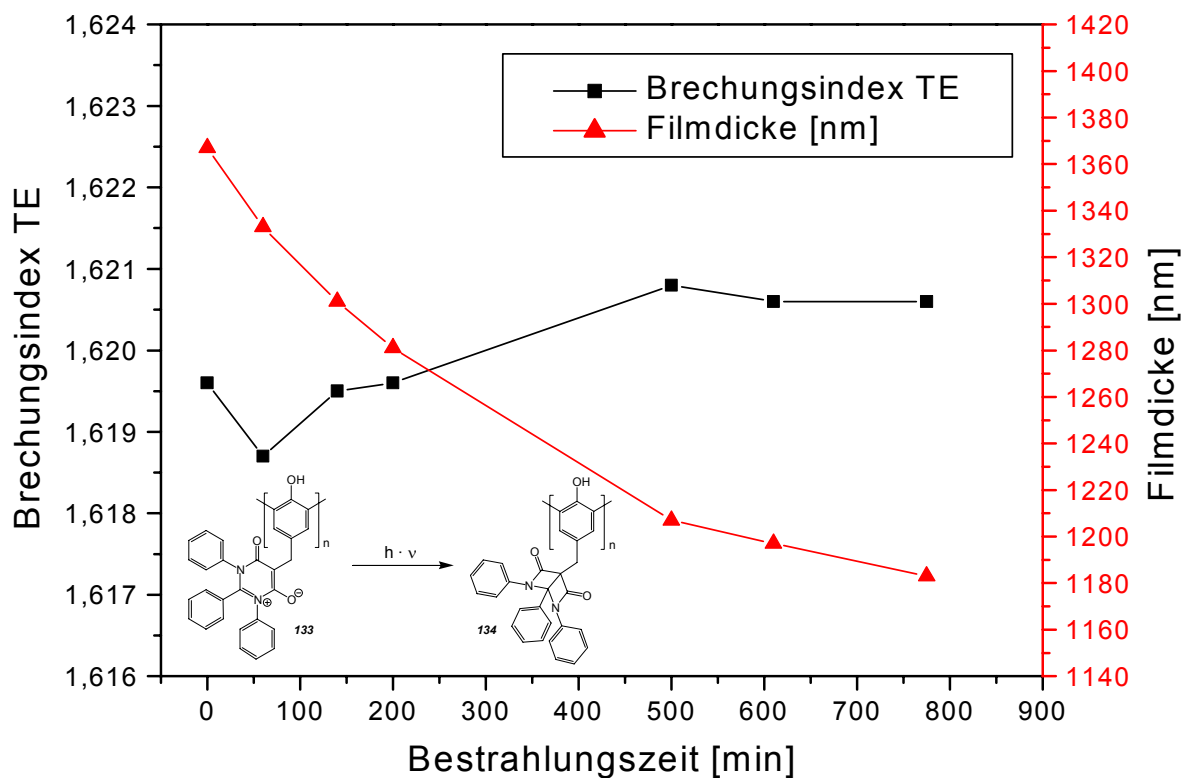


Abbildung 2.35: Zeitabhängige Entwicklung des Brechungsindex und der Filmdicke des mesoionischen Polyphenols (**133**), gemessen mit s-polarisiertem Licht (TE). Fehler: $\Delta n = \pm 0,004$ und $\Delta d = \pm 40$ nm

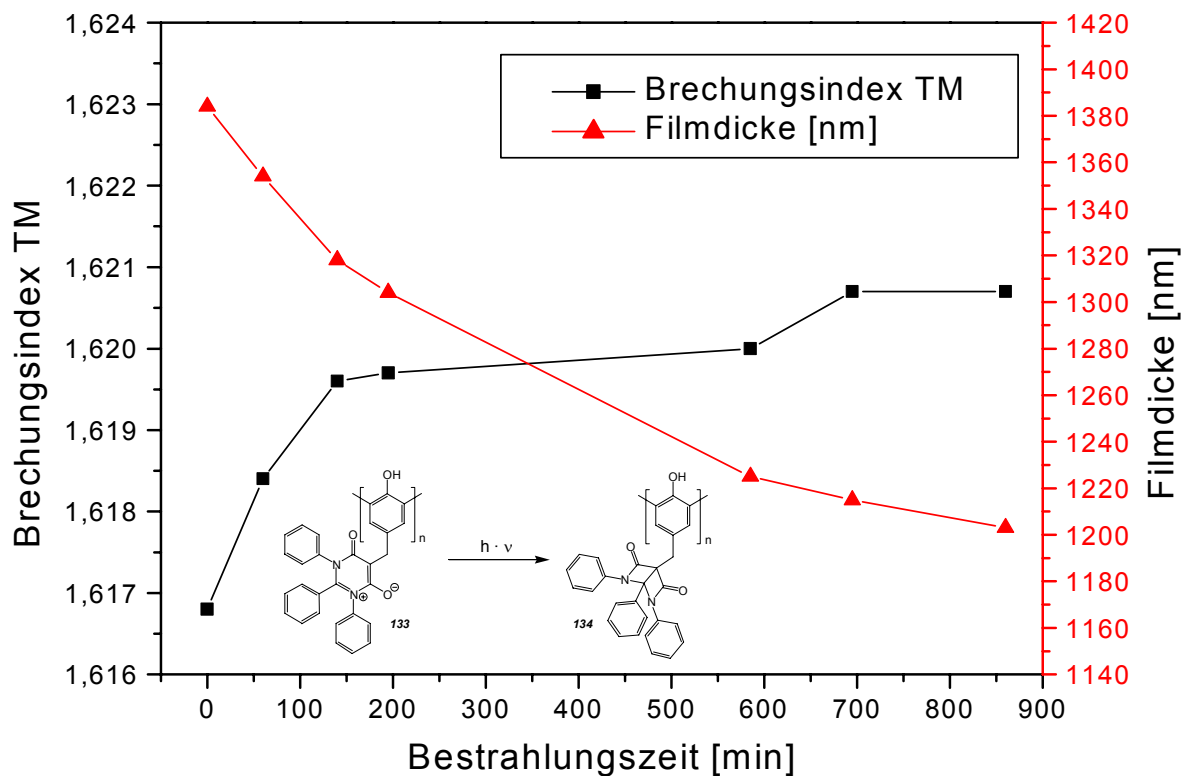


Abbildung 2.36: Zeitabhängige Entwicklung des Brechungsindex und der Filmdicke des mesoionischen Polyphenols (**133**), gemessen mit p-polarisiertem Licht (TM). Fehler: $\Delta n = \pm 0,004$ und $\Delta d = \pm 40$ nm

Die Abbildungen zeigen, dass der Brechungsindex sich innerhalb der Genauigkeit der Messwerte kaum ändert und sich nicht anisotrop verhält. Dagegen konnte eine sehr starke Abnahme der Filmdicke um 150 nm (11 %) beobachtet werden. Nach der Bestrahlung war das Polymer immer noch in THF löslich, es kann daher keine Vernetzung stattgefunden haben. Das IR-Spektrum der bestrahlten Verbindung **134** bestätigte durch das Fehlen der mesoionischen C=O Schwingung bei 1643 cm^{-1} und der Existenz einer starken Absorption bei 1693 cm^{-1} die Umsetzung zum Bis(β -lactam). Die anderen Bereiche des IR Spektrums hatten sich durch die Bestrahlung nur unwesentlich verändert, was ein deutlicher Hinweis für ein unverändertes Polyphenolrückgrat ist.

Die starke Abnahme der Filmdicke kann mit einer Reorientierung der Polymerkonformation erklärt werden, die durch einen unterschiedlichen sterischen Anspruch und eine Reduzierung des dipolaren Charakters der Bis(β -lactam) Funktion im Vergleich zu der mesoionischen Gruppe hervorgerufen wird. Mit der Erniedrigung der Filmdicke erhöht sich aber auch die Dichte des Materials. Entsprechend der anderen Ergebnissen geht die Photoreaktion zum Bis(β -lactam) mit einer Erniedrigung der molekularen Polarisierbarkeit einhergeht. In diesem Beispiel heben sich jedoch die Effekte der reduzierten molekularen Polarisierbarkeit und der Erhöhung der Dichte offensichtlich gegeneinander auf, sodass der Brechungsindex insgesamt nahezu konstant bleibt.

2.7 Holographische Gitterexperimente¹⁰⁵

Die bislang beschriebenen Ergebnisse haben bestätigt, dass Polymere mit mesoionischen Gruppen photoreaktiv sind. Die Wellenleitermodenspektroskopie (Kapitel 2.6) hat dabei gezeigt, dass die photochemische Umsetzung zum Bis(β -lactam) eine Veränderung des Brechungsindex und des Volumens mit sich bringt. Wie bereits in Kapitel 1.4 beschrieben wurde, können solche Substanzen zum Aufbau von holographischen Datenspeichern genutzt werden. Um die Möglichkeit dieser interessanten Anwendung auszuloten, wurde versucht, holographische Gitter in mesoionische Polymere einzuschreiben.

Das holographische Aufnahmeprinzip beruht auf der Interferenz zweier kohärenter Laserstrahlen. Der Ausgangslaserstrahl wird zunächst aufgeweitet und mit einem Mach-Zehnder-Interferometer in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Da die beiden Laserstrahlen unter verschiedenen Winkeln auf die Probe gelenkt werden, wird auf der Probe ein Interferenzgitter erzeugt, es findet somit eine räumliche Modulation der photochemischen Umsetzung statt. Der Aufbau zum Beschreiben holographischer Datenspeicher ist in Abbildung 2.37 schematisch dargestellt.

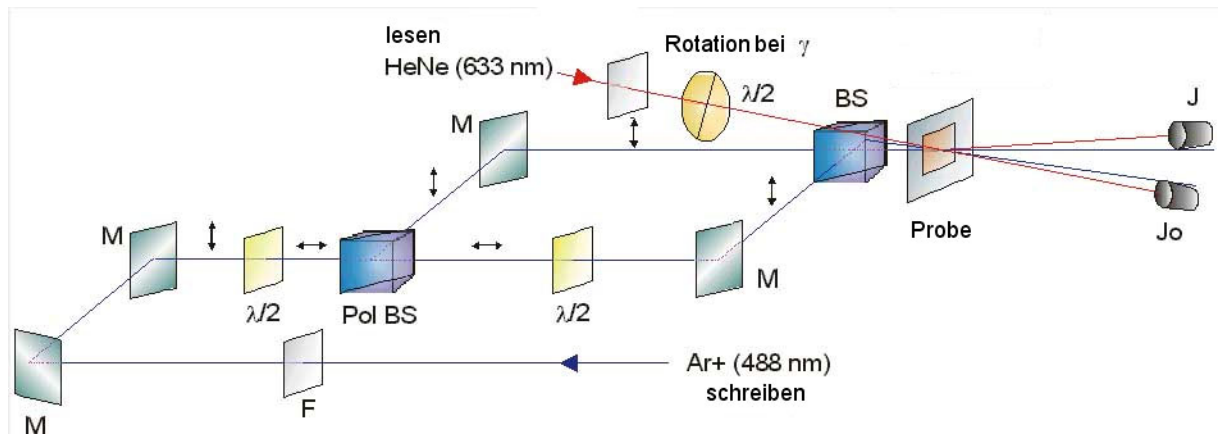


Abbildung 2.37: Schematischer Aufbau der Apparatur zum Einschreiben holographischer Gitter (Quelle: AK Wendorff, Philipps-Universität Marburg)

Das Auslesen erfolgt mit einem weiteren intensitätsschwachen Laserstrahl mit einer Wellenlänge, bei der die Probe nicht absorbiert, um eine Veränderung der Probe beim Auslesen zu verhindern. Üblicherweise verwendet man dafür einen HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm. Um die Stärke des holographischen Effektes zu quantifizieren, berechnet man die Beugungseffizienz η , die den Bruchteil der Laserintensität angibt, der von der ersten Beugungsordnung gebeugt wird. Sie ist von der Stärke der Brechungsindexänderung bei der Bestrahlung abhängig.

Als Polymer wurde das Poly[mesoionische 1-(4-ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**124**)^{38,39} verwendet, welches bei der Wellenleitermodenspektroskopie die stärksten Effekte zeigte. Zum Einschreiben des Gitters kam ein Krypton-Laser mit einer Wellenlänge von 407 nm zum Einsatz, die Schreibintensität betrug 1,1 W/cm². Insgesamt wurde die Probe 1000 Sekunden lang belichtet, in diesem Zeitraum wurde eine Energie von 530 J/cm² absorbiert. Der Verlauf der holographischen Wachstumskurve ist in Abbildung 2.38 dargestellt.

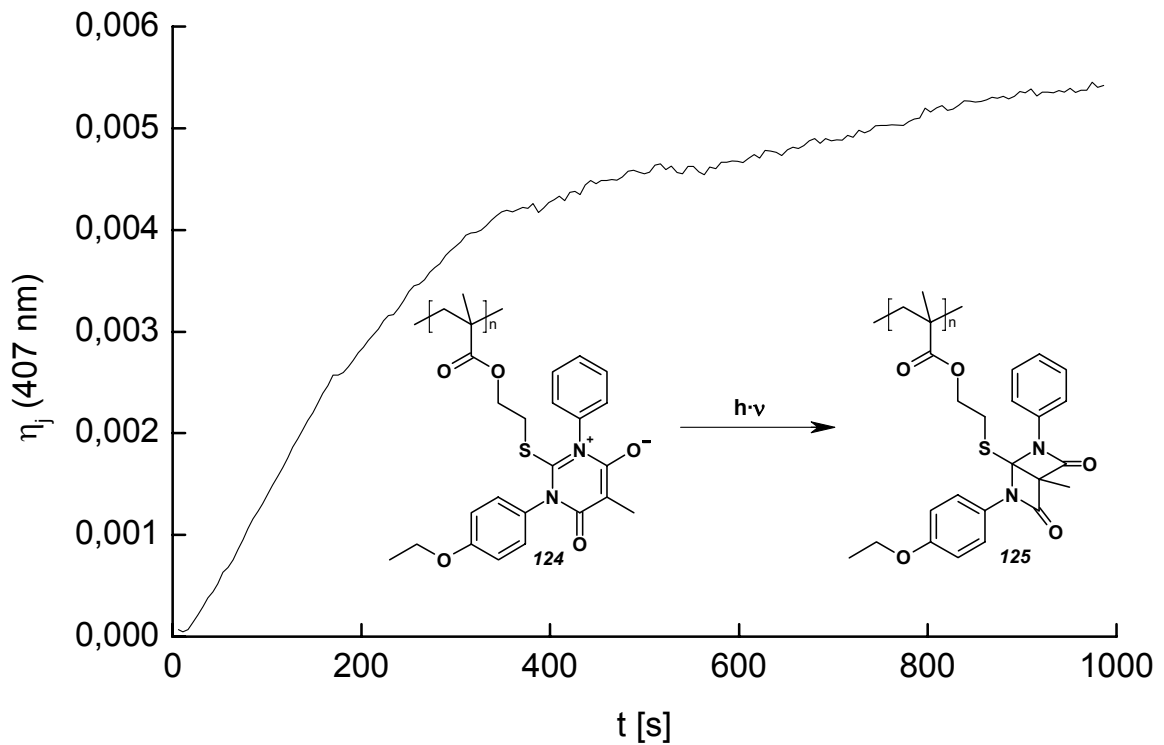


Abbildung 2.38: Holographische Wachstumskurve von Poly[mesoionischem 1-(4-ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenylcarboxyloxy)ethylthio]-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**124**)^{38,39}. η_j gibt den Beugungswirkungsgrad an

Abbildung 2.38 zeigt, dass die holographische Wachstumskurve innerhalb der ersten 400 Sekunden relativ stark ansteigt, wobei eine Beugungseffizienz von knapp über 0,004 erreicht wird. In den darauffolgenden 600 Sekunden erfolgt nur noch eine relativ geringe Veränderung, wobei eine maximale Beugungseffizienz von etwa 0,0055 erreicht wird.

Nach beendeter Belichtung wurde die Oberfläche des bestrahlten Fleckes mit einem Atomkraftfeldmikroskop untersucht. Es zeigte sich dabei, dass ein regelmäßiges Gitter mit einer Periodizität von 1,25 μm und einer Tiefe von 8 nm entstanden war. Die Gesamtdicke des Films betrug 1,6 μm .

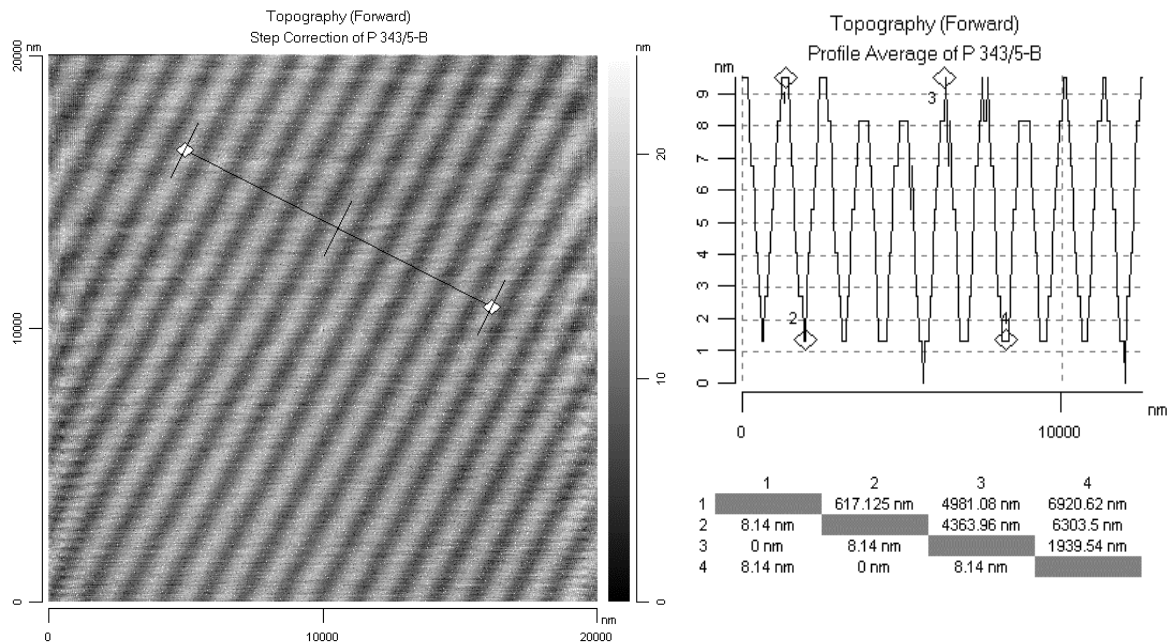


Abbildung 2.39: Nachweis der entstandenen Oberflächenwellen mit einem Atomkraftmikroskop infolge der Einschreibung holographischer Gitter

Da die Periodizität des Gitters in der Nähe der Wellenlänge von sichtbarem Licht liegt, ist der belichtete Fleck unter dem Lichtmikroskop als trüber Punkt erkennbar. Die mikroskopische Aufnahme ist in Abbildung 2.40 dargestellt.

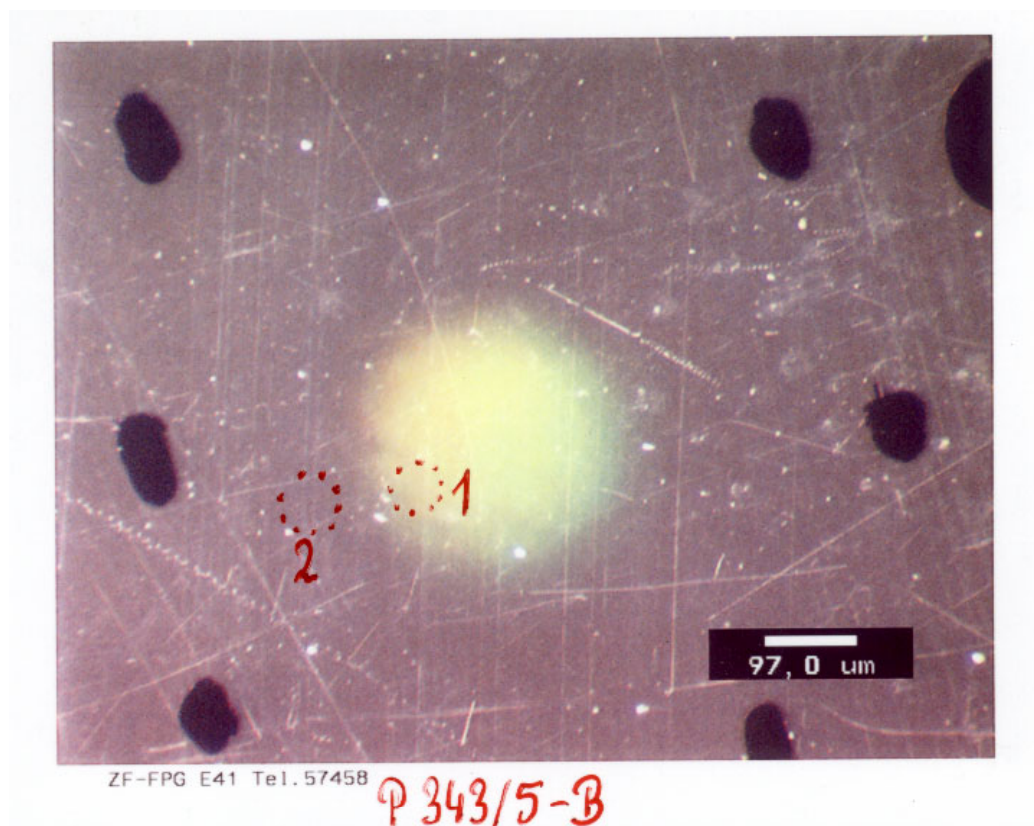


Abbildung 2.40: Lichtmikroskopische Aufnahme des belichteten Spots. Es ist eine deutliche Trübung zu erkennen

Als weiteres Polymer wurde auch Poly[mesoionisches 2-cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarboxyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**126**) eingesetzt. In diesem Fall wurde zum Belichten ein Argon-Ionen Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm und einer Schreibintensität von 500 mW/mm² verwendet. Die holographische Wachstumskurve von diesem Material ist in Abbildung 2.41 dargestellt.

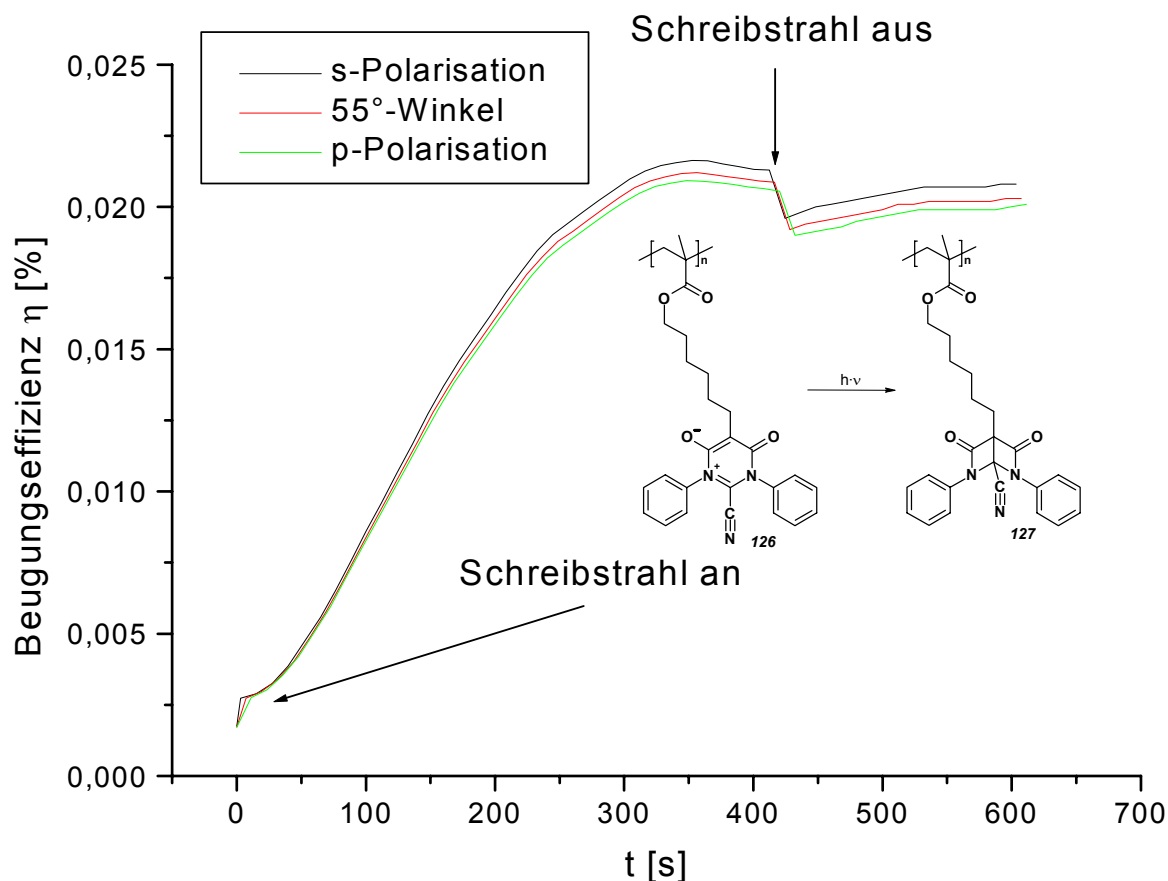


Abbildung 2.41: Holographische Wachstumskurve von Poly[mesoionischem 2-cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarboxyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**126**), aufgenommen mit unterschiedlichen Polarisationszuständen des Leselasers

Bei dieser Probe wurde die maximale Beugungseffizienz nach etwa 350 Sekunden erreicht. Die bei verschiedenen Polarisierungen des Leselasers gemessenen Kurven unterscheiden sich von einander nur geringfügig, die optische Anisotropie des eingeschriebenen Gitters ist somit relativ klein.

Die Beugungseffizienz des holographischen Gitters von vielen Proben lässt sich verbessern, indem man das Gitter thermisch entwickelt. Die Probe mit dem Gitter wurde daher mit einer Heizrate von 10°C pro Minute von 25°C auf 125°C erhitzt, um die Möglichkeit einer Kontrastverstärkung zu erproben. Die Veränderungen der Beugungseffizienz beim Erhitzen sind in Abbildung 2.42 dargestellt.

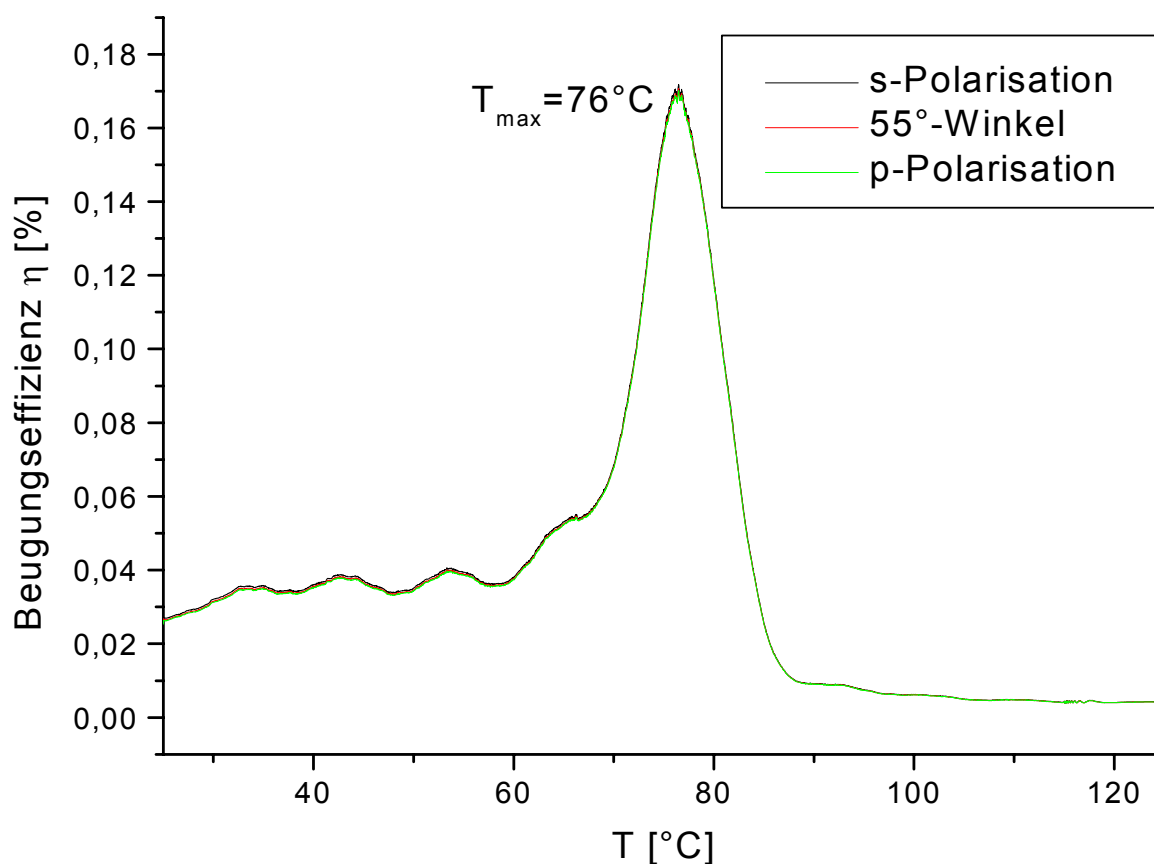


Abbildung 2.42: Thermische Entwicklung des holographischen Gitters aus Poly[mesoionischem 2-cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**126**)

Ab einer Temperatur von etwa 60°C erkennt man eine deutliche Zunahme der Beugungseffizienz, die bei 76°C ihr Maximum von $\eta = 0,17$ erreicht. Eine weitere Zunahme der Temperatur führt zu einer irreversiblen Zerstörung des Gitters. DSC-Messungen des verwendeten Polymers zeigten einen Glasübergang bei 78°C. Das Gitter wird daher offensichtlich durch die Vermischung der bestrahlten und unbestrahlten Segmente im Polymer zerstört.

2.8 Kinetik der Photoreaktion im Polymer-Film

Alle bislang vorgestellten Ergebnisse bestätigen die Photoreaktivität polymerer mesoionischer Pyrimidinium-olate. Aufgrund der gefundenen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften sind die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere prinzipiell gut für technische Anwendungen geeignet. Die Messungen haben aber auch gezeigt, dass die Photoreaktion sehr langsam verläuft.

Dafür kommen mehrere Gründe in Betracht. Einerseits ist der HOMO-LUMO Übergang bei den hier betrachteten mesoionischen Systemen sehr breit. Die große Breite hängt offensichtlich damit zusammen, dass die Lage der Absorptionsbande sehr stark von dem Schwingungszustand der Probe abhängt, was auch zu niedrigen Absorptionswerten bei

den jeweiligen Absorptionswellenlängen. Damit treten bei monochromatischer Bestrahlung nur wenige Lichtquanten mit der Substanz in Wechselwirkung, während das meiste Licht die Probe ungehindert passieren kann. Diese Eigenschaft ist jedoch molekulspezifisch und kann, wenn die Photoreaktion nicht bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt werden soll, experimentell nicht beeinflusst werden. Ein weiterer geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Photoreaktion ist die Quantenausbeute. Jedes absorbierte Lichtquant führt zu einem angeregten Zustand im Molekül. Damit wird die eigentliche Photoreaktion ermöglicht, es hängt aber noch von weiteren Faktoren ab, ob sie auch stattfindet. Hierbei spielen insbesondere auch sterische Faktoren eine Rolle, da der komplette sechsgliedrige Pyrimidinring eine abgewinkelte Struktur einnehmen muss (siehe Schema 1.2). So wurde in früheren Arbeiten schon gezeigt, dass die Länge der Alkylsubstitution an Position 5 des Pyrimidinringes sich auf die Geschwindigkeit der Photoreaktion in Lösung auswirkt^{34,38}. Eine längere Alkylkette erfordert, dass sich größere Bereiche im Molekül umorientieren, die Photoreaktion wird dadurch verlangsamt.

Betrachtet man die Kinetik der Photoreaktion im Polymer-Film, spielt auch die Umgebung der photoreaktiven Gruppen eine wichtige Rolle. Durch die Abwinklung des Moleküls verändert sich der Raumbedarf und speziell auch die Form des Volumenelementes erheblich, eine starre Umgebung könnte so die Geschwindigkeit der Photoreaktion stark herabsetzen. Umgekehrt sollte sich die Geschwindigkeit erhöhen lassen, wenn man die photoreaktiven Gruppen in eine möglichst weiche Umgebung einbettet.

Um die Kinetik der Photoreaktion im Film unter verschiedenen Bedingungen und von verschiedenen Proben vergleichen zu können, wurde eine Apparatur entsprechend Abbildung 2.43 aufgebaut.

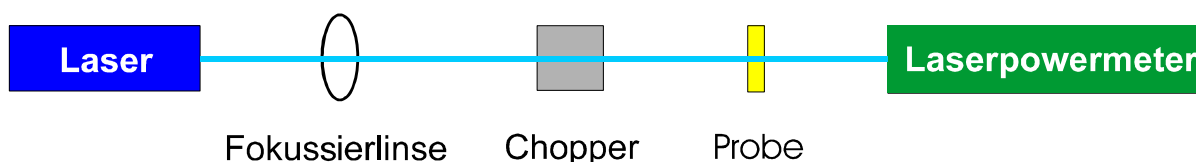


Abbildung 2.43: Schematischer Aufbau des Experimentes zur Messung der Kinetik der Photoreaktion mesoionischer Pyrimidinium-olate im Film

Der Lichtstrahl eines HeCd-Lasers mit einer Wellenlänge von 442 nm wurde mit einer Fokussierlinse auf einen definierten Querschnitt einjustiert und durch einen Chopper auf die Probe gelenkt. Hinter der Probe wurde ein Laserpowermeter platziert, welches die durch den Chopper modulierte Strahlungsintensität in elektrische Spannungen umsetzt. Die Aufzeichnung der von der Probe transmittierten Strahlung erfolgte in Abständen von einer Sekunde.

Zu Beginn der Bestrahlung ist die Intensität der transmittierten Strahlung durch die Absorption in der Probe herabgesetzt. Mit fortschreitender Umsetzung zum Bis(β -lactam) nimmt die Absorption ab und die Transmission steigt an, bis nach einer vollständigen Umsetzung eine Sättigung erreicht wird.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden für die Kinetikmessungen durch Spincoating erzeugte Filme mit einer Dicke von etwa 1,5 μm verwendet. Bei dieser

Filmdicke wird von den Polymeren maximal 15 % der Laserintensität absorbiert, dies ist ausreichend, um genügend stabile Messwerte im Vergleich zu den Schwankungen der Laserintensität zu erhalten. Die Absorption ist aber auch nicht so hoch, dass bei der zu betrachtenden Genauigkeit eine Abschwächung der Laserintensität durch die Absorption in der Probe für die Kinetik der hinteren Filmschichten berücksichtigt werden muss. Bei konstanter Laserleistung sollte die Geschwindigkeit der Photoreaktion mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung zu beschreiben sein.

Zur Auswertung der Messdaten wurde zunächst der Sättigungswert der Laserintensität I_s durch Mittelung der Messwerte nach dem Erreichen der Sättigung bestimmt. Anschließend wurde die Anzahl der noch nicht umgesetzten mesoionischen Gruppen $[M]_t$ nach Gleichung 2.8 aus den Messwerten I_t berechnet.

$$[M]_t = I_s - I_t \quad \text{Gleichung 2.8}$$

Der erste Wert der Messreihe $[M]_t$ wurde als $[M]_0$ angenommen. Nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Gleichung 2.9) wurde nun $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Zeit t aufgetragen (Abbildung 2.44).

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = k \cdot t \quad \text{Gleichung 2.9}$$

Die Steigung der Regressionsgeraden dieser Auftragung entspricht der Geschwindigkeitskonstante k . Man erkennt deutlich, dass die Messungen mit fortschreitender Annäherung an den Sättigungswert ungenauer werden, da dann die Schwankungen der Laserintensität mehr Bedeutung erlangen. Die stark abweichenden Messwerte kurz vor dem Erreichen der Sättigung wurden daher nicht mehr für die lineare Regression berücksichtigt.

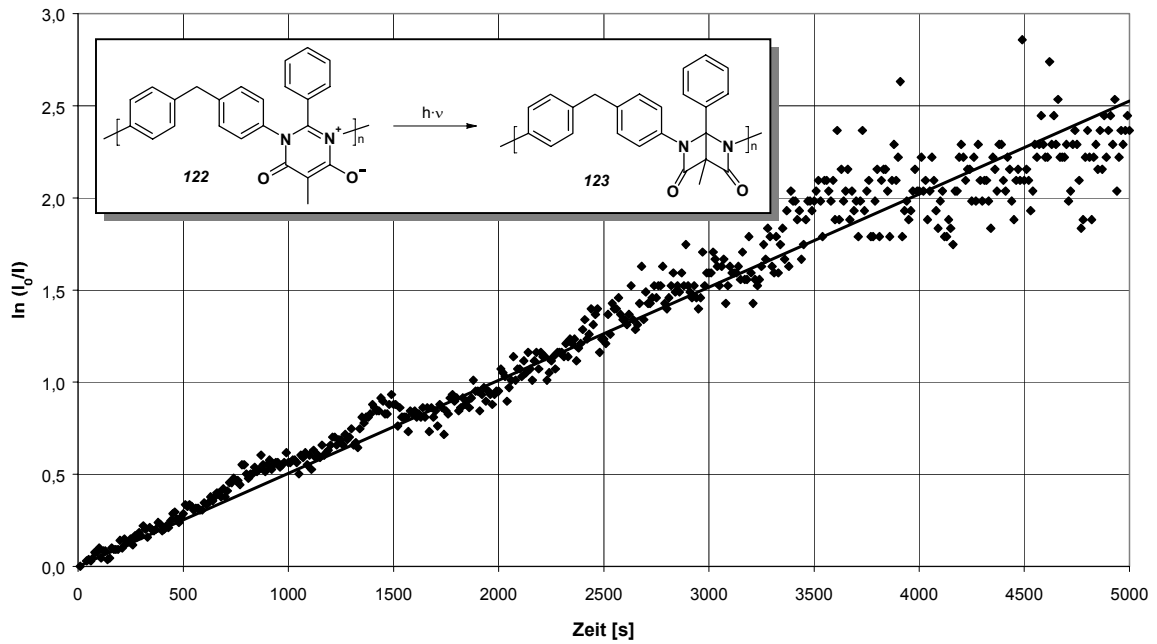


Abbildung 2.44: Auftragung der Messwerte zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k am Beispiel des Mesoions aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**)

Da Polymere allgemein mit zunehmender Temperatur weicher werden, sollte sich die Photoreaktion durch Erhitzen beschleunigen lassen. Aus diesem Grund wurde das Copolymer (**135**) aus mesoionischem 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat^{38,39} und Methylmethacrylat bei verschiedenen Temperaturen von 30°C bis 160°C in Bezug auf die Kinetik der Photoreaktion vermessen (Abbildung 2.45).

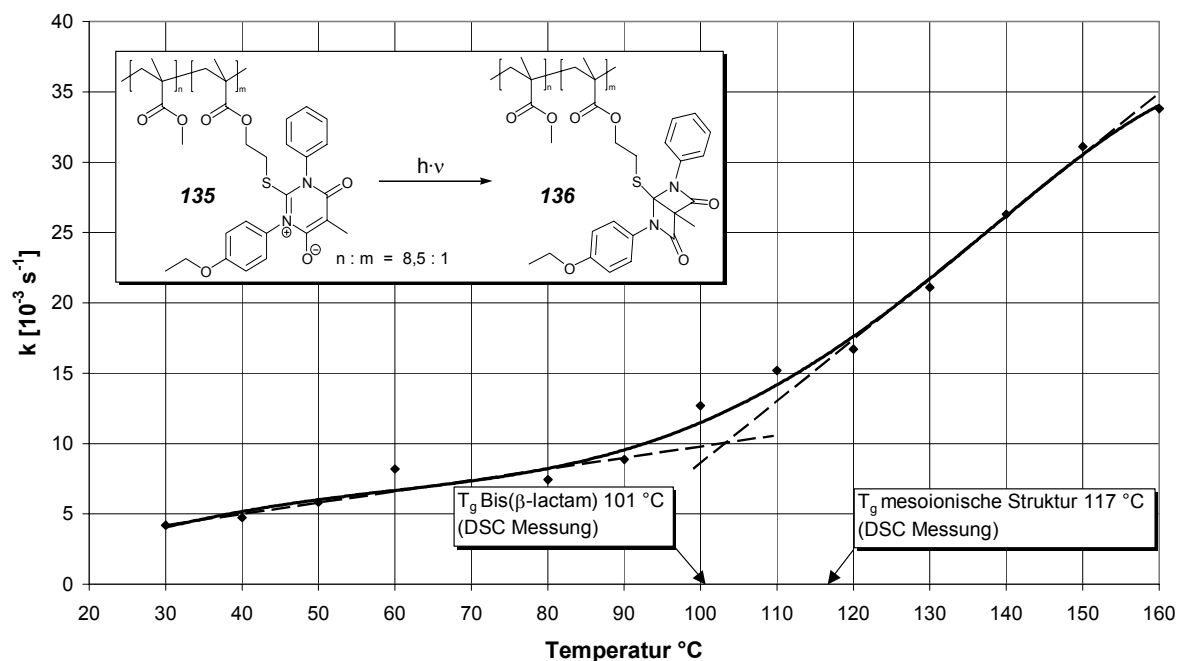


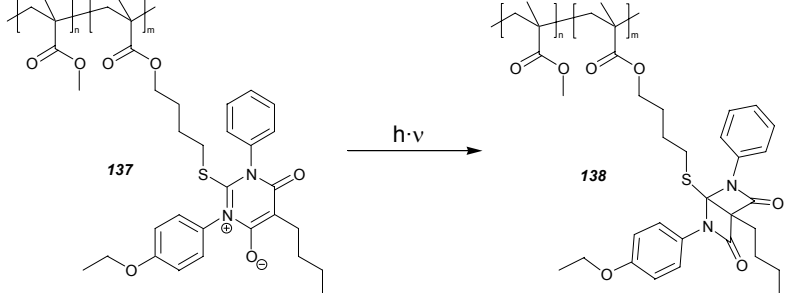
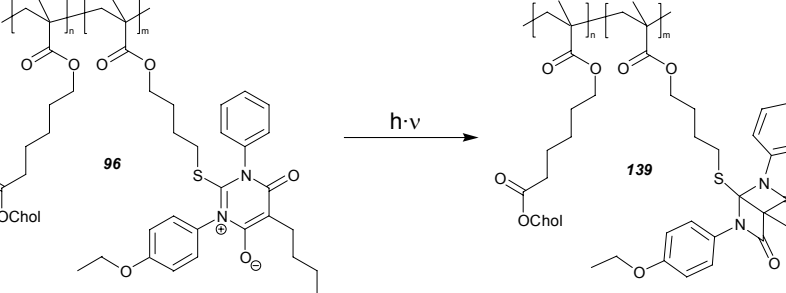
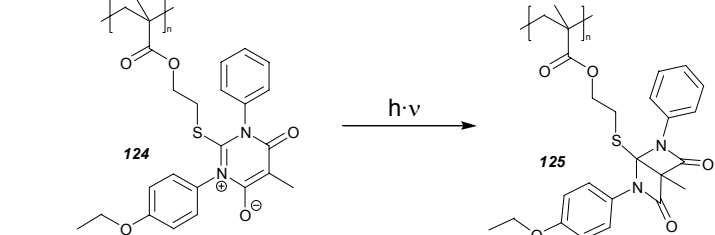
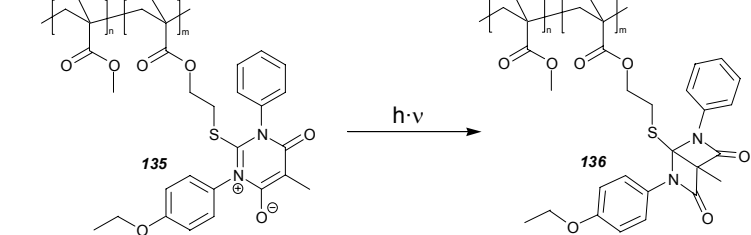
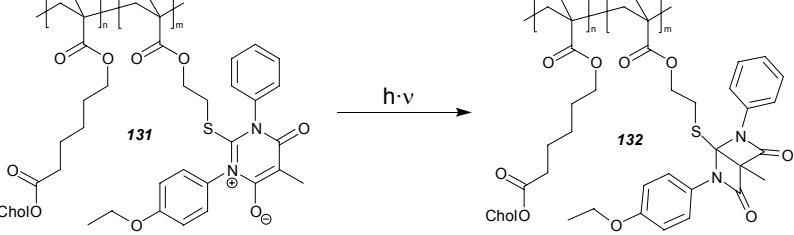
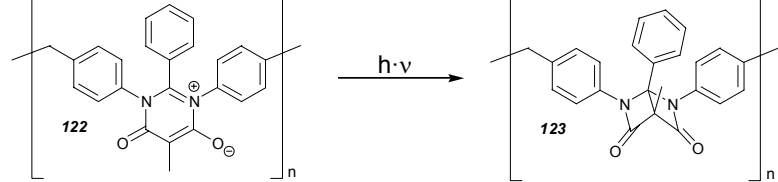
Abbildung 2.45: Temperaturabhängigkeit der Cyclisierungskinetik des Copolymers (**135**) aus mesoionischem 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenylcarboxyloxy)ethylthio]-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat^{38,39} und Methylmethacrylat im Film

Bis zu einer Temperatur von etwa 100°C verändert sich die Geschwindigkeitskonstante der Photoreaktion nur geringfügig. Ab dieser Temperatur beschleunigt sich die Zunahme immer mehr, bis bei etwa 120°C die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten wieder konstant bleibt. Der Bereich, welcher der Krümmung der Kurve entspricht, liegt in dem Intervall der Glasübergangstemperaturen des mesoionischen Polymers **135** (117°C) und des photochemisch umgesetzten Polymers mit der Bis(β -lactam) Struktur **136** (101°C).

Dieses Verhalten kann man damit erklären, dass die mesoionischen Gruppen bis zum Erreichen von T_g durch die sehr starre Umgebung fixiert werden, was den Prozess der Abwinklung des Moleküls nach Erreichen des angeregten Zustandes erheblich erschwert und damit die Quantenausbeute senkt. Mit dem Erreichen der Glasübergangstemperatur ist ein lokales Fließen von einzelnen Segmenten möglich und die Geschwindigkeitskonstante der Photoreaktion nimmt zu. Mit steigender Temperatur wird die Umgebung nun immer beweglicher und damit die Geschwindigkeitskonstante immer größer. Bei Temperaturen oberhalb von 160°C beginnt die Zersetzung des Polymers, in diesem Bereich konnten daher keine Messungen mehr vorgenommen werden. Insgesamt konnte nur durch eine Temperaturerhöhung eine Beschleunigung um Faktor 8 erreicht werden.

Für technische Anwendungen ist ein Erhitzen der Polymere allerdings oft nicht praktikabel. Es wurden daher verschiedene Polymere miteinander verglichen, insbesondere wurden dabei auch die flüssigkristallinen Copolymere aus Kapitel 2.2.2 für die Messungen eingesetzt, deren Glasübergangstemperatur in der Nähe der Raumtemperatur liegt. Eine Übersicht über die vermessenen Polymere und deren Geschwindigkeitskonstante k der Photoreaktion ist in Tabelle 2.8 dargestellt.

Tabelle 2.8: Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten k der Photoreaktion im Film für verschiedene Polymere

<i>Polymer</i>	$k [10^{-3} \text{ s}^{-1}]$
 <p>137 $\xrightarrow{h \cdot \nu}$ 138</p>	0,63
 <p>96 $\xrightarrow{h \cdot \nu}$ 139</p>	2,1
 <p>124 $\xrightarrow{h \cdot \nu}$ 125</p>	1,4
 <p>135 $\xrightarrow{h \cdot \nu}$ 136</p>	1,5
 <p>131 $\xrightarrow{h \cdot \nu}$ 132</p>	6,8
 <p>122 $\xrightarrow{h \cdot \nu}$ 123</p>	0,40

Aus Tabelle 2.8 werden zwei Faktoren deutlich, welche die Kinetik der Photoreaktion beeinflussen. Wie bei der Photoreaktion mesoionischer Pyrimidinium-olate in Lösung schon beobachtet wurde^{34,38}, führt auch im Film eine Methylgruppe anstatt einer längeren Alkankette an Position 5 des Pyrimidin Ringes zu einer Beschleunigung der Photoreaktion. Je nach Comonomer ist die Geschwindigkeitskonstante um Faktor 2-3 höher.

Sehr deutlich wird aber auch der Einfluss der flüssigkristallinen Comonomere. Diese Copolymere lassen sich um Faktor 3,5-4,5 schneller photochemisch umschalten, als die entsprechenden Homopolymere. Dieses Ergebnis bestätigt damit eindeutig, dass die flexible flüssigkristalline Umgebung zu einer erheblichen Beschleunigung der Photoreaktion führt, ohne dass dazu die Temperatur erhöht werden muss. Die Verwendung von MMA als Comonomer bringt dagegen fast keinen Effekt.

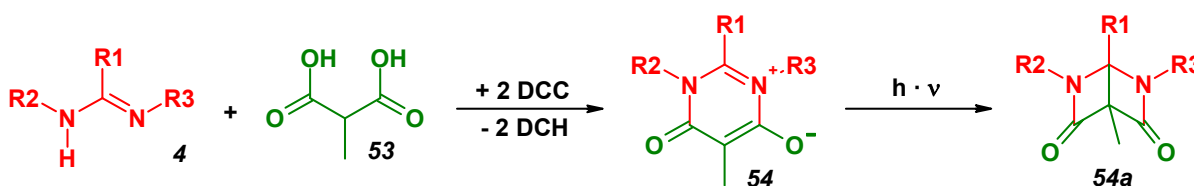
Am langsamsten erfolgt die Umsetzung des Mesoions aus 2-Phenyl-polyamidin (**122**), bei diesem Hauptkettenpolymer verändert sich durch die Photoreaktion auch die Struktur der gesamten Polymerkette, was bei einem Polymer unterhalb der Glasübergangstemperatur nicht spannungsfrei geschehen kann. Es muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass bei diesem Chromophor aufgrund der anderen Substituenten das Maximum der Absorption bei kürzeren Wellenlängen liegt. Der Laser trifft diese Bande daher nur in der langwelligen Flanke, wo nur wenig Licht absorbiert wird.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Durchführung weiterer Untersuchungen auf der Basis der bislang bekannten Ergebnisse über polymergebundene Pyrimidinium-olate, auch im Hinblick auf mögliche Anwendungen.

Dazu wurde eine Reihe niedermolekularer mesoionischer Pyrimidinium-olate (**54**) durch Kondensation verschiedener Amidine (**4**) mit Methyalmalonsäure (**53**) hergestellt, um deren photochemisches Verhalten bei der Reaktion zum Bis(β -lactam) (**54a**) zu analysieren. Dabei konnte insbesondere die Wellenlänge des dem HOMO-LUMO Überganges entsprechenden Absorptionsmaximums in einem Bereich zwischen 320 und 490 nm verändert werden. Es wurden auch Vergleiche mit semiempirisch berechneten Werten (AM1, ZINDO) durchgeführt, wobei bei einigen Verbindungsklassen recht gute Übereinstimmungen gefunden werden konnten. Häufig korrelieren die berechneten Werten vieler Verbindungen aber nur schlecht mit den Eigenschaften, für eine gezielte Vorhersage müssten daher ab-initio oder dichtefunktionale Methoden eingesetzt und die Lösungsmittel berücksichtigt werden.

Neben den klassischen mesoionischen Verbindungen mit aromatischen N-Substituenten wurden in dieser Arbeit auch rein aliphatisch substituierte mesoionische Verbindungen synthetisiert. Aufgrund der geringen Ausbeute wurden bislang keine weiteren Untersuchungen von diesen Verbindungen durchgeführt.



Schema 3.1: Allgemeine Synthese und Photoreaktion mesoionischer Pyrimidinium-olate

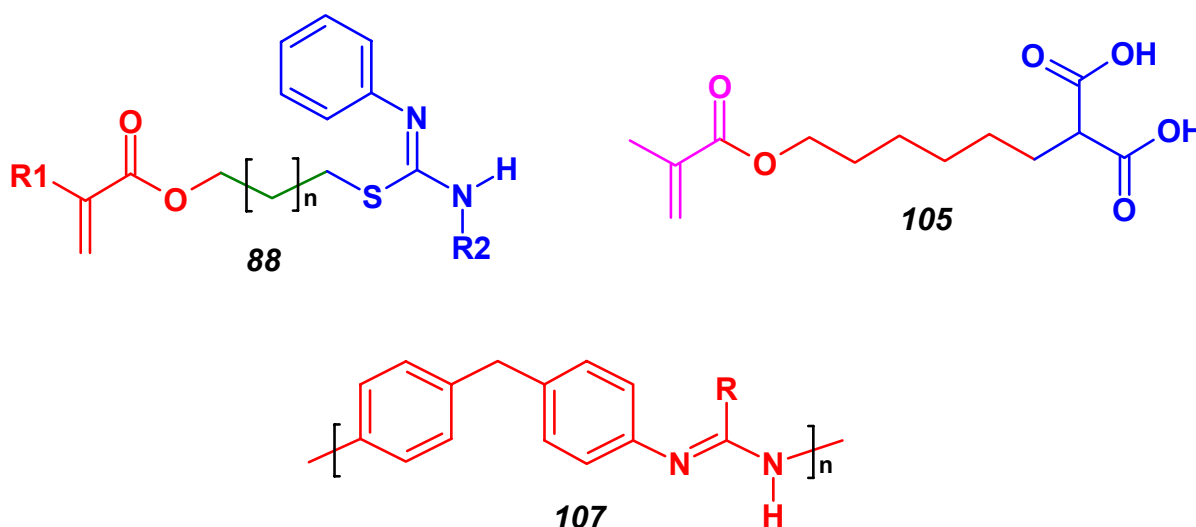
Die Synthesen erster mesoionischer Pyrimidinium-olat Polymere, die auf Methacrylaten als radikalisch polymerisierbarer Gruppe basierten, wurden bereits in früheren eigenen Arbeiten durchgeführt. Da sich diese Monomere im Gegensatz zu substituierten Styrolen ohne den Zusatz von Reglern zu löslichen relativ hochmolekularen Polymeren umsetzen lassen, wurde dieses Verfahren auf weitere Beispiele ausgedehnt.

Es wurde eine neue Methode angewendet, Monomere mit variablen Spacerlängen zwischen der polymerisierbaren Gruppe und der mesoionischen Funktion auf der Basis von α,ω -Dibromalkanen herzustellen. Die Anbindung der mesoionischen Gruppe erfolgte dabei über eine Thiobrücke an Position 2 des mesoionischen Pyrimidinium-olat Ringes, die synthetische Vorstufe besteht dementsprechend aus einem polymerisierbaren Isothioharnstoff (Verbindung **88** in Schema 3.2).

Da vorangegangene Experimente gezeigt hatten, dass die Absorptionswellenlänge stark durch die Substituenten der Amidinkomponente beeinflussbar ist, wurden auch Polymere mit einer Anbindung der Malonsäure an das Methacrylat hergestellt, was einer Anbindung über Position 5 des mesoionischen Pyrimidinium-olat Ringes entspricht. Da-

durch konnte die niedermolekulare Amidinkomponente (**4**) frei gewählt werden. Die gewählte Synthesestrategie ging von 1,6-Hexandiol als Spacer aus, der nach einer Monotosylierung mit dem durch NaH aktivierten Di-(*tert*-butyl)-malonat umgesetzt wurde. Nach der Veresterung der zweiten Hydroxygruppe mit Methacrylsäure wurden die *tert*-Butyl Schutzgruppen sauer abgespalten, wodurch die Verbindung **105** in Schema 3.2 erhalten wurde.

Weiterhin wurden auch Polymere hergestellt, welche die mesoionische Gruppe in der Hauptkette enthielten. Es wurden dazu polymere Amidine (**107**) mit Methylmalonsäure (**53**) unter Zusatz von DCC polymeranalog umgesetzt, wobei ein Umsatz von 65 % erreicht werden konnte.

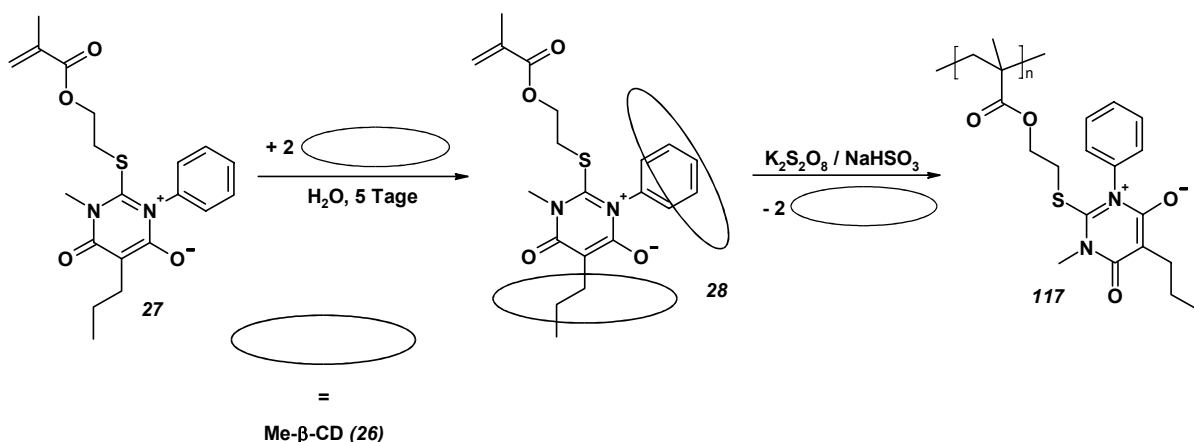


Schema 3.2: Anbindung mesoionischer Pyrimidinium-olate an Polymere

Am Beispiel von mesoionischem 2-[2-(Isopropenylcarboxyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**27**) wurde auch eine Polymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Dazu wurde der 2:1 Komplex (**28**) aus Meß-CD (**26**) und dem Monomer (**27**) mit einem wasserlöslichen Redoxinitiator polymerisiert. Das ausgefallene Produkt enthielt neben einem Oligomeranteil das Polymer mit einem Molekulargewicht von 3.000 g/mol und einer niedrigen Polydispersität von 1,3. Eine Verringerung der Initiatorkonzentration bewirkte keinen Einfluss auf das Molekulargewicht. Eine genaue Untersuchung dieses Effektes könnte weitere Hinweise auf den Mechanismus der Polymerisation liefern und ist daher eine interessante Aufgabe für zukünftige Forschungsarbeiten.

Außerdem wurden auch Copolymere aus dem Komplex **28** und komplexiertem Methylmethacrylat hergestellt. Das Copolymer zeigte ein von dem in DMF ohne Cyclodextrin hergestellten Copolymer abweichendes massenabhängiges Einbauverhältnis. Für genauere Untersuchungen müssten die Komplexbildungskonstanten für beide Monomere gemessen und die Copolymerisationsparameter dieses Systems bestimmt werden. Weiterhin müsste die Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung und des Molekulargewichtes von der Polymerisationszeit und somit vom Umsatz gemessen werden. Diese Untersuchungsmethoden erfordern allerdings größere Mengen der Monomere, wobei

jedoch die mesoionische Verbindung nur mit hohem Aufwand in großem Maßstab hergestellt werden kann.



Schema 3.3: Komplexierung und Polymerisation von mesoionischem 2-[2-(Isopropenylcarboxyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**27**) in Wasser

Photosensible Polymere haben eine wichtige technische Bedeutung beim Einsatz als Photoresists und zur Herstellung von optischen Datenspeichern. In dieser Arbeit wurden daher erstmals Untersuchungen der Photoreaktion mesoionischer Pyrimidinium-olate im Polymerfilm durchgeführt. Es konnte dabei nachgewiesen werden, dass bei der Laserbestrahlung im Film ebenso wie bei der Bestrahlung in Lösung die Photoreaktion zu den entsprechenden Bis(β-lactamen) abläuft. Eine sichtbare Veränderung bei der Bestrahlung ist der Verlust der Farbe (Abbildung 3.1).

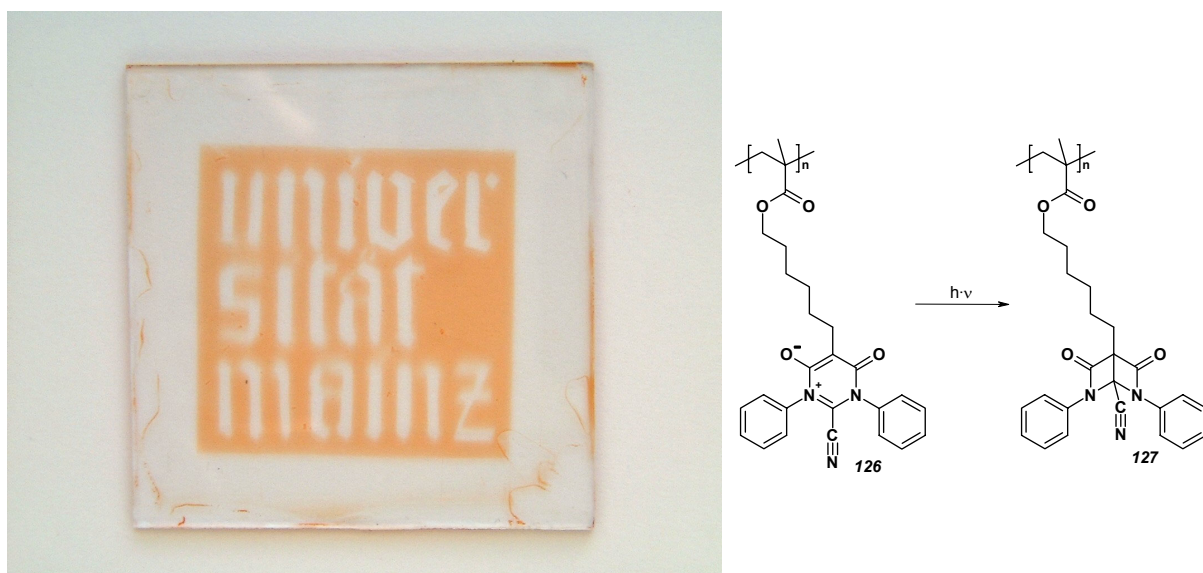


Abbildung 3.1: Foto des durch die Verwendung einer Schablone partiell bestrahlten Films von Poly[mesoionischem 2-cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarboxyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (**126**)

Um die physikalischen Eigenschaften der Polymere mit mesoionischen Gruppen und Veränderungen bei der Bestrahlung erfassen zu können, wurden dielektrische Messun-

gen durchgeführt. Es konnten mehrere Prozesse gefunden werden, die sich nach Arrhenius linearisieren lassen (Abbildung 3.2).

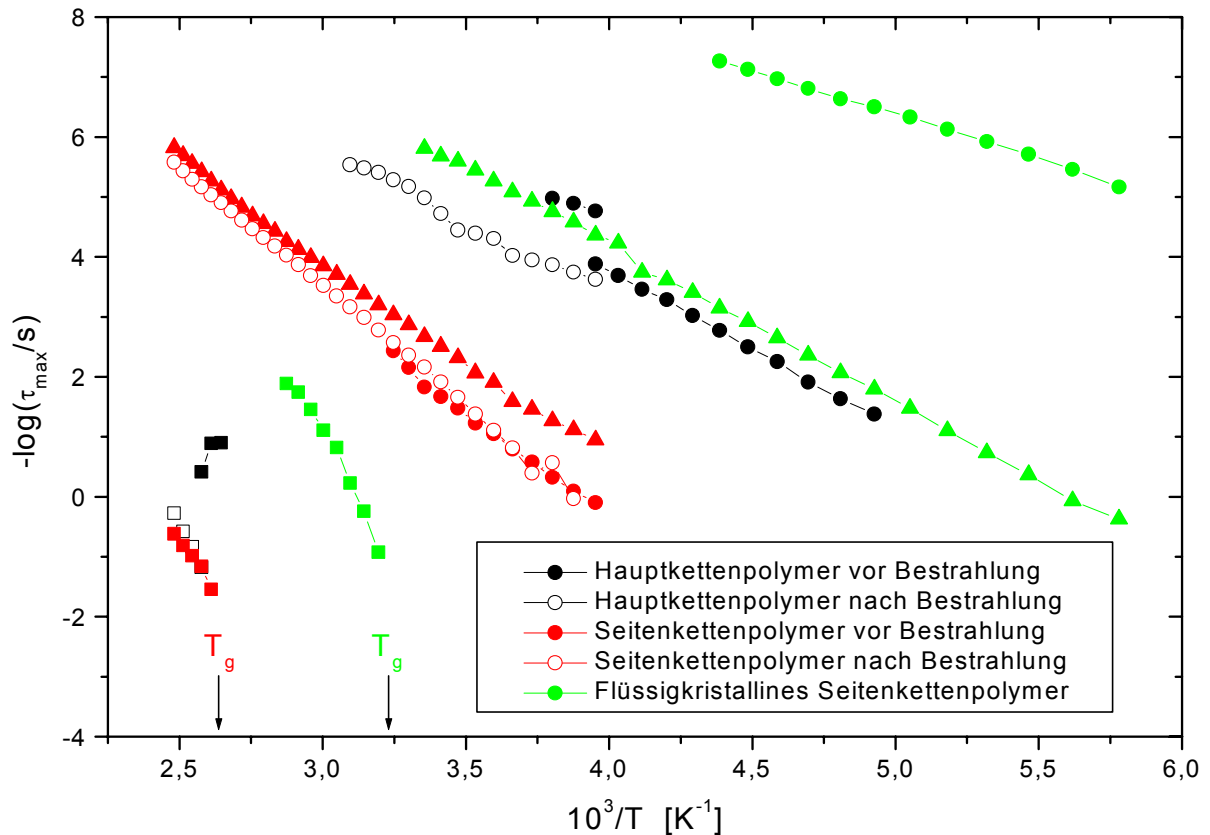
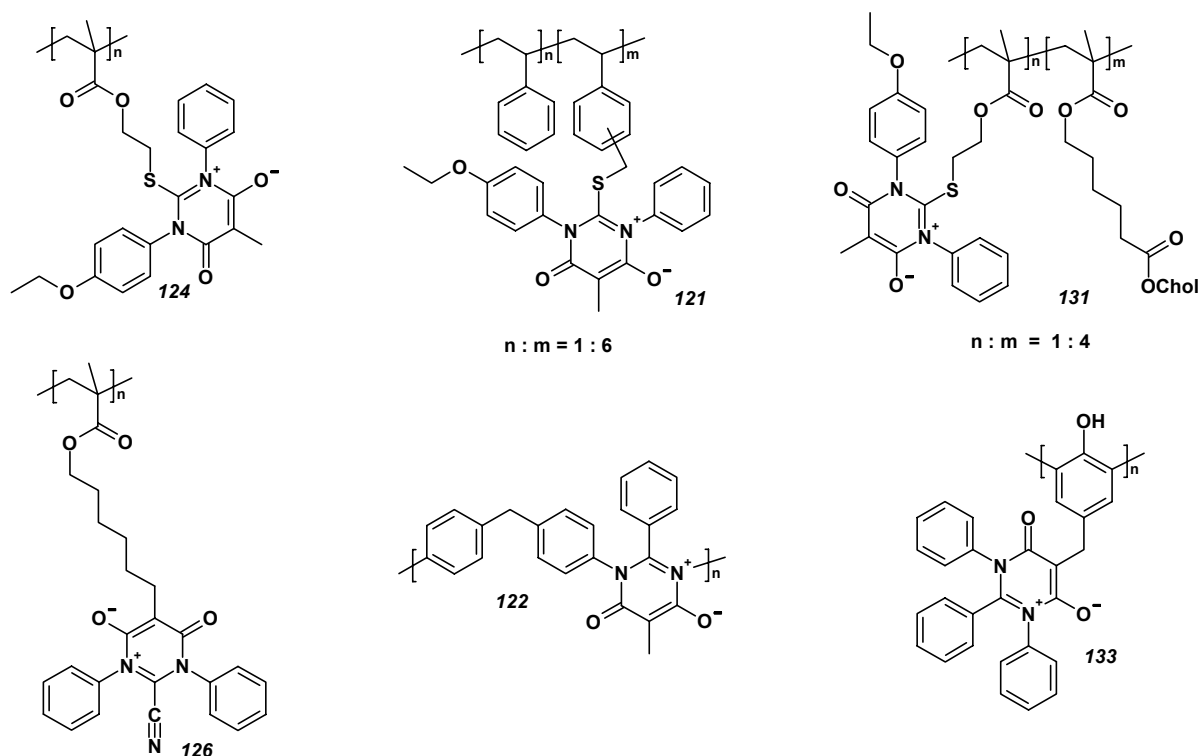


Abbildung 3.2: Arrhenius-Auftragung der Maxima des dielektrischen Verlustes bei verschiedenen Temperaturen

Der Hochtemperaturprozess beschreibt die Rotation des gesamten Kettenbereiches. Die Temperaturen, bei denen dieser Prozess ermöglicht wird, sind dementsprechend der Glasübergangstemperatur ähnlich.

Weiterhin konnte mit der dielektrischen Spektroskopie festgestellt werden, dass die photochemische Umsetzung zu einer Erhöhung des Speichermoduls über den gesamten Frequenzbereich führt, was auf einer Verringerung des Brechungsindexes beruht. Bei dem Hauptkettenpolymer **122** konnte zusätzlich eine Verlangsamung der Prozesse durch die Bestrahlung gefunden werden.

Um die Auswirkung der Photoreaktion auf den Brechungsindex und die Schichtdicke genau quantifizieren zu können, wurde die Wellenleitermodenspektroskopie eingesetzt. Beide Eigenschaften lassen sich bei dieser Methode aus den Winkeln berechnen, bei denen das Licht eines HeNe-Lasers an einem Gitter in den Film einkoppelt. Es wurden verschiedene Typen von Polymeren (Schema 3.4) vermessen und die Ergebnisse miteinander verglichen (Tabelle 3.1).



Schema 3.4: Mit der Wellenleitermodenspektroskopie vermessene Polymere

Tabelle 3.1: Vergleich der aus der Wellenleitermodenspektroskopie erhaltenen Daten verschiedener Polymere

<i>Polymer</i>	<i>anisotrop</i>	<i>n</i>	<i>d [nm]</i>	Δn	$\Delta d [nm]$	$\Delta n [\%]$	$\Delta d [\%]$
124	nein	1,605	711	-0,022	35	-3,6	4,9
121	nein	1,600	758	—	—	—	—
131	nein	1,539	1733	-0,005	20	-0,9	1,2
126	nein	1,573	795	-0,014	34	-2,4	4,2
122	ja	1,619	1129	-0,003	-14	-0,4	-1,2
133	nein	1,619	1375	0,002	-150	0,4	-11,0

Die auf Methacrylaten basierenden Polymere mit der mesoionischen Gruppe in der Seitenkette **124**, **131** und **126** zeigten bei der Bestrahlung eine Abnahme des Brechungsindex bei einer gleichzeitigen Zunahme der Filmdicke. Bei dem Copolymer **131** ist dieser Effekt erwartungsgemäß schwächer ausgeprägt. Der zeitliche Verlauf der Änderungen folgt weitgehend einer Kinetik pseudo-erster Ordnung. Die Verringerung des Brechungsindex beruht offensichtlich auf der Verringerung der molekularen Polarisierbarkeit durch den Verlust der konjugierten π -Bindungen im Molekül. Die Filmdicke wird offensichtlich durch den größeren Volumenbedarf aufgrund der Abwinklung des Moleküls erhöht.

Das Polymer mit der mesoionischen Funktion in der Hauptkette **122** zeigte ein dazu abweichendes Verhalten. Hier wurde vor der Bestrahlung ein anisotroper Brechungsindex gemessen, der auf der anisotropen Orientierung der Polymerketten aufgrund des Spincoatings beruhte. Parallel zur Filmoberfläche wurde ein höherer Brechungsindex gefun-

den, der während der Bestrahlung über einen langen Zeitraum kontinuierlich abnahm. Senkrecht dazu nahm der Brechungsindex nur für eine kurze Zeit ab und anschließend wieder auf fast den ursprünglichen Wert zu. Die Filmdicke nahm nach einer anfänglichen kurzen Erhöhung kontinuierlich ab. Dieses Verhalten konnte mit den im Verhältnis zur Photoreaktion verzögerten Reorientierungsprozessen im Polymerfilm erklärt werden, die zum Abbau der ursprünglich existenten Anisotropie führten.

Die Polyphenolprobe **133** zeigte eine starke kontinuierliche Abnahme der Schichtdicke, die offensichtlich auf weiträumigen Reorientierungsprozessen im Polymer beruht. Da sich durch die Abnahme der Filmdicke die Dichte des Filmes erheblich erhöht, wird der Effekt der erniedrigten molekularen Polarisierbarkeit aufgrund der Umsetzung zum Bis(β -lactam) vollständig aufgehoben, weshalb insgesamt keine deutliche Veränderung im Brechungsindex auftritt.

Weiterhin wurden holographische Gitterexperimente durchgeführt, um die Eignung von mesoionischen Polymeren für holographische Datenspeicher zu überprüfen. Bei beiden vermessenen Proben zeigte sich, dass holographische Gitter erfolgreich eingeschrieben werden konnten. Im Falle des Polymeren **124** konnte auch die Bildung von Oberflächenwellen mit der Atomkraftmikroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 3.3).

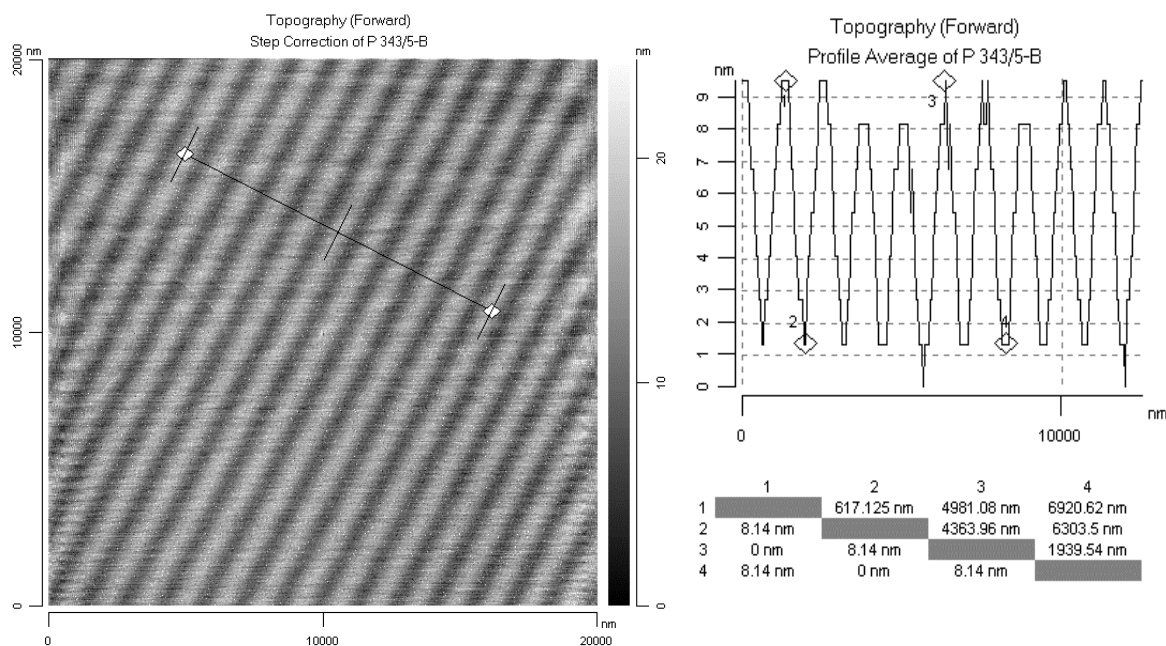


Abbildung 3.3: Nachweis der entstandenen Oberflächenwellen mit einem Atomkraftmikroskop infolge der Einschreibung holographischer Gitter

Bei dem Polymer **126** konnte gezeigt werden, dass die Beugungseffizienz durch eine nachfolgende thermische Entwicklung bei Temperaturen knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur erheblich gesteigert werden konnte. Mit dem Erreichen der Glasübergangstemperatur wurde das Gitter zerstört.

Die bei den vorangegangenen Messungen gefundenen Effekte bestätigten in allen Fällen die gute Eignung von Polymeren aus mesoionischen Pyrimidinium-olaten für technische Anwendungen. Die geringe Geschwindigkeit der Photoreaktion im Polymerfilm ist aller-

dings häufig ein schwerwiegender Nachteil, es wurde daher versucht, die Photoreaktion zu beschleunigen. Zunächst wurde der Einfluss der Temperatur auf die Kinetik der Photoreaktion untersucht. Dabei konnte am Beispiel des Copolymeren **135** festgestellt werden, dass die Photoreaktion speziell bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur durch eine Erhöhung der Temperatur deutlich zu beschleunigen ist (Abbildung 3.4).

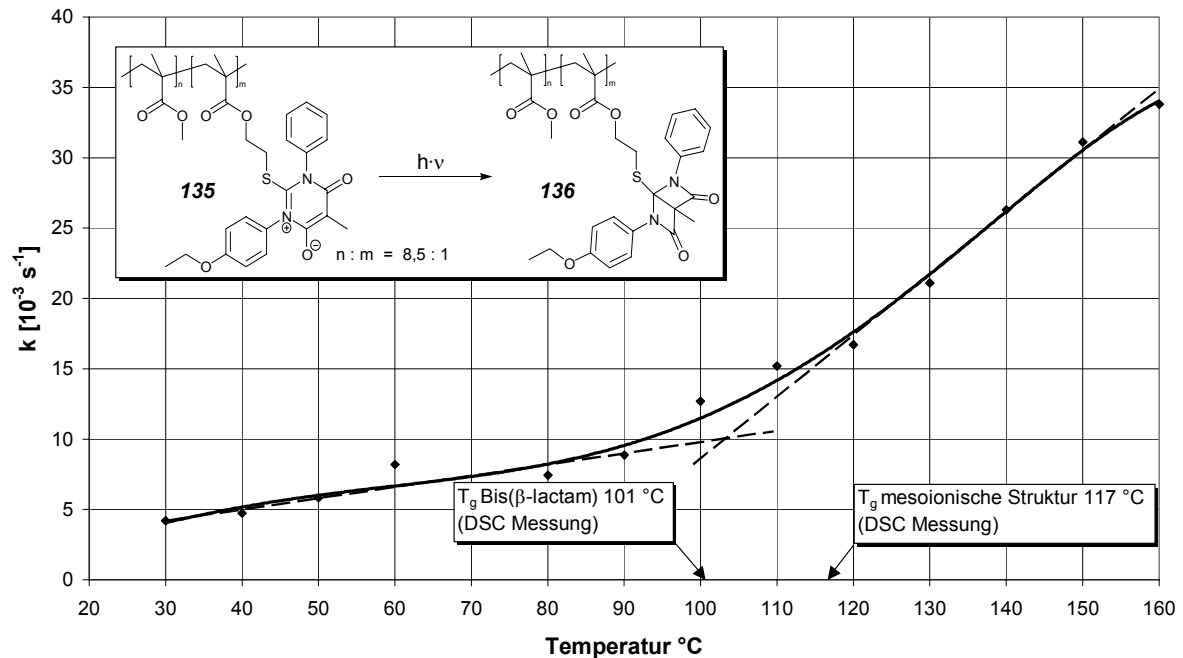


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit der Cyclisierungskinetik des Copolymeren (**135**) aus mesoionischem 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenylcarboxyloxy)ethylthio]-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat^{38,39} und Methylmethacrylat im Film

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden auch Copolymere aus mesoionischen und cholesterischen flüssigkristallinen Komponenten hergestellt, die eine Glasübergangstemperatur in der Nähe der Raumtemperatur aufwiesen. Bei einer vergleichenden kinetischen Untersuchung verschiedener Homo- und Copolymere wurden zwei Faktoren deutlich, welche die Kinetik der Photoreaktion beeinflussen. Zum einen bewirkten die flüssigkristallinen Comonomere eine weichere Umgebung der photoreaktiven Gruppen, was zu einer Beschleunigung der Photoreaktion um Faktor 4 führte. Weiterhin wurde auch der Einfluss des Substituenten an Position 5 des mesoionischen Pyrimidinringes deutlich, wobei die Verwendung einer Methylgruppe anstelle eines längeren Alkanrestes zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante um Faktor 2-3 führte.

Trotz der erreichten Beschleunigung der Photoreaktion ist diese für viele technische Anwendungen immer noch zu langsam. Dennoch sind viele Anwendungsmöglichkeiten vorstellbar, speziell im Bereich der Herstellung von leitfähigen Polymeren, z. B. in Verbindung mit Polyparaphenylen (siehe Kapitel 2.2.5) wären weitere Forschungsarbeiten sinnvoll.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Chemikalien, deren Synthese nicht beschrieben ist, sind käuflich zu erwerben oder waren im Arbeitskreis vorhanden. Technische Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

Für die **Säulenchromatographie** wurde Kieselgel der Firma Baker (30-60 μm Partikelgröße) oder ICN (32-63 μm Partikelgröße, 60 \AA) verwendet.

Die **Dünnschichtchromatogramme** wurden mit Merck DC Plastik- oder Alufolien mit Kieselgel 60 F₂₅₄ durchgeführt.

Zur Bestimmung der **Schmelzpunkte** diente ein modifiziertes Gerät nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, farblose Substanzen wurden alternativ auch mit einem vollautomatischen Schmelzpunktbestimmungsgerät von Mettler Toledo Typ FP62 gemessen, alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Aufnahme der **NMR Spektren** erfolgte mit einem Bruker AC200 oder AM400 bzw. AMX400 bei Raumtemperatur. Die δ -Skala relativ zu Tetramethylsilan wurde durch das Deuterium Locksignal des Lösungsmittels als internen Standard kalibriert. Die 2D Spektren wurden mit einem Bruker DRX600 im inversen Modus (Detektion des empfindlichen ^1H -Kernes) gemessen.

Die **IR Spektren** wurden mit Fouiertransformations-IR-Spektrometern der Firma Nicolet gemessen. Die Messungen erfolgten entweder mit einem 5DXC mit DTGS-Detektor oder 5 SXB mit MCT-Detektor. Bei beiden Geräten erfolgt die Kalibrierung der Wellenzahlskala mit einem HeNe-Laser. Die ATR-Messungen erfolgten mit einer Specac goldengate Diamant ATR-Einheit auf dem 5 SXB Gerät.

Die **Massenspektren** wurden an einem Finnigan MAT 95 mit einer Emittiererheizungsrate von 10 mA / min (FD) aufgenommen.

Die **UV-Vis Spektren** wurden mit einem Unicam UV540 oder Shimadzu UV-2102 PC UV-Vis Spektrometer oder Zeiss Dioden-Array Spektrometer Typ MCS 320 und MCS 340 aufgenommen. Alle Lösungen wurden bei Konzentration von ca. 10^{-4} mol/l gemessen.

Die **Elementaranalysen** wurden im mikroanalytischen Labor des Fachbereiches Chemie und Pharmazie der Universität Mainz mit einem Heraeus Vario EL erstellt.

Die **DSC-Messungen** erfolgten an einer Perkin Elmer DSC 7 mit einer Heizrate von 10°C pro Minute, die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit Blei und Indium Standards.

Die **GPC-Messungen** wurden an einem Gerät der Firma PSS mit THF (25°C), Chloroform (25°C) oder DMF mit 0,1 % LiBr (75°C) als Eluent durchgeführt. Die Eluenten wurden mit einem ERC-3315 α Online-Entgaser entgast und mit einer TSP P100 HPLC-Pumpe gefördert. Bei einer Flussrate von 1 ml pro Minute wurden 150 μl einer Lösung von 10 mg des Polymeren in 4 ml Lösungsmittel mit einem Waters 717_{plus} Autosampler

injiziert. Es wurde eine Säulenkombination aus einer PSS-SDV 5 μ , mit je 100, 1.000, und 10.000 Å Porosität (THF und Chloroform) oder PSS HEMA 10 μ , mit je 40, 100, 3.000 Å Porosität (DMF) verwendet. Als Detektoren kamen ein TSP UV2000 UV-Vis Detektor, ein Shodex Differentialrefraktometer RI-71 und ein WGE Dr. Bures η 1001 Differentialviskosimeter zum Einsatz. Die Kalibrierung erfolgte mit PSS Polystyrolstandards mit einem Molmassenbereich zwischen 374 und 1.000.000 D. Die Auswertung erfolgte mit PSS-WinGPC 6.20. Bei der Methode der universellen Kalibrierung über das Viskositätssignal wurde die für die Berechnung der spezifischen und intrinsischen Viskosität benötigte Konzentration über das RI-Signal und die Substanzeinwaage bestimmt. Bei der Copolymeranalyse wurden die Ansprechfaktoren aus den jeweiligen Homopolymeren berechnet.

Die **Polymerfilme** wurden mit einem BLE Delta 10 Spincoater hergestellt. Die mesoionischen Homopolymere auf (Meth)acrylatbasis und Copolymere mit MMA sowie die aus den Polyamidinen hergestellten Proben wurden aus 5-10 gewichtsprozentigen Lösungen in Chloroform mit Spinraten ab 600 U/min bei höchster Beschleunigung verarbeitet. Die Spinzeit betrug 1 Minute. Bei den flüssigkristallinen Proben wurde Dioxan als Lösungsmittel verwendet und mit Abluftseparation 10 Minuten bei 600 U/min (höchste Beschleunigung) gespuncoated. Die Polyphenolfilme wurden aus einer 15 gewichtsprozentigen Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus 50 Vol.-% DMF und 50 Vol.-% 1-Methyl-2-pyrrolidon hergestellt. Dazu wurde 5 Minuten bei 600 U/min (höchste Beschleunigung) und anschließend 10 Minuten bei 2.000 U/min (niedrigste Beschleunigung) unter Verwendung der Abluftseparation gespuncoated. Anschließend wurden die Filme 2 Tage lang im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Die **Dicke der Polymerfilme** wurde mit einem Tencor ALPHA-Step 200 gemessen. Wenn die Proben auch mit der Wellenleitermodenspektroskopie vermessen wurden, ist die dort gemessene Dicke angegeben.

Die **Röntgen-Diffraktions Messungen** wurden unter einer Theta / 2·Theta Reflexionsgeometrie mit einem Siemens D8 Pulverdiffraktometer gemessen. Die Daten wurden in dem Bereich zwischen 2·Theta = 3°-40° mit einem Stufenintervall von 0,01° unter Verwendung von CuK $_{\alpha}$ Strahlung aufgenommen. Die Aufnahmezeit betrug 14 Sekunden pro Stufe.

Der Aufbau für die **dielektrischen Messungen** bestand aus einer temperierbaren Probenzelle und einem Novocontrol-System bestehend aus einem Alpha Frequenzgenerator und Analysator und einem Quattro Temperaturcontroller. Es wurden zwei unterschiedliche Probengeometrien verwendet: Die flüssigkristalline Probe wurde zwischen zwei Kupferelektroden mit einem Durchmesser von 20 mm auf eine Dicke von 50 μ m gepresst. Es wurden dabei Teflonspaceer benutzt, um die Dicke der Probe einzustellen. Alle anderen Proben wurden durch Spincoating auf mit Gold beschichteten Kupferelektroden aufgebracht. Die Filme hatten eine Dicke von etwa 3 μ m. Die obere Elektrode wurde im Vakuum aufgedampft und hatte einen Durchmesser von 20 μ m. Die dielektrischen Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen in dem Bereich von 173 bis 373 K (flüs-

sigkristalline Probe) und 203-403 K (gespincoatete Proben) im Frequenzbereich von 10^{-2} bis 10^6 Hz durchgeführt. Für die flüssigkristalline Probe wurde die empirische Havriliak-Negami Funktion (Gleichung 4.1) benutzt:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega, T) - \varepsilon_\infty(T)}{\Delta\varepsilon(T)} = \frac{1}{[1 + (i \cdot \omega \cdot \tau_{HN}(T))^\alpha]^\gamma} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

wobei $\tau_{HN}(T)$ die charakteristische Relaxationszeit in dieser Gleichung und $\Delta\varepsilon(T) = \varepsilon_0(T) - \varepsilon_\infty(T)$ die Relaxationsstärke des zu untersuchenden Prozesses ist. Die Parameter α und γ die symmetrische und asymmetrische Verbreiterung der Verteilung der Relaxationszeiten. Nur der Imaginärteil der Spektren wurde für den Fittprozess verwendet. Für die Analyse der gespincoateten Proben wurden die Maxima des Imaginärteils des dielektrischen Moduls ($M^* = 1/\varepsilon^*$), welche der Relaxationszeit des dielektrischen Prozesses entsprechen, verwendet.

Die Messungen mit der **Wellenleitermodenspektroskopie** wurden an einem selbstgebauten Spektrometer durchgeführt. Es wurde ein Substrat mit einem Gitter von einer Periodizität $\Lambda = 597$ nm, welches durch Ionenätzen erzeugt wurde, verwendet. Zur Messung wurde der polarisierte Strahl eines HeNe-Lasers ($\lambda = 633$ nm) an der Grenzfläche des Polymeren zur Luft eingekoppelt. Die Wellenleitermodenspektren wurden durch Veränderungen des Einfallswinkels und gleichzeitiger Messung der Energie des ausgekoppelten Lichtes mit einem Photodetektor am Ende des Wellenleiters erhalten. Aus den Koppelwinkeln wurde der effektive Brechungsindex N_{eff} nach Gleichung 2.7 berechnet. Mit den optischen Konstanten des Substrats wurde aus N_{eff} von mindestens zwei Moden einer Polarisation über ein iteratives Verfahren der Brechungsindex und die Schichtdicke berechnet.

Die **Bestrahlung der Polymerfilme** erfolgte in der Regel mit HeCd-Lasern des Typs Liconix Model 4270NB oder Omnichrome Series 74 mit einer Wellenlänge von 442 nm und einer Leistung von ca. 20 mW. Die Bestrahlung der Polyphenolproben erfolgte mit einer Osram HBO 100W Quecksilberdampfcurzbogenlampe an einem PTI Steuergerät, Typ LPS 200X bei einer Leistung von 50 W (stabilisiert mit optischer Rückkopplung). Das fokussierte Licht wurde in diesem Fall durch einen mit Wasser gefüllten IR-Filter und einen Schott UG-1 Filter mit einer maximalen Durchlässigkeit bei 365 nm geführt. Die auf die goldbeschichteten Kupferelektroden gespincoateten Proben (Dielektrikmessungen) und das Logo der Universität Mainz wurden großflächig mit einer dotierten Quecksilberdampfmitteldrucklampe Typ TQ718 Z4 eines Heraeus Noblight VG 700 Bestrahlungsreaktors durch einen UB4 Interferenzfilter des Herstellers Prinz Optics (Absorption < 375 nm) bestrahlt.

Die **holographischen Gitterexperimente** wurden an Aufbauten der Firma Bayer AG, Uerdingen und des Arbeitskreises Wendorff, Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

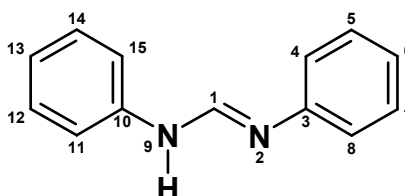
Die **Kinetikmessungen** erfolgten unter Verwendung eines Omnichrome Series 74 HeCd-Lasers (20 mW). Das Licht wurde durch einen Chopper Modell CTX-530 auf den

gespincoateten Polymerfilm geleitet, als Detektor kam ein Laserpowermeter Typ RL-3610, Hersteller jeweils laser precision corp. zum Einsatz. Die Aufzeichnung der Daten erfolgte mit einem PC über ein Voltkraft M-3650D Digital-Multimeter.

Die **molecular modeling Berechnungen** wurden mit PC Spartan Pro 1.08 durchgeführt. Die Berechnung der UV-Vis Absorptionen nach ZINDO erfolgte mit HyperChem 5.01. Es wurden dazu die mit AM1 geometrieoptimierten Atomkoordinaten aus Spartan importiert. Alle Berechnungen erfolgten auf einem PC mit einem AMD Athlon Prozessor, Family 6, Model 4, Stepping 2 (Thunderbird).

4.2 Synthese niedermolekularer Modellverbindungen

4.2.1 *N,N'*-Diphenylformamidin (44)⁹⁰



1,49 g (10 mmol) *N*-Phenylformimidinsäureethylester und 0,93 g (10 mmol) Anilin wurden in 5 ml abs. Ethanol gelöst und unter Rühren 10 Minuten lang auf 50°C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 6°C abgekühlt, wobei das *N,N'*-Diphenylformamidin in Form feiner Nadeln ausfiel. Die Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,7 g (87 %)

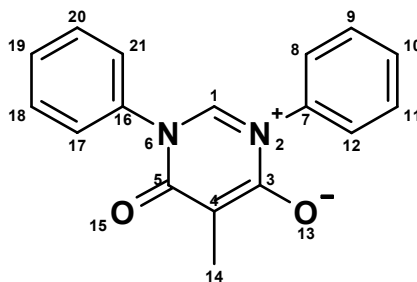
Eigenschaften:

farblose Kristalle, Schmelzp.: 139°C

200 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 6,99-7,41 (m, 10 H, ar.-H), 8,11 (br, 1 H, N-H), 8,24 (s, 1 H, 1-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3302, (N-H), 3162, 3090, 3050 (ar. C-H), 2985, 2917, 2852 (aliph. C-H), 1683 (C=N), 1587 (ar. C=C), weitere Banden bei 1660, 1490, 1449, 1375, 1324, 1280, 1228, 1210, 1172, 1154, 1026, 988, 900, 807, 766, 756, 698.

4.2.2 Mesoionisches 1,3-Diphenyl-5-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (64)



0,6 g (3,06 mmol) *N,N'*-Diphenylformamidin aus 4.2.1 und 1,26 g (6,12 mmol) DCC wurden in 7 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,36 g (3,06 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Nach weiteren 50 Minuten Rührzeit wurde der ausgefallene Harnstoff abfiltriert und mit wenig Dichlormethan nachgewaschen. Das Reaktionsprodukt in den vereinigten Dichlormethanphasen wurde fast vollständig im Vakuum eingengt, mit wenig Diethylether verdünnt und mit etwa der 10-fachen Menge an Petrolether versetzt und gerührt. Das überstehende Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel (EE).

Ausbeute: 0,19 g (22 %)

Eigenschaften:

blass-gelbe Kristalle, Schmelzp.: 225°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,80 (s, 3 H, 14-H), 7,43-7,59 (m, 10 H, ar.-H), 9,36 (s, 1 H, 1-H).

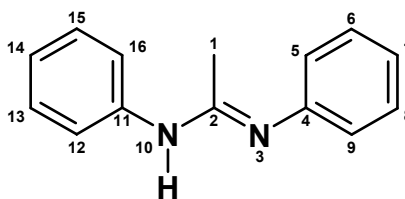
50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 9,85 (C-14), 90,31 (C-4), 127,54 / 128,61 (C-8,12,17,21, C-9,11,18,20), 128,96 (C-10,19), 136,79 (C-7,16), 149,63 (C-1), 158,28 (C-3,5).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3058 (ar. C-H), 2986, 2927 (aliph. C-H), 1670 (C=O), 1598 (ar. C=C), weitere Banden bei 1561, 1493, 1457, 1406, 1377, 1344, 1319, 1264, 1071, 1029, 919, 771, 750, 694.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 260 (4,01), 361 (3,23).

MS (FD): m/z (%) = 278 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$].

4.2.3 *N,N'*-Diphenylacetamidin (**46a**)⁹¹



Eine Mischung aus 8,1 g (50 mmol) Triethylorthoacetat, 9,3 g (100 mmol) Anilin und 0,25 ml (4 mmol) Eisessig wurde 2 Stunden lang auf 135°C erhitzt. Anschließend wurde das entstandene Ethanol im Vakuum (15 mbar) bei einer Temperatur von 200°C abdestilliert. Der nach dem Abkühlen erhaltene Feststoff wurde aus Toluol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,4 g (70 %)

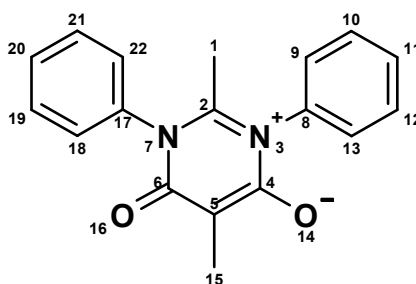
Eigenschaften:

farblose Kristalle, Schmelzp.: 128°C

200 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1,98 (s, 3 H, 1-H), 6,17 (br, 1 H, N-H), 6,98-7,44 (m, 10 H, ar.-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3434, 3251, 3216 (N-H), 3119, 3056, 3022 (ar. C-H), 2971, 2928, 2867 (aliph. C-H), 1639 (C=N), 1588 (ar. C=C), weitere Banden bei 1545, 1492, 1444, 1378, 1333, 1241, 1220, 1176, 1153, 1071, 1032, 905, 801, 761, 695.

4.2.4 Mesoionisches 2,5-Dimethyl-1,3-diphenyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**65**)



1,0 g (4,76 mmol) *N,N'*-Diphenylacetamidin aus 4.2.3 und 1,97 g (9,52 mmol) DCC wurden in 8 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,56 g (4,76 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.2.2, wobei jedoch der Harnstoff-Niederschlag mit viel Dichlormethan nachgewaschen wurde. Eine säulenchromatographische Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute: 0,55 g (40 %)

Eigenschaften:

farblose Kristalle, Schmelzp.: 239°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,74 (s, 3 H, 1-H), 1,84 (s, 3 H, 15-H), 7,38-7,61 (m, 10 H, ar.-H).

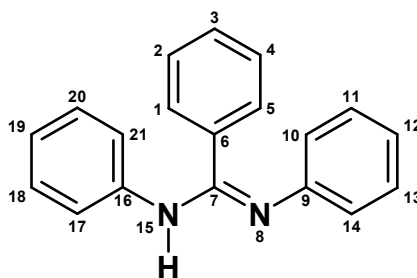
50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 9,70 (C-15), 21,93 (C-1), 88,81 (C-5), 128,07 / 129,33 (C-9,13,18,22, C-10,12,19,21), 129,07 (C-11,20), 137,53 (C-8,17), 158,69 (C-2), 159,35 (C-4,6).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3044, 3071 (ar. C-H), 2929, 2852 (aliph. C-H), 1666, 1657 (C=O), 1596 (ar. C=C), weitere Banden bei 1732, 1577, 1532, 1491, 1465, 1378, 1346, 1323, 1285, 1246, 1069, 1030, 1014, 1001, 943, 756, 710, 696, 666, 584, 519, 410.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 265 (3,88), 336 (3,14).

MS (FD): m/z (%) = 292 (100) [M^+].

4.2.5 *N,N'*-Diphenylbenzamidin (46b)



Eine Mischung aus 9,0 g (40 mmol) Triethylorthobenzoat, 7,5 g (80 mmol) Anilin und 0,25 ml (4 mmol) Eisessig wurde 2 Stunden lang auf 135°C erhitzt. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.2.3.

Ausbeute: 7,3 g (67 %)

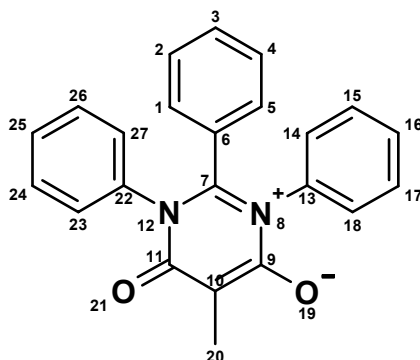
Eigenschaften:

farblose Kristalle, Schmelzp.: 147°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 6,18 (br, 1 H, N-H), 6,90-7,49 (m, 15 H, ar.-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3305, 3243, 3221 (N-H), 3127, 3064, 3029 (C-H), 1627 (C=N), 1589 (ar. C=C), weitere Banden bei 1578, 1537, 1486, 1441, 1334, 1247, 1224, 1174, 1106, 1076, 1028, 922, 901, 835, 779, 758, 744, 699, 615, 544, 523, 508.

4.2.6 Mesoionisches 5-Methyl-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (66)



1,0 g (3,67 mmol) *N,N'*-Diphenylbenzamidin aus 4.2.5 und 1,51 g (7,34 mmol) DCC wurden in 7,5 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,43 g (3,67 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.2.2, eine säulenchromatographische Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute: 0,8 g (62 %)

Eigenschaften:

blass-gelbe Kristalle

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,87 (s, 3 H, 20-H), 6,90-7,00 (m, 3 H, 1,3,5-H), 7,09-7,14 (m, 10 H, 14,15,16,17,18,23,24,25,26,27-H), 7,15-7,44 (m, 2 H, 2,4-H).

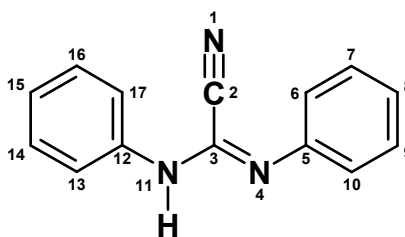
50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 9,96 (C-20), 90,13 (C-10), 127,13 / 128,23 (C-1,5, C-2,4), 128,23 / 129,06 (C-14,18,23,27, C-15,17,24,26), 128,83 (C-16,25), 129,39 (C-6), 129,46 (C-3), 137,32 (C-13,22), 158,28 (C-7), 159,43 (C-9,11).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059 (ar. C-H), 2922, 2856 (aliph. C-H), 1645 (C=O), 1597 (ar. C=C), weitere Banden bei 1491, 1447, 1384, 1349, 1327, 1292, 1164, 1072, 1028, 1003, 937, 833, 754, 716, 697.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 267 (3,92), 358 (3,33).

MS (FD): m/z (%) = 354 (100) [M^+].

4.2.7 2-Nitrilo-*N,N'*-diphenylacetamidin (48)⁹²



20 g (87 mmol) *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff, 7 g (107 mmol) Kaliumcyanid und 30 g (112 mmol) Bleicarbonat wurden in einer Mischung aus 20 ml Wasser und 50 ml Ethanol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde lang unter Rühren auf 50-55°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 200 ml kaltes Wasser zugegeben und der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt mit 200 ml kochendem Ethanol aus dem Niederschlag extrahiert. Die ethanolische Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von 50 ml eingengt und mit Eis gekühlt, wobei das 2-Nitrilo-*N,N'*-diphenylacetamidin auskristallisierte. Die Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 14,2 g (60 %)

Eigenschaften:

gelbe Kristalle, Schmelzp.: 134-135°C

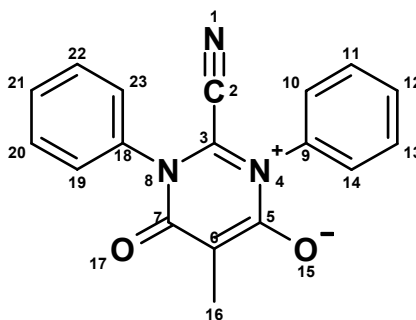
200 MHz ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 7,11 (m, 4 H, 6,10,13,17-H), 7,36 (t, 4 H, 7,9,14,16-H, J=7,6 Hz), 7,75 (br, 2 H, 8,15-H), 10,56 (br, 1 H, N-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3335, 3204, 3143 (N-H), 3092, 3066, 3026 (ar. C-H), 1646 (C=N), 1591 (ar. C=C), weitere Banden bei 1603, 1556, 1500, 1484, 1445, 1333, 1222, 1190, 1169, 1080, 1024, 947, 903, 846, 782, 754, 691.

UV (Dichlormethan): λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 290 (4,00).

MS (FD): m/z (%) = 221 (100) [M⁺].

4.2.8 Mesoionisches 2-Cyano-5-methyl-1,3-diphenyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (67)



1,0 g (4,52 mmol) 2-Nitrilo-*N,N'*-diphenylacetamidin aus 4.2.7 und 1,87 g (9,04 mmol) DCC wurden in 9 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,54 g (4,52 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.2.2, eine säulenchromatographische Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute: 0,36 g (26 %)

Eigenschaften:

rote Kristalle, Schmelzp.: 128°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,86 (s, 3 H, 16-H), 7,28-7,71 (m, 10 H, ar.-H).

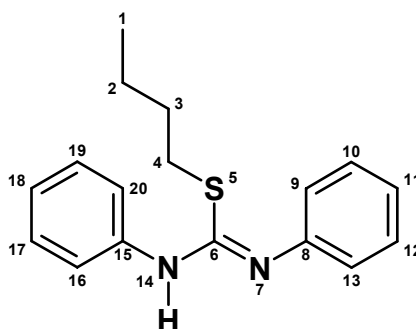
50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 11,39 (C-16), 96,63 (C-6), 106,92 (C-2), 128,75 / 128,80 (C-10,14,19,23, C-11,13,20,22), 129,31 (C-12,21), 135,65 (C-9,18), 157,80 (C-3), 168,99 (C-5,7).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067, 3016, 2988 (ar. C-H), 2923, 2855 (aliph. C-H), 1693, 1659 (mesoion. C=O), 1595 (ar. C=C), weitere Banden bei 1492, 1456, 1390, 1360, 1290, 1233, 1160, 1109, 1074, 1027, 895, 756, 731, 695.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 264 (3,88), 303 (3,66), 487 (3,22).

MS (FD): m/z (%) = 303 (100) [M^+].

4.2.9 *S*-Butyl-*N,N'*-diphenyl-isothioharnstoff (140)



6,0 g (43 mmol) 1-Brombutan und 10,0 g (43 mmol) *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff wurden in 25 ml Ethanol p.a. gegeben und 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, in ein Gemisch aus 160 ml Wasser und 16 ml konz. Ammoniak gegossen und eine Minute lang kräftig gerührt. Nach 10 Minuten Wartezeit wurde die wässrige Phase von dem Öl dekantiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wurde mit dem Öl vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Chloroforms erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (PE/EE 4:1) gereinigt.

Ausbeute: 7,7 g (63 %)

Eigenschaften:

farbloses Öl

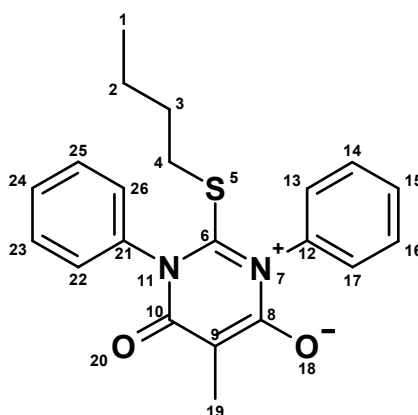
200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,87 (t, 3 H, 1-H, $J=7,3$ Hz), 1,19-1,76 (m, 4 H, 2,3-H), 2,69 (t, 2 H, 4-H, $J=7,3$ Hz), 6,24 (br, 1 H, N-H), 7,07-7,45 (m, 10 H, ar.-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 13,17 (C-1), 21,95 (C-2), 31,47 / 31,81 (C-3, C-4), 121,54 (C-9,13,16,20), 123,54 (C-11,18), 129,09 (C-10,12,17,19) 144,27 (br, C-8,15), 149,84 (br, C-6).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3380 (N-H), 3056, 3028 (ar. C-H), 2958, 2930, 2871 (aliph. C-H), 1626 (C=C, C=N), 1588 (ar. C=C), weitere Banden bei 1725, 1513, 1497, 1487, 1465, 1435, 1377, 1311, 1271, 1221, 1195, 1130, 1072, 1046, 1026, 912, 756, 696, 585.

MS (FD): m/z (%) = 284 (100) [M^+].

4.2.10 Mesoionisches 2-Butylthio-5-methyl-1,3-diphenyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (141)



5,00 g (17,6 mmol) *S*-Butyl-*N,N'*-diphenyl-isothioharnstoff aus 4.2.9 und 7,26 g (35,2 mmol) DCC wurden in 40 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 2,08 g (17,6 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.2.2, eine säulenchromatographische Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute: 4,0 g (62 %)

Eigenschaften:

gelbe Kristalle, Schmelzp.: 130°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,63 (t, 3 H, 1-H, $J=6,8$ Hz), 0,77-1,17 (m, 4 H, 2,3-H), 1,77 (s, 3 H, 19-H), 2,15 (t, 2 H, 4-H, $J=7,1$ Hz), 7,39-7,59 (m, 10 H, ar.-H).

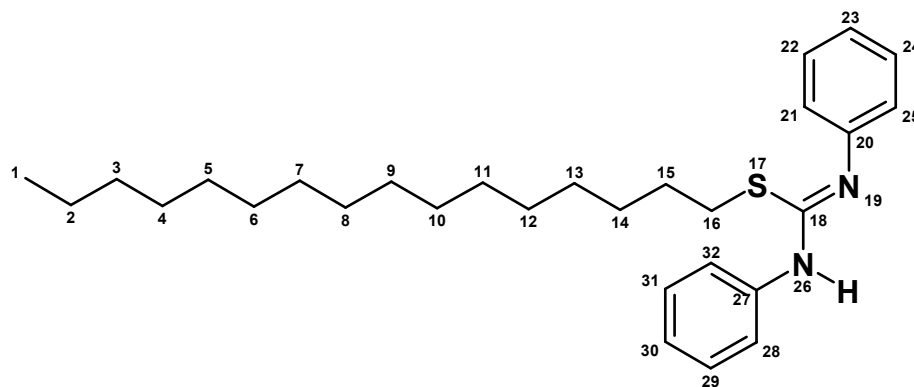
50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 10,00 (C-19), 12,88 (C-1), 20,67 (C-2), 30,45 (C-3), 34,97 (C-4), 89,91 (C-9), 128,69 (C-13,17,22,26), 128,72 (C-14,16,23,25), 128,95 (C-15,24), 138,20 (C-12,21), 159,38 (C-8,10), 159,71 (C-6).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059, 3044, 3012 (ar. C-H), 2953, 2932, 2869 (aliph. C-H), 1657 (C=O), 1595 (ar. C=C), weitere Banden bei 1693, 1491, 1456, 1376, 1368, 1342, 1328, 1258, 1223, 1172, 1103, 1061, 1029, 1003, 941, 748, 717, 696.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 265 (3,86), 371 (2,91).

MS (FD): m/z (%) = 366 (100) [M^+].

4.2.11 S-Hexadecyl-*N,N'*-diphenyl-isothioharnstoff (142)



13,13 g (43 mmol) 1-Bromhexadecan und 10,0 g (43 mmol) *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff wurden in 25 ml Ethanol p.a. gegeben und 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.2.9, das Rohprodukt bestand jedoch aus einem Gemisch aus Feststoff und Flüssigkeit. Der flüssige Anteil wurde abgetrennt und war ohne weitere Reinigung sauber.

Ausbeute: 9 g (46 %)

Eigenschaften:

farbloses Öl

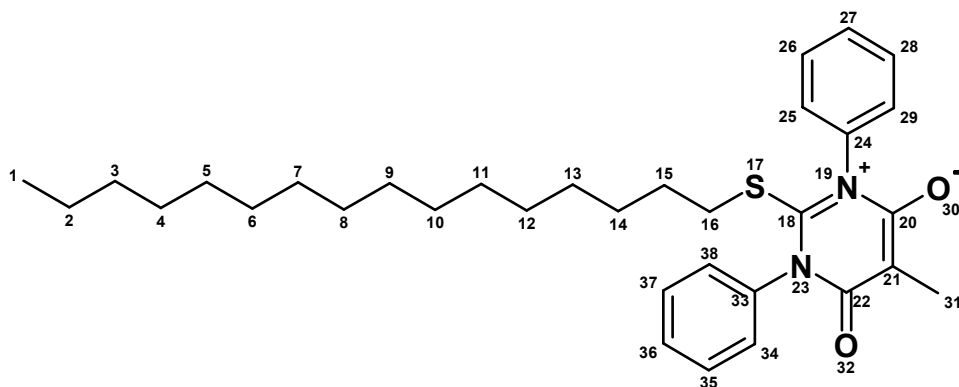
200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, 3 H, 1-H, $J=6,3$ Hz), 1,16-1,47 (m, 26 H, 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-H), 1,75 (m, 2 H, 15-H), 3,51 (t, 2 H, 16-H, $J=6,8$ Hz), 7,02-7,37 (m, 10 H, ar.-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 14,13 (C-1), 22,73 (C-2), 26,94 / 28,94 / 29,40 / 29,51 / 29,59 / 29,67 / 29,70 / 29,73 / 31,96 (C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16), 121,56 (C-21,25,28,32), 123,62 (C-23,30), 129,00 (C-22,24,29,31). Die Signale von C-18 und C-20,27 können nicht detektiert werden.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3425 (N-H), 3033, 3010 (ar. C-H), 2953, 2921, 2851 (aliph. C-H), 1632 (C=C, C=N), 1593 (ar. C=C), weitere Banden bei 1719, 1523, 14989, 1468, 1454, 1416, 1884, 1347, 1321, 1303, 1253, 1160, 1113, 1015, 935, 763, 706.

MS (FD): m/z (%) = 453 (100) [M^+].

4.2.12 Mesoionisches 2-Hexadecylthio-5-methyl-1,3-diphenyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (143)



5,00 g (11,0 mmol) *S*-Hexadecyl-*N,N'*-diphenyl-isothioharnstoff aus 4.2.11 und 4,56 g (22,1 mmol) DCC wurden in 30 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 1,30 g (11,0 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.2.2, eine säulenchromatographische Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute: 3,2 g (54 %)

Eigenschaften:

gelber Feststoff, Schmelzp.: 183°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,85 (t, 3 H, 1-H, $J=6,3$ Hz), 0,90-1,40 (m, 28 H, 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15-H), 1,96 (t, 2 H, 16-H, $J=7,1$ Hz), 1,97 (s, 3 H, 31-H), 7,33 (m, 4 H, ar.-H), 7,41-7,58 (m, 6 H, ar.-H).

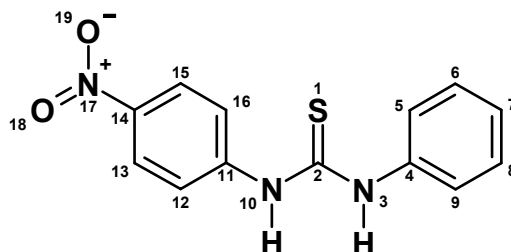
50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 9,97 (C-31), 13,82 (C-1), 22,07 (C-2), 27,42 / 27,99 / 28,42 / 28,73 / 28,85 / 29,06 (C-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14), 31,29 (C-15), 35,28 (C-16), 89,86 (C-21), 128,61 (C-25,29,34,38), 128,69 (C-26,28,35,37), 128,82 (C-27,36), 138,23 (C-24,33), 159,31 (C-20,22), 159,62 (C-18).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3095, 3059, 3040, 3013 (ar. C-H), 2954, 2922, 2852 (aliph. C-H), 1651 (C=O), 1594 (ar. C=C), weitere Banden bei 1695, 1487, 1468, 1455, 1368, 1342, 1329, 1290, 1256, 1228, 1170, 1061, 1027, 1003, 943, 753, 716, 696.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 267 (3,91), 374 (3,30).

MS (FD): m/z (%) = 535 (100) $[M^+]$.

4.2.13 *N*-(4-Nitrophenyl)-*N'*-phenylthioharnstoff (144)



23,5 g (0,174 mol) Phenylisothiocyanat und 20 g (0,144 mol) *p*-Nitroanilin wurden in 128 ml Essigsäure gelöst und 24 Stunden lang bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der substituierte Thioharnstoff abfiltriert und mit wenig Essigsäure nachgewaschen. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus 190 ml Essigsäure umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,0 g (20 %)

Eigenschaften:

gelbe Kristalle, Schmelzp.: 138-140°C

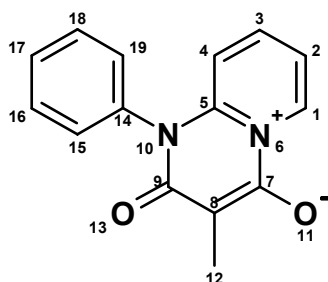
200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 7,16 (t, 1 H, 7-H, $J=7,3$ Hz), 7,31 (m, 2 H, 6,8-H), 7,48 (d, 2 H, 5,9-H, $J=8,3$ Hz), 7,82 (d, 2 H, 12,16-H, $J=9,3$ Hz), 8,19 (d, 2 H 13,15-H, $J=9,3$ Hz).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3439, 3343 (N-H), 3270, 3230 3179, 3130, 3078 (C-H), 1596 (ar. C=C), weitere Banden bei 1542, 1509, 1496, 1448, 1418, 1336, 1258, 1180, 1113, 1075, 1028, 854, 753, 707, 663.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] = 279, 333.

MS (FD): m/z (%) = 273 (100) $[M^+]$.

4.2.14 Mesoionisches 3-Methyl-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyrido[1,2-*a*]-pyrimidin-5-ium-4-olat (69)



1,0 g (5,87 mmol) 2-Anilinopyridin und 2,42 g (11,8 mmol) DCC wurden in 6 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,70 g (5,87 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.2.2, eine säulenchromatographische Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute: 0,17 g (11 %)

Eigenschaften:

gelbe Kristalle, Schmelzpt.: 280°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,85 (s, 3 H, 12-H), 6,72 (d, 1 H, 4-H, $J=8,8$ Hz), 7,34-7,70 (m, 6 H, 2,15,16,17,18,19-H), 8,03 (m, 1 H, 3-H), 9,21 (d, 1 H, 1-H, $J=6,3$ Hz).

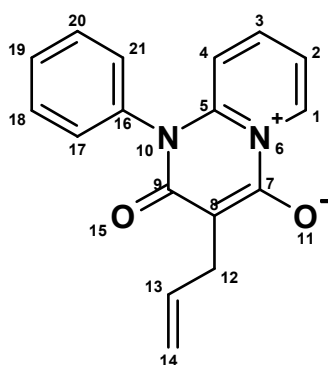
50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 10,12 (C-12), 90,95 (C-8), 114,31 (C-2), 115,66 (C-4), 128,50 / 130,53 (C-15,19, C-16,18), 129,83 (C-17), 131,04 (C-1), 135,68 (C-14), 140,93 (C-3), 146,46 (C-5), 154,05 / 160,24 (C-7, C-9).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3103 (ar. C-H), 2927, 2857 (aliph. C-H), 1645 (mesoion. C=O), 1595 (ar. C=C), weitere Banden bei 1697, 1554, 1500, 1491, 1446, 1404, 1377, 1340, 1302, 1241, 1139, 1085, 1050, 1001, 965, 898, 775, 754, 705, 585, 513, 408.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 280 (4,03), 387 (3,39).

MS (FD): m/z (%) = 252 (100) [M^+].

4.2.15 Mesoionisches 3-Allyl-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyrido[1,2-*a*]-pyrimidin-5-ium-4-olat (81)



0,5 g (2,90 mmol) 2-Anilinopyridin und 1,21 g (5,87 mmol) DCC wurden in 6 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,42 g (2,90 mmol) Allylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.2.2, eine säulenchromatographische Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute: 0,18 g (22 %)

Eigenschaften:

gelbe Kristalle, Schmelzpt.: 260°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 3,16 (d, 2 H, 12-H), 4,89 (d, 1 H, 14-H, $J=9,8$ Hz), 5,04 (dd, 1 H, 14-H, $J=17,1$ Hz $^2J=1,5$ Hz), 5,88 (m, 1 H, 13-H), 6,73 (d, 1 H, 4-H, $J=8,8$ Hz), 7,36-7,69 (m, 6 H, 2,17,18,19,20,21-H), 8,04 (m, 1 H, 3-H), 9,21 (d, 1 H, 1-H, $J=6,3$ Hz).

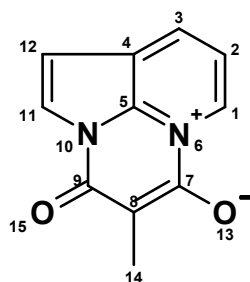
100 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 28,83 (C-12), 90,46 (C-8), 113,98 (C-14), 114,59 (C-2), 116,14 (C-4), 129,11 / 129,92 (C-17,21, C-18,20), 129,19 (C-19), 130,12 (C-1), 136,08 (C-16), 136,45 (C-13), 142,35 (C-3), 146,80 (C-5), 153,47 / 169,19 (C-7, C-9).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3099, 3071, 3052, 3007, 2979 (ar.+olef. C-H), 2900 (aliph. C-H), 1659, 1645, 1624 (mesoion. C=O), 1594 (ar. C=C), weitere Banden bei 1692, 1548, 1501, 1491, 1454, 1397, 1351, 1295, 1215, 1163, 1137, 1102, 1074, 1052, 992, 911, 903, 893, 780, 762, 690.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 260 (3,90), 281 (3,85), 334 (3,54), 384 (3,58).

MS (FD): m/z (%) = 278 (100) [M^+].

4.2.16 Mesoionisches 4-Methyl-3-oxo-3*H*-2*a*-aza-5*a*-azoniaacenaphthylen-5-olat (70)



1,0 g (8,47 mmol) 7-Azaindol und 3,49 g (16,9 mmol) DCC wurden in 17 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 1,00 g (8,47 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.2.2, eine säulenchromatographische Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute: 0,13 g (8 %)

Eigenschaften:

gelborange Kristalle, Schmelzpt.: 208°C

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,91 (s, 3 H, 14-H), 7,09 (d, 1 H, 12-H, $J=3,7$ Hz), 7,81 (dd, 1 H, 2-H, $J_{2-3}=7,9$ Hz, $J_{2-1}=6,5$ Hz), 8,17 (d, 1 H, 11-H, $J=3,7$ Hz), 8,80 (d, 1 H, 3-H, $J=7,9$ Hz), 9,07 (d, 1 H, 1-H, $J=6,5$ Hz).

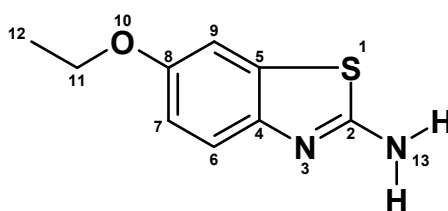
100 MHz ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = 9,91 (C-14), 86,57 (C-8), 106,12 (C-12), 118,26 (C-2), 126,29 (C-4), 126,37 (C-11), 127,19 (C-1), 134,36 (C-5), 139,24 (C-3), 154,65 (C-7), 156,43 (C-9).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3148, 3131, 3113 (ar. C-H), 2929, 2852 (aliph. C-H), 1682, 1658, 1627 (mesoion. C=O), 1598 (ar. C=C), weitere Banden bei 1580, 1537, 1515, 1437, 1376, 1357, 1325, 1267, 1245, 1197, 1089, 1046, 973, 892, 850, 818, 741, 655, 642, 476, 439.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 289 (3,72), 451 (2,69).

MS (FD): m/z (%) = 200 (100) [M^+].

4.2.17 6-Ethoxy-1,3-benzothiazol-2-amin (51)



12,5 g (91 mmol) *p*-Phenetidin und 15,3 g (201 mmol) Ammoniumrhodanid wurden in 68 ml Eisessig gelöst und auf 10°C abgekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus 14,6 g (91 mmol) Brom in 18 ml Eisessig über einen Zeitraum von einer Stunde unter Rühren und Kühlung zugetropft und die Reaktionsmischung 3 Stunden lang bei RT stehen gelassen. Dann wurde das Rohprodukt unter Rühren in 875 ml Wasser eingegossen und mit 220 ml einer 25 prozentigen Ammoniaklösung neutralisiert und abfiltriert. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus Methanol/Wasser 2:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 10,9 g (62 %)

Eigenschaften:

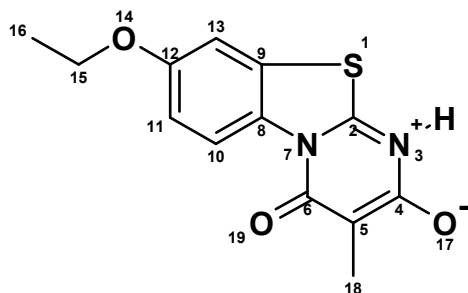
dunkelbraune Kristalle, Schmelzp.: 160-161°C

200 MHz ^1H -NMR (Aceton- d_6): δ [ppm] = 1,34 (t, 3 H, 12-H, $J=6,9$ Hz), 4,01 (q, 2 H, 11-H, $J=6,9$ Hz), 6,63 (br, 2 H N-H), 6,83 (dd, 1 H, 7-H, $J=8,7$ Hz, $^4J=2,8$ Hz), 7,22 (d, 1 H, 9-H, $^4J=2,8$ Hz), 7,28 (d, 1 H, 6-H, $J=8,7$ Hz).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3435, 3419, 3295 (N-H), 3153, 3086, 3062 (ar. C-H), 2975, 2930, 2895 (aliph. C-H), 1638 (C=N), weitere Banden bei 1604, 1571, 1544, 1479, 1463, 1418, 1389, 1346, 1320, 1299, 1279, 1269, 1222, 1207, 1124, 1113, 1062, 1039, 936, 897, 864, 821, 805, 754, 715, 697.

UV (Acetonitril): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 275 (3,98).

4.2.18 Mesoionisches 8-Ethoxy-3-methyl-2-oxo-1,2-dihydrobenzo[4,5]-[1,3]thiazolo[3,2-a]pyrimidin-5-ium-4-olat (71)



1,65 g (8,47 mmol) 6-Ethoxy-1,3-benzothiazol-2-amin aus 4.2.17 und 3,50 g (16,9 mmol) DCC wurden in 22 ml trockenem DMF unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 1,0 g (8,47 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Nach weiteren 40 Stunden Rührzeit wurde der ausgefallene Harnstoff abfiltriert und mit wenig DMF nachgewaschen. Das Reaktionsprodukt in den vereinigten DMF-Phasen wurde fast vollständig im Vakuum eingengt und mit etwa der 10-fachen Menge an Diethylether versetzt und gerührt. Der überstehende Diethylether wurde abdekantiert und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,30 g (13 %)

Eigenschaften:

farblose Kristalle, Schmelzp.: 254°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,35 (t, 3 H, 16-H, $J=6,9$ Hz), 1,87 (s, 3 H, 18-H), 4,07 (q, 2 H, 15-H, $J=6,9$ Hz), 7,08 (dd, 1 H, 11-H, $J=9,3$ Hz, $^4J=2,7$ Hz), 7,59 (d, 1 H, 13-H, $^4J=2,7$ Hz), 8,80 (d, 1 H 10-H, $J=9,3$ Hz).

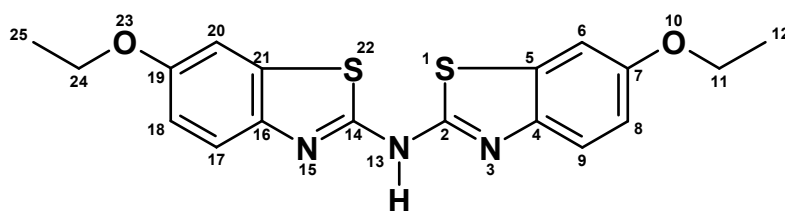
50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 8,09 (C-18), 14,47 (C-16), 63,71 (C-15), 92,53 (C-5), 107,59 / 113,93 / 119,12 (C-10, C-11, C-13), 124,89 (C-9), 129,70 (C-8), 156,55 / 156,67 / 161,90 / 163,89 (C-2, C-4, C-6, C-12).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3328 (N-H), 3116, 3038 (ar. C-H), 2984, 2929, 2852 (aliph. C-H), 1670, 1627 (C=O), 1602 (ar. C=C), weitere Banden bei 1577, 1532, 1437, 1397, 1337, 1313, 1277, 1245, 1214, 1140, 1110, 1089, 1053, 945, 892, 856, 802, 757, 714, 674, 656, 641, 589, 575, 424.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 231 (4,11), 285 (3,56), 319 (3,69).

MS (FD): m/z (%) = 276 (100) [M^+], 224 (27).

4.2.19 Di(6-ethoxy-1,3-benzothiazol-2-yl)amin (52)



2,08 g (10,7 mmol) 6-Ethoxy-1,3-benzothiazol-2-amin aus 4.2.17 und 1,00 g (10,7 mmol) Anilin wurden eine Stunde lang unter Rühren auf 220°C erhitzt. Der nach dem Abkühlen entstandene amorphe Feststoff wurde aus 10 ml Ethanol p.a. umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung wurde der Feststoff über Kieselgel (Dichlormethan/MeOH 30:1) chromatografiert.

Ausbeute: 0,09 g (4,5 %)

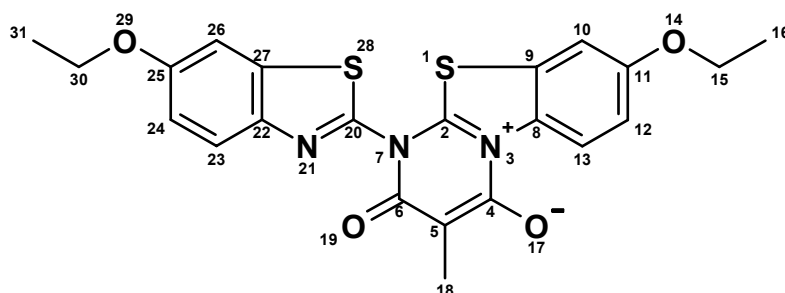
Eigenschaften:

dunkelbraune Kristalle

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,33 (t, 6 H, 12,25-H, $J=6,8$ Hz), 4,03 (q, 4 H, 11,24-H, $J=6,8$ Hz), 6,98 (m, 2 H, 8,18-H), 7,42-7,63 (m, 4 H, 6,9,17,20-H), 12,49 (br, 1 H N-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3452 (N-H), 3068 (ar. C-H), 2977, 2925, 2878 (aliph. C-H), 1605 (C=N), 1585 (ar. C=C), weitere Banden bei 1551, 1458, 1394, 1306, 1263, 1223, 1168, 1115, 1064, 1040, 933, 820, 546.

MS (FD): m/z (%) = 371 (100) [M^+].

4.2.20 Mesoionisches 8-Ethoxy-1-(6-ethoxy-1,3-benzothiazol-2-yl)-3-methyl-2-oxo-1,2-dihydrobenzo[4,5][1,3]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-5-ium-4-olat (72)

0,07 g (0,188 mmol) Di(6-ethoxy-1,3-benzothiazol-2-yl)amin aus 4.2.19 und 0,078 g (0,377 mmol) DCC wurden in 1,4 ml trockenem DMF unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 5 Minuten 0,022 g (0,188 mmol) Methylma-

lonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Nach weiteren 3 Stunden Rührzeit wurde der ausgefallene Harnstoff abfiltriert und mit wenig DMF nachgewaschen. Die Reaktionslösung aus den vereinigten DMF-Phasen wurde fast vollständig im Vakuum eingengt und mit etwa der 10-fachen Menge an Diethylether versetzt und gerührt. Der überstehende Diethylether wurde abdekantiert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Toluol/EE 4:1).

Ausbeute: 0,005 g (5,9 %)

Eigenschaften:

gelbe Kristalle

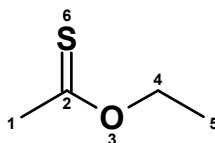
400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,49 (t, 6 H, 16,31-H, $J=3,5$ Hz), 2,17 (s, 3H, 18-H), 4,12 / 4,14 (q, 2 H, 15-H, 30-H, $J=3,5$ Hz), 7,13 / 7,22 (dd, 1 H, 12-H, 24-H, $J=4,6$ Hz, $^4J=1,2$ Hz), 7,32 / 7,34 (d, 1 H, 10-H, 26-H, $^4J=1,2$ Hz), 7,92 / 9,33 (d, 1 H, 13-H, 23-H, $J=4,6$ Hz).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3101 (ar. C-H), 2979, 2925, 2853 (aliph. C-H), 1639 (C=O), weitere Banden bei 1603, 1560, 1513, 1464, 1396, 1357, 1324, 1264, 1226, 1113, 1052, 937, 817, 738.

MS (FD): m/z (%) = 453 (100) [M^+].

4.3 Synthese mesoionischer Verbindungen mit aliphatischen N-Substituenten

4.3.1 Thioessigsäureethylester (59)⁹⁵



251,6 g (0,57 mol) Tetraphosphordecasulfid und 9,52 g (0,113 mol) Natriumhydrogencarbonat wurden zu 500 ml (5,68 mol) Essigsäureethylester gegeben und 2,5 Stunden lang bei RT gerührt. Anschließend wurde die Mischung 20 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 250 ml Diethylether verdünnt und abfiltriert. Der Niederschlag wurde noch dreimal mit Diethylether ausgewaschen und die Waschlösungen mit dem Filtrat vereinigt. Die Lösungsmittel wurden zunächst im Vakuum abdestilliert, bis das Destillat eine leichte Gelbfärbung zeigte. Dann erfolgte eine fraktionierte Destillation bei Normaldruck über eine 45 cm lange Vigreux-Kolonnen. Die Fraktionen von 90-110°C enthielten den gewünschten Thioessigsäureethyl-

ester als Hauptprodukt, wobei die Fraktion von 105-110°C den nahezu reinen Thioessigester enthielt.

Ausbeute: 38,4 g (16 %)

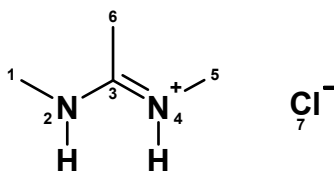
Eigenschaften:

gelbe Flüssigkeit, Siedep.: 105-110°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,37 (t, 3 H, 5-H, $J=7,1$ Hz), 2,54 (s, 3 H, 1-H), 4,45 (q, 2 H, 4-H, $J=7,1$ Hz).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2985, 2956 (C-H), 1444 (CH_2 -Def.), weitere Banden bei 1364, 1258, 1216, 1154, 1092, 1039, 989, 873, 809.

4.3.2 *N,N'*-Dimethylacetamidin-hydrochlorid (**61a**)⁹⁴



2,21 g (96 mmol) Natrium wurden portionsweise unter Feuchtigkeitsausschluss zu 85 ml absolutem Ethanol gegeben. Nachdem sich das Natrium vollständig gelöst hatte, wurde mit Eis gekühlt und 12,98 g (192 mmol) Methylamin-hydrochlorid zugegeben. Anschließend wurden unter Rühren 10 g (96 mmol) Thioessigsäureethylester aus 4.3.1 zuge tropft, eine Stunde lang bei RT unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt und weitere 40 Minuten lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der erhaltene Feststoff wurde ohne weitere Reinigung im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,4 g (97 %)

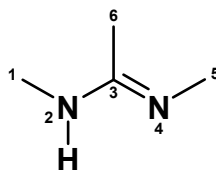
Eigenschaften:

farblose Kristalle, Schmelzp.: 220-228°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 2,22 (s, 3 H, 6-H), 2,78 / 2,87 (d, 3 H, $J=4,9$ Hz / d, 3 H, $J=4,4$ Hz; 1-H, 5-H), 9,08 (br, 1 H, N-H), 9,99 (br, 1 H, N-H).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3259, 3174, 3065 (N-H), 2999, 2960, 2920 (C-H), 1658 (C=N), weitere Banden bei 1571, 1450, 1379, 1346, 1193, 1151, 1071, 1045, 993, 796, 724.

4.3.3 *N,N'*-Dimethylacetamidin (**62a**)



2,29 g (18,6 mmol) *N,N'*-Dimethylacetamidin-hydrochlorid aus 4.3.2 wurden zu 2,78 g (22,4 mmol) DBN gegeben und bei 11 mbar destilliert. Die Produktfraktion ging bei 88-100°C über.

Ausbeute: 1,5 g (94 %)

Eigenschaften:

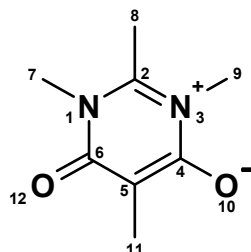
farblose Flüssigkeit, Siedep.: 88-100°C (11 mbar)

200 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1,77 (s, 3 H, 6-H), 2,77 (br, 6 H, 1-H, 5-H), das N-H-Resonanzsignal ist in CDCl₃ nicht zu erkennen.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3238, 3050 (N-H), 2931, 2858 (C-H), 1633 (C=N), weitere Banden bei 1543, 1441, 1404, 1370, 1318, 1289, 1183, 1132, 1092, 1058, 965.

MS (FD): m/z (%) = 86 (100) [M⁺], 124 (55) [DBN⁺].

4.3.4 Mesoionisches 1,2,3,5-Tetramethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**63a**)



0,4 g (4,65 mmol) *N,N'*-Dimethylacetamidin aus 4.3.3 und 1,92 g (9,3 mmol) DCC wurden in 11 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,66 g (5,58 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Nach einer Stunde Rührzeit wurde der ausgefallene Harnstoff abfiltriert und das Lösungsmittel bei RT im Vakuum abdestilliert. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit 100 ml Diethylether versetzt und gerührt. Der Diethylether wurde anschließend abdekantiert und das zurückgebliebene Produkt im Vakuum getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel (EE/MeOH 7:3).

Ausbeute: 0,1 g (13 %)

Eigenschaften:

farbloses hochviskoses Öl, mit Methylmalonsäure verunreinigt

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): δ [ppm] = 1,91 (s, 3 H, 11-H), 2,80 (s, 3 H, 8-H), 3,67 (s, 6 H, 7,9-H).

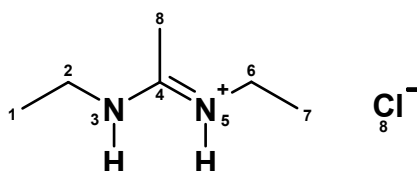
50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 10,02 (C-11), 19,01 (C-8), 31,44 (C-7,9), 88,79 (C-5), 158,64 (C-2,4,6).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2987, 2944 (C-H), 1634 (C=O), weitere Banden bei 1717, 1526, 1457, 1395, 1317, 1250, 1198, 1085, 1030, 886.

MS (FD): m/z (%) = 168 (100) [M^+].

UV (Acetonitril): λ_{max} [nm] = 228, 265, 314.

4.3.5 *N,N'*-Diethylacetamidin-hydrochlorid (**61b**)⁹⁴



3,52 g (153 mmol) Natrium wurden portionsweise unter Feuchtigkeitsausschluss zu 145 ml absolutem Ethanol gegeben. Nachdem sich das Natrium vollständig gelöst hatte, wurde mit Eis gekühlt und 22,72 g (279 mmol) Ethylamin-hydrochlorid zugegeben. Anschließend wurden unter Rühren 14,5 g (1396 mmol) Thioessigsäureethylester aus 4.3.1 zugetropft und wie unter 4.3.2 beschrieben fortgeföhren.

Ausbeute: 19,1 g (83 %)

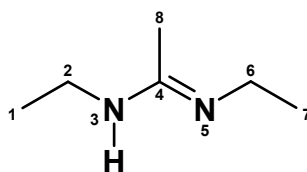
Eigenschaften:

farblose Kristalle

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,12 / 1,13 (t, 3 H, $J=7,3$ Hz / t, 3 H, $J=7,1$ Hz; 1-H, 7-H), 2,25 (s, 3 H, 8-H), 3,28 (m, 4 H, 2,6-H), 9,08 (br, 1 H, N-H), 9,78 (br, 1 H, N-H).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3384, 3201 (N-H), 2975, 2911 (C-H), 1652 (C=N), weitere Banden bei 1594, 1449, 1383, 1344, 1290, 1167, 1147, 1101, 1073, 1048, 740.

4.3.6 *N,N'*-Diethylacetamidin (**62b**)



2,00 g (13 mmol) *N,N'*-Diethylacetamidin-hydrochlorid aus 4.3.5 wurden zu 1,65 g (13 mmol) DBN gegeben und bei 11 mbar destilliert. Die Produktfraktion ging bei 86-100°C über.

Ausbeute: 0,9 g (60 %)

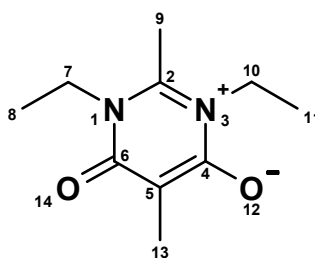
Eigenschaften:

farblose Flüssigkeit, Siedep.: 86-100°C (11 mbar)

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,10 (t, 6 H, 1-H, 7-H), 1,81 (s, 3 H, 8-H), 3,11 (q, 4 H, 2-H, 6-H), das N-H-Resonanzsignal ist in CDCl_3 nicht zu erkennen.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3239, 3042 (N-H), 2964, 2929, 2863 (C-H), 1632 (C=N), weitere Banden bei 1541, 1444, 1372, 1341, 1297, 1169, 1055.

4.3.7 Mesoionisches 1,3-Diethyl-2,5-dimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**63b**)



0,53 g (4,65 mmol) *N,N'*-Diethylacetamidin aus 4.3.6 und 1,92 g (9,3 mmol) DCC wurden in 12 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,55 g (4,65 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.3.4.

Ausbeute: 0,06 g (7 %)

Eigenschaften:

farbloses hochviskoses Öl, mit Methylmalonsäure verunreinigt

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,33 (t, 6 H, 8,11-H, $J=7,2$ Hz), 1,92 (s, 3 H, 13-H), 2,73 (s, 3 H, 9-H), 4,19 (q, 4 H, 7,10-H, $J=7,2$ Hz).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 9,56 (C-13), 13,93 (C-8,11), 17,46 (C-9), 41,24 (C-7,10), 94,49 (C-5), 154,68 (C-2), 159,19 (C-4,6).

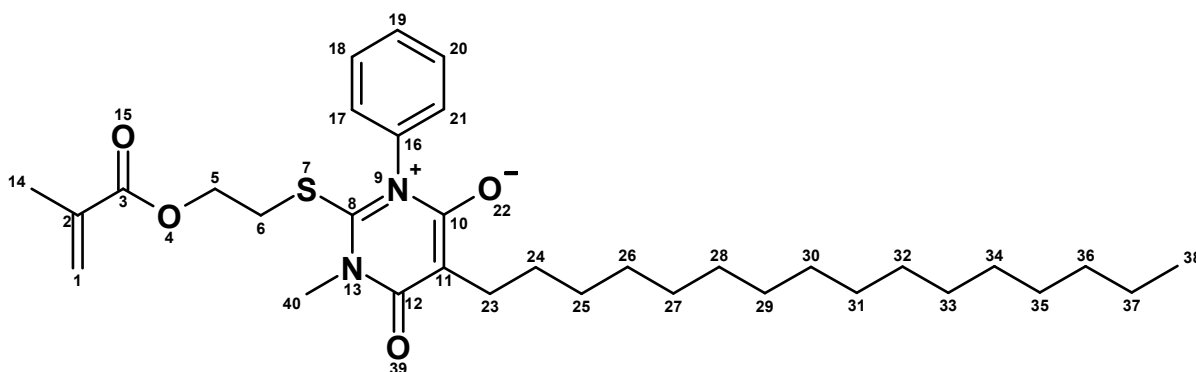
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2979, 2929, 2853 (C-H), 1657 (C=O), weitere Banden bei 1563, 1449, 1381, 1344, 1293, 1190, 1148, 1098, 1073, 1044, 950, 892, 783, 732.

UV (Acetonitril): λ_{max} [nm] = 270, 317.

MS (FD): m/z (%) = 196 (100) [M^+].

4.4 Anbindung der Methacryl-Gruppe über Position 2

4.4.1 Mesoionisches 5-Hexadecyl-2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (82)



0,5 g (1,79 mmol) *S*-2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethyl-*N*-methyl-*N'*-phenyl-isothioharnstoff³⁸ und 0,74 g (3,58 mmol) DCC wurden in 4 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 15 Minuten 0,59 g (1,79 mmol) Hexadecylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Nach einer Stunde Rührzeit wurde der ausgefallene Harnstoff abfiltriert und mit wenig Dichlormethan nachgewaschen. Das Reaktionsprodukt in den vereinigten Dichlormethanphasen wurde fast vollständig im Vakuum eingeengt und anschließend mit wenig Diethylether und danach mit etwa der 10-fachen Menge an Petrolether versetzt und gerührt. Nach 15 Minuten wurde die Reaktionslösung auf 0°C abgekühlt, das ausgefallene Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,34 g (33 %)

Eigenschaften:

gelbe Kristalle

600 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,85 (t, 3 H, 38-H, $J=7,0$ Hz), 1,17-1,30 (m, 26 H, 25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37-H), 1,37 (m, 2 H, 24-H), 1,80 (s, 3 H, 14-H), 2,23 (t, 2 H, 23-H, $J=7,7$ Hz), 3,21 (t, 2 H, 6-H, $J=5,4$ Hz), 3,73 (s, 3 H, 40-H), 4,17 (t, 2-H, 5-H, $J=5,3$ Hz), 5,63 (s, 1 H, 1-H), 5,90 (s, 1 H, 1-H), 7,32 (d, 2 H, 17,21-H, $J=7,0$ Hz), 7,43-7,50 (m, 3 H, 18,19,20-H).

150 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 13,83 (C-38), 17,73 (C-14), 22,02 / 24,46 / 27,49 / 28,65 / 28,95 / 29,00 / 29,04 / 29,26 / 31,23 (C-23, C-24, C-25, C-26, C-27, C-28, C-29, C-30, C-31, C-32, C-33, C-34, C-35, C-36, C-37), 33,97 (C-6), 36,13 (C-40), 63,68 (C-5), 95,95 (C-11), 126,28 (C-1), 128,51 (C-17,21), 128,67 (C-18,20), 128,76 (C-19), 135,01 (C-2), 138,83 (C-16), 158,18 / 158,97 / 159,00 (C-8, C-10, C-12), 166,00 (C-3).

61 MHz $^{15}\text{N-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = -204,0 (N-9), -187,0 (N-13).

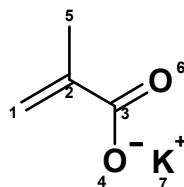
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3051, 3011 (ar. C-H), 2954, 2923, 2852 (aliph. C-H), 1719 (C=O), 1635 (mesoion. C=O), 1594 (ar. C=C), weitere Banden bei 1667, 1524, 1490, 1468, 1454, 1416, 1384, 1321, 1303, 1253, 1160, 1113, 1072, 1015, 935, 811, 763, 724, 706, 506.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 278 (4,26), 383 (3,47).

MS (FD): m/z (%) = 571 (100) [M^+], 487 (96) [M^+ - Methacrylat].

EA: $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (570,84)	ber. C 69,44	H 8,83	N 4,91	S 5,62
	gef. C 70,58	H 8,34	N 5,02	S 6,17

4.4.2 Kaliummethacrylat (144)



100 g (1,51 mol) Kaliumhydroxid (85 %) wurden in 500 ml Wasser gelöst und über einen Zeitraum von einer Stunde zu einer eisgekühlten Mischung aus 130,4 g (1,51 mol) Methacrylsäure und 200 mg Hydrochinonmonopropylether unter kräftigem rühren zugetropft. Es wurde noch eine weitere Stunde unter Eiskühlung gerührt und anschließend das Wasser im Vakuum abdestilliert. Das restliche Wasser wurde durch Gefriertrocknung im Vakuum entfernt. Zur besseren Weiterverarbeitung wurde das Produkt gemörsert.

Ausbeute: 188 g (100 %)

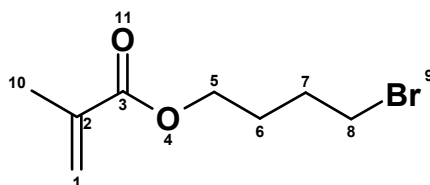
Eigenschaften:

farblose Kristalle

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ [ppm] = 1,76 (s, 3 H, 5-H), 5,23 (s, 1 H, 1-H), 5,54 (s, 1 H, 1-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3094 (olef. C-H), 2977, 2966, 2932 (aliph. C-H), 1645 (C=C), 1556 (C=O), weitere Banden bei 1459, 1442, 1409, 1387, 1363, 1241, 998, 946, 920, 847, 836, 663, 598, 543.

4.4.3 4-Brombutylmethacrylat (145)



400 g (1,85 mol) 1,4-Dibrombutan, 46 g (0,37 mol) Kaliummethacrylat aus 4.4.2, 1,85 g (0,005 mol) Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator und 0,75 g Hydrochinonmonopropylether wurden in 520 ml Essigsäureethylester gelöst und 20 Stunden lang bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das ausgefallene Natriumbromid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum gewonnen (Siedep. 47-49°C, $2 \cdot 10^{-3}$ mbar).

Ausbeute: 59,5 g (73 %)

Eigenschaften:

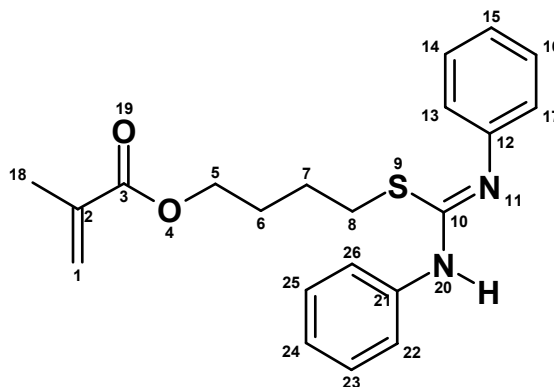
farbloses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,73-2,08 (m, 7 H, 6,7,10-H), 3,42 (t, 2 H, 8-H, $J=6,3$ Hz), 4,15 (t, 2 H, 5-H, $J=6,1$ Hz), 5,54 (s, 1 H, 1-H), 6,07 (s, 1 H, 1-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 18,23 (C-10), 27,26 (C-7), 29,35 (C-6), 33,02 (C-8), 64,08 (C-5), 125,32 (C-1), 136,26 (C-2), 167,15 (C-3).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2929, 2899, 2852 (aliph. C-H), 1719 (C=O), 1638 (C=C), weitere Banden bei 1453, 1404, 1322, 1297, 1252, 1165, 1018, 942, 815, 750, 650, 563.

4.4.4 *S*-4-(Isopropenylcarbonyloxy)butyl-*N,N'*-diphenyl-isothioharnstoff (146)



15,0 g (68 mmol) 4-Brombutylmethacrylat aus 4.4.3, 0,7 g Hydrochinonmonopropylether und 17,4 g (78 mmol) *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff wurden in 75 ml Ethanol p.a. gegeben und 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, in ein Gemisch aus 300 ml Wasser und 30 ml konz. Ammoniak gegossen und eine Minute lang kräftig gerührt. Nach 10 Minuten Wartezeit wurde die wässrige Phase von dem Öl dekantiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wurde mit dem Öl vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Chloroforms erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (PE/EE 4:1) gereinigt.

Ausbeute: 16,3 g (65 %)

Eigenschaften:

farbloses hochviskoses Öl

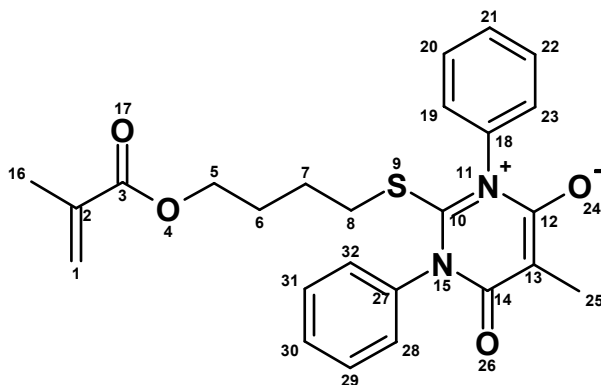
200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,56-1,82 (m, 4 H, 6,7-H), 1,90 (s, 3 H, 18-H), 2,72 (br, 2 H, 8-H), 4,09 (t, 2 H, 5-H, $J=6,6$ Hz), 5,52 (s, 1 H, 1-H), 6,05 (s, 1 H, 1-H), 7,06 (t, 2 H, 15,24-H, $J=7,1$ Hz), 7,12-7,38 (m, 8 H, 13,14,16,17,22,23,25,26-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 18,37 (C-25), 26,30 / 27,71 / 31,17 (C-6, C-7, C-8), 64,06 (C-5), 121,74 (C-13,17,22,26), 123,73 (C-15,24), 125,55 (C-1), 129,08 (C-14,16,23,25), 136,35 (C-2), 143,98 (br, C-12,21), 150,05 (br, C-10), 167,44 (C-3).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3351 (N-H), 3056, 3028 (ar. C-H), 2954, 2926, 2858 (aliph. C-H), 1716 (C=O), 1625 (C=C, C=N), 1587 (ar. C=C), weitere Banden bei 1521, 1497, 1486, 1436, 1403, 1311, 1299, 1221, 1167, 1130, 1072, 1025, 943, 913, 757, 695.

MS (FD): m/z (%) = 368 (100) [M^+].

4.4.5 Mesoionisches 1,3-Diphenyl-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-5-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (147)



2,0 g (5,43 mmol) *S*-4-(Isopropenylcarbonyloxy)butyl-*N,N'*-diphenyl-isothioharnstoff aus 4.4.4 und 2,24 g (10,85 mmol) DCC wurden in 12 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,64 g (5,43 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Nach weiteren 50 Minuten Rührzeit wurde der ausgefallene Harnstoff abfiltriert und mit wenig Dichlormethan nachgewaschen. Das Reaktionsprodukt in den vereinigten Dichlormethanphasen wurde fast vollständig im Vakuum eingeeengt und mit etwa der 10-fachen Menge an Petrolether versetzt und gerührt. Der überstehende Petrolether wurde abdekantiert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel (EE).

Ausbeute: 1,1 g (46 %)

Eigenschaften:

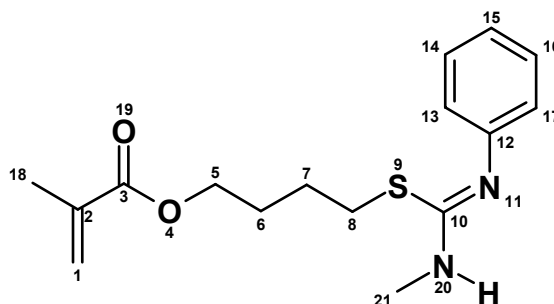
gelbes hochviskoses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,13-1,37 (m, 4 H, 6,7-H), 1,76 (s, 3 H, 25-H), 1,83 (s, 3 H, 16-H), 2,18 (t, 2 H, 8-H, $J=6,1$ Hz), 3,89 (t, 2 H, 5-H, $J=5,4$ Hz), 5,66 (s, 1 H, 1-H), 5,95 (s, 1 H, 1-H), 7,32-7,65 (m, 10 H, ar.-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3065 (ar. C-H), 2953, 2870 (aliph. C-H), 1703 (C=O), 1645 (mesoion. C=O), 1596 (ar. C=C), weitere Banden bei 1540, 1992, 1455, 1392, 1322, 1297, 1198, 1170, 1072, 1026, 947, 756, 695, 583, 572, 520.

MS (FD): m/z (%) = 450 (100) [M^+].

4.4.6 S-4-(Isopropenylcarbonyloxy)butyl-N-methyl-N'-phenyl-isothioharnstoff (148)



17,3 g (78 mmol) 4-Brombutylmethacrylat aus 4.4.3, 0,75 g Hydrochinonmonopropyl-ether und 13 g (78 mmol) *N*-Methyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff³⁸ wurden in 75 ml Ethanol p.a. gegeben und 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, in ein Gemisch aus 300 ml Wasser und 30 ml konz. Ammoniak gegossen und eine Minute lang kräftig gerührt. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.4.

Ausbeute: 20,7 g (87 %)

Eigenschaften:

farbloses hochviskoses Öl

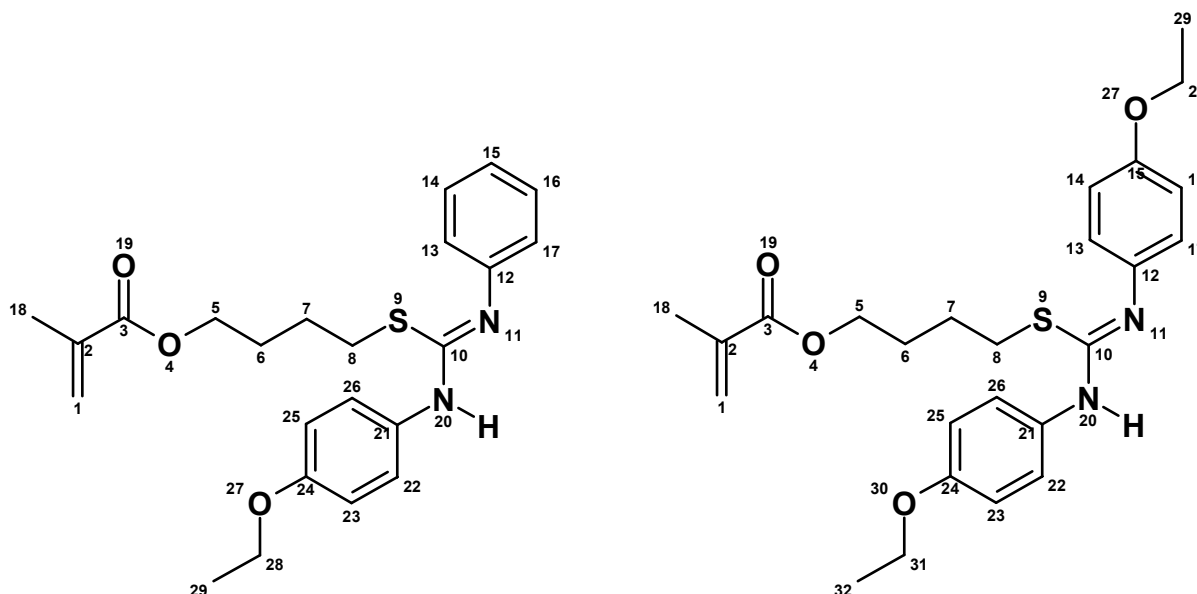
400 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1,58-1,75 (m, 4 H, 6,7-H), 1,92 (s, 3 H, 18-H), 2,72 (br, 2 H, 8-H), 2,90 (s, 3 H, 21-H), 4,10 (t, 2 H, 5-H, J=6,6 Hz), 5,53 (s, 1 H, 1-H), 6,06 (s, 1 H, 1-H), 6,87 (d, 2 H, 13,17-H, J=7,4 Hz), 6,98 (t, 1 H, 15-H, J=6,7 Hz), 7,23 (t, 2 H, 14,16-H).

50 MHz ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 18,29 (C-18), 26,22 / 27,68 / 30,42 (C-6, C-7, C-8), 30,01 (C-21), 63,95 (C-5), 122,17 (C-13,17), 122,50 (C-15), 125,44 (C-1), 128,90 (C-14,16), 136,32 (C-2), 149,58 (C-12), 153,27 (C-10), 167,38 (C-3).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3405 (N-H), 3054, 3027 (ar. C-H), 2954, 2865 (aliph. C-H), 1716 (C=O), 1615 (C=C, C=N), 1587 (ar. C=C), weitere Banden bei 1485, 1452, 1411, 1322, 1297, 1168, 1071, 1026, 943, 900, 881, 816, 769, 698.

MS (FD): m/z (%) = 306 (100) [M⁺].

4.4.7 S-4-(Isopropenylcarbonyloxy)butyl-N-4-ethoxyphenyl-N'-phenyl-isothioharnstoff (149) und S-4-(Isopropenylcarbonyloxy)butyl-N,N'-di-4-ethoxyphenyl-isothioharnstoff (150)



10,0 g (45,2 mmol) 4-Brombutylmethacrylat aus 4.4.3, 0,4 g Hydrochinonmonopropyl-ether und 12,3 g (78 mmol) *N*-4-Ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff³⁸ wurden in 45 ml Ethanol p.a. gegeben und 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, in ein Gemisch aus 170 ml Wasser und 17 ml konz. Ammoniak gegossen und eine Minute lang kräftig gerührt. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.4. Bei der Säulenchromatographie wurden zwei Produkte isoliert, die aufgrund von Disproportionierung entstanden waren.

a) S-4-(Isopropenylcarbonyloxy)butyl-N-4-ethoxyphenyl-N'-phenyl-isothioharnstoff

Ausbeute: 9,2 g (49 %)

Eigenschaften:

farbloses hochviskoses Öl, R_f (PE/EE 4:1) = 0,42

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,38 (t, 3 H, 29-H, $J=7,2$ Hz), 1,55-1,75 (m, 4 H, 6,7-H), 1,90 (s, 3 H, 18-H), 2,78 (br, 2 H, 8-H), 3,98 (q, 2 H, 28-H, $J=7,2$ Hz), 4,10 (t, 2 H, 5-H, $J=6,6$ Hz), 5,51 (s, 1 H, 1-H), 6,05 (s, 1 H, 1-H), 6,81 (d, 2 H, 22,26-H, $J=8,8$ Hz), 6,98-7,36 (m, 7 H, 13,14,15,16,17,23,25-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 14,91 (C-29), 18,34 (C-18), 26,21 / 27,76 / 30,95 (C-6, C-7, C-8), 63,69 (C-28), 64,09 (C-5), 114,87 (C-23,25), 121,72 (C-13,17), 123,39 (C-15), 124,37 (br, C-22,26), 125,47 (C-1), 129,17 (C-14,16), 135,48 (br, C-21), 136,37 (C-2), 145,47 (br, C-12), 151,25 (br, C-10), 156,09 (C-24), 167,41 (C-3).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3350 (N-H), 3055, 3032 (ar. C-H), 2977, 2956, 2927, 2872 (aliph. C-H), 1716 (C=O), 1622 (C=C, C=N), 1589 (ar. C=C), weitere Banden bei 1510, 1497, 1437, 1408, 1393, 1298, 1240, 1221, 1167, 1130, 1117, 1090, 1048, 942, 915, 822, 757, 697.

MS (FD): m/z (%) = 413 (100) [M⁺].

b) *S*-4-(Isopropenylcarbonyloxy)butyl-*N,N'*-di-4-ethoxyphenyl-isothioharnstoff

Ausbeute: 0,8 g (3,9 %)

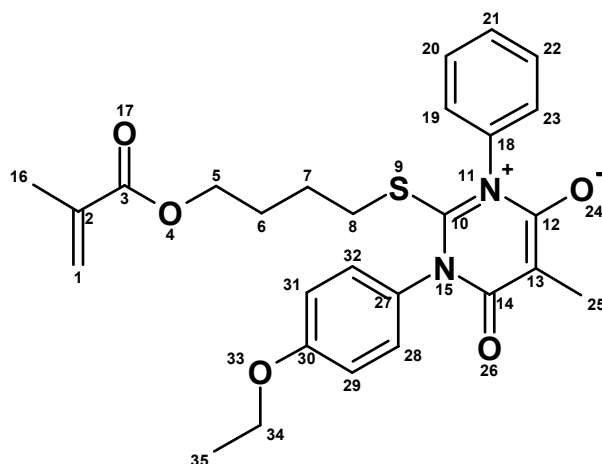
Eigenschaften:

farbloses hochviskoses Öl, R_f (PE/EE 4:1) = 0,52

200 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1,38 (t, 6 H, 29,32-H, $J=6,9$ Hz), 1,55-1,75 (m, 4 H, 6,7-H), 1,90 (s, 3 H, 18-H), 2,81 (br, 2 H, 8-H), 3,98 (q, 4 H, 28,31-H, $J=6,9$ Hz), 4,08 (t, 2 H, 5-H, $J=5,4$ Hz), 5,51 (s, 1 H, 1-H), 6,05 (s, 1 H, 1-H), 6,82 (d, 4 H, 13,17,22,26-H, $J=9,0$ Hz), 7,05 (d, 4 H, 14,16,23,25-H).

MS (FD): m/z (%) = 457 (100) [M⁺].

4.4.8 Mesoionisches 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)-butylthio]-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (151)



1,4 g (3,39 mmol) *S*-4-(Isopropenylcarbonyloxy)butyl-*N*-4-ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-isothioharnstoff aus 4.4.7 und 1,44 g (6,79 mmol) DCC wurden in 8 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,40 g (3,39 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.5.

Ausbeute: 0,8 g (49 %)

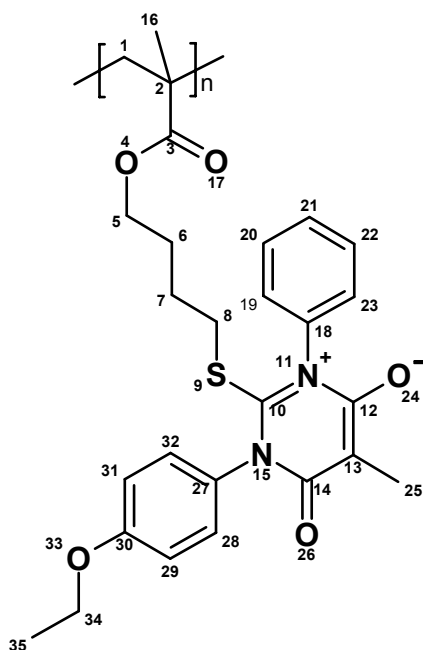
Eigenschaften:

gelbes hochviskoses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,22-1,52 (m, 7 H, 6,7,35-H), 1,88 (s, 3 H, 16-H), 1,97 (s, 3 H, 25-H), 2,04 (t, 2 H, 8-H, $J=6,8$ Hz), 3,94 (t, 2 H, 5-H, $J=5,6$ Hz), 4,05 (q, 4 H, 34-H, $J=7,3$ Hz), 5,54 (s, 1 H, 1-H), 6,01 (s, 1 H, 1-H), 6,96 (d, 2 H, 29,31-H, $J=8,8$ Hz), 7,23 (d, 2 H, 28,32-H $J=8,8$ Hz).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 (ar. C-H), 2979, 2926, 2870 (aliph. C-H), 1723 (C=O), 1646 (mesoion. C=O), 1594 (ar. C=C), weitere Banden bei 1691, 1511, 1490, 1478, 1455, 1375, 1346, 1325, 1299, 1249, 1171, 1116, 1062, 1045, 944, 922, 847, 813, 784, 749, 734, 703, 690.

4.4.9 Poly[mesoionisches 1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (152)



1,00 g (2,02 mmol) mesoionisches 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.4.8 und 10,0 mg (0,061 mmol) AIBN wurden in 5 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung wurde 30 Minuten lang mit Stickstoff begast, anschließend 20 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in einer Mischung aus 100 ml Methanol und 200 ml Wasser ausgefällt. Nach dem trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 10 ml Dichlormethan gelöst, in 200 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,57 g (57 %)

Eigenschaften:

gelbes Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,60-2,12 (m, 1,6,7,16,25,35-H), 2,37 (m, 8-H), 3,51-4,10 (m, 5,34-H), 6,55-7,02 (m, ar.-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3063 (ar. C-H), 2954, 2931, 2870 (aliph. C-H), 1726 (C=O), 1649 (mesoion. C=O), 1593, (ar. C=C), weitere Banden bei 1695, 1510, 1455, 1365, 1299, 1249, 1170, 1116, 1045, 924, 843, 757, 700, 577, 541.

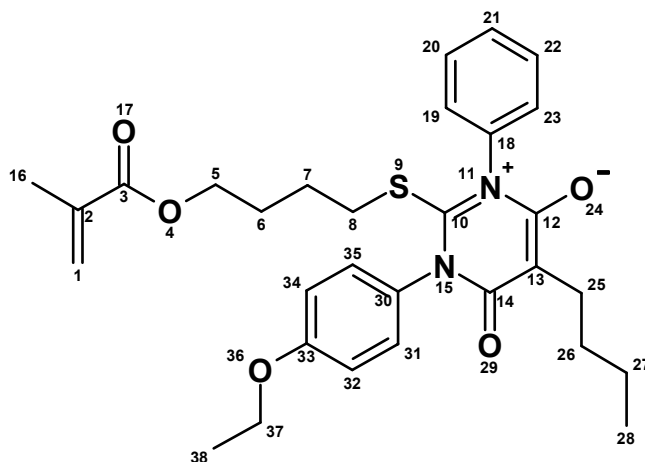
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 266 (4,00), 375 (3,24).

DSC: $T_g = 77^\circ\text{C}$

GPC (DMF, PS-Standard): $M_n = 13.000$, $M_w = 98.000$, $D = 7,6$

EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	ber.	C 65,57	H 6,11	N 5,66	S 6,48
	gef.	C 66,01	H 7,64	N 5,54	S 5,90

4.4.10 Mesoionisches 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbo-nyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (153)



1,0 g (2,42 mmol) *S*-4-(Isopropenylcarbo-nyloxy)butyl-*N*-4-ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-iso-thioharnstoff aus 4.4.7 und 1,0 g (4,84 mmol) DCC wurden in 5 ml trockenem Dichlor-methan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,39 g (2,42 mmol) Butylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.5, wobei jedoch für die Säulenchromatographie EE/PE 7:3 als Laufmittel verwendet wurde.

Ausbeute: 0,6 g (47 %)

Eigenschaften:

gelbes hochviskoses Öl

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 0,85 (t, 3 H, 28-H, $J=6,8$ Hz), 1,16-1,44 (m, 11 H, 6,7,26,27,38-H), 1,83 (s, 3 H, 16-H), 2,17 (t, 2 H, 8-H, $J=6,8$ Hz), 2,25 (t, 2 H, 25-H, $J=7,6$ Hz), 3,89 (t, 2 H, 5-H, $J=6,1$ Hz), 4,02 (q, 2 H, 37-H, $J=7,2$ Hz), 5,65 (s, 1 H, 1-H), 5,94 (s, 1 H, 1-H), 7,00 (d, 2 H, 32,34-H, $J=8,8$ Hz), 7,38 (d, 2 H, 31,35-H, $J=8,8$ Hz), 7,42-7,53 (m, 5 H, 19,20,21,22,23-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 13,93 (C-28), 14,49 (C-38), 17,87 (C-16), 22,33 / 24,27 / 25,39 / 26,62 / 30,00 / 34,79 (C-6, C-7, C-8, C-25, C-26, C-27), 63,39 (C-5), 64,21 (C-37), 94,60 (C-13), 114,22 (C-32,34), 125,51 (C-1), 128,69 (C-19,20,22,23), 128,88 (C-21), 129,79 (C-31,35), 130,49 (C-30), 135,81 (C-2), 138,22 (C-18), 158,61 / 159,09 / 159,25 / 160,06 (C-10, C-12, C-14, C-33), 166,32 (C-3).

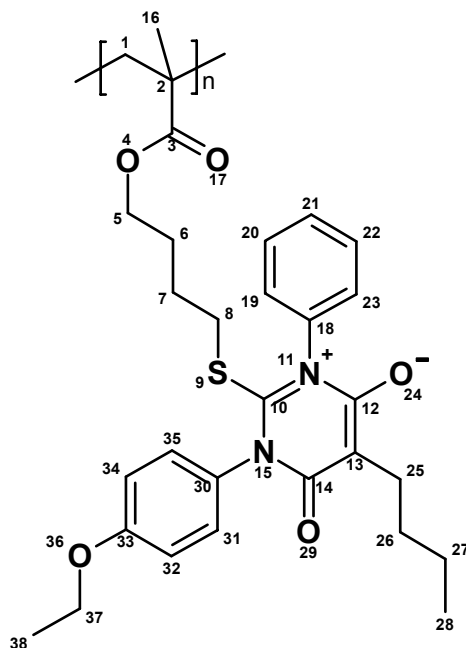
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (ar. C-H), 2954, 2929, 2869 (aliph. C-H), 1716 (C=O), 1641 (mesoion. C=O), 1594 (ar. C=C), weitere Banden bei 1510, 1478, 1455, 1394, 1366, 1319, 1299, 1249, 1171, 1116, 1068, 1045, 758, 699.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 266 (4,03), 375 (3,26).

MS (FD): m/z (%) = 537 (100) [M^+].

EA: $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (536,70)	ber.	C 67,14	H 6,76	N 5,22	S 5,97
	gef.	C 66,35	H 7,09	N 5,33	S 5,80

4.4.11 Poly[mesoionisches 5-butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenyl-carbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (154)



1,00 g (1,86 mmol) mesoionisches 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.4.10 und 10,0 mg (0,061 mmol) AIBN wurden in 5 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung wurde 30 Mi-

nuten lang mit Stickstoff begast, anschließend 20 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in einer Mischung aus 100 ml Methanol und 200 ml Wasser ausgefällt. Nach dem trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 10 ml Dichlormethan gelöst, in 200 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,65 g (65 %)

Eigenschaften:

gelbes Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,40-2,18 (m, 1,6,7,16,25,26,27,28,38-H), 2,40 (m, 8-H), 3,50-4,28 (m, 5,37-H), 6,79-7,65 (m, ar.-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3063 (ar.-H), 2953, 2928, 2869 (aliph. C-H), 1725 (C=O), 1648 (mesoion. C=O), 1594 (ar. C=C) weitere Banden bei 1695, 1510, 1455, 1364, 1299, 1249, 1170, 1116, 1066, 1045, 924, 852, 757, 701.

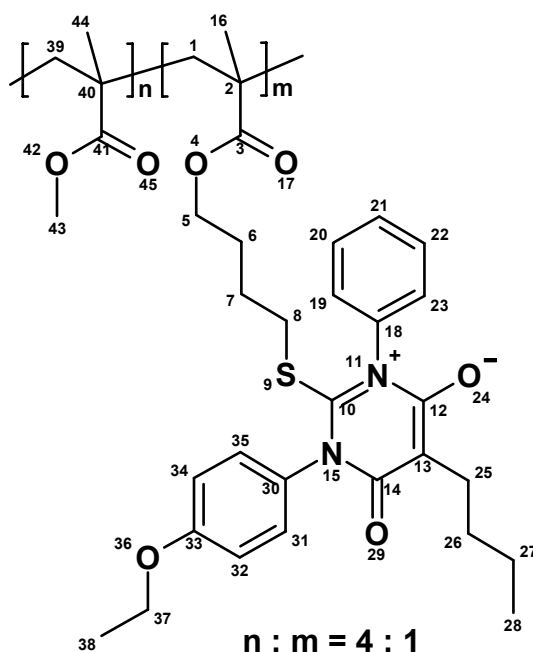
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] = 260, 371.

DSC: T_g = 101°C

GPC (Chloroform, universell über Viskosität): M_n = 26.000, M_w = 400.000, D = 15

EA: $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	ber. C 67,14	H 6,76	N 5,22	S 5,97
	gef. C 65,14	H 7,49	N 5,10	S 6,58

4.4.12 Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (137)



0,50 g (0,93 mmol) mesoionisches 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.4.10, 0,37 g (3,72 mmol) Methylmethacrylat und 23,0 mg (0,14 mmol) AIBN wurden in 2 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung wurde 30 Minuten lang mit Stickstoff begast, anschließend 20 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in einer Mischung aus 100 ml Methanol und 100 ml Wasser ausgefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 5 ml Dichlormethan gelöst, in 150 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,6 g (69 %)

Eigenschaften:

gelbes Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,46-2,10 (m, 1,6,7,16,25,26,27,28,38,39,44-H), 2,42 (m, 8-H), 3,55 (s, 43-H), 3,65-4,12 (m, 5,37-H), 6,32-7,59 (m, ar.-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2987, 2950, 2871 (aliph. C-H), 1730 (C=O), 1651 (mesoion. C=O), weitere Banden bei 1510, 1479, 1453, 1365, 1248, 1192, 1151, 1064, 995, 973, 924, 852, 757, 701.

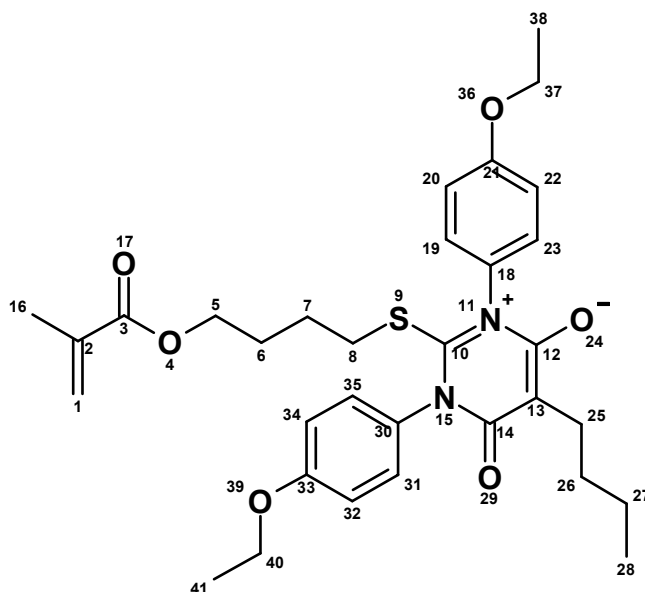
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] = 263, 380.

DSC: T_g = 104°C

GPC (Chloroform, universell über Viskosität): M_n = 27.000, M_w = 280.000, D = 11

EA für n : m = 4 : 1 :ber.	C 64,08	H 7,31	N 2,99	S 3,42
	gef. C 63,35	H 7,29	N 3,07	S 3,89

4.4.13 Mesoionisches 5-Butyl-1,3-di-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (155)



0,80 g (1,75 mmol) *S*-4-(Isopropenylcarbonyloxy)butyl-*N,N'*-di-4-ethoxyphenyl-isothioharnstoff aus 4.4.7 und 0,72 g (3,50 mmol) DCC wurden in 4 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,31 g (1,92 mmol) Butylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.5, wobei jedoch für die Säulenchromatographie EE/PE 7:2 als Laufmittel verwendet wurde.

Ausbeute: 0,3 g (30 %)

Eigenschaften:

gelbes hochviskoses Öl

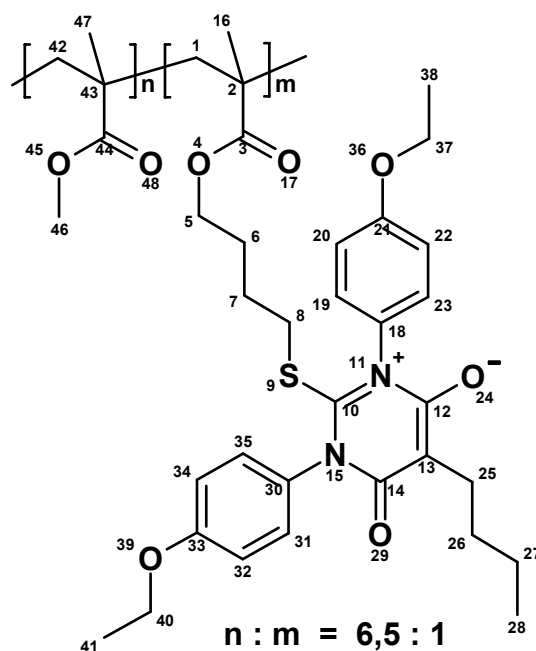
200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 0,85 (t, 3 H, 28-H, $J=6,8$ Hz), 1,15-1,48 (m, 14 H, 6,7,26,27,38,41-H), 1,83 (s, 3 H, 16-H), 2,07-2,34 (m, 4 H, 8,25-H), 3,91 (t, 2 H, 5-H, $J=5,6$ Hz), 4,06 (q, 4 H, 37,40-H, $J=7,3$ Hz), 5,65 (s, 1 H, 1-H), 5,95 (s, 1 H, 1-H), 7,00 (d, 4 H, 20,22,32,34-H, $J=7,8$ Hz), 7,37 (d, 4 H, 19,23,31,35-H, $J=7,8$ Hz).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 13,93 (C-28), 14,49 (C-38,41), 17,87 (C-16), 20,66 / 22,33 / 25,42 / 26,63 / 30,02 / 34,68 (C-6, C-7, C-8, C-25, C-26, C-27), 63,26 (C-5), 63,34 (C-37,40), 94,36 (C-13), 114,22 (C-20,22,32,34), 125,51 (C-1), 129,81 (C-19,23,31,35), 130,56 (C-18,30), 158,60 / 159,08 / 159,23 (C-10, C-12,14, C-24,33), C-3 konnte in diesem Fall nicht detektiert werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3079 (ar. C-H), 2979, 2958, 2932, 2873 (aliph. C-H), 1722 (C=O), 1637 (mesoion. C=O), weitere Banden bei 1609, 1511, 1478, 1455, 1395, 1371, 1299, 1250, 1171, 1116, 1045, 923, 825, 755, 576, 545.

UV (Dichlormethan): λ_{\max} [nm] ($\log \epsilon$) = 260 (3,55), 371 (2,77).

4.4.14 Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 5-Butyl-1,3-di-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (156)



0,276 g (0,475 mmol) mesoionisches 5-Butyl-1,3-di-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.4.13, 0,238 g (2,37 mmol) Methylmethacrylat und 23,0 mg (0,14 mmol) AIBN wurden in 2 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung wurde 30 Minuten lang mit Stickstoff begast, anschließend 22 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in einer Mischung aus 100 ml Methanol und 100 ml Wasser ausgefällt. Nach dem trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 5 ml Dichlormethan gelöst, in 150 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,3 g (58 %)

Eigenschaften:

gelbes Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,62-1,12 (m, 16,28,47-H), 1,13-2,10 (m, 1,6,7,26,27,38,41,42-H), 2,25 (m, 25-H), 2,56 (m, 8-H), 3,57 (s, 46-H), 3,85-4,12 (m, 5,37,40-H), 6,93 (d, 20,22,32,34-H), 7,09 (d, 19,23,31,35-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2987, 2951 (aliph. C-H), 1731 (C=O), 1651 (mesoion. C=O), weitere Banden bei 1510, 1479, 1449, 1391, 1366, 1298, 1249, 1192, 1150, 1046, 989, 922, 844, 753, 575, 542.

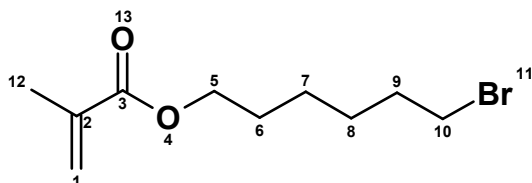
UV (Dichlormethan): λ_{\max} [nm] = 268, 370.

DSC: T_g = 85°C

GPC (DMF, PS-Standard): M_n = 12.000, M_w = 46.000, D = 3,9

EA für n : m = 6,5 : 1 :	ber. C 62,91	H 7,53	N 2,27	S 2,60
	gef. C 61,85	H 7,63	N 2,54	S 3,57

4.4.15 6-Bromhexylmethacrylat (157)



452 g (1,85 mol) 1,6-Dibromhexan, 46 g (0,37 mol) Kaliummethacrylat aus 4.4.3, 1,85 g (0,005 mol) Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator und 0,75 g Hydrochinonmonopropylether wurden in 520 ml Essigsäureethylester gelöst und 20 Stunden lang bei 80°C gerührt. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.3 (Siedep. 63-71°C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar).

Ausbeute: 59,9 g (65 %)

Eigenschaften:

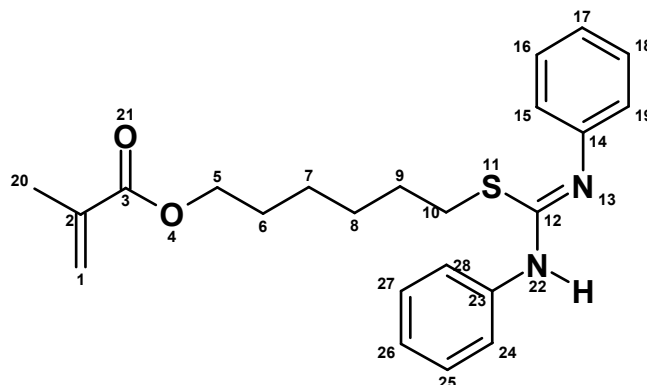
farbloses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,28-2,03 (m, 11 H, 6,7,8,9,12-H), 3,38 (t, 2 H, 10-H, $J=6,8$ Hz), 4,12 (t, 2 H, 5-H, $J=6,6$ Hz), 5,52 (s, 1 H, 1-H), 6,06 (s, 1 H, 1-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 18,24 (C-12), 25,15 / 27,72 / 28,41 / 32,56 / 33,53 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10), 64,41 (C-5), 125,09 (C-1), 136,40 (C-2), 167,25 (C-3).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2938, 2860 (C-H), 1718 (C=O), 1638 (C=C), weitere Banden bei 1455, 1403, 1376, 1321, 1297, 1245, 1227, 1165, 1045, 1013, 941, 815.

4.4.16 S-6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl-N,N'-diphenyl-isothioharnstoff (158)



10,0 g (40 mmol) 6-Bromhexylmethacrylat aus 4.4.15, 0,4 g Hydrochinonmonopropyl-ether und 13 g (78 mmol) *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff wurden in 40 ml Ethanol p.a. gegeben und 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, in ein Gemisch aus 150 ml Wasser und 15 ml konz. Ammoniak gegossen und eine Minute lang kräftig gerührt. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.4.

Ausbeute: 10,1 g (64 %)

Eigenschaften:

farbloses hochviskoses Öl

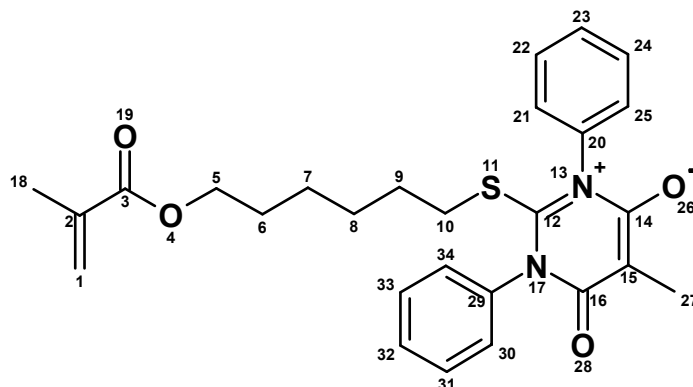
200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,23-1,75 (m, 8 H, 6,7,8,9-H), 1,92 (s, 3 H, 20-H), 2,66 (br, 2 H, 10-H), 4,09 (t, 2 H, 5-H, $J=6,6$ Hz), 5,53 (s, 1 H, 1-H), 6,07 (s, 1 H, 1-H), 7,05 (t, 2 H, 17,26-H, $J=6,8$ Hz), 7,23-7,38 (m, 8 H, 15,16,18,19,24,25,27,28-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 18,37 (C-20), 25,49 / 28,25 / 28,46 / 29,50 / 31,51 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10), 64,57 (C-5), 121,50 (C-15,19,24,28), 123,49 (C-17,26), 125,44 (C-1), 129,01 (C-16,18,25,27), 136,50 (C-2), 144,14 (br, C-14,23), 149,73 (br, C-12), 167,52 (C-3).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3351 (N-H), 3055, 3028 (ar. C-H), 2932, 2856 (aliph. C-H), 1716 (C=O), 1625 (C=C, C=N), 1587 (ar. C=C), weitere Banden bei 1519, 1497, 1486, 1436, 1311, 1220, 1168, 1129, 1071, 756, 695.

MS (FD): m/z (%) = 396 (100) [M^+].

4.4.17 Mesoionisches 1,3-Diphenyl-2-[6-(isopropenylcarboxyloxy)hexylthio]-5-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (159)



0,92 g (2,3 mmol) *S*-6-(Isopropenylcarboxyloxy)hexyl-*N,N'*-diphenyl-isothioharnstoff aus 4.4.16 und 0,96 g (4,6 mmol) DCC wurden in 5 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,27 g (2,3 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.5, wobei jedoch für die Säulenchromatographie EE/PE 7:2 als Laufmittel verwendet wurde.

Ausbeute: 0,46 g (43 %)

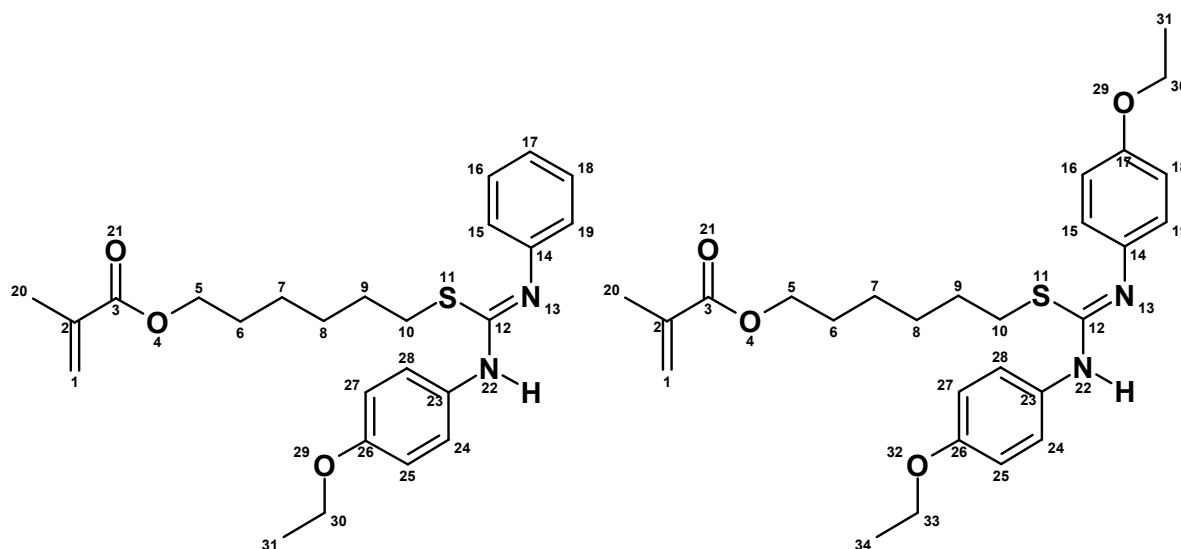
Eigenschaften:

gelbes hochviskoses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 0,78-1,65 (m, 8 H, 6,7,8,9-H), 1,75 (s, 3 H, 27-H), 1,83 (s, 3 H, 18-H), 2,15 (t, 2 H, 10-H, $J=7,1$ Hz), 3,99 (t, 2 H, 5-H, $J=6,3$ Hz), 5,66 (s, 1 H, 1-H), 5,98 (s, 1 H, 1-H), 7,21-7,65 (m, 10 H, ar.-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3066 (ar. C-H), 2937, 2859 (aliph. C-H), 1722 (C=O), 1641 (mesoion. C=O), 1596 (ar. C=C), weitere Banden bei 1702, 1540, 1492, 1455, 1393, 1321, 1246, 1199, 1172, 1073, 960, 756, 695, 572, 520.

4.4.18 *S*-6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl-*N*-4-ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-isothioharnstoff (160) und *S*-6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl-*N,N'*-di-4-ethoxyphenyl-isothioharnstoff (161)



6,0 g (24 mmol) 6-Bromhexylmethacrylat aus 4.4.15, 0,25 g Hydrochinonmonopropyl-ether und 6,55 g (24 mmol) *N*-4-Ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff wurden in 23 ml Ethanol p.a. gegeben und 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, in ein Gemisch aus 90 ml Wasser und 9 ml konz. Ammoniak gegossen und eine Minute lang kräftig gerührt. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.4. Bei der Säulenchromatographie wurden zwei Produkte isoliert, die aufgrund von Disproportionierung entstanden waren.

a) *S*-6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl-*N*-4-ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-isothioharnstoff

Ausbeute: 5,4 g (51 %)

Eigenschaften:

farbloses hochviskoses Öl, R_f (PE/EE 4:1) = 0,58

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,20-1,72 (m, 11 H, 6,7,8,9,31-H), 1,91 (s, 3 H, 20-H), 2,72 (br, 2 H, 10-H), 3,98 (q, 2 H, 30-H, $J=7,0$ Hz), 4,09 (t, 2 H, 5-H, $J=6,6$ Hz), 5,52 (s, 1 H, 1-H), 6,06 (s, 1 H, 1-H), 6,82 (d, 2 H, 24,28-H, $J=8,8$ Hz), 6,98-7,36 (m, 7 H, 15,16,17,18,19,25,27-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 14,91 (C-31), 18,36 (C-20), 25,51 / 28,30 / 28,46 / 29,42 / 31,31 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10), 63,66 (C-30), 64,59 (C-5), 114,81 (C-25,27), 121,51 (C-15,19), 123,17 (C-17), 125,28 (C-1), 129,08 (C-16,18), 136,50 (C-2), 156,03 (C-26), 167,47 (C-3). Die Signale von C-12, C-14, C-23, C-24 und C-28 können nicht detektiert werden.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3354 (N-H), 3055, 3032 (ar. C-H), 2978, 2956, 2931, 2858 (aliph. C-H), 1716 (C=O), 1622 (C=C, C=N), 1590 (ar. C=C), weitere Banden bei 1510, 1497, 1437, 1408, 1393, 1298, 1241, 1170, 1131, 1049, 942, 914, 822, 756, 696.

MS (FD): m/z (%) = 440 (50) [M⁺], 238 (100) [N-4-Ethoxyphenyl-N'-phenyl-carbodiimid⁺].

b) *S*-6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl-*N,N'*-di-4-ethoxyphenyl-isothioharnstoff

Ausbeute: 1 g (9,5 %)

Eigenschaften:

farbloses hochviskoses Öl, R_f (PE/EE 4:1) = 0,52

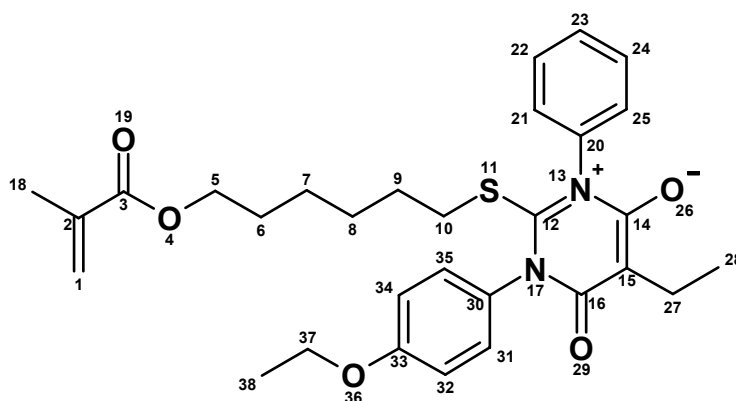
200 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1,20-1,72 (m, 14 H, 6,7,8,9,31,34-H), 1,91 (s, 3 H, 20-H), 2,76 (t, 2 H, 10-H, J=7,1 Hz), 3,98 (q, 4 H, 30,33-H, J=7,0 Hz), 4,09 (t, 2 H, 5-H, J=6,6 Hz), 5,52 (s, 1 H, 1-H), 6,07 (s, 1 H, 1-H), 6,82 (d, 4 H, 15,19,24,28-H, J=9,0 Hz), 7,06 (d, 4 H, 16,18,25,27-H, J=9,0 Hz).

50 MHz ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 14,88 (C-31,34), 18,32 (C-20), 25,52 / 28,33 / 28,43 / 29,22 / 31,09 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10), 63,74 (C-30,33), 64,73 (C-5), 115,05 (C-16,18,25,27), 124,11 (C-15,19,24,28), 125,47 (C-1), 136,43 (C-2), 136,90 (C-14,23), 150,16 (C-12), 155,82 (C-17,26), 167,73 (C-3).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3368 (N-H), 3036 (ar. C-H), 2976, 2962, 2931, 2875 (aliph. C-H), 1716 (C=O), 1614 (C=C, C=N), weitere Banden bei 1510, 1478, 1453, 1393, 1298, 1238, 1169, 1116, 1049, 981, 923, 826, 801, 769, 696.

MS (FD): m/z (%) = 485 (100) [M⁺].

4.4.19 Mesoionisches 1-(4-Ethoxyphenyl)- 5-ethyl-2-[6-isopropenylcarbonyloxy]hexylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (162)



2,50 g (5,67 mmol) *S*-6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl-*N*-4-ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-isothioharnstoff aus 4.4.18 und 2,34 g (11,34 mmol) DCC wurden in 15 ml trockenem

Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,75 g (5,67 mmol) Ethylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.5, wobei jedoch für die Säulenchromatographie EE/PE 8:2 als Laufmittel verwendet wurde.

Ausbeute: 1,35 g (44 %)

Eigenschaften:

gelbes hochviskoses Öl

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,76-1,63 (m, 14 H, 6,7,8,9,28,38-H), 1,86 (s, 3 H, 18-H), 2,15 (t, 2 H, 10-H, $J=6,8$ Hz), 2,28 (q, 2 H, 27-H, $J=7,3$ Hz), 3,83-4,15 (m, 4 H, 5,37-H), 5,65 (s, 1 H, 1-H), 5,98 (s, 1 H, 1-H), 6,81 (d, 2 H, 32,34-H, $J=8,8$ Hz), 7,15-7,58 (m, 7 H, 21,22,23,24,25,31,35-H).

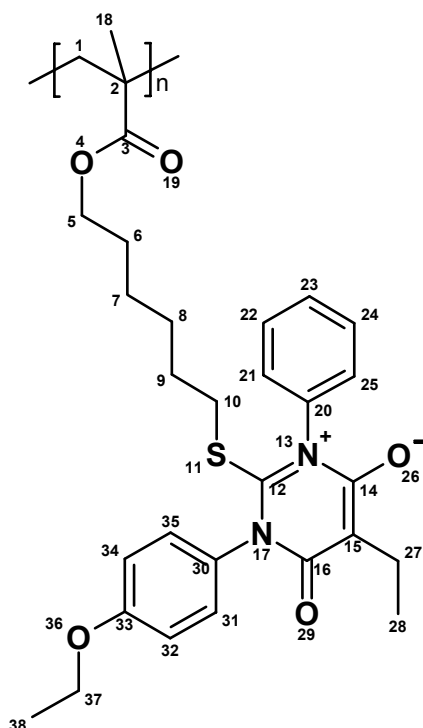
50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 12,59 (C-28), 14,47 (C-38), 17,91 (C-18), 24,40 / 27,02 / 27,70 / 28,31 (C-6,7,8,9), 35,14 (C-10), 63,34 (C-5), 63,99 (C-37), 95,77 (C-15), 114,20 (C-32,34), 125,42 (C-1), 128,67 / 128,74 / 129,84 (C-21,25, C-22,24, C-23, C-31,35), 130,51 (C-30), 135,90 (C-2), 138,22 (C-20), 158,60 / 158,96 / 159,12 / 160,40 (C-12, C-14, C-16, C-33), 166,46 (C-3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3065 (ar. C-H), 2933, 2867 (aliph. C-H), 1715 (C=O), 1649 (mesoion. C=O), 1593 (ar. C=C), weitere Banden bei 1694, 1510, 1478, 1455, 1370, 1299, 1248, 1170, 1116, 1074, 1056, 923, 895, 817, 759, 700, 578, 538.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 267 (3,96), 369 (3,14).

EA : $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (536,70)	ber. C 67,14	H 6,76	N 5,22	S 5,97
	gef. C 66,08	H 7,45	N 5,44	S 6,24

4.4.20 Poly[mesoionisches 1-(4-ethoxyphenyl)-5-ethyl-2-[6-isopropenyl-carbonyloxy)hexylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (163)



1,00 g (1,86 mmol) mesoionisches 1-(4-Ethoxyphenyl)-5-ethyl-2-[6-isopropenylcarbonyloxy)hexylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.4.19 und 10,0 mg (0,061 mmol) AIBN wurden in 5 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung wurde 30 Minuten lang mit Stickstoff begast, anschließend 20 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in einer Mischung aus 100 ml Methanol und 200 ml Wasser ausgefällt. Nach dem trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 10 ml Dichlormethan gelöst, in 200 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,62 g (62 %)

Eigenschaften:

gelbes Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,45-2,09 (m, 1,6,7,8,9,18,28,38-H), 2,26 (m, 27-H), 2,38 (m, 10-H), 3,45-4,18 (m, 5,37-H), 6,53-7,58 (m, ar.-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3064 (ar. C-H), 2952, 2934, 2869 (aliph. C-H), 1726 (C=O), 1648 (mesoion. C=O), 1593 (ar C=C), weitere Banden bei 1695, 1510, 1455, 1365, 1299, 1249, 1170, 1116, 1046, 924, 844, 757, 700, 577, 541.

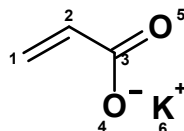
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 263 (3,96), 372 (3,19).

DSC: $T_g = 51^\circ\text{C}$

GPC (DMF, PS-Standard): $M_n = 10.000$, $M_w = 47.000$, $D = 4,7$

EA : $C_{30}H_{36}N_2O_5S$	ber.	C 67,14	H 6,76	N 5,22	S 5,97
	gef.	C 69,26	H 7,85	N 4,53	S 4,88

4.4.21 Kaliumacrylat (164)



91,6 g (1,39 mol) Kaliumhydroxid (85 %) wurden in 458 ml Wasser gelöst und über einen Zeitraum von einer Stunde zu einer eisgekühlten Mischung aus 100,0 g (1,39 mol) Acrylsäure und 200 mg Hydrochinonmonopropylether unter kräftigem Rühren zugetropft. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.1.

Ausbeute: 151 g (99 %)

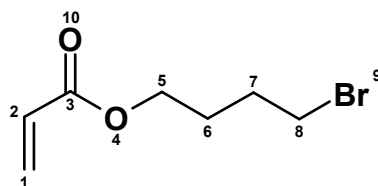
Eigenschaften:

farblose Kristalle

200 MHz 1H -NMR (D_2O): δ [ppm] = 5,54 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=2,7$ Hz, $J=9,5$ Hz), 5,83-6,09 (m, 2 H, 1,2-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3086, 3030, 3005 (olef. C-H), 1635 (C=C), 1562 (C=O), weitere Banden bei 1441, 1424, 1357, 1272, 1052, 994, 947, 890, 837, 657, 548, 499.

4.4.22 4-Brombutylacrylat (165)



387,7 g (1,80 mol) 1,4-Dibrombutan, 39,5 g (0,36 mol) Kaliumacrylat aus 4.4.21, 1,8 g (0,005 mol) Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator und 0,74 g Hydrochinonmonopropylether wurden in 505 ml Essigsäureethylester gelöst und 20 Stunden lang bei 80°C gerührt. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.3 (Siedep. 40-42°C, $2,6 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Ausbeute: 40,0 g (54 %)

Eigenschaften:

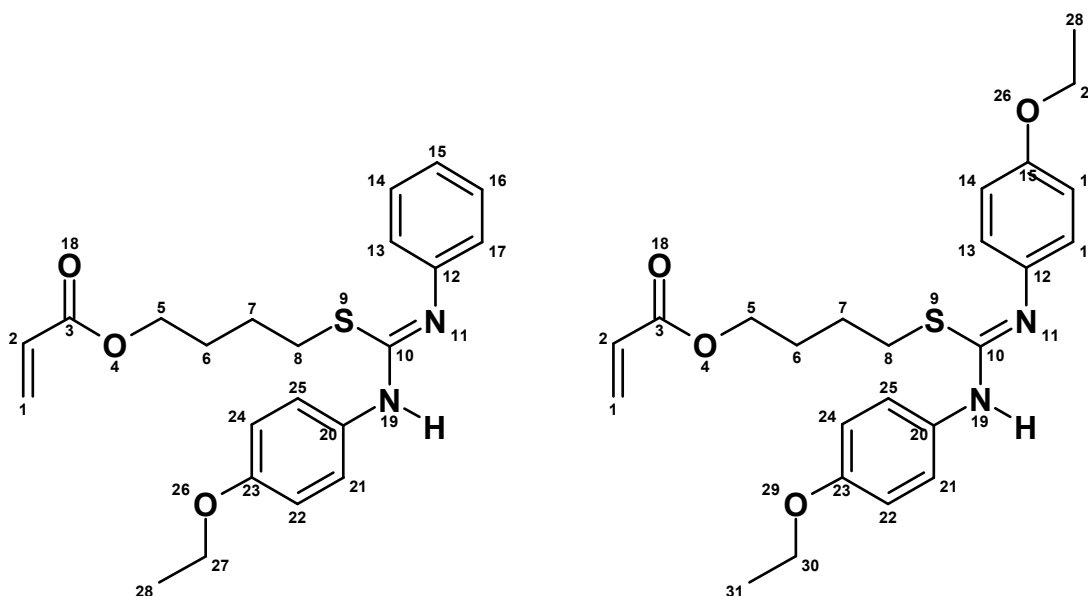
farbloses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,74-2,07 (m, 4 H, 6,7-H), 3,42 (t, 2 H, 8-H, $J=6,3$ Hz), 4,16 (t, 2 H, 5-H, $J=6,1$ Hz), 5,81 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=1,5$ Hz, $J=10,3$ Hz), 6,11 (dd 1 H, 2-H, $J_{\text{cis}}=10,3$ Hz, $J_{\text{trans}}=17,3$ Hz), 6,38 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=1,5$ Hz, $J=17,3$ Hz).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 27,28 (C-7), 29,27 (C-6), 33,02 (C-8), 63,46 (C-5), 128,34 (C-2), 130,75 (C-1), 166,01 (C-3).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2850 (C-H), 1724 (C=O), 1636 (C=C), weitere Banden bei 1620, 1439, 1409, 1296, 1275, 1192, 1063, 986, 883, 811, 751.

4.4.23 *S*-4-(Vinylcarbonyloxy)butyl-*N*-4-ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-isothioharnstoff (166) und *S*-4-(Vinylcarbonyloxy)butyl-*N,N'*-di-4-ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-isothioharnstoff (167)



7,5 g (36 mmol) 4-Brombutylacrylat aus 4.4.22, 0,35 g Hydrochinonmonopropylether und 9,86 g (36 mmol) *N*-4-Ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff wurden in 35 ml Ethanol p.a. gegeben und 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, in ein Gemisch aus 140 ml Wasser und 14 ml konz. Ammoniak gegossen und eine Minute lang kräftig gerührt. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.4. Bei der Säulenchromatographie (PE/EE 16:5) wurden zwei Produkte isoliert, die aufgrund von Disproportionierung entstanden waren.

a) *S*-4-(Vinylcarbonyloxy)butyl-*N*-4-ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-isothioharnstoff

Ausbeute: 6,8 g (47 %)

Eigenschaften:

farbloses hochviskoses Öl, R_f (PE/EE 16:5) = 0,50

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,38 (t, 3 H 28-H, $J=7,0$ Hz), 1,55-1,82 (m, 4 H, 6,7-H), 2,78 (br, 2 H, 8-H), 3,98 (q, 2 H, 27-H, $J=7,0$ Hz), 4,12 (t, 2 H, 5-H, $J=6,8$ Hz), 5,79 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=1,7$ Hz, $J=10,3$ Hz), 6,07 (dd 1 H, 2-H, $J_{\text{cis}}=10,3$ Hz, $J_{\text{trans}}=17,1$ Hz), 6,37 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=1,7$ Hz, $J=17,1$ Hz), 6,82 (d, 2 H, 22,24-H, $J=8,8$ Hz), 6,98-7,37 (m, 7 H, 13,14,15,16,17,21,25-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 14,89 (C-28), 26,13 / 27,72 / 30,90 (C-6, C-7, C-8), 63,69 (C-27), 63,93 (C-5), 114,87 (C-22,24), 121,72 (C-13,17), 123,40 (C-15), 124,35 (br, C-21,25), 128,45 (C-2), 129,17 (C-14,16), 130,74 (C-1), 135,30 (br, C-20), 145,02 (br, C-12), 151,25 (br, C-10), 156,10 (C-23), 166,21 (C-3).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3352 (N-H), 3055, 3035 (ar. C-H), 2977, 2956, 2935, 2872 (aliph. C-H), 1723 (C=O), 1621 (C=C, C=N), 1590 (ar. C=C), weitere Banden bei 1510, 1497, 1437, 1409, 1393, 1297, 1280, 1241, 1219, 1197, 1131, 1117, 1050, 985, 914, 825, 812, 757, 697.

MS (FD): m/z (%) = 400 (14) [M^+], 238 (100) [N -4-Ethoxyphenyl- N' -phenyl-carbodiimid $^+$].

b) *S*-4-(Vinylcarbonyloxy)butyl-*N,N'*-di-4-ethoxyphenyl-isothioharnstoff

Ausbeute: 1,1 g (6,9 %)

Eigenschaften:

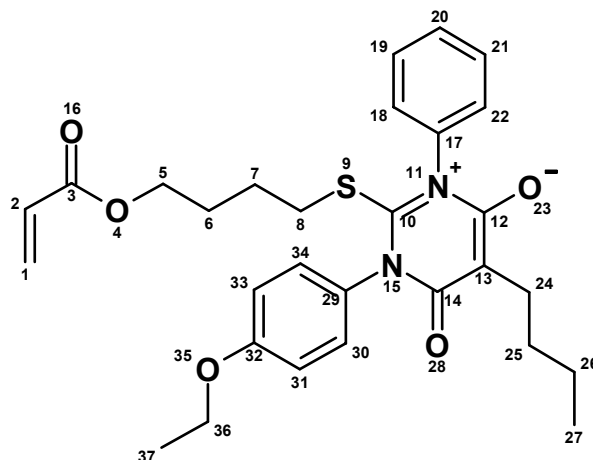
farbloses hochviskoses Öl, R_f (PE/EE 16:5) = 0,42

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,38 (t, 6 H, 28,31-H), 1,53-1,80 (m, 4 H, 6,7-H), 2,80 (br, 2 H, 8-H), 3,99 (q, 4 H, 27,30-H, $J=7,0$ Hz), 4,12 (t, 2 H, 5-H, $J=6,8$ Hz), 5,79 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=1,7$ Hz, $J=10,3$ Hz), 6,07 (dd 1 H, 2-H, $J_{\text{cis}}=10,3$ Hz, $J_{\text{trans}}=17,1$ Hz), 6,37 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=1,7$ Hz, $J=17,1$ Hz), 6,83 (d, 4 H, 13,17,21,25-H, $J=8,8$ Hz), 7,02 (d, 4 H, 14,16,22,24-H, $J=8,8$ Hz).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 14,90 (C-28,31), 26,06 / 27,74 / 30,79 (C-6, C-7, C-8), 63,93 (C-27,30), 63,97 (C-5), 115,02 (C-14,16,22,24), 124,02 (br, C-13,17,21,25), 128,46 (C-2), 130,72 (C-1), 136,50 (br, C-12,20), 155,81 (br, C-10), 155,81 (C-15,23), 166,21 (C-3).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3358 (N-H), 3036 (ar. C-H), 2978, 2935, 2874 (aliph. C-H), 1722 (C=O), 1619 (C=C, C=N), 1590 (ar. C=C), weitere Banden bei 1510, 1502, 1478, 1437, 1409, 1296, 1280, 1240, 1219, 1197, 1130, 1116, 1048, 985, 922, 825, 812, 757, 696.

4.4.24 Mesoionisches 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(vinylcarbonyloxy)-butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (168)



2,0 g (5,02 mmol) *S*-4-(Vinylcarbonyloxy)butyl-*N*-4-ethoxyphenyl-*N'*-phenyl-isothioharnstoff aus 4.4.23 und 2,1 g (10,04 mmol) DCC wurden in 11 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,8 g (5,02 mmol) Butylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.4.5, wobei jedoch für die Säulenchromatographie EE/PE 7:3 als Laufmittel verwendet wurde.

Ausbeute: 0,9 g (35 %)

Eigenschaften:

gelbes hochviskoses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, 3 H, 27-H, $J=7,1$ Hz), 1,00-1,91 (m, 11 H, 6,7,25,26,37-H), 2,03 (t, 2 H, 8-H, $J=7,3$ Hz), 2,43 (t, 2 H, 27-H, $J=7,6$ Hz), 3,95 (t, 2 H, 5-H, $J=5,6$ Hz), 5,82 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=1,5$ Hz, $J=10,4$ Hz), 6,04 (dd 1 H, 2-H, $J_{\text{cis}}=10,4$ Hz, $J_{\text{trans}}=17,2$ Hz), 6,35 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=1,5$ Hz, $J=17,2$ Hz), 6,96 (d, 2 H, 31,33-H, $J=9,1$ Hz), 7,23 (d, 2 H, 30,34-H, $J=9,1$ Hz), 7,29-7,59 (m, 5 H, 18,19,20,21,22-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 13,93 (C-27), 14,51 (C-37), 22,34 / 25,29 / 26,60 / 30,00 / 34,76 (C-6, C-7, C-8, C-24, C-25, C-26), 63,04 (C-5), 63,36 (C-36), 94,60 (C-13), 114,23 (C-31,33), 128,20 (C-2), 128,71 (C-18,19,21,22), 128,91 (C-20), 129,81 (C-30,34), 130,51 (C-29), 131,32 (C-1), 138,22 (C-17), 158,61 / 159,11 / 159,28 / 160,10 (C-10, C-12, C-14, C-32), 165,28 (C-3).

IR (KBr): $\hat{\nu}$ [cm^{-1}] = 3063, 3042 (ar. C-H), 2953, 2928, 2870, 2854 (aliph. C-H), 1722 (C=O), 1643 (mesoion. C=O), 1594 (ar. C=C), weitere Banden bei 1692, 1510, 1478, 1455, 1408, 1365, 1298, 1249, 1194, 1116, 1047, 985, 925, 846, 812, 782, 758, 727, 701.

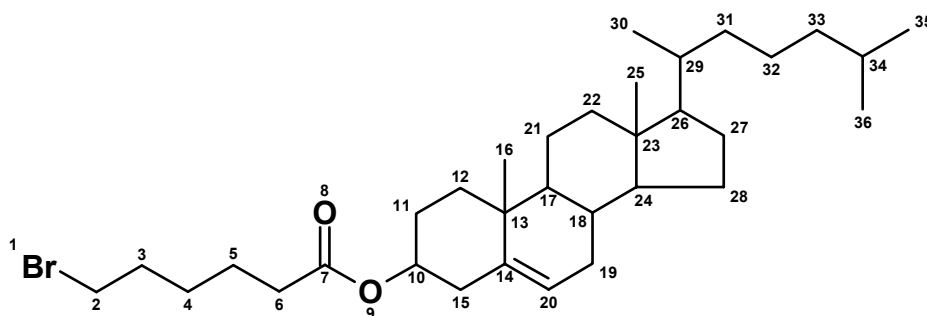
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 259 (3,79), 374 (2,92).

MS (FD): m/z (%) = 523 (100) [M^+].

EA: C ₂₉ H ₃₄ N ₂ O ₅ S (522,67)	ber.	C 66,64	H 6,56	N 5,36	S 6,13
	gef.	C 64,36	H 7,11	N 5,41	S 6,18

4.5 Synthese von flüssigkristallinen Polymeren

4.5.1 1-Bromhexansäurecholesterylester (93)



15,46 g (40 mmol) Cholesterol, 8,25 g (40 mmol) DCC und 0,49 g (4 mmol DMAP) wurden in 70 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 7,8 g (40 mmol) 1-Bromhexansäure über einen Zeitraum von 20 Minuten unter Rühren zugegeben, wobei die Temperatur mit einem Wasserbad bei RT gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 Stunden bei RT gerührt. Der entstandene Harnstoff wurde abfiltriert und mit wenig Dichlormethan ausgewaschen. Die Dichlormethanphasen wurden vereinigt, im Vakuum eingengt und im Vakuum getrocknet.

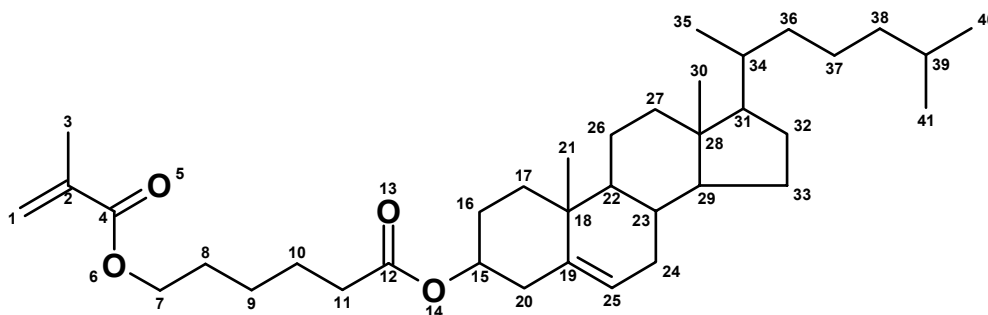
Ausbeute: 22,5 g (100 %)

Eigenschaften:

farblose Kristalle, Schmelzp.: 110-113°C

400 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0,64 (s, 3 H, 25-H), 0,77-2,02 (m, 46 H, 3,4,5,11,12,15,16,17,18,19,21,22,24,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36-H), 2,27 (t, 2 H, 6-H, J=7,5 Hz), 3,38 (t, 2 H, 2-H, J=6,8 Hz), 4,58 (m, 1 H, 10-H), 5,34 (m, 1 H, 20-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2946, 2886, 2867 (C-H), 1733 (C=O), weitere Banden bei 1652, 1456, 1436, 1384, 1373, 1365, 1323, 1255, 1229, 1187, 1172, 999.

4.5.2 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat (94b)⁹⁷

4,7 g (8,33 mmol) 1-Bromhexansäurecholesterylester aus 4.5.1, 1,03 g (8,33 mmol) Kaliummethacrylat aus 4.4.2, 20 mg Hydrochinonmonopropylether und 0,044 g (0,12 mmol) Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator wurden zu 55 ml Essigsäureethylester gegeben und 24 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in 6 ml Dichlormethan gelöst und in 70 ml Methanol ausgefällt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,2 g (68 %)

Eigenschaften:

farblose Kristalle

400 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0,65 (s, 3 H, 30-H), 0,77-2,02 (m, 49 H, 3,8,9,10,16,17,20,21,22,23,24,26,27,29,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41-H), 2,27 (t, 2 H, 11-H, J=7,3 Hz), 4,11 (t, 2 H, 7-H, J=6,6 Hz), 4,59 (m, 1 H, 15-H), 5,34 (m, 1 H, 25-H), 5,52 (s, 1 H, 1-H), 6,06 (s, 1 H, 1-H).

100 MHz ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 11,77 (C-30), 18,17 (C-3), 18,66 (C-35), 19,21 (C-21), 20,99 (C-26), 22,46 / 22,71 (C-40,41), 23,79 (C-37), 24,21 (C-33), 24,60 (C-9), 25,50 (C-10), 27,76 (C-16), 27,91 (C-39), 28,14 (C-32), 28,27 (C-8), 31,84 (C-23), 31,89 (C-24), 34,41 (C-11), 35,71 (C-34), 36,13 (C-36), 36,51 (C-18), 36,95 (C-17), 38,10 (C-20), 39,46 (C-27), 39,71 (C-38), 42,26 (C-28), 50,02 (C-22), 56,14 (C-31), 56,65 (C-29), 64,35 (C-7), 73,71 (C-15), 122,50 (C-25), 124,98 (C-1), 136,42 (C-2), 139,58 (C-19), 167,24 (C-4), 172,66 (C-12).

IR (KBr): ν̄ [cm⁻¹] = 2945, 2867 (C-H), 1733, 1723 (C=O), weitere Banden bei 1638, 1467, 1377, 1366, 1321, 1297, 1255, 1236, 1169, 1029, 1012, 940.

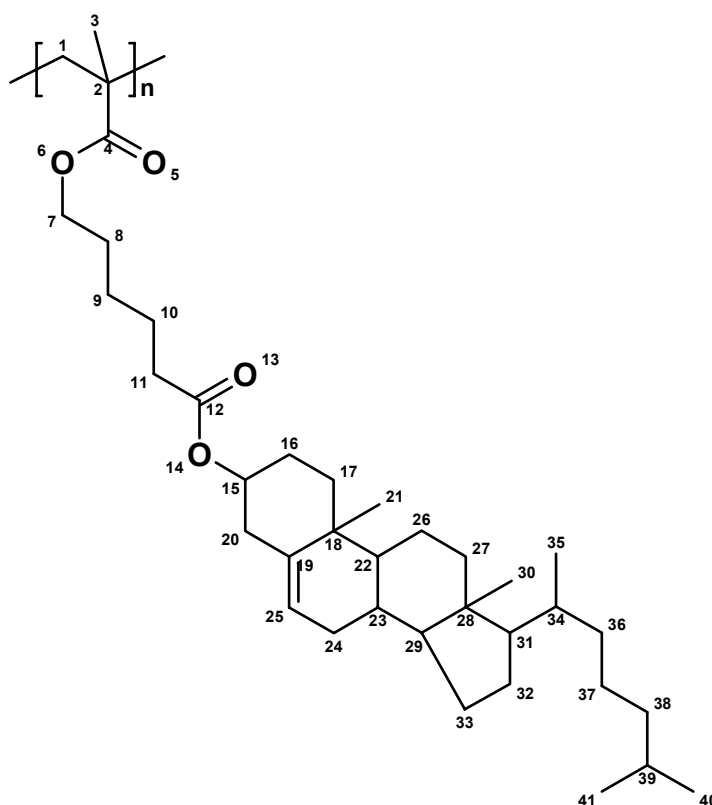
DSC: ΔC_p (negativ) = 4°C, Peak = 35°C, Peak = 64°C

MS (FD): m/z (%) = 569 (2) [M⁺], 387 (10) [Cholesterol⁺], 369 (100) [Cholesteryl⁺].

EA: C₃₇H₆₀O₄ (568,89) ber. C 78,12 H 10,63

gef. C 77,72 H 10,34

4.5.3 Poly[5-(cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat] (169)



1,0 g (1,76 mmol) 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat aus 4.5.2 und 10,0 mg (0,0609 mmol) AIBN wurden in 5 ml absolutem THF gelöst. Die Mischung wurde 10 Minuten lang mit Stickstoff begast und anschließend 15 Stunden lang bei 60°C polymerisiert. Das entstandene Polymer wurde in 100 ml Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,92 g (92 %)

Eigenschaften:

farbloses Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,65 (s, 30-H), 0,73-2,05 (m, 1,3,8,9,10,16,17,20,21, 22,23,24,26,27,29,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41-H), 2,27 (m, 11-H), 3,90 (m, 7-H), 4,56 (m, 15-H), 5,34 (m, 25-H).

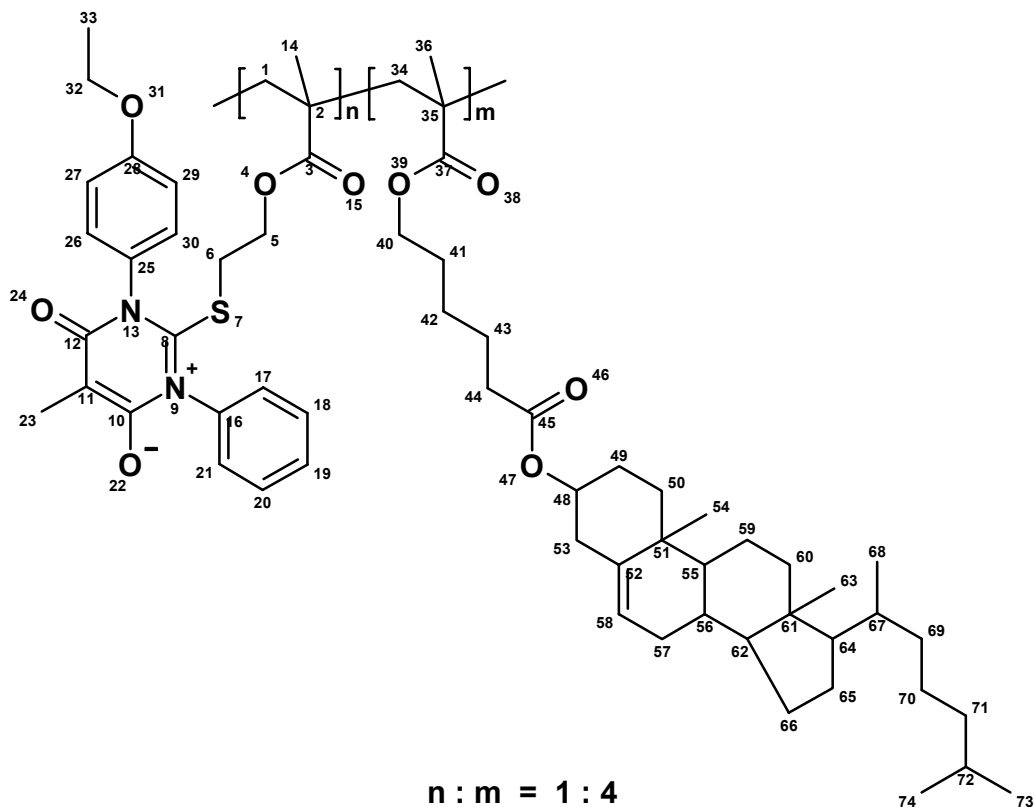
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2946, 2867 (aliph. C-H), 1732 (C=O), weitere Banden bei 1658, 1467, 1376, 1238, 1169, 1106, 1065, 1029, 1012, 960, 800.

DSC: $\Delta C_p = 156^\circ\text{C}$, Peak = 193°C

GPC (THF, PS-Standard): $M_n = 98.000$, $M_w = 650.000$, D = 6,6

EA: $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{O}_4$	ber. C 78,12	H 10,63
	gef. C 78,72	H 10,42

4.5.4 Copolymer aus mesoionischem 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat (131)



0,25 g (0,536 mmol) mesoionisches 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat³⁸, 0,75 g (1,32 mmol) 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat aus 4.5.2 und 10,0 mg (0,0609 mmol) AIBN wurden in 5 ml absolutem THF gelöst. Die Mischung wurde 10 Minuten lang mit Stickstoff begast und anschließend 15 Stunden lang bei 60°C polymerisiert. Das entstandene Polymer wurde in 100 ml Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,91 g (91 %)

Eigenschaften:

blass-gelbes Pulver

400 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0,65 (s, 63-H), 0,72-2,15 (m, 1,14,23,33, 34,36,41,42,43,49,50,53,54,55,56,57,59,60,62,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74-H), 2,19-2,33 (m, 44-H), 2,40 (m, 6-H), 3,60 (m, 5-H), 3,90 (m, 40-H), 4,03 (m, 32-H), 4,57 (m, 48-H), 5,34 (m, 58-H), 6,94 (m, 27,29-H), 7,10 (m, 26,30-H), 7,24 (m, 19-H), 7,30-7,54 (m, 17,18,20,21-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2945, 2867 (aliph. C-H), 1732 (C=O), 1653 (mesoion. C=O), weitere Banden bei 1510, 1467, 1376, 1251, 1170, 1058, 1012, 960, 843, 746, 702.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] = 264, 370.

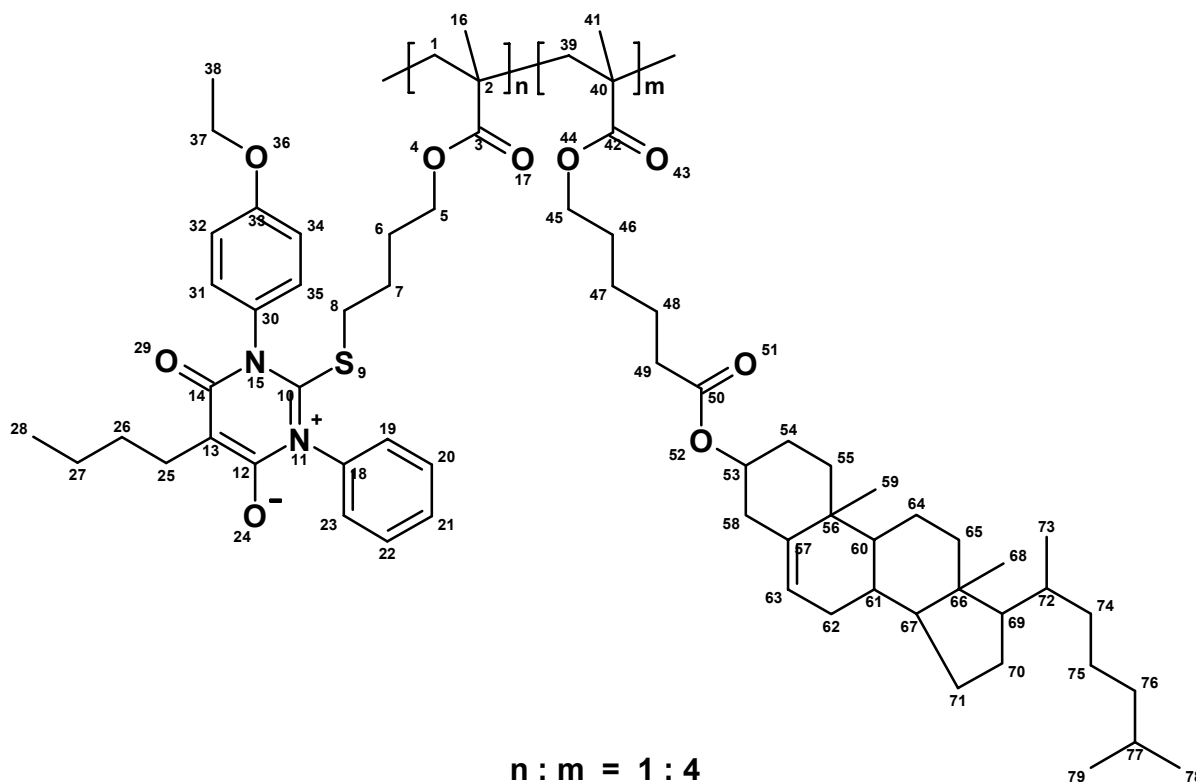
DSC: ΔC_p = 59°C, Peak = 129 °C

GPC (THF, PS-Standard): M_n = 21.000, M_w = 36.000, D = 1,8

EA für n : m = 1 : 4 : ber. C 75,78 H 9,78 N 1,02 S 1,17

gef. C 74,90 H 10,07 N 1,40 S 1,92

4.5.5 Copolymer aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat (96)



0,25 g (0,466 mmol) mesoionisches 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.4.10, 0,75 g (1,32 mmol) 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylmethacrylat aus 4.5.2 und 10,0 mg (0,0609 mmol) AIBN wurden in 5 ml absolutem THF gelöst. Die Mischung wurde 10 Minuten lang mit Stickstoff begast und anschließend 15 Stunden lang bei 60°C polymerisiert. Das entstandene Polymer wurde in 100 ml Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,96 g (96 %)

Eigenschaften:

blass-gelbes Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,65 (s, 68-H), 0,71-2,05 (m, 1,6,7,16,26,27,28,38,39,41,46,47,48,54,55,58,59,60,61,62,64,65,67,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79-H), 2,06-2,40 (m, 25,49-H), 2,54 (m, 8-H), 3,79 (t, 5-H), 3,90 (m, 45-H), 4,02 (q, 37-H), 4,57 (m, 53-H), 5,34 (m, 63-H), 6,94 (d, 32,34-H), 7,10 (d, 31,35-H), 7,21 (t, 21-H), 7,40-7,54 (m, 19,20,22,23-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2947, 2867 (aliph. C-H), 1731 (C=O), 1654 (mesoion. C=O), weitere Banden bei 1510, 1467, 1375, 1248, 1169, 1064, 1012, 960, 842, 754, 699.

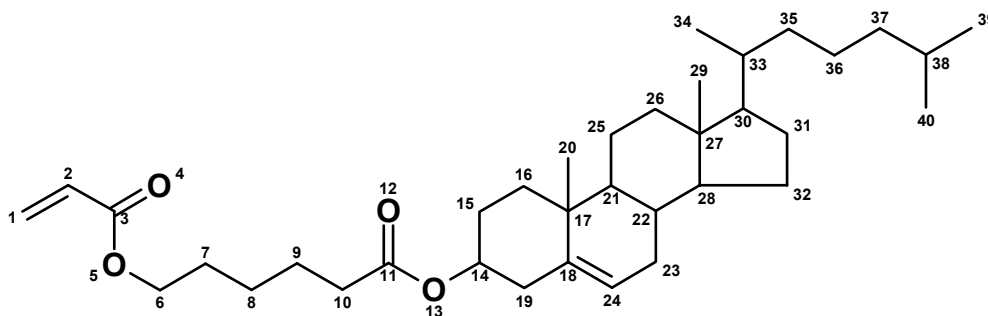
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] = 264, 380.

DSC: $\Delta C_p = 54^\circ\text{C}$, Peak = 128°C

GPC (THF, PS-Standard): $M_n = 32.000$, $M_w = 110.000$, $D = 3,5$

EA für n : m = 1 : 4 :	ber. C 76,02	H 9,89	N 1,00	S 1,14
	gef. C 75,16	H 10,23	N 1,09	S 2,03

4.5.6 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylacrylat (*94a*)



10 g (17,7 mmol) 1-Bromhexansäurecholesterylester aus 4.5.1, 1,95 g (17,7 mmol) Kaliumacrylat aus 4.4.21, 100 mg Hydrochinonmonopropylether und 0,094 g (0,25 mmol) Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator wurden zu 120 ml Essigsäureethylester gegeben und 24 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in 9 ml Dichlormethan gelöst und in 150 ml Methanol ausgefällt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,6 g (67 %)

Eigenschaften:

farblose Kristalle

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,65 (s, 3 H, 29-H), 0,77-2,02 (m, 46 H, 7,8,9,15,16,19,20,21,22,23,25,26,28,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40-H), 2,27 (t, 2 H, 10-H, $J=7,5$ Hz), 4,13 (t, 2 H, 6-H, $J=6,6$ Hz), 4,59 (m, 1 H, 14-H), 5,34 (m, 1 H, 24-H), 5,79 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=1,5$ Hz, $J=10,4$ Hz), 6,09 (dd 1 H, 2-H, $J_{\text{cis}}=10,4$ Hz, $J_{\text{trans}}=17,3$ Hz), 6,37 (dd, 1 H, 1-H, $^2J=1,5$ Hz, $J=17,3$ Hz).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 11,86 (C-29), 18,72 (C-34), 19,31 (C-20), 21,04 (C-25), 22,57 / 22,81 (C-39,40), 23,83 (C-36), 24,28 (C-32), 24,66 (C-8), 25,51 (C-9), 27,82 (C-15), 28,00 (C-38), 28,22 (C-31), 28,33 (C-7), 31,86 (C-22), 31,90 (C-23), 34,49 (C-10), 35,78 (C-33), 36,20 (C-35), 36,58 (C-17), 37,00 (C-16), 38,16 (C-19), 39,52 (C-26), 39,74 (C-37), 42,31 (C-27), 50,03 (C-21), 56,15 (C-30), 56,69 (C-28), 64,33 (C-6), 73,80 (C-14), 122,61 (C-24), 128,57 (C-2), 130,47 (C-1), 139,64 (C-18), 166,20 (C-3), 172,85 (C-11).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2945, 2867 (C-H), 1731 (C=O), weitere Banden bei 1637, 1467, 1408, 1366, 1325, 1295, 1272, 1235, 1189, 1062, 1029, 1013, 984, 961, 811.

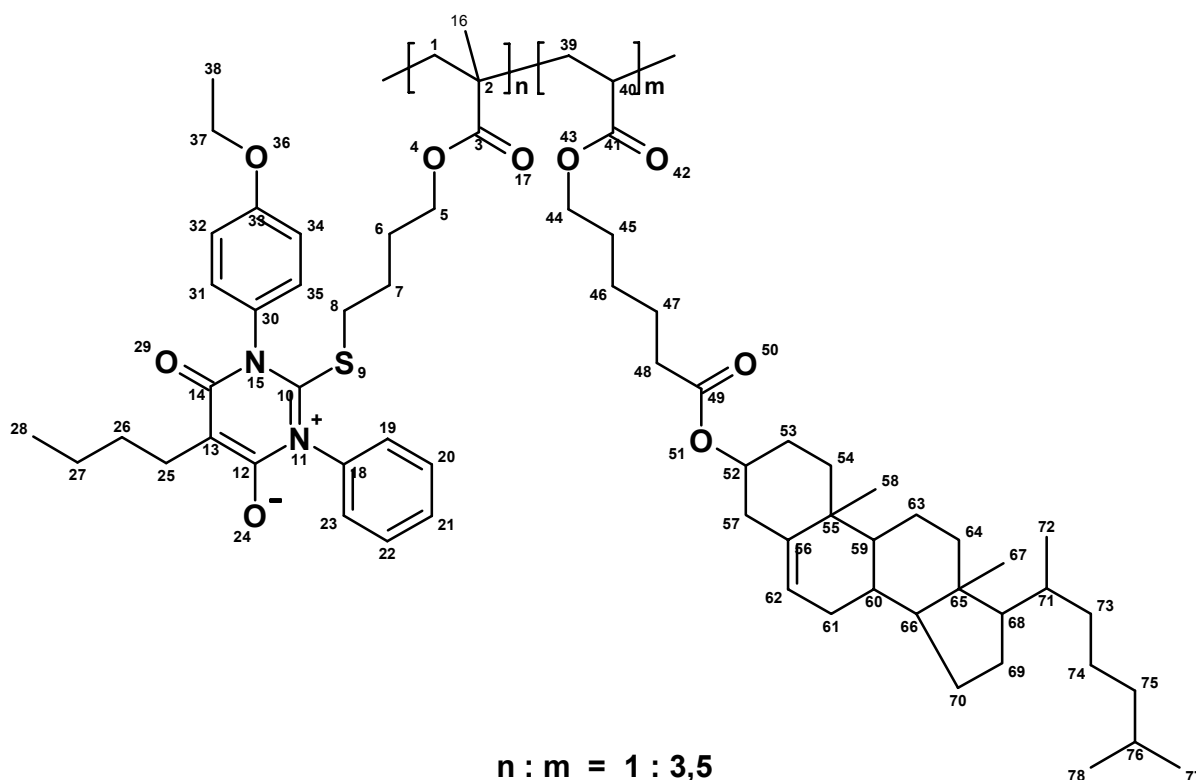
DSC: Peak = 30°C, Peak = 67°C

MS (FD): m/z (%) = 555 (1) [M^+], 387 (18) [Cholesterol $^+$], 369 (100) [Cholesteryl $^+$].

EA: $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_4$ (554,86) ber. C 77,93 H 10,54

gef. C 77,80 H 10,53

4.5.7 Copolymer aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolkarbonyl)pentylacrylat (170)



0,5 g (0,932 mmol) mesoionisches 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(isopropenylcarbo-nyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.4.10, 1,5 g (2,70 mmol) 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylacrylat aus 4.5.6 und 20,0 mg (0,122 mmol) AIBN wurden in 8 ml absolutem THF gelöst. Die Mischung wurde 10 Minuten lang mit Stickstoff begast und anschließend 16 Stunden lang bei 60°C polymerisiert. Das entstandene Polymer wurde in 180 ml Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,4 g (70 %)

Eigenschaften:

blass-gelbes Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,65 (s, 67-H), 0,75-2,16 (m, 1,6,7,16,26,27,28,38,39,40,45,46,47,53,54,57,58,59,60,61,63,64,66,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78-H), 2,17-2,39 (m, 25,48-H), 2,43 (m, 8-H), 3,55-4,15 (m, 5,37,44-H), 4,57 (m, 52-H), 5,34 (m, 62-H), 6,94 (m, 32,34-H), 7,10 (m, 31,35-H), 7,22 (m, 21-H), 7,30-7,54 (m, 19,20,22,23-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2947, 2867 (aliph. C-H), 1733 (C=O), 1650 (mesoion. C=O), weitere Banden bei 1510, 1467, 1375, 1247, 1169, 1030, 1012, 960, 800, 735, 699.

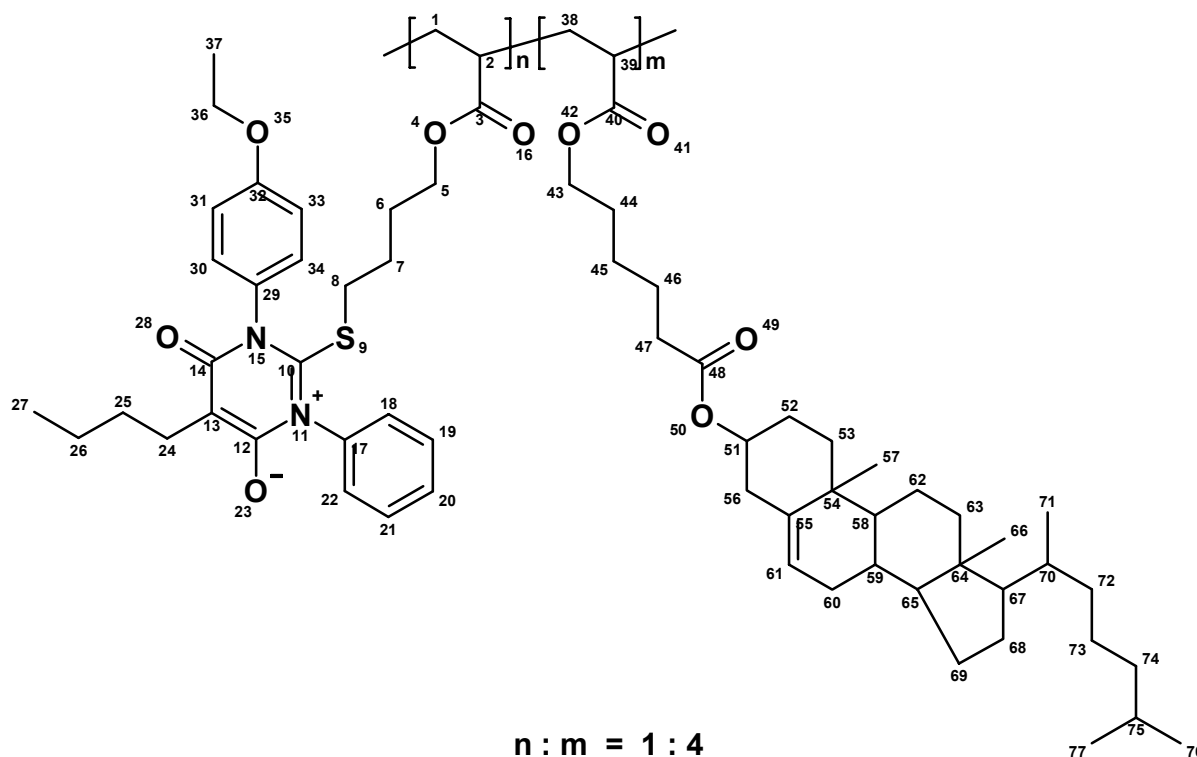
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] = 272, 383.

DSC: $\Delta C_p = 51^\circ\text{C}$, Peak = 114 °C

GPC (THF, PS-Standard): $M_n = 8.500$, $M_w = 26.000$, $D = 3,1$

EA für n : m = 1 : 3,5 :	ber. C 75,59	H 9,72	N 1,13	S 1,29
	gef. C 75,22	H 10,92	N 1,20	S 1,91

4.5.8 Copolymer aus mesoionischem 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(vinylcarbonyloxy)butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat und 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylacrylat (128)



0,25 g (0,479 mmol) mesoionisches 5-Butyl-1-(4-ethoxyphenyl)-2-[4-(vinylcarbonyloxy)-butylthio]-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.4.24, 0,75 g (1,35 mmol) 5-(Cholesterolcarbonyl)pentylacrylat aus 4.5.6 und 10,0 mg (0,0609 mmol) AIBN wurden in 4 ml absolutem THF gelöst. Die Mischung wurde 15 Minuten lang mit Stickstoff begast und anschließend 26 Stunden lang bei 60°C polymerisiert. Das entstandene Polymer wurde in 100 ml Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,6 g (60 %)

Eigenschaften:

blass-gelbes Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,65 (s, 66-H), 0,72-2,08 (m, 1,2,6,7,25,26,27,37, 38, 39,44,45,46,52,53,56,57,58,59,60,62,63,65,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77-H), 2,09-2,40 (m, 24,47-H), 2,53 (m, 8-H), 3,79 (m, 5-H), 4,01 (m, 43-H), 4,13 (q, 36-H), 4,56 (m, 51-H), 5,36 (m, 61-H), 6,97 (m, 31,33-H), 7,12 (m, 30,34-H), 7,24 (m, 20-H), 7,30-7,55 (m, 18,19,21,22-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2946, 2867 (aliph. C-H), 1733 (C=O), 1653 (mesoion. C=O), weitere Banden bei 1510, 1467, 1375, 1247, 1169, 1107, 1012, 959, 800, 735.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] = 276, 380.

DSC: $\Delta C_p = 45^\circ\text{C}$, Peak = 115°C

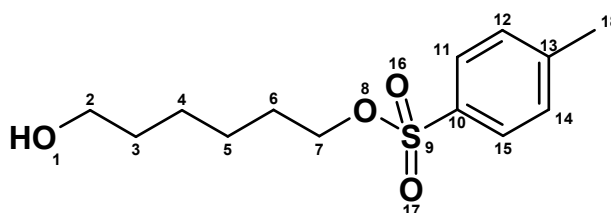
GPC (THF, PS-Standard): $M_n = 6.900$, $M_w = 9.700$, $D = 1,4$

EA für $n : m = 1 : 4$:ber. C 75,78 H 9,78 N 1,02 S 1,17

gef. C 75,49 H 9,71 N 1,09 S 1,44

4.6 Anbindung der Methacryl-Gruppe über Position 5

4.6.1 6-Hydroxyhexyltosylat (100)



76,26 g (0,4 mol) Tosylchlorid und 47,27 g (0,4 mol) 1,6-Hexandiol wurden in 160 ml Acetonitril bei RT gelöst und anschließend mit Eis gekühlt. Nach dem Abkühlen wurden unter Rühren und Ausschluss von Feuchtigkeit über einen Zeitraum von zwei Stunden 81 g (0,8 mol) Triethylamin zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung noch weitere 2 Stunden lang bei RT gerührt. Anschließend wurde das Acetonitril im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 250 ml Chloroform gelöst. Diese Lösung wurde wiederum im Eisbad abgekühlt und 5 Minuten lang mit einer Mischung aus 280 g Eis und 100 ml konz. HCl verrührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformphasen wurden dreimal mit Wasser ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Chloroforms erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Chloroform) gereinigt.

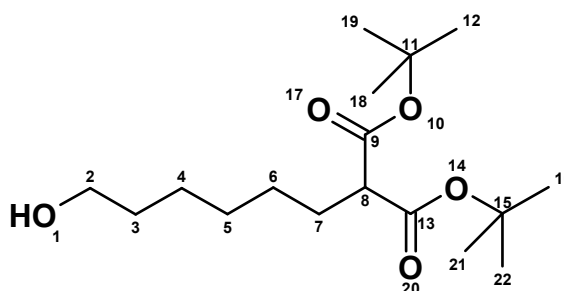
Ausbeute: 47,1 g (43 %)

Eigenschaften:

farbloses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,17-1,73 (m, 8 H, 3,4,5,6-H), 2,41 (s, 3 H, 18-H), 3,57 (t, 2 H, 2-H, $J=6,6$ Hz) 3,98 (t, 2 H, 7-H, $J=6,6$ Hz), 7,31 (d, 2 H, 12,14-H, $J=8,0$ Hz), 7,75 (d, 2 H, 11,15-H, $J=8,0$ Hz).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3550, 3376 (O-H), 3066 (ar. C-H), 2936, 2862 (aliph. C-H), 1357 (SO_2), 1177 (SO_2), weitere Banden bei 1598, 1495, 1462, 1307, 1292, 1211, 1198, 1098, 1057, 1020, 967, 928, 817, 790, 755, 727, 665.

4.6.2 Di-(*tert*-butyl)-2-(6-hydroxyhexyl)malonat (102)

43 ml absolutes DMF wurden in einen ausgeheizten Kolben gegeben und unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit mit 0,51 g 95 prozentigem Natriumhydrid (20,2 mmol) versetzt. Die Suspension wurde im Eisbad abgekühlt und anschließend wurden unter Rühren durch ein Septum 3,97 g (18,4 mmol) Di-(*tert*-butyl)-malonat über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben. Das Eisbad wurde entfernt und es wurde weitere 2 Stunden lang bei RT gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung erneut mit Eis gekühlt und 5 g (18,4 mmol) 1,6-Hexandiolmonotosylat aus 4.6.1 wurden innerhalb 10 Minuten durch das Septum gegeben. Die Mischung wurde 12 Stunden lang gerührt und dabei auftauen lassen. Anschließend wurde das DMF im Vakuum abdestilliert, das erhaltene Rohprodukt mit Diethylether verdünnt und mit einer halbgesättigten Ammoniumchloridlösung ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten Etherphasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Ethers erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (PE/EE 7:3) gereinigt.

Ausbeute: 2,8 g (48 %)

Alternativ wurde wie folgt vorgegangen:

1,49 g (38,1 mmol) Kalium wurden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit in 46 ml absolutem *tert*-Butanol gelöst. Anschließend wurden 7,50 g (34,6 mmol) Di-(*tert*-butyl)-malonat zugegeben und 20 Minuten lang bei RT gerührt. Dann wurden über einen Zeitraum von einer Stunde 6,29 g (34,6 mmol) 7-Brom-1-hexanol zugetropft und 12 Stunden lang gerührt. Das *tert*-Butanol wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether verdünnt und mit halbkonzentrierter Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten Etherphasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Ethers erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Chloroform) gereinigt.

Ausbeute: 6,28 g (57 %)

Eigenschaften:

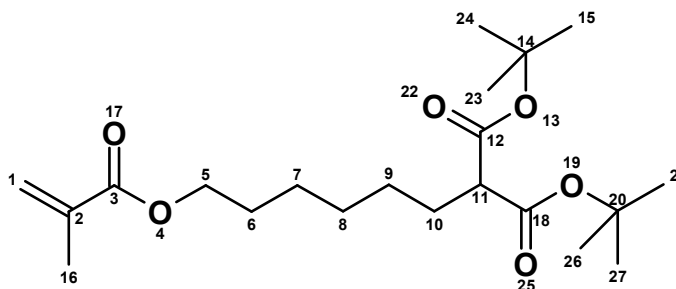
farbloses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,21-1,62 (m, 26 H, 3,4,5,6,12,16,18,19,21,22-H), 1,75 (dt, 2 H, 7-H), 3,06 (t, 1 H, 8-H, $J=7,6$ Hz) 3,59 (t, 2 H, 2-H, $J=6,3$ Hz).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3432 (O-H), 2978, 2933, 2860 (C-H), 1744, 1728 (C=O), weitere Banden bei 1478, 1458, 1393, 1369, 1345, 1292, 1257, 1142, 1057, 849, 757.

MS (FD): m/z (%) = 317 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$].

4.6.3 Di-(*tert*-butyl)-2-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]malonat (104)



0,544 g (6,3 mmol) Methacrylsäure, 1 mg Hydrochinonmonopropylether, 2 g (6,3 mmol) Di-(*tert*-butyl)-2-(6-hydroxyhexyl)malonat aus 4.6.2 und 76 mg (0,63 mmol) DMAP wurden in 2,5 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Dann wurde eine Lösung aus 1,31 g (6,3 mmol) DCC in 1 ml Dichlormethan über einen Zeitraum von 15 Minuten unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dabei mit einem Wasserbad auf RT gehalten. Anschließend wurde noch 2 Stunden lang bei RT weitergerührt. Der entstandene Harnstoff wurde abfiltriert und mit wenig Dichlormethan ausgewaschen. Die Dichlormethanphasen wurden vereinigt, im Vakuum eingedampft und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Chloroform).

Ausbeute: 1,46 g (60 %)

Eigenschaften:

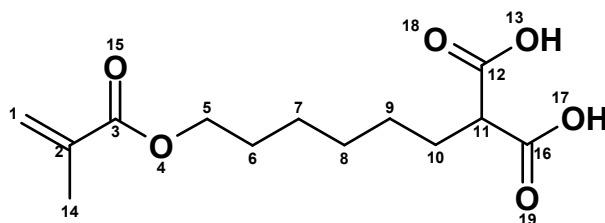
farbloses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,24-1,38 (m, 6 H, 7,8,9-H), 1,42 (s, 18 H, 15,21,23,24,26,27-H), 1,53-1,84 (m, 4 H, 6,10-H), 1,90 (s, 3 H, 16-H), 3,07 (t, 1 H, 11-H, $J=7,6$ Hz) 4,09 (t, 2 H, 5-H, $J=6,6$ Hz), 5,51 (s, 1 H, 1-H), 6,06 (s, 1 H, 1-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 18,28 (C-16), 25,71 / 27,05 / 28,44 / 28,49 / 28,89 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10), 27,89 (C-15,21,23,24,26,27), 53,91 (C-11), 64,65 (C-5), 81,17 (C-14,20), 125,10 (C-1), 136,50 (C-2), 167,46 (C-3), 168,93 (C-12,18).

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2978, 2933, 2860 (C-H), 1745, 1725 (C=O), 1639 (C=C), weitere Banden bei 1456, 1393, 1369, 1322, 1297, 1254, 1167, 1057, 1012, 940, 850, 816, 757.

4.6.4 2-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]malonsäure (105)



6,77 g (17,6 mmol) Di-(*tert*-butyl)-2-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]malonat aus 4.6.3 und 5 mg Hydrochinonmonopropylether wurden zu 18 ml 90 prozentiger Trifluoressigsäure gegeben und 2 Stunden lang bei RT unter Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 10 ml Toluol verdünnt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Um weitere Spuren von Trifluoressigsäure zu entfernen, wurde dieses Vorgehen noch zweimal wiederholt. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet und durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgradienten von Chloroform bis Chloroform/MeOH 4:1 gereinigt.

Ausbeute: 4,1 g (86 %)

Eigenschaften:

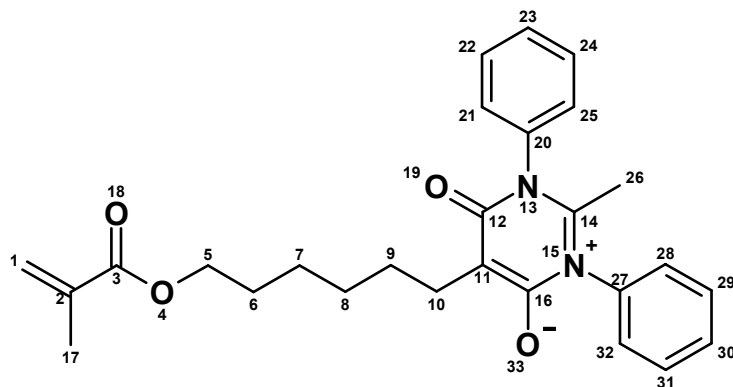
farblose Kristalle, Schmelzp.: 60°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,25-1,45 (m, 6 H, 7,8,9-H), 1,65 (tt, 2 H, 6-H), 1,81-2,03 (m, 5 H, 10,14-H), 3,43 (t, 1 H, 11-H, $J=7,3$ Hz) 4,13 (t, 2 H, 5-H, $J=6,6$ Hz), 5,56 (s, 1 H, 1-H), 6,09 (s, 1 H, 1-H), 9,64 (br, 2 H, COO-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 18,26 (C-14), 25,62 / 27,85 / 28,41 / 28,57 / 28,76 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10), 51,52 (C-11), 64,88 (C-5), 125,60 (C-1), 136,35 (C-2), 167,94 (C-3), 174,74 (C-12,16).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450, 3183, 3104 (O-H), 2936, 2861 (C-H), 1717 (C=O), 1636 (C=C), weitere Banden bei 1455, 1407, 1325, 1301, 1180, 1046, 1014, 944, 817.

4.6.5 Mesoionisches 1,3-Diphenyl-5-[6-(isopropenylcarboxyloxy)hexyl]-2-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (171)



0,77 g (3,67 mmol) *N,N'*-Diphenylacetamidin aus 4.2.3, 1,52 g (7,35 mmol) DCC und 15 mg Hydrochinonmonopropylether wurden in 7,5 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 15 Minuten 1,00 g (3,67 mmol) 2-[6-(Isopropenylcarboxyloxy)hexyl]malonsäure aus 4.6.4 unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Nach 30 Minuten Rührzeit wurde der ausgefallene Harnstoff abfiltriert und mit wenig Dichlormethan nachgewaschen. Das Reaktionsprodukt in den vereinigten Dichlormethanphasen wurde fast vollständig im Vakuum eingedunstet und dann mit Petrolether versetzt und gerührt. Nach 15 Minuten wurde der Petrolether abdekantiert und das zurückgebliebene Produkt im Vakuum getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel (EE).

Ausbeute: 0,77 g (47 %)

Eigenschaften:

farblose Kristalle, Schmelzpt.: 137°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,22-1,47 (m, 6 H, 7,8,9-H), 1,58 (tt, 2 H, 6-H), 1,84 / 1,85 (s, 3 H, 17-H / s, 3 H, 26-H), 2,25 (t, 2 H, 10-H, $J=6,8$ Hz), 4,06 (t, 2 H, 5-H, $J=6,4$ Hz), 5,63 (s, 1 H, 1-H), 5,99 (s, 1 H, 1-H), 7,38-7,61 (m, 10 H, ar.-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 17,94 (C-17), 22,02 (C-26), 24,15 / 25,31 / 27,66 / 28,01 / 28,77 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10), 64,27 (C-5), 93,87 (C-11), 125,40 (C-1), 128,12 / 129,26 (C-21,25,28,32, C-22,24,29,31), 129,01 (C-23,30), 135,94 (C-2), 137,52 (C-20,27), 158,92 (C-14), 159,14 (C-12,16), 166,51 (C-3).

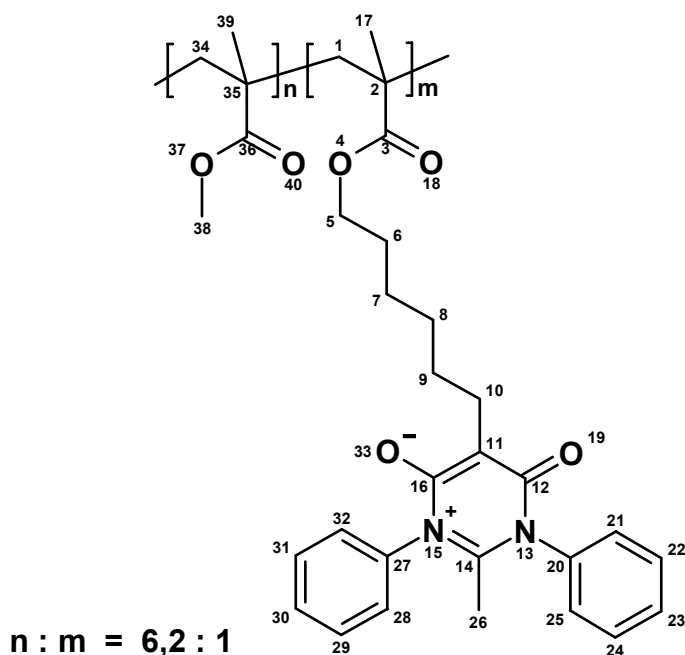
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 (ar. C-H), 2930, 2856 (aliph. C-H), 1711 (C=O), 1653 (mesoion. C=O), 1596 (ar. C=C), weitere Banden bei 1534, 1491, 1472, 1454, 1373, 1322, 1290, 1171, 1075, 1031, 1015, 945, 758, 698, 582.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 267 (3,91), 341 (3,27).

MS (FD): m/z (%) = 447 (100) [M^+].

EA: C ₂₇ H ₃₀ N ₂ O ₄ (446,55)	ber. C 72,62	H 6,77	N 6,27
	gef. C 71,22	H 6,41	N 6,21

4.6.6 Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 1,3-Diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-2-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (172)



0,37 g (0,829 mmol) mesoionisches 1,3-Diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-2-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.6.5, 0,41 g (4,10 mmol) Methylmethacrylat und 16,3 mg (0,099 mmol) AIBN wurden in 5 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung wurde zweimal eingefroren und im Vakuum entgast. Anschließend wurde 24 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in einer Mischung aus 330 ml Methanol und 170 ml Wasser ausgefällt. Nach dem trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 3 ml Dichlormethan gelöst, in 300 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,59 g (76 %)

Eigenschaften:

farbloses Pulver

400 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0,80 (s, syndiot. 17,39-H), 0,98 (s, heterot. 17,39-H), 1,23 (s, isot. 17,39-H), 1,24-2,12 (m, 1,6,7,8,9,26,34-H), 2,43 (m, 10-H), 3,55 (s, 38-H), 3,86 (m, 5-H), 7,32 (m, ar.-H), 7,52 (m, ar.-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2993, 2950, 2856 (aliph. C-H), 1731 (C=O), 1659 (mesoion. C=O), 1597 (ar. C=C), weitere Banden bei 1539, 1489, 1473, 1452, 1370, 1270, 1243, 1192, 1150, 1073, 989, 843, 756, 697, 581.

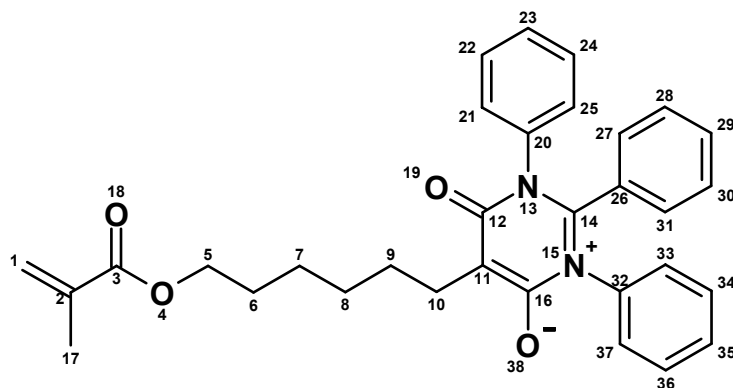
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] = 268, 340.

DSC: T_g = 120°C

GPC (Chloroform, PS-Standard): M_n = 19.000, M_w = 46.000, D = 2,4

EA für n : m = 6,2 : 1 : ber. C 65,27 H 7,52 N 2,62
 gef. C 64,04 H 8,35 N 2,75

4.6.7 Mesoionisches 5-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (173)



1,60 g (5,89 mmol) *N,N'*-Diphenylbenzamidin aus 4.2.5, 2,48 g (12 mmol) DCC und 25 mg Hydrochinonmonopropylether wurden in 12 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 15 Minuten 1,84 g (6,75 mmol) 2-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]malonsäure aus 4.6.4 unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.6.5, für die Säulenchromatographie wurde jedoch ein Laufmittelgemisch aus EE/PE 9:1 verwendet.

Ausbeute: 1,70 g (57 %)

Eigenschaften:

blass-gelbe Kristalle, Schmelzp.: 158°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,28-1,74 (m, 8 H, 6,7,8,9-H), 1,87 (s, 3 H, 17-H), 2,37 (t, 2 H, 10-H, $J=7,1$ Hz), 4,08 (t, 2 H, 5-H, $J=6,6$ Hz), 5,65 (s, 1 H, 1-H), 6,01 (s, 1 H, 1-H), 6,90-6,99 (m, 3 H, 27,29,31-H), 7,10-7,34 (m, 10 H, 21,22,23,24,25,33,34,35,36,37-H), 7,41 (m, 2 H, 28,30-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 17,95 (C-17), 24,51 / 25,29 / 27,61 / 28,02 / 28,93 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10), 64,27 (C-5), 95,03 (C-11), 125,43 (C-1), 127,11 / 128,20 (C-

27,31, C-28,30), 128,20 / 129,09 (C-21,25,33,37, C-22,24,34,36), 128,87 (C-23,35), 129,41 (C-26), 129,47 (C-29), 135,95 (C-2), 137,26 (C-20,32), 158,50 (C-14), 159,19 (C-12,16), 166,54 (C-3).

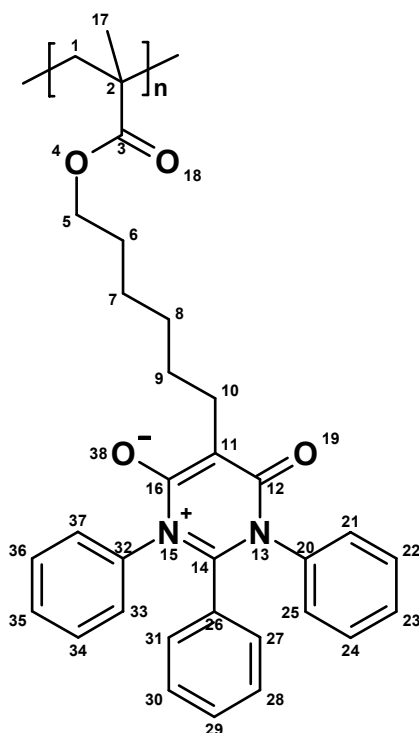
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059 (ar. C-H), 2928, 2855 (aliph. C-H), 1710 (C=O), 1649 (mesoion. C=O), 1597 (ar. C=C), weitere Banden bei 1492, 1447, 1369, 1323, 1294, 1168, 1072, 1029, 938, 773, 752, 711, 696.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 265 (3,95), 362 (3,41).

MS (FD): m/z (%) = 509 (100) [M^+].

EA: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ (508,62)	ber. C 75,57	H 6,34	N 5,51
	gef. C 76,27	H 6,49	N 5,54

4.6.8 Poly[mesoionisches 5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (174)



1 g (1,96 mmol) mesoionisches 5-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.6.7 und 6,46 mg (0,0392 mmol) AIBN wurden in 5 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung wurde zweimal eingefroren und im Vakuum entgast. Anschließend wurde 24 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in einer Mischung aus 250 ml Methanol und 150 ml Wasser ausgefällt. Nach dem trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 3 ml Dichlormethan gelöst, in 350 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,9 g (90 %)

Eigenschaften:

blass-gelbes Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,60-2,00 (m, 1,6,7,8,9,17-H), 2,38 (m, 10-H), 3,85 (m, 5-H), 6,88 (m, 27,29,31-H), 6,98-7,72 (m, 21,22,23,24,25,28,30,33,34,35,36,37-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (ar. C-H), 2926, 2854 (aliph. C-H), 1723 (C=O), 1648 (mesoion. C=O), 1597 (ar. C=C), weitere Banden bei 1492, 1446, 1368, 1289, 1159, 1073, 1028, 1003, 931, 752, 712, 696.

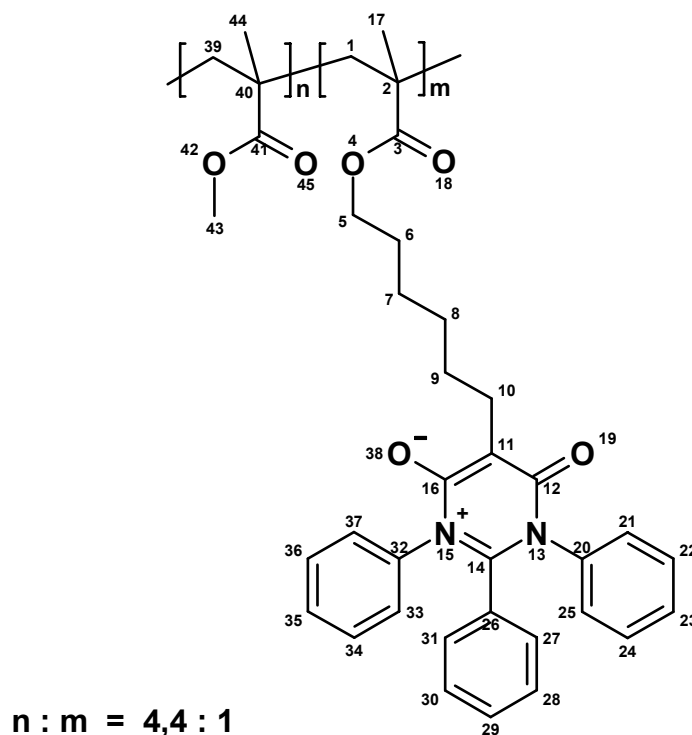
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 267 (3,94), 360 (3,40).

DSC: $T_g = 90^\circ\text{C}$

GPC (DMF, PS-Standard): $M_n = 36.000$, $M_w = 190.000$, $D = 5,2$

EA: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$	ber. C 75,57	H 6,34	N 5,51
	gef. C 74,04	H 6,74	N 5,78

4.6.9 Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 5-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (175)



0,5 g (0,983 mmol) mesoionisches 5-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.6.7, 0,492 g (4,91 mmol) Methylmethacrylat und 19,3 mg (0,118 mmol) AIBN wurden in 5 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung

wurde zweimal eingefroren und im Vakuum entgast. Anschließend wurde 24 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in 300 ml Methanol ausgefällt. Nach dem trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 4 ml Dichlormethan gelöst, in 350 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,58 g (58 %)

Eigenschaften:

blass-gelbes Pulver

400 MHz ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,73 (s, syndiot. 17,44-H), 0,91 (s, heterot. 17,44-H), 1,10 (s, isot. 17,44-H), 1,22-2,12 (m, 1,6,7,8,9,39-H), 2,38 (m, 10-H), 3,52 (s, 43-H), 3,89 (m, 5-H), 6,95 (m, 27,29,31-H), 7,10-7,32 (m, 21,22,23,24,25,33,34,35,36,37-H), 7,52 (m, 28,30-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3062 (ar. C-H), 2992, 2948, 2856 (aliph. C-H), 1729 (C=O), 1651 (mesoion. C=O), 1597 (ar. C=C), weitere Banden bei 1491, 1447, 1367, 1272, 1245, 1192, 1153, 1073, 988, 753, 712, 696.

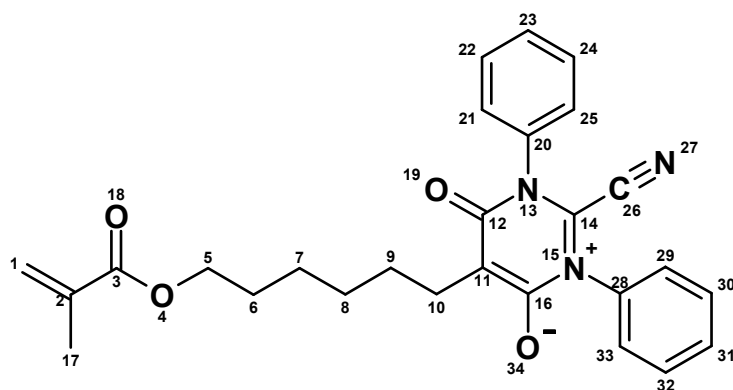
UV (Dichlormethan): λ_{\max} [nm] = 267, 361.

DSC: T_g = 126°C

GPC (Chloroform, PS-Standard): M_n = 41.000, M_w = 84.000, D = 2,0

EA für n : m = 4,4 : 1 :	ber. C 68,34	H 7,14	N 2,95
	gef. C 66,56	H 7,78	N 2,82

4.6.10 Mesoionisches 2-Cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (176)



2,56 g (11,5 mmol) 2-Nitrilo-*N,N'*-diphenylacetamidin aus 4.2.7, 4,77 g (23,1 mmol) DCC und 5 mg Hydrochinon wurden in 23 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 15 Minuten 3,15 g (11,5 mmol) 2-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]malonsäure aus 4.6.4 unter Ausschluss von

Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.6.5, für die Säulenchromatographie wurde jedoch ein Laufmittelgemisch aus EE/PE 7:3 verwendet.

Ausbeute: 1,10 g (21 %)

Eigenschaften:

rotes hochviskoses Öl

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,25-1,79 (m, 8 H, 6,7,8,9-H), 1,86 (s, 3 H, 17-H), 2,35 (t, 2 H, 10-H, $J=6,8$ Hz), 4,07 (t, 2 H, 5-H, $J=6,1$ Hz), 5,64 (s, 1 H, 1-H), 6,00 (s, 1 H, 1-H), 7,57-7,70 (m, 10 H, ar.-H).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 17,92 (C-17), 24,40 / 25,23 / 27,18 / 27,99 / 28,65 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10), 64,25 (C-5), 101,37 (C-11), 106,91 (C-26), 125,42 (C-1), 128,26 / 129,25 (C-21,25,29,33, C-22,24,30,32), 130,53 (C-23,31), 135,94 (C-2), 136,02 (C-20,28), 157,64 (C-14), 166,53 (C-3). Die Signale von C-12 und C-16 können nicht detektiert werden.

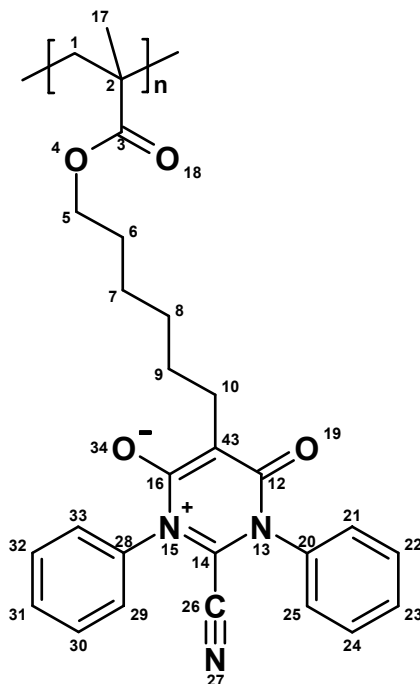
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3060 (ar. C-H), 2927, 2856 (aliph. C-H), 1694 (C=O), 1651 (mesoion. C=O), 1593 (ar. C=C), weitere Banden bei 1551, 1489, 1455, 1399, 1358, 1322, 1296, 1263, 1167, 1061, 1002, 943.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 262 (3,67), 303 (3,43), 491 (2,97).

MS (FD): m/z (%) = 458 (100) [M^+].

EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$ (457,53)	ber.	C 70,88	H 5,95	N 9,18
	gef.	C 70,50	H 6,29	N 9,51

4.6.11 Poly[mesoionisches 2-cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (126)



0,994 g (2,17 mmol) mesoionisches 2-Cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)-hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.6.10 und 7,18 mg (0,040 mmol) AIBN wurden in 11 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung wurde zweimal eingefroren und im Vakuum entgast. Anschließend wurde 24 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in einer Mischung aus 75 ml Methanol und 150 ml Wasser ausgefällt. Nach dem trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 5 ml Dichlormethan gelöst, in 150 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,44 g (44 %)

Eigenschaften:

rotes Pulver

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,45-2,20 (m, 1,6,7,8,9,17-H), 2,34 (m, 10-H), 3,82 (m, 5-H), 7,10-7,73 (m, ar.-H).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067 (ar. C-H), 2930, 2858 (aliph. C-H), 1695 (C=O), 1657 (mesoion. C=O), 1595 (ar. C=C), weitere Banden bei 1489, 1456, 1389, 1359, 1259, 1153, 1073, 1002, 969, 753, 692.

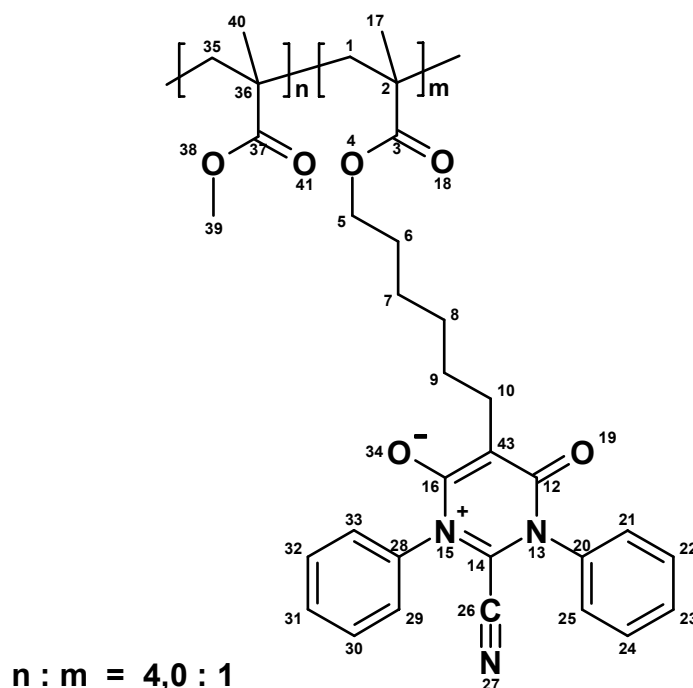
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 261 (3,67), 313 (3,04), 485 (3,09).

DSC: $T_g = 78^\circ\text{C}$

GPC (Chloroform, PS-Standard): $M_n = 11.000$, $M_w = 24.000$, $D = 2,1$

EA: C ₂₇ H ₂₇ N ₃ O ₄	ber. C 70,88	H 5,95	N 9,18
	gef. C 69,31	H 7,02	N 8,47

4.6.12 Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 2-Cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (**129**)



0,45 g (0,988 mmol) mesoionisches 2-Cyano-1,3-diphenyl-5-[6-(isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat aus 4.6.10, 0,395 g (3,95 mmol) Methylmethacrylat und 7,18 mg (0,040 mmol) AIBN wurden in 11 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung wurde zweimal eingefroren und im Vakuum entgast. Anschließend wurde 24 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in einer Mischung aus 100 ml Methanol und 200 ml Wasser ausgefällt. Nach dem trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 5 ml Dichlormethan gelöst, in 200 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,56 g (66 %)

Eigenschaften:

rotes Pulver

400 MHz ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,72 (s, syndiot. 17,40-H), 0,90 (s, heterot. 17,40-H), 1,12 (s, isot. 17,40-H), 1,22-2,20 (m, 1,6,7,8,9,35-H), 2,35 (m, 10-H), 3,51 (s, 39-H), 3,86 (m, 5-H), 7,24-7,68 (m, ar.-H).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2989, 2929, 2866 (aliph. C-H), 1726 (C=O), 1663 (mesoion. C=O), 1596 (ar. C=C), weitere Banden bei 1489, 1448, 1385, 1243, 1190, 1149, 1060, 985, 840, 753, 694.

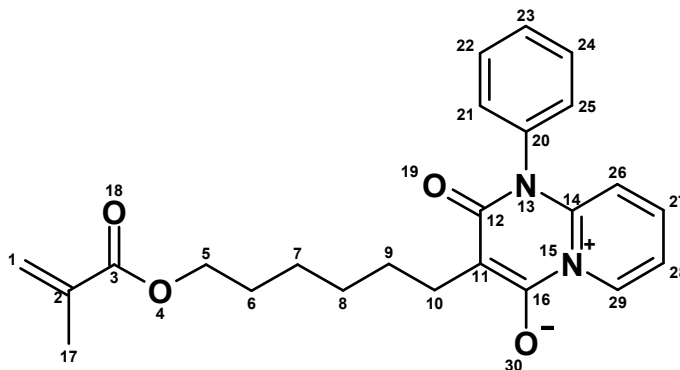
UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] = 258, 312, 484.

DSC: T_g = 104°C

GPC (Chloroform, PS-Standard): M_n = 12.000, M_w = 25.000, D = 2,1

EA für n : m = 4,0 : 1 : ber. C 65,79 H 6,93 N 4,90
 gef. C 65,02 H 7,00 N 4,15

4.6.13 Mesoionisches 3-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyrido[1,2-a]pyrimidin-5-ium-4-olat (177)



0,52 g (3,06 mmol) 2-(Phenylamino)pyridin, 1,26 g (6,12 mmol) DCC und 1,6 mg Hydrochinonmonopropylether wurden in 7 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 30 Minuten 1,00 g (3,67 mmol) 2-[6-(Isopropenylcarbonyloxy)hexyl]malonsäure aus 4.6.4 unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.6.5.

Ausbeute: 0,08 g (6 %)

Eigenschaften:

gelber Feststoff

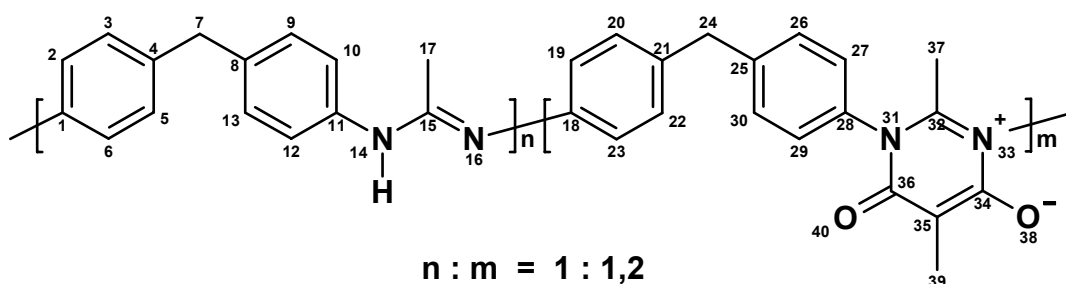
200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,24-1,70 (m, 8 H, 6,7,8,9-H), 1,85 (s, 3 H, 17-H), 2,44 (t, 2 H, 10-H, $J=7,3$ Hz), 4,06 (t, 2 H, 5-H, $J=6,4$ Hz), 5,63 (s, 1 H, 1-H), 5,99 (s, 1 H, 1-H), 6,72 (d, 1 H, 26-H, $J=8,8$ Hz), 7,34-7,69 (m, 6 H, 21,22,23,24,25,28-H), 8,03 (m, 1 H, 27-H), 9,21 (d, 1 H, 29-H, $J=6,3$ Hz).

50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 17,95 (C-17), 24,58 / 25,46 / 27,76 / 28,14 / 28,71 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10), 64,34 (C-5), 92,85 (C-11), 114,59 (C-28), 116,12 (C-26), 125,31 (C-1), 129,22 / 129,99 (C-21,25, C-22,24), 130,19 (C-23), 130,19 (C-29), 136,08 (C-2), 136,30 (C-20), 142,16 (C-27), 146,74 (C-14), 153,63 / 159,14 (C-12, C-16), 166,59 (C-3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3103 (ar. C-H), 2927, 2857 (aliph. C-H), 1777 (C=O), 1645 (mesoion. C=O), 1597 (ar. C=C), weitere Banden bei 1694, 1556, 1505, 1455, 1399, 1360, 1296, 1166, 1049, 1028, 760.

4.7 Polymeranaloge Synthese mit mesoionischen Gruppen in der Hauptkette

4.7.1 Mesoion aus 2-Methyl-polyamidin (178)



0,50 g (2,25 mmol) 2-Methyl-polyamidin¹⁰⁶ und 0,93 g (4,50 mmol) DCC wurden in 10 ml trockenem DMF unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,27 g (2,29 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Nach einer Stunde Rührzeit wurde der ausgefallene Harnstoff abfiltriert und mit wenig DMF nachgewaschen. Das DMF aus den vereinigten Filtraten wurde im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde das Produkt in Dichlormethan gelöst, filtriert, in Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,48 g (66 %)

Eigenschaften: blass-gelbes Pulver

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,70 (s, 37-H), 1,85 (s, 17-H), 1,98 (m, 39-H), 3,70-4,12 (m, 7,24-H), 6,38-7,77 (m, ar.-H).

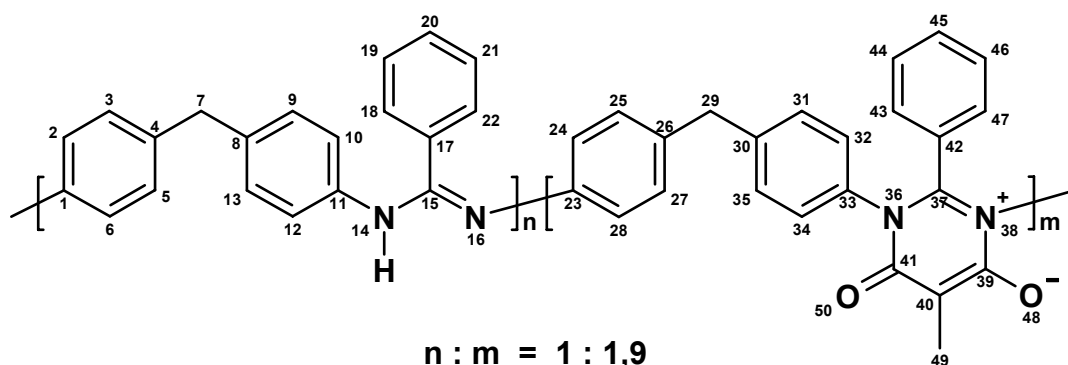
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3121, 3032, 2994 (ar. C-H), 2926, 2853 (aliph. C-H), 1649 (C=O), 1598 (ar. C=C), weitere Banden bei: 1535, 1508, 1411, 1376, 1324, 1289, 1217, 1101, 1074, 1018, 817, 756, 661.

UV (Dichlormethan): λ_{max} [nm] = 228, die langwellige Bande ist nur als Schulter erkennbar.

DSC: $T_g = 115^\circ\text{C}$

GPC (Chloroform, PS-Standard): $M_n = 4.200$, $M_w = 12.000$, $D = 2,96$

4.7.2 Mesoion aus 2-Phenyl-polyamidin (122)



0,58 g (2,04 mmol) 2-Phenyl-polyamidin¹⁰⁶ und 0,84 g (4,08 mmol) DCC wurden in 10 ml trockenem DMF unter Rühren gelöst. Anschließend wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,25 g (2,12 mmol) Methylmalonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.7.1.

Ausbeute: 0,55 g (73 %)

Eigenschaften: gelbes Pulver

400 MHz ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,83 (s, 49-H), 3,55-4,02 (m, 7,29-H), 6,16-7,98 (m, ar.-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057, 3031, 2997 (ar. C-H), 1643 (C=O), 1580 (ar. C=C), weitere Banden bei: 1508, 1447, 1412, 1386, 1348, 1325, 1289, 1258, 1161, 1095, 1067, 1020, 935, 808, 740, 705, 661.

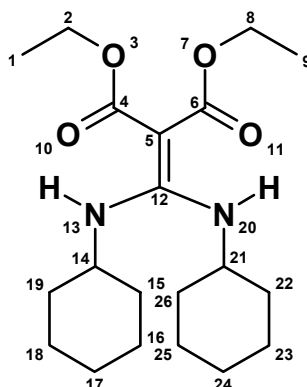
UV (Dichlormethan): λ_{\max} [nm] = 229, 338.

DSC: T_g = 160°C

GPC (DMF / LiBr, universell über Viskosität): M_n = 2.900, M_w = 10.000, D = 3,6

4.8 Monomere für die Polykondensation

4.8.1 2-Bis-cyclohexylaminomethylen-malonsäurediethylester (179)⁹⁹



5,00 g (31 mmol) Diethylmalonat wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit zu einer Lösung von 0,72 g (31 mmol) Natrium in 15 ml abs. Ethanol gegeben und gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 6,44 g (31 mmol) DCC in 11 ml abs. Ethanol bei RT über einen Zeitraum von einer Stunde zugetropft und weitere 4 Stunden lang gerührt. Dann wurde das Ethanol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Chloroform gelöst und viermal mit 20 prozentiger Ammoniumchloridlösung ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und durch Säulenchromatographie über Kieselgel (PE/EE 8:2) gereinigt.

Ausbeute: 4,6 g (40 %)

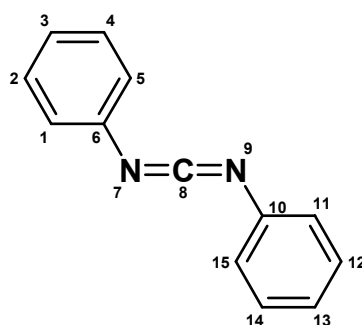
Eigenschaften:

farbloser Feststoff

200 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1,10-2,00 (m, 26 H, 1,9,15,16,17,18,19,22,23,24, 25,26-H), 3,23 (m, 2 H, 14,21-H), 4,11 (q, 4 H, 2,8-H, J=7,2 Hz), 9,13 (d, 2 H, N-H, J=8,8 Hz).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3268, 3177 (N-H), 2978, 2931, 2854 (C-H), 1738 (C=O), 1636 (C=N), weitere Banden bei 1507, 1451, 1398, 1370, 1320, 1274, 1242, 1148, 1101, 1052, 890, 806.

4.8.2 Diphenyl-carbodiimid (180)¹⁰⁰



23,0 g (54,5 mmol) Triphenylphosphindibromid und 11,2 g (110 mmol) Triethylamin wurden in 83 ml Dichlormethan gelöst und mit Eis gekühlt. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 3 Stunden 9,25 g (43,6 mmol) *N,N'*-Diphenyl-harnstoff unter Ausschluss von Feuchtigkeit, Eiskühlung und kräftigem Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch weitere 2 Stunden lang bei 0°C gerührt und dann mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die Dichlormethanphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die weitere Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Dichlormethan).

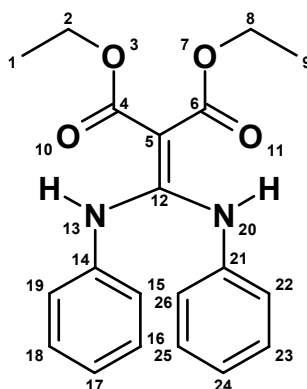
Ausbeute: 7,0 g (83 %)

Eigenschaften:

farbloser Feststoff

200 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7,12-7,26 (m, 6 H, ar.-H), 7,27-7,42 (m, 4 H, ar.-H).

4.8.3 2-Bis-phenylaminomethylen-malonsäurediethylester (181)⁹⁹



2,89 g (18,0 mmol) Diethylmalonat wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit zu einer Lösung von 100 mg (4,35 mmol) Natrium in 6 ml abs. Ethanol gegeben und gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 3,50 g Diphenyl-carbodiimid aus 4.8.2 in 2,5 ml abs. Ethanol bei RT über einen Zeitraum von 40 Minuten zugetropft und weitere 10 Stunden

lang gerührt. Die weitere Durchführung erfolgte entsprechend 4.8.1, wobei jedoch für die Säulenchromatographie ein Laufmittelgemisch aus PE/EE 9:1 verwendet wurde.

Ausbeute: 0,7 g (11 %)

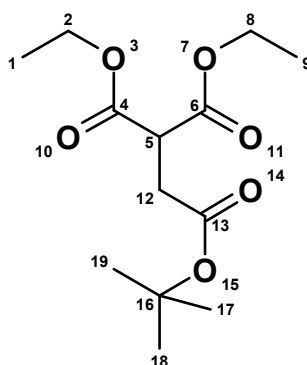
Eigenschaften:

farblosler Feststoff, Schmelztp.: 145-148°C

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,31 (t, 6 H, 1,9-H, $J=7,1$ Hz), 4,21 (q, 4 H, 2,8-H, $J=7,1$ Hz), 6,84-7,06 (m, 10 H, ar.-H), 11,22 (s, 2 H, N-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3283, 3174, 3105 (N-H), 3067, 3052 (ar. C-H), 2979, 2930, 2906 (aliph. C-H), 1752, 1736 (C=O), 1646, 1630 (C=N), 1589 (ar. C=C), weitere Banden bei 1602, 1516, 1456, 1440, 1403, 1377, 1347, 1278, 1248, 1178, 1153, 1097, 1071, 1035, 914, 865, 806, 777, 754, 707, 693.

4.8.4 2-*tert*-Butyl-1,1-diethyl-1,1,2-ethantricarboxylat (115)



8,21 g (51,2 mmol) Diethylmalonat wurden über einen Zeitraum von 20 Minuten unter Ausschluss von Feuchtigkeit zu einer auf 80°C erwärmten Lösung von 1,18 g (51,2 mmol) Natrium in 26 ml abs. Ethanol gegeben und gerührt. Anschließend wurde noch weitere 10 Minuten lang gerührt, dann 10 g (51,2 mmol) *tert*-Butyl-2-bromacetat bei 80°C über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft und weitere 6 Stunden lang bei 80°C gerührt. Danach wurde das Ethanol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Diethylether gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherphasen wurden vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Überschüssiges Diethylmalonat wurde im Vakuum bei 112-127°C (15 mbar) abdestilliert.

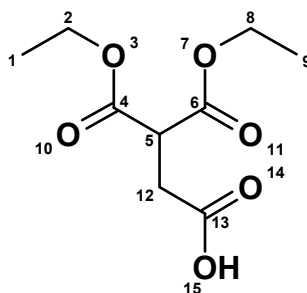
Ausbeute: 8,7 g (62 %)

Eigenschaften:

farblose Flüssigkeit

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,24 (t, 6 H, 1,9-H, $J=6,8$ Hz), 1,40 (s, 9 H, 17,18,19-H), 2,81 (d, 2 H, 12-H, $J=7,5$ Hz), 3,74 (t, 1 H, 5-H, $J=7,5$ Hz) 4,18 (q, 4 H, 2,8-H, $J=6,8$ Hz).

4.8.5 1,1-Diethyl-1,1,2-ethantricarboxylat (116)



8,7 g (31,7 mmol) 2-*tert*-Butyl-1,1-diethyl-1,1,2-ethantricarboxylat aus 4.8.4 wurden zu 40 ml 90 prozentiger Trifluoressigsäure gegeben und 3 Stunden lang bei RT unter Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 10 ml Toluol verdünnt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Um weitere Spuren von Trifluoressigsäure zu entfernen, wurde dieses Vorgehen noch zweimal wiederholt. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet und durch Säulenchromatographie über Kieselgel (PE/EE 8:2) gereinigt.

Ausbeute: 4,0 g (58 %)

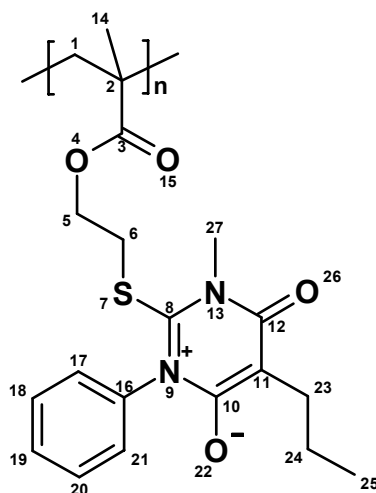
Eigenschaften:

farbloser Feststoff

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,25 (t, 6 H, 1,9-H, $J=7,2$ Hz), 2,96 (d, 2 H, 12-H, $J=7,3$ Hz), 3,77 (t, 1 H, 5-H, $J=7,3$ Hz) 4,20 (q, 4 H, 2,8-H, $J=7,2$ Hz), 10,20 (br, 1 H, O-H).

4.9 Polymerisationen mit Cyclodextrinen

4.9.1 Poly[mesoionisches 2-[2-(isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat] (117)



4 g (3,00 mmol) statistisch methyliertes β -Cyclodextrin mit einem Methylierungsgrad von 1,8 wurde in 25 ml entionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wurden 0,776 g (2,00 mmol) mesoionisches 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat³⁸ zugegeben und die Dispersion 5 Tage lang bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Danach wurde der unlösliche Niederschlag abfiltriert und die zurückgebliebene Lösung des Komplexes aus CD/Monomer 2:1³⁸ direkt weiterverwendet (die Lösung enthielt ca. 1,5 mmol des Komplexes).

Jeweils 5 ml dieser Lösung wurden sorgfältig entgast und mit:

- 0,081 mg Kaliumperoxodisulfat und 0,031 mg Natriumhydrogensulfit, je 0,3 μmol
- 0,270 mg Kaliumperoxodisulfat und 0,102 mg Natriumhydrogensulfit, je 1,0 μmol
- 0,808 mg Kaliumperoxodisulfat und 0,305 mg Natriumhydrogensulfit, je 3,0 μmol
- 2,695 mg Kaliumperoxodisulfat und 1,018 mg Natriumhydrogensulfit, je 10 μmol

versetzt.

Zum Vergleich wurde auch eine Suspension aus 0,116 g (0,3 mmol) mesoionischem 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat³⁸ in 5 ml Wasser hergestellt, entgast und mit:

- 2,695 mg Kaliumperoxodisulfat und 1,018 mg Natriumhydrogensulfit, je 10 μmol

versetzt.

Die Lösungen wurden eine Stunde lang unter Rühren auf 60°C erhitzt. Anschließend wurde das ausgefallene Polymer abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:

- 0,03 g (26 %)

- b) 0,05 g (43 %)
- c) 0,05 g (43 %)
- d) 0,06 g (52 %)
- e) 0,11 g (95 %)

Eigenschaften:

gelber Feststoff

200 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0,75-0,98 (m, syndiot. 14-H + 25-H), 1,00-1,15 (m, heterot. 14-H), 1,15-1,55 (m, isot. 14-H + isot. 1-H + 24-H), 1,55-2,00 (m, isot. + syndiot. 1-H), 2,16 (m, 23-H), 2,74 (m, 6-H), 3,34 (m, 27-H), 4,07 (m, 5-H), 7,16 (m, ar.-H), 7,32-7,59 (m, ar.-H).

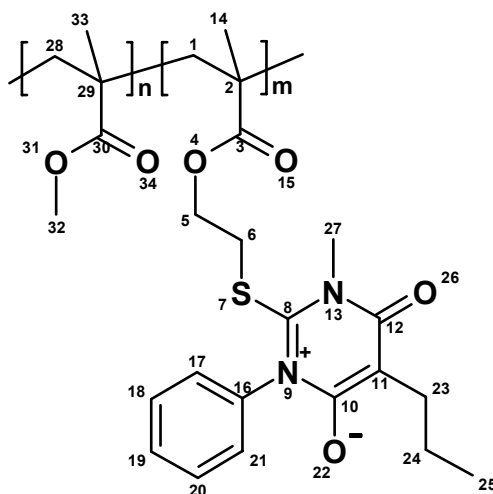
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2933, 2873 (aliph. C-H), 1729 (C=O), 1639 (mesoion. C=O), 1594 (ar. C=C), weitere Banden bei 1686, 1491, 1455, 1254, 1150, 1112, 1044, 968, 755, 708, 695.

GPC (Chloroform, PS-Standard):

- a) Umsatz: 42 %; $M_n = 2.900$, $M_w = 3.700$, $D = 1,3$
- b) Umsatz: 46 %; $M_n = 2.900$, $M_w = 3.700$, $D = 1,3$
- c) Umsatz: 26 %; $M_n = 2.500$, $M_w = 3.200$, $D = 1,3$
- d) Umsatz: 55 %; $M_n = 3.000$, $M_w = 3.800$, $D = 1,3$
- e) Umsatz: 14 %; $M_n = 2.500$, $M_w = 11.000$, $D = 4,5$

Die angegebenen Umsätze beziehen sich auf den im abfiltrierten Feststoff enthaltenen Polymeranteil. Um den Gesamtumsatz zu berechnen, müssen diese Werte noch mit den Ausbeuten multipliziert werden.

4.9.2 Copolymer aus Methylmethacrylat und mesoionischem 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat (120)



a) 0,687 g (0,516 mmol) statistisch methyliertes β -Cyclodextrin mit einem Methylierungsgrad von 1,8 wurde in 5 ml entionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wurden 0,133 g (0,344 mmol) mesoionisches 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat³⁸ zugegeben und der Komplex analog zu 4.9.1 gebildet (die Lösung enthielt ca. 0,258 mmol des Komplexes).

b) 13,31 g (10,0 mmol) statistisch methyliertes β -Cyclodextrin mit einem Methylierungsgrad von 1,8 wurde in 35 ml entionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wurden 1,00 g (10,0 mmol) Methylmethacrylat zugegeben und die Suspension eine Stunde lang bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Während der ersten 30 Minuten wurde die Mischung zusätzlich gelegentlich mit Ultraschall beschallt. Der gelöste Komplex aus CD/Monomer 1:1 wurde direkt weiterverwendet.

c) Jeweils 5 ml der Lösungen aus Teil a) und b) wurden vereinigt, 30 Minuten lang mit Stickstoff begast, mit 19,32 mg (71,5 μ mol) Kaliumperoxodisulfat und 7,44 mg (71,5 μ mol) Natriumhydrogensulfit versetzt und eine Stunde lang unter Rühren auf 60°C erhitzt. Anschließend wurde das ausgefallene Polymer abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

d) 0,100 g (0,258 mmol) mesoionisches 2-[2-(Isopropenylcarbonyloxy)ethylthio]-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-5-propyl-1,6-dihydropyrimidin-3-ium-4-olat³⁸, 0,142 g (1,42 mmol) Methylmethacrylat und 8,26 mg (50,3 μ mol) AIBN wurden in 1 ml absolutem DMF gelöst. Die Mischung wurde 30 Minuten lang mit Stickstoff begast, anschließend 24 Stunden lang bei 60°C polymerisiert und das entstandene Polymer in einer Mischung aus 50 ml Methanol und 50 ml Wasser ausgefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Polymer zur Reinigung in 2 ml Dichlormethan gelöst, in 50 ml Diethylether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:

c) 0,12 g (50 %)

d) 0,13 g (54 %)

Eigenschaften:

gelber Feststoff

400 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0,55-2,08 (m, 1,14,24,25,28,33-H), 2,15 (m, 23-H), 2,73 (m, 6-H), 3,31 (s, 27-H), 3,55 (s, 32-H), 4,04 (m, 5-H), 7,13 (d, 17,21-H), 7,37-7,59 (m, 18,19,20-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2993, 2951 (aliph. C-H), 1731 (C=O), 1649 (mesoion. C=O), weitere Banden bei 1482, 1449, 1387, 1245, 1194, 1151, 1072, 989, 843, 754, 708.

DSC: T_g = 96°C

GPC (Chloroform, PS-Standard):

c) M_n = 8.500, M_w = 20.000, D = 2,4

d) M_n = 13.000, M_w = 31.000, D = 2,3

5 Literaturverzeichnis

- 1) E. Fischer, E. Besthorn, *Ann.* **212**, 316 (1882)
- 2) J. C. Earl, A. W. Mackney, *J. Chem. Soc.* 899 (1935)
- 3) W. Baker, W. D. Ollis, *Nature* **158**, 703 (1946)
- 4) C. G. Newton, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **38**, 2965 (1993) und dort zitierte Literatur
- 5) H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr, F. C. Schaefer, *Chem. Ber.* **103**, 2581 (1970)
- 6) N. Karisu, N. Chiba, Y. Sasaki, JP 0541246, Feb. 1993; *Chem. Abstr.* **119**, 52892 (1993)
- 7) S. Yokomori, T. Takeki, T. Oota, M. Hasagawa, K. Harayama, JP 05139936, Jun. 1993; *Chem. Abstr.* **119**, 146349 (1993)
- 8) Y. Yabuki, T. Kojima, H. Hiroyuki, JP 05313362, Nov. 1993; *Chem. Abstr.* **121**, 191433 (1994)
- 9) K. T. Potts, M. Sorm, *J. Org. Chem.* **36**, 8 (1971)
- 10) T. Kappe, W. Lube, *Monatsh. Chemie* **102**, 781 (1971)
- 11) W. Friedrichsen, T. Kappe, A. Böttcher, *Heterocycles* **19**, 1083 (1982) und dort zitierte Literatur
- 12) H. Gotthardt, K. H. Schenk, *Chem. Ber.* **118**, 2079 (1985)
- 13) H. Gotthardt, K. H. Schenk, *Tetrahedron Letters* **24**, 4669 (1983)
- 14) H. Gotthardt, K. H. Schenk, *Chem. Ber.* **118**, 4567 (1985)
- 15) H. Gotthardt, K. H. Schenk, *Angew. Chemie* **97**, 604 (1985)
- 16) H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **120**, 115 (1987)
- 17) H. Gotthardt, J. Blum, K. H. Schenk, *Chem. Ber.* **119**, 1315 (1986)
- 18) H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **119**, 3247 (1986)
- 19) H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **120**, 109 (1987)
- 20) H. Gotthardt, M. Riegels, *Chem. Ber.* **120**, 445 (1987)
- 21) C. O. Kappe, T. Kappe, *Arch. Pharm.* **324**, 863 (1991)
- 22) M. Hellberg, J. F. Stubbins, R. A. Glennon, *Bioorg. Med. Chem.* **8**, 1917 (2000)
- 23) P. Lackmann, W. Friedrichsen, *Tetrahedron* **52**, 5475 (1996)
- 24) C. Plüg, B. Wallfisch, H. G. Andersen, P. V. Bernhardt, L.-J. Baker, G. R. Clark, M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2096 (2000)

- 25) H. Gotthardt, K. H. Schenk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 687 (1986)
- 26) K. U. Fulda, E. Maassen, H. Ritter, R. Sperber, B. Tieke, *Langmuir* **12**, 854 (1996)
- 27) I. A. Shehata, R. A. Glennon, *J. Heterocyclic Chem.* **24**, 1291 (1987)
- 28) L. Berre, C. Renault, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 3133 (1969)
- 29) Y. A. E.-S. Issac, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 503 (1999)
- 30) R. Sperber, *Promotionsarbeit*, Universität Wuppertal (2000)
- 31) G. Resofszki, M. Huhn, P. Dvortsák, K. Kálóy, *Liebigs Ann. Chem.*, 1343 (1976)
- 32) F. Yoneda, K. Tanaka, H. Yamato, K. Moriyama, T. Nagamatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9199 (1989)
- 33) H. Ritter, *Angew. Makromol. Chem.* **223**, 165 (1994)
- 34) H. Ritter, R. Sperber, C. M. Weißhuhn, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 3823 (1994)
- 35) H. Ritter, R. Sperber, *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 407 (1995)
- 36) T. Deutschmann, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 723 (1996)
- 37) T. Deutschmann, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1200 (2000)
- 38) A. Theis, *Diplomarbeit*, Universität Mainz (1998)
- 39) A. Theis, H. Ritter, *Des. Monomers Polym.* **4**, 177 (2001)
- 40) D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (2001)
- 41) A. Villiers, *Compt. Rend.* **112**, 536 (1891)
- 42) K. Freudenberg, G. Blomquist, L. Ewald, K. Soff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69**, 1258, (1936)
- 43) K. Freudenberg, F. Cramer, H. Plieninger, *Deutsches Patent* 895, 769, (1953)
- 44) D. French, *Adv. Carbohydr. Chem.* **12**, 189 (1957)
- 45) J. Szejtli, *Chem. Rev.* **98**, 1743 (1998)
- 46) W. Saenger, *Angew. Chem.* **92**, 343 (1980)
- 47) M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **98**, 1875 (1998)
- 48) A. Wishnia, S. Lappi, *J. Mol. Biol.* **82**, 77 (1974)
- 49) R. Breslow, S. D. Dong, *Chem. Rev.* **98**, 1997 (1998)
- 50) K. Takahashi, *Chem. Rev.* **98**, 2013 (1998)
- 51) A. R. Hedges, *Chem. Rev.* **98**, 2035 (1998) und dort zitierte Literatur
- 52) K. Uekama, F. Hirayama, T. Irie, *Chem. Rev.* **98**, 2045 (1998)

- 53) S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **98**, 1959 (1998)
- 54) G. Wenz, *Angew. Chem.* **106**, 851 (1994) und dort zitierte Literatur
- 55) A. Harada, *Acta Polymer.* **49**, 3 (1998) und dort zitierte Literatur
- 56) M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **107**, 342 (1995) und dort zitierte Literatur
- 57) O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 53 (1997)
- 58) J. Jeromin, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 377 (1998)
- 59) J. Jeromin, O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2641 (1998)
- 60) J. Jeromin, H. Ritter, *Macromolecules* **32**, 5236 (1999)
- 61) S. Rimmer, P. I. Tattersall, *Polymer* **40**, 6673 (1999)
- 62) J. Storsberg, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 236 (2000)
- 63) V. Alupei, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 1349 (2001)
- 64) J. Storsberg, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 812 (2002)
- 65) S. Bernhard, P. Glöckner, A. Theis, H. Ritter, *Macromolecules* **34**, 1647 (2001)
- 66) P. Glöckner, N. Metz, H. Ritter, *Macromolecules* **33**, 4288 (2000)
- 67) P. Glöckner, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 2455 (2000)
- 68) M. Heinenberg, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 1804 (2002)
- 69) P. Glöckner, H. Ritter, *Macromol Rapid Commun.* **20**, 602 (1999)
- 70) S. Bernhard, P. Glöckner, H. Ritter, *Polymer Bulletin* **46**, 153 (2001)
- 71) P. Casper, P. Glöckner, H. Ritter, *Macromolecules* **33**, 4361 (2000)
- 72) J. Storsberg, P. Glöckner, M. Eigner, U. Schnöller, H. Ritter, B. Voit, O. Nuyken, *Des. Monomers Polym.* **4**, 9 (2001)
- 73) J. Storsberg, M. Hartenstein, A. H. E. Müller, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 1342 (2000)
- 74) M. H. Reihmann, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 798 (2000)
- 75) H. Tonami, H. Uyama, S. Kobayashi, M. Reihmann, H. Ritter, *e-Polymers* **3**, 1 (2002)
- 76) I. C. Alupei, V. Alupei, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 55 (2002)
- 77) Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz, Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1995)
- 78) L. J. Peters, *Resists Join the Sub- λ Revolution* unter <http://www.semipark.co.kr/upload1/Resists%20Join%20the%20Sub-1%20Revolution.pdf> (1999)

- 79) T. Zell, Infineon Technologies, Dresden, *Vortrag über Lithographie* bei der 2. Dresdner Sommerschule Mikroelektronik (2001)
- 80) KopyRite Electronic Data Duplication, *Overview of CD-R Dyes* unter http://www.kopyrite.com/cd/theory/cdr_dye.html (1998)
- 81) J. Eickmans, T. Bieringer, S. Kostromine, H. Berneth, R. Thoma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1835 (1999)
- 82) L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli, R. Solaro, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam *Macromolecules* **32**, 448 (1999)
- 83) S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* **100**, 1777 (2000)
- 84) K. Kuldová, K. Tsyganenko, A. Corval, H. P. Trommsdorff, A. T. Benz, C. Kryschi, *Synthetic Metals* **115**, 163, (2000)
- 85) V. Görtz, H. Ritter, *Macromolecules* **35**, 4258 (2002)
- 86) M. Heinenberg, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1792 (1999)
- 87) M. Heinenberg, B. Menges, S. Mittler, H. Ritter, *Macromolecules* **35**, 3448 (2002)
- 88) M. Heinenberg, M. H. Reihmann, H. Ritter, *Des. Monomers Polym.* **3**, 501 (2000)
- 89) W. J. Hehre, J. Yu, P. E. Klunzinger, *A Guide to Molecular Mechanics and Molecular Orbital Calculations in SPARTAN*, Wavefunktion Inc., Irvine (1997)
- 90) E. B. Knott, R. A. Jeffreys, *J. Org. Chem.* **14**, 879 (1949)
- 91) E. C. Taylor, W. A. Erhart, *J. Org. Chem.* **28**, 1108 (1963)
- 92) G. Ehrensaerd, R. Stjernholm, *Acta Chem. Scand.* **3**, 971 (1949)
- 93) T. Kappe, W. Lube, K. Thonhofer, C. Kratky, U. G. Wagner, *Heterocycles* **40**, 681 (1995)
- 94) P. Reynaud, R. C. Monreau, J. C. Tétard, *C. R. Acad. Sc. Paris* **262 C**, 665 (1966)
- 95) J. W. Scheeren, P. H. J. Ooms, R. J. F. Nivard, *Synthesis*, 149 (1973)
- 96) S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 2: ¹⁵N-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag Stuttgart, New York (1992)
- 97) G. Draheim, *Promotionsarbeit*, Universität Wuppertal (1996)
- 98) F. Böhme, C. Klinger, H. Komber, L. Häußler, D. Jehnichen, *J. Polym. Science A: Polym. Chem.* **36**, 929 (1998)
- 99) W. Traube, *Chem. Ber.* **32**, 3177 (1899)
- 100) C. Palomo, R. Mestres, *Synthesis* **9**, 755 (1980)
- 101) S. Ogata, A. Mochizuki, M. Kakimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 2171 (1986)

- 102) Die Messungen erfolgten in Kooperation mit M. Mierzwa und T. Pakula, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
- 103) Die Messungen erfolgten in Kooperation mit B. Menges und S. Mittler, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
- 104) Die Polymere wurden von H. Tonami, Department of Material Chemistry, Universität Kyoto, Japan hergestellt
- 105) Die Messungen erfolgten in Kooperation mit R. Hagen und T. Bieringer, Zentrale Forschung Physik, Bayer AG, Uerdingen sowie T. Frese und J. H. Wendorff, Institut für Physikalische-, Kern- und Makromolekulare Chemie, Philipps-Universität Marburg
- 106) Die Polymerproben wurden von C. Klinger und F. Böhme, Institut für Polymerforschung, Dresden zur Verfügung gestellt