

# **BENZOTHIAZOLIUMSALZE ALS PHOTOINITIATOREN FÜR KATIONISCHE EPOXIDPOLYMERISATIONEN**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des Grades

**DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN**

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

vorgelegt von

Verena Görtz  
geboren in Marburg

Mainz 2005





## INHALTSVERZEICHNIS

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 1       | EINLEITUNG: DIE PHOTOINDUZIERT KATIONISCHE EPOXIDPOLYMERISATION                    | 1  |
| 1.1     | Photoinitiatoren   | 4  |
| 1.2     | Photosensibilisatoren und photolytische Radikalbildner                             | 13 |
| 1.3     | Kinetische Aspekte der photokationischen Polymerisation                            | 14 |
| 1.4     | Polymergebundene Oniumsalze als latente kationische Initiatoren                    | 16 |
| 1.5     | Aufgabenstellung   | 19 |
| 2       | ALLGEMEINER TEIL   | 21 |
| 2.1     | Niedermolekulare Benzothiazoliumsalze  | 21 |
| 2.1.1   | Synthese substituierter Benzothiazole  | 22 |
| 2.1.2   | Quaternisierung zu Benzothiazoliumbromiden und -chloriden                          | 26 |
| 2.1.3   | Umsalzung zu Benzothiazoliumhexafluorophosphaten und -antimonaten                  | 29 |
| 2.1.4   | Spektroskopische Eigenschaften und Röntgenstrukturanalysen                         | 31 |
| 2.2     | Polymergebundene Benzothiazoliumsalze: Synthese und spektroskopische Eigenschaften | 41 |
| 2.3     | Wirksamkeit der Benzothiazoliumsalze als latente kationische Initiatoren           | 49 |
| 2.3.1   | Verfolgung der photokationischen Epoxidpolymerisation mittels IR-Spektroskopie     | 50 |
| 2.3.1.1 | Niedermolekulare Benzothiazoliumderivate   | 53 |
| 2.3.1.2 | Polymergebundene Benzothiazoliumderivate   | 57 |
| 2.3.1.3 | Auswirkungen bei Zusatz eines photolytischen Radikalbildners                       | 60 |
| 2.3.2   | Photochemische Latenz  | 63 |
| 2.3.3   | Thermische Latenz  | 72 |
| 3       | ZUSAMMENFASSUNG  | 79 |
| 4       | EXPERIMENTELLER TEIL   | 85 |
| 4.1     | Messgeräte, Hilfsmittel, Chemikalien und allgemeine Verfahren                      | 85 |
| 4.2     | Vorstufen  | 87 |
| 4.2.1   | <i>p</i> -Nitrophenyl- <i>tert</i> -butylether (11)                                | 87 |
| 4.2.2   | <i>p</i> -Aminophenyl- <i>tert</i> -butyletherhydrochlorid (13a)                   | 87 |
| 4.2.3   | <i>p</i> -Vinylbenzylbromid (27)   | 87 |
| 4.3     | Benzothiazole  | 88 |
| 4.3.1   | 6-Nitrobenzothiazol (1b)   | 88 |
| 4.3.2   | 6-Aminobenzothiazol (2)  | 88 |
| 4.3.3   | 6-Hydroxybenzothiazol (3)  | 89 |
| 4.3.4   | 6-Methoxybenzothiazol (1c)   | 89 |
| 4.3.5   | 6-Isopropoxybenzothiazol (1d)  | 89 |
| 4.3.6   | 6-Hexyloxybenzothiazol (1e)  | 90 |
| 4.3.7   | 6-Phenoxybenzothiazol (1i)   | 90 |
| 4.3.8   | 6-Hexyloxybenzothiazol (1f)  | 91 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 4.3.9  | 6-Benzoyloxybenzothiazol (1g)  | 91  |
| 4.3.10 | 6-( <i>p</i> -Vinylbenzoyloxy)-benzothiazol (1h)                                       | 92  |
| 4.3.11 | 3-(2'-Benzothiazolyl)-cumarin (1j)   | 93  |
| 4.3.12 | 2-Vinylbenzothiazol (1k)   | 93  |
| 4.4    | Benzothiazoliumbromide und -chloride   | 95  |
| 4.4.1  | <i>N</i> -Benzylbenzothiazoliumbromid (30a)  | 95  |
| 4.4.2  | <i>N</i> -( <i>p</i> -Nitrobenzyl)-benzothiazoliumbromid (34a)                         | 95  |
| 4.4.3  | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-benzothiazoliumchlorid (32a)                        | 96  |
| 4.4.4  | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-benzothiazoliumbromid (31a)                         | 97  |
| 4.4.5  | <i>N</i> -Benzyl-6-methoxybenzothiazoliumbromid (30c)                                  | 97  |
| 4.4.6  | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-methoxybenzothiazoliumbromid (31c)                | 98  |
| 4.4.7  | <i>N</i> -Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumbromid (30d)                               | 98  |
| 4.4.8  | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-isopropoxybenzothiazoliumbromid (31d)             | 99  |
| 4.4.9  | <i>N</i> -Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumbromid (30e)                                 | 99  |
| 4.4.10 | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumbromid (31e)               | 100 |
| 4.4.11 | <i>N</i> -Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumbromid (30i)                                  | 100 |
| 4.4.12 | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumchlorid (32i)               | 100 |
| 4.4.13 | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumbromid (31i)                | 101 |
| 4.4.14 | <i>N</i> -Benzyl-6-hexoyloxybenzothiazoliumbromid (30f)                                | 101 |
| 4.4.15 | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-hexoyloxybenzothiazoliumbromid (31f)              | 102 |
| 4.4.16 | <i>N</i> -Benzyl-6-benzoyloxybenzothiazoliumbromid (30g)                               | 102 |
| 4.4.17 | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumchlorid (32g)            | 103 |
| 4.4.18 | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumbromid (31g)             | 103 |
| 4.4.19 | <i>N</i> -Benzyl-6-( <i>p</i> -Vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumbromid (30h)            | 104 |
| 4.4.20 | <i>N</i> -Diphenylmethyl-6-( <i>p</i> -vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumbromid (33h)    | 104 |
| 4.5    | Umsalzungen  | 105 |
| 4.5.1  | <i>N</i> -Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (37a)                                | 105 |
| 4.5.2  | <i>N</i> -Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat (38a)                               | 106 |
| 4.5.3  | <i>N</i> -( <i>p</i> -Nitrobenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (40a)             | 107 |
| 4.5.4  | <i>N</i> -( <i>p</i> -Nitrobenzyl)-benzothiazoliumhexafluoroantimonat (41a)            | 108 |
| 4.5.5  | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (39a)             | 109 |
| 4.5.6  | <i>N</i> -Benzyl-6-methoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37c)                      | 109 |
| 4.5.7  | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-methoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (39c)    | 110 |
| 4.5.8  | <i>N</i> -Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37d)                   | 111 |
| 4.5.9  | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (39d) | 112 |
| 4.5.10 | <i>N</i> -Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37e)                     | 112 |
| 4.5.11 | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (39e)   | 113 |



|        |   |             |
|--------|---|-------------|
| 4.5.12 | <i>N</i> -Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37i)   | 114         |
| 4.5.13 | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (39i)   | 115         |
| 4.5.14 | <i>N</i> -Benzyl-6-hexoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37f)   | 115         |
| 4.5.15 | <i>N</i> -Benzyl-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37g)  | 116         |
| 4.5.16 | <i>N</i> -( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (39g)  | 117         |
| 4.5.17 | <i>N</i> -Benzyl-6-( <i>p</i> -vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (37h)   | 117         |
| 4.5.18 | <i>N</i> -(Diphenylmethyl)-6-( <i>p</i> -vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexa-fluorophosphat (42h)  | 118         |
| 4.6    | Copolymere  | 119         |
| 4.6.1  | Poly-(2-vinylbenzothiazol- <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat) 1:10 (51k)   | 119         |
| 4.6.2  | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] 1:5 (43a)                          | 119         |
| 4.6.3  | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] 1:10 (44a)                         | 120         |
| 4.6.4  | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] 1:15 (45a)                         | 121         |
| 4.6.5  | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] 1:20 (46a)                         | 121         |
| 4.6.6  | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -tetrahydrofurfurylmethacrylat] (47a)                  | 1:5<br>122  |
| 4.6.7  | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -tetrahydrofurfurylmethacrylat] (48a)                  | 1:10<br>123 |
| 4.6.8  | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-methoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] (44c)                     | 1:10<br>123 |
| 4.6.9  | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat - <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] 1:10 (44d)            | 124         |
| 4.6.10 | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] (44e)                    | 1:10<br>125 |
| 4.6.11 | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] (44i)                     | 1:10<br>125 |
| 4.6.12 | Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat - <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] 1:10 (44g)            | 126         |
| 4.6.13 | Poly-[ <i>N</i> -Benzyl-6-( <i>p</i> -vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] 1:10 (49h)            | 127         |
| 4.6.14 | Poly-[ <i>N</i> -(Diphenylmethyl)-6-( <i>p</i> -vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexa-fluorophosphat- <i>c</i> <i>o</i> -methylmethacrylat] 1:10 (50h) | 127         |
| 5      | LITERATURVERZEICHNIS  | 129         |

**SYMBOLLE UND ABKÜRZUNGEN**

|       |   |
|-------|---|
| AIBN  | 2,2'-Azobis(isobutyronitril)  |
| aq.   | wässrig   |
| äq.   | äquivalent  |
| a.u.  | arbitrary units   |
| ber.  | berechnet   |
| BHT   | Butylhydroxytoluol (2,6-Di- <i>tert.</i> -Butyl-4-methylphenol)     |
| BL    | $\gamma$ -Butyrolacton  |
| br.   | breit   |
| BT    | Benzothiazol  |
| CHO   | Cyclohexenoxid  |
| cm    | Zentimeter  |
| COSY  | Correlated Spectroscopy   |
| CTAB  | Cetyltrimethylammoniumbromid  |
| d     | Dublett, Tage, Dichte, Schichtdicke                                 |
| D     | Polydispersität   |
| DBP   | 2,6-Di- <i>tert.</i> -butylpyridin                                  |
| DC    | Dünnschichtchromatographie  |
| DCC   | Dicyclohexylcarbodiimid   |
| DMAP  | Dimethylaminopyridin  |
| DMF   | <i>N,N</i> -Dimethylformamid  |
| DMSO  | Dimethylsulfoxid  |
| DSC   | Differential Scanning Calorimetry                                   |
| EA    | Elementaranalyse  |
| ECC   | 3,4-Epoxy cyclohexancarbonsäure-(3',4'-epoxycyclohexyl)-methylester |
| EE    | Essigsäureethylester  |
| et al | et alii   |
| EtOH  | Ethanol   |
| f     | und folgende Seite  |
| FD    | Field Desorption  |
| ff    | und folgende Seiten   |
| g     | Gramm   |
| gef.  | gefunden  |
| GPE   | Glycidylphenylether   |
| h     | Stunde  |
| HEMA  | Hydroxyethylmethacrylat   |
| het   | heterotaktisch  |

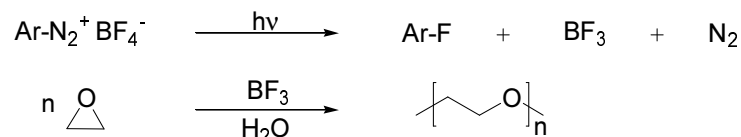
|          |  |
|----------|--|
| Hk       | Hauptkette                                 |
| HMBC     | Heteronuclear Multiple Bond Correlation    |
| HMQC     | Heteronuclear Multiple Quantum Correlation |
| HOMO     | Highest Occupied Molecular Orbital         |
| Hz       | Hertz                                      |
| IR       | Infrarot                                   |
| iso      | isotaktisch                                |
| i. Vak.  | im Vakuum                                  |
| J        | Kopplungskonstante                         |
| l        | Liter                                      |
| Lit.     | Literatur                                  |
| LUMO     | Lowest Unoccupied Molecular Orbital        |
| M        | molar, mega                                |
| m        | Multiplett, milli, Masse                   |
| <i>m</i> | <i>meta</i>                                |
| max      | maximal                                    |
| mbar     | Millibar                                   |
| MeOH     | Methanol                                   |
| mg       | Milligramm                                 |
| MHz      | Megahertz                                  |
| ml       | Milliliter                                 |
| mm       | Millimeter                                 |
| MMA      | Methylmethacrylat                          |
| mmol     | Millimol                                   |
| $M_n$    | zahlenmittleres Molekulargewicht           |
| MS       | Massenspektrometrie                        |
| $M_w$    | gewichtsmittleres Molekulargewicht         |
| mW       | Milliwatt                                  |
| N        | normal                                     |
| nm       | Nanometer                                  |
| NMR      | Nuclear Magnetic Resonance                 |
| <i>o</i> | <i>ortho</i>                               |
| <i>p</i> | <i>para</i>                                |
| p. a.    | per analysis                               |
| PCHO     | Polycyclohexenoxid                         |
| PE       | Petrolether                                |
| PGPE     | Polyglycidylphenylether                    |

|                 |   |
|-----------------|---|
| pH              | negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität |
| PMMA            | Polymethylmethacrylat   |
| PP              | Polypropylen  |
| ppm             | parts per million   |
| PS              | Polystyrol  |
| PTHFMA          | Polytetrahydrofurfurylmethacrylat                               |
| quant.          | quantitativ   |
| RI              | Refraktionsindex  |
| s               | Singulett, Sekunde  |
| Schmp.          | Schmelzpunkt  |
| Sdp.            | Siedepunkt  |
| SDV             | Styroldivinylbenzol   |
| S <sub>EA</sub> | elektrophile aromatische Substitution                           |
| sep             | Septett   |
| syn             | syndiotaktisch  |
| t               | Triplett, Zeit  |
| T               | Temperatur  |
| T <sub>g</sub>  | Glasübergangstemperatur   |
| THF             | Tetrahydrofuran   |
| THFMA           | Tetrahydrofurfurylmethacrylat                                   |
| TPS             | Thiobis(triphenylsulfoniumhexafluorophosphat)                   |
| UV              | Ultraviolett  |
| VBBBr           | Vinylbenzylbromid   |
| VBCl            | Vinylbenzylchlorid  |
| VE              | voll entsalzt   |
| Vis             | visible   |
| W               | Watt  |
| z               | Ladungszahl   |
| °C              | Grad Celsius  |
| „t“             | Pseudotriplett  |
| %w              | Gewichtsprozent   |
| δ               | chemische Verschiebung  |
| ε               | molarer Extinktionskoeffizient                                  |
| λ               | Wellenlänge   |
| $\bar{\nu}$     | Wellenzahl  |

# 1 Einleitung: Die photoinduzierte kationische Epoxidpolymerisation

Die industrielle Forschung war zu Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre verstärkt auf das Auffinden von Alternativen zu traditionellen lösemittelhaltigen, thermisch aushärtenden Lackformulierungen ausgerichtet<sup>1</sup>. Ziel war die Entwicklung eines lösemittelfreien Verfahrens, das wenn möglich auch auf die Verwendung der zur thermischen Härtung nötigen, großen, teuren und Energie verschwendenden Härteöfen verzichten konnte. Die Verwendung von Substanzen, die bei Einwirkung elektromagnetischer Strahlung Polymerisationsreaktionen auslösen, bietet wegen der potentiell wesentlich einfacheren und ökonomischeren Anwendung substantielle Vorteile gegenüber einem thermischen Prozess. Auf dem Gebiet der photoinduzierten freien radikalischen Polymerisation fand im erwähnten Zeitraum eine rasche Entwicklung statt, und dieses Verfahren wurde bereits in Applikationen zur Metall- und Holznachbehandlung verwendet. Obwohl auf eine thermische Aushärtung verzichtet werden kann, so ist doch in der Regel der Ausschluss von Sauerstoff aus dem Produktionsprozess erforderlich, d.h. die photochemisch initiierte freie radikalische Aushärtung muss aufgrund der Inhibierung durch Sauerstoff in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Lösungsmittelfreie, photochemisch radikalisch aushärtbare Lackformulierungen, die z.B. auf der UV-induzierten Vernetzung multifunktionaler Acrylate durch Benzoinalkylether als radikalische Photoinitiatoren beruhten, kamen unter anderem aufgrund dieses Nachteils zunächst nicht über das Entwicklungsstadium hinaus<sup>1</sup>.

In dieser Phase intensiver Forschung auf dem Gebiet der photochemisch initiierten freien radikalischen Polymerisation wurde die überraschende Entdeckung gemacht, dass Salze gewisser photosensibler organischer Verbindungen in der Lage sind, auch kationische Polymerisationen photochemisch auszulösen. Es waren die Mitarbeiter eines amerikanischen Dosenfabrikanten, der „American Can Company“, die die wohl bekannte Photosensitivität von Aryldiazoniumsalzen<sup>2</sup> erstmalig zur photochemischen Initiierung der kationischen ringöffnenden Polymerisation eines Epoxides nutzten<sup>3,4,5</sup> (Schema 1).

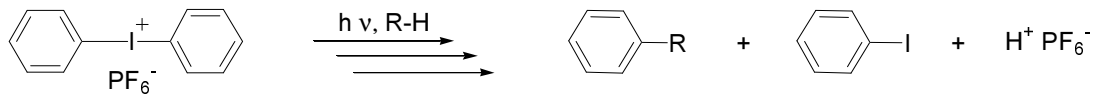


**Schema 1.** Aryldiazoniumsalze als Photoinitiatoren für kationische Epoxidpolymerisationen.

Die Aryldiazoniumsalze selber konnten den in sie gesetzten Erwartungen als kationische Photoinitiatoren nie gerecht werden. Ihre inhärente thermische Instabilität führt zu schlechter Lagerbeständigkeit fertiger Formulierungen, so dass diese häufig auch in Abwesenheit von Licht spontan innerhalb weniger Stunden gelieren. Ein weiterer Nachteil ist die Freisetzung von Stickstoff bei Bestrahlung dieser Salze, die zu Defekten im ausgehärteten Film führen kann. Nichtsdestoweniger eröffneten die Aryldiazoniumsalze die potentiellen Vorzüge photoinitiiert kationischer Polymerisationen, wie z.B. eine hohe erreichbare Initiatoreffektivität, die zu schneller Polymerisation führt, die Unempfindlichkeit dieses Polymerisationsverfahrens gegenüber Sauerstoff, eine minimale Empfindlichkeit gegenüber Wasser und die Möglichkeit zur effektiven ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden und anderen heterocyclischen Monomeren<sup>1</sup>.

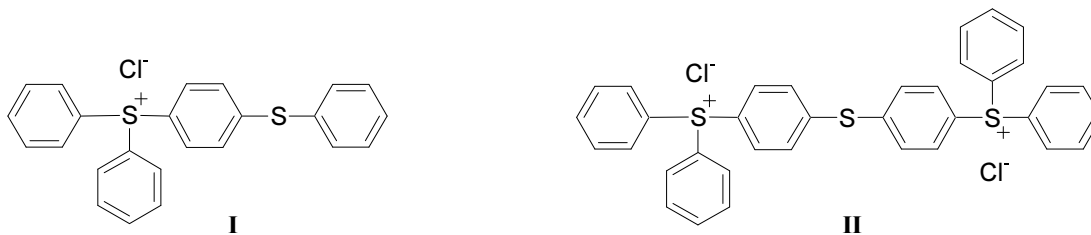
Dies vor Augen, wurde in der Folge intensiv nach alternativen Möglichkeiten zur direkten oder indirekten Erzeugung kationischer initiationsfähiger Spezies durch Photolyse photosensibler organischer Verbindungen gesucht. Es stellte sich heraus, dass eine andere Klasse organischer Salze, mit bekannter Photosensitivität aber bis dahin unbekannter Photochemie<sup>6</sup>, effiziente Initiatoren photochemischer kationischer Polymerisationen sind. Diese ersten kationischen Photoinitiatoren mit so genannter Oniumsalzstruktur, die Diaryliodoniumsalze<sup>7</sup>, weisen bereits keinen der Nachteile der Aryldiazoniumsalze

mehr auf. Sie besitzen gute thermische Stabilität, intensive Absorptionen im kurzwelligen UV-Bereich und erreichen hohe Quantenausbeuten in der Photolyse und photochemischen Generierung der initiiierenden Brønsted-Säure, die ohne die Bildung gasförmiger Spaltprodukte abläuft (Schema 2).



**Schema 2.** Photolyse von Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (vereinfacht).

Mit der Erschließung der Diaryliodoniumsalze als photokationische Initiatoren rückte eine technische Anwendung des photokationischen Polymerisationsprozesses in den Bereich des Möglichen. Im Anschluss an diese Entdeckung wurde daher eine enorme Anzahl anderer Photoinitiatoren vom Typus der Oniumsalze entwickelt<sup>8,9,10,11,12,13</sup>. Als besonders attraktiv erwiesen sich Triarylsulfoniumsalze<sup>12</sup>, die eine gute Photosensitivität und außergewöhnliche thermische Stabilität aufweisen. Vom kommerziellen Gesichtspunkt war der entscheidende Vorteil, dass eine in einem großindustriellen Prozess preisgünstig hergestellte Mischung, genannt „Triarylsulfoniumchlorid Salze“ als Korrosionsinhibitor bereits gehandelt wurde<sup>14</sup>. Nach Austausch des Chlorids gegen ein geeignetes nicht nukleophiles Anion erwies sich auch diese Mischung, die im Wesentlichen aus den beiden in Abb. 1 dargestellten Komponenten besteht<sup>15</sup>, als exzellenter Photoinitiator für kationische Polymerisationen<sup>1</sup>.

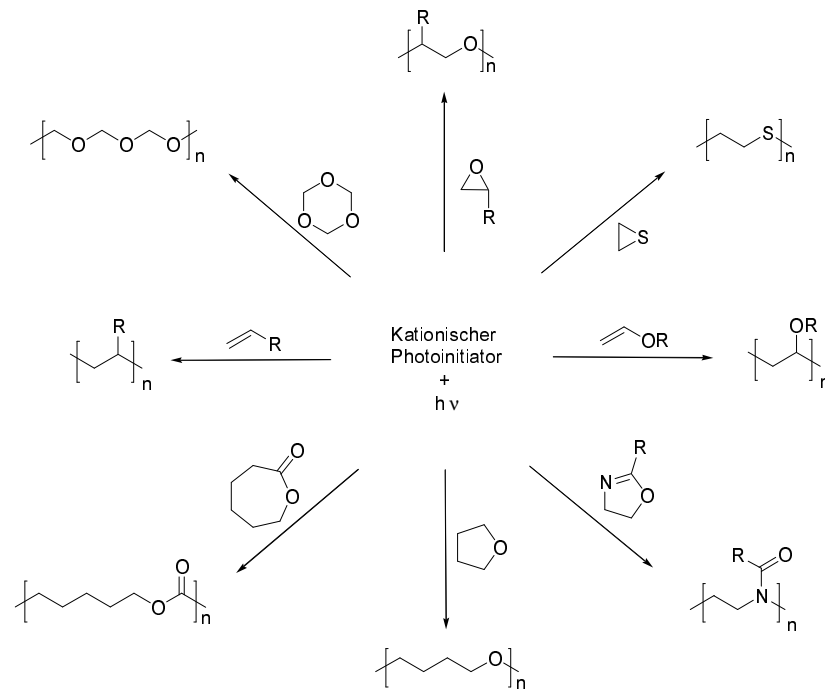


**Abb. 1.** Struktur der beiden Hauptkomponenten der kommerziellen Mischung „Triarylsulfoniumchlorid Salze“.

Heute sind Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfoniumsalze, letztere meist als Mischung der Strukturen **I** und **II** in Propylencarbonat, die am häufigsten kommerziell verwendeten Initiatoren für photokationische Aushärtungen in der Farb-, Lack- und Klebstoffindustrie.

Neben der erwähnten Unempfindlichkeit gegen Sauerstoff besitzt die photokationische Epoxidaushärtung weitere Vorteile gegenüber der photoinitierten freien radikalischen Aushärtung von Acrylaten und Methacrylaten. Acrylat- und Methacrylatmonomere erreichen hohe Aushärtgeschwindigkeiten und sind einfach zu modifizierende Monomere, d.h. sie bieten den vergleichsweise einfachen Zugang zu Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Monomere Materialien sind aber auch vergleichsweise flüchtig, stellen eine nicht zu vernachlässigende Gesundheitsgefahr dar und oligomere (Meth)acrylate besitzen hohe Viskositäten<sup>16,17</sup>. Demgegenüber ist die Toxizität kommerzieller Epoxide unerheblich, sie besitzen recht niedrige Viskositäten und der Schrumpf bei Aushärtung dieser Monomere ist im Gegensatz zu (Meth)acrylaten niedrig<sup>18</sup>.

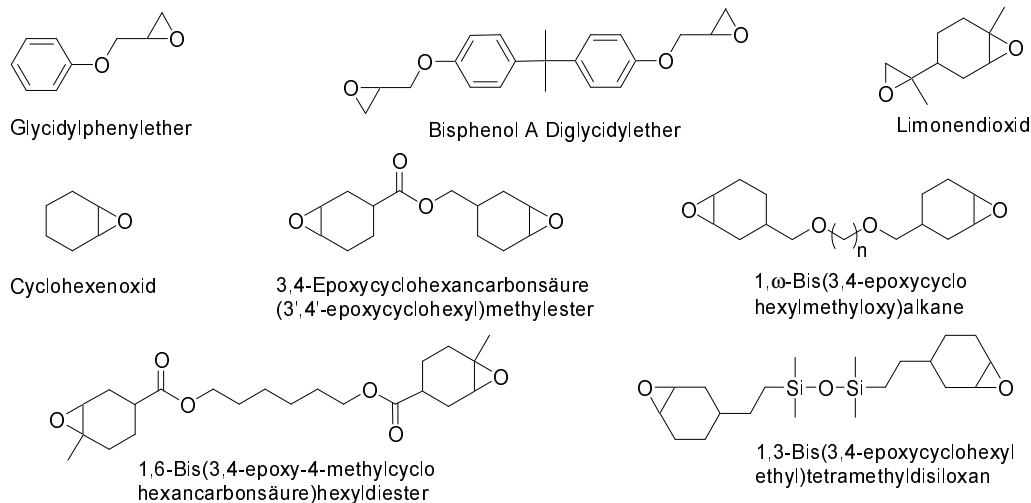
Der Bereich an kationisch polymerisierbaren Monomeren reicht von Vinyl- zu ringöffnend polymerisierenden heterocyclischen Monomeren. So gut wie jedes bekannte kationisch polymerisierbare Monomere kann unter Verwendung von Oniumsalzinitiatoren auch photoinitiert kationisch polymerisiert werden (Abb. 2).



**Abb. 2.** Beispiele für mit kationischen Photoinitiatoren polymerisierbare Monomere.

Es besteht natürlich kein praktischer Grund den Versuch zu unternehmen, hochmolekulare, lineare Polymere wie z.B. Butylkautschuke auf diesem Wege herzustellen. Vielmehr war das offensichtliche Einsatzgebiet kationischer Photoinitiatoren von Beginn an die Polymerisation multifunktionaler, kationisch polymerisierbarer Monomere zu vernetzten Polymeren. Bis zum Erscheinen der Oniumsalzphotoinitiatoren gab es so gut wie keine kommerzielle Nutzung kationischer Vernetzungsverfahren, da die Kombination eines traditionellen spontanen kationischen Initiators, typischerweise einer Lewis- oder Brønsted-Säure, mit multifunktionalen Monomeren in der Regel zu sofortiger, irreversibler Gelierung führt. Aufgrund dieses Mangels an Latenz ist es unmöglich mit diesen Initiatoren fertige, lagerfähige Lack- oder Klebstoffformulierungen herzustellen, deren Aushärtung dann nach Wunsch allein durch eine externe Stimulierung wie Bestrahlung oder Erwärmung getriggert werden kann. Die Verwendung von kationischen Photoinitiatoren bietet diese Möglichkeit durch die kontrollierbare, kontinuierliche *in situ* Generierung beispielsweise einer starken Brønsted-Säure bei Bestrahlung, die zu einer schnellen und homogenen Aushärtung der Formulierung führt.

Vor allem photochemisch ausgehärtete multifunktionelle Epoxide finden aufgrund der Leistungsfähigkeit des Fertigungsprozesses und ihrer guten Materialeigenschaften eine Vielzahl kommerzieller Anwendungen<sup>19,20,21</sup>. Abb. 3 zeigt eine Auswahl typischer mono- und difunktionaler Epoxide. Kationisch polymerisierbare heterocyclische Monomere können stark unterschiedliche Reaktivitäten in der ringöffnenden kationischen Polymerisation aufweisen; so sind beispielsweise Glycidylethermonomere generell reaktionsträger als Epoxycyclohexanmonomere. Durch die Verwendung siliconhaltiger Mono-, Oligo- und Polymere mit Epoxidendgruppen können die überlegenen Materialeigenschaften von Siliconelastomeren mit den hervorragenden Prozessparametern für Epoxide kombiniert werden.



**Abb. 3.** Mono- und difunktionelle Epoxide.

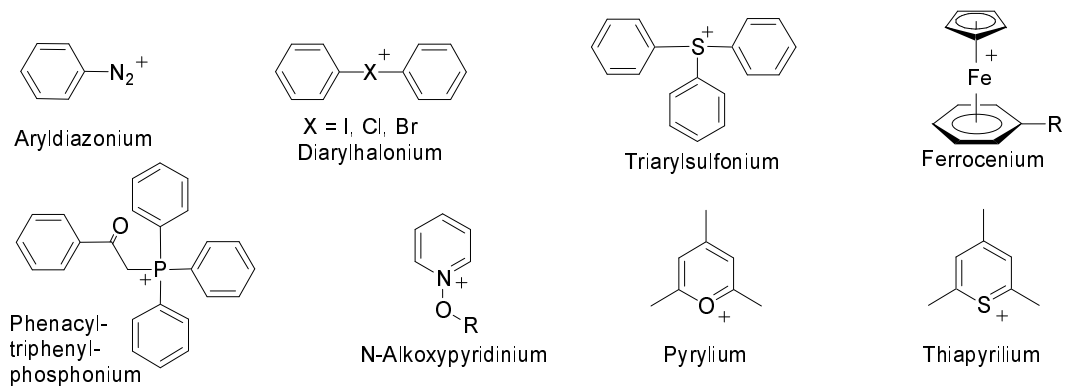
Die photokationische Epoxidaushärtung erreicht sehr hohe Umwandlungsraten in der Vernetzungsreaktion bei niedriger Temperatur ohne die Beeinflussung benachbarter unbestrahlter Bereiche. Sie ist daher hervorragend geeignet für sowohl Hochgeschwindigkeits- als auch Hochpräzisionsapplikationen. Die Hauptanwendungsgebiete liegen zur Zeit im Bereich photoaushärtender Beschichtungen<sup>20,22,23,24,25</sup> (z.B. von Lebensmitteldosen), Klebstoffe<sup>26,27,28</sup>, Druckfarben<sup>29,30</sup>, mikroelektronischer Photore-sists<sup>31,32,33</sup>, Stereolithographie<sup>34,35,36,37</sup> und Holographie<sup>38,39,40,41,42</sup>.

Mit der Etablierung des Verfahrens auch in hochspezialisierten Bereichen werden die Anforderungen an Initiatoren und Monomere ebenfalls immer spezifischer. Allgemeine Kriterien für die Anwendbarkeit eines photokationischen Initiators sind beispielsweise die Lagerbeständigkeit, d.h. eine bestmögliche thermische Stabilität des Initiators im gewählten Monomer bzw. der gewählten Formulierung, die möglichst geringe Toxizität des Initiators selber und der photochemisch generierten Spaltprodukte, die Löslichkeit des Initiators in der gewünschten Monomerformulierung sowie eine exzellente Quantenausbeute in der photochemischen Generierung einer möglichst potenten initiiierenden kationischen Spezies bei Bestrahlung des Initiators mit der auf die Applikation optimierten Wellenlänge.

## 1.1 Photoinitiatoren

Photoinitiatoren sind Initiatoren, die die reaktive initiiierende Spezies durch eine Photolysereaktion nach der Absorption von elektromagnetischer Strahlung bilden. Im Fall von Photoinitiatoren für kationische Polymerisationen handelt es sich bei dieser aktiven initiiierenden Spezies um ein Kation, d.h. ein Proton oder ein stark elektrophiles Carbokation. Es existieren etliche Klassen photokationischer Initiatoren für die Polymerisation von Epoxiden. So finden sich in der Literatur unter anderem Beispiele für Aryldiazoniumsalze<sup>8,43,44,45</sup>, Diaryliodoniumsalze<sup>7,46,47,48,49,50</sup>, Diarylchloroniumsalze<sup>11,51</sup>, Diarylbromoniumsalze<sup>11,51</sup>, Triarylsulfoniumsalze<sup>12,15,31,48,51,52,53,54</sup>, Dialkylphenacylsulfoniumsalze<sup>48,55,56,57</sup>, Ferroceniumsalze<sup>58,59,60,61</sup>, Phosphoniumsalze<sup>61,62,63</sup>, N-Alkoxy pyridiniumsalze<sup>61,64</sup>, Pyridiniumsalze<sup>65,66</sup>, Pyrili-umsalze<sup>9</sup> und Thiapyrili-umsalze<sup>9,67</sup> (Abb. 4).





**Abb. 4.** Typische Vertreter photokationischer Initiatorsalzklassen, Anion nicht abgebildet.

Die für die Wirksamkeit eines photokationischen Initiatorsalzes kritischen Charakteristika können in von der Art des Anions sowie der Art des Kations abhängige unterteilt werden. Das gewählte Anion bestimmt die Natur des propagierenden Ionenpaars in der kationischen Kettenwachstumsreaktion. Die wachsenden Spezies einer kationischen Polymerisation sind weniger stabil als die der anionischen Polymerisation. Sie sind empfindlich gegenüber nukleophilen Verunreinigungen, da sie mit diesen Abbruchs- oder Übertragungsreaktionen eingehen können. Das Anion eines potentiellen photokationischen Initiatorsalzes sollte daher eine möglichst geringe Tendenz aufweisen, mit dem kationischen Ende der wachsenden Polymerkette unter Bildung einer kovalenten Bindung zu kombinieren; mit anderen Worten, es sollte eine möglichst geringe Nukleophilie aufweisen, da sonst das Wachstum stark retardiert wird oder gar nicht erst eintritt.

Als nicht nukleophile Anionen in photolatenten kationischen Initiatorsalzen werden am häufigsten Hexafluoroantimonat und Hexafluorophosphat, seltener Tetrafluoroborat oder Hexafluoroarsenat verwendet. Nur für spezielle Anwendungen finden auch Initiatoren mit anderen Gegenionen ihren Einsatz. So ist die kationische Photopolymerisation von Epoxysiliconen mit den meisten Oniumkatalysatoren aufgrund ihrer sehr schlechten Löslichkeit in dieser Monomerklasse nicht zu realisieren. Sie gelingt mit Dialkylodoniumhexafluoroantimonaten mit langen verzweigten Alkylgruppen<sup>68</sup> und auch mit Diaryliodoniumsalzen mit Tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Anion<sup>47,69</sup>.

Die Art des propagierenden Ionenpaars, d.h. das gewählte Anion, hat direkte Auswirkungen auf die Kinetik der kationischen Polymerisation und auf die Möglichkeit bzw. das Ausmaß an Kettenterminierung durch Anionenspaltreaktionen, wie z. B. die in Schema 3 dargestellte.



**Schema 3.** Terminierung des kationischen Kettenendes einer Epoxidpolymerisation durch die Spaltreaktion von Tetrafluoroborat.

Handelt es sich bei dem betrachteten Initiator um einen Photosäurebildner, so bestimmt das gewählte Anion außerdem die Stärke der in der Photolysereaktion gebildeten Säure und somit letztendlich die Initiatoreffizienz.

Das Kation ist die lichtabsorbierende Komponente und Quelle der Photochemie der Oniumsalze. Somit kontrolliert dessen Struktur die Lage der Absorptionsbanden im elektromagnetischen Wellenlängenspektrum, deren Intensität und die Photosensitivität des Initiatorsalzes. Letztere beschreibt das Ausmaß, zu dem die Anregung des Initiators durch Lichtabsorption zur gewünschten Photolysereaktion bzw. zur Bildung der initiiierenden Spezies führt, d.h. die Quantenausbeute. Des weiteren bedingt die Art des Kations die Photosensibilisierbarkeit, d.h. ob durch einen Sensibilisator aufgenommene Strah-

lungenergie auf den Initiator übertragbar ist, und letztendlich die thermische Stabilität bzw. Latenz der Initiatorsalze.

Ein effizienter kationischer Photoinitiator sollte einen möglichst hohen Extinktionskoeffizienten in der Absorption und eine hohe Quantenausbeute in der relevanten Photoreaktion aufweisen. Somit sollte eine möglichst wirksame Initiatorspezies bei möglichst geringer benötigter Einstrahlungsintensität in möglichst hoher Ausbeute geformt werden. Grundvoraussetzung hierfür ist die effiziente Ausnutzung der von der Lichtquelle angebotenen Strahlung. Dies bedeutet, dass das Oniumsalz intensive Absorptionsbanden im Bereich intensitätsstarker Emissionen der Lampe aufweisen muss. Mittel- und Hochdruck-Quecksilberdampf Lampen, die in der Regel als Lichtquellen verwendet werden, besitzen Hauptemissionen bei 316 und 366 nm. Tabelle 1 führt die langwelligsten Absorptionsmaxima einiger typischer Oniumsalze auf. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die spektrale Antwort einfacher Oniumsalzstrukturen in diesem Bereich meist ungenügend ist. Es ist auch ersichtlich, dass die Lage ( $\lambda_{\max}$ ) und die durch die Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{\max}$  bzw.  $\log \epsilon_{\max}$ ) beschriebene Intensität der Absorptionen eines photokationischen Initiators zu einem gewissen Grad durch die Einführung von Chromophoren und bathochrom wirkenden Substituenten beeinflusst werden kann.

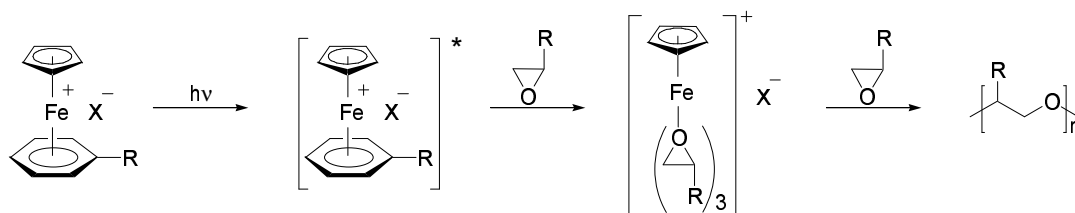
**Tabelle 1.** UV-Absorptionscharakteristika verschiedener Oniumsalzinitiatoren.

| Kation | Anion                         | $\lambda_{\max}$ [nm] | $\epsilon_{\max}$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | log $\epsilon_{\max}$ | Ref.  |
|--------|-------------------------------|-----------------------|---|-----------------------|-------|
|        | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 227                   | 17800   | 4,25                  | 70,71 |
|        | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 246                   | 15400   | 4,19                  | 70,71 |
|        | AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> | 264                   | 17300   | 4,24                  | 70,71 |
|        | AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> | 298                   | 10000   | 4,00                  | 12    |
|        | AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> | 280                   | 10100   | 4,00                  | 12    |
|        | PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>  | 304                   | 19500   | 4,29                  | 15    |
|        | SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> | 257                   | 32000   | 4,50                  | 62    |
|        | SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> | 352                   | 31200   | 4,49                  | 72    |
|        | PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>  | 266                   | 5925  | 3,77                  | 64    |
|        | PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>  | 270                   | -   | -                     | 64    |
|        | PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>  | 310                   | 21440   | 4,33                  | 64    |

Häufig ist es schwierig oder synthetisch sehr aufwändig die spektrale Antwort eines photokationischen Initiators durch Substitution an das Lampenspektrum anzupassen. Die Zugabe eines Photosensibilisators der im gewünschten Wellenlängenbereich absorbiert ist dann eine Alternative wenn die vom Sensibilisator absorbierte Photonenenergie zu einer Reaktion oder Wechselwirkung des Sensibilisators mit dem Initiator führt, die letztendlich eine initiationsfähige Spezies generiert. Jedoch lassen sich nicht alle Oniumsalzinitiatoren gleichermaßen gut photosensibilisieren (siehe Kapitel 1.2).

Der Mechanismus der Photolyse von der Absorption eines Lichtquants bis hin zur Bildung einer kationischen initiationsfähigen Spezies ist für die meisten photokationischen Initiatorklassen sehr komplex und für einige nicht zweifelsfrei geklärt, so dass in der Literatur nach wie vor verschiedene Mechanismen erörtert werden<sup>19</sup>.

**Ferroceniumsalze** unterscheiden sich in ihrem Wirkungsmechanismus grundsätzlich von den anderen in Abb. 4 aufgeführten Initiatoren für photokationische Polymerisationen. Diese Salze generieren durch Bestrahlung eine angeregte Spezies, die unter Verlust des Aren-Liganden Epoxyomomere in die Koordinationssphäre aufnehmen und dann eine ringöffnende Polymerisation auslösen kann (Schema 4).



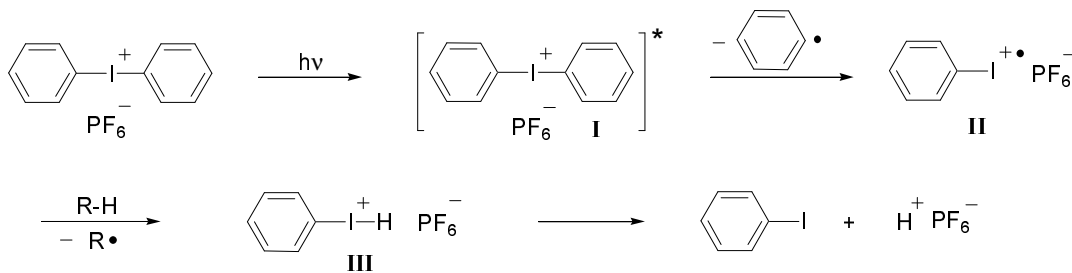
**Schema 4.** Mechanismus der Photoinitiation kationischer Epoxidpolymerisationen durch Ferroceniumsalze.

Da die Initiierung nur unter Teilnahme des Monomers stattfinden kann, ist die Verwendung von Ferroceniumsalzen auf Monomere beschränkt, die effektiv an die koordinative Leerstelle des photogenerierten, koordinativ ungesättigten Eisenkomplexes anbinden können.

Organische Oniumsalze wie die in Abb. 4 aufgeführten Diarylhalonium-, Triarylsulfonium-, Phosphonium-, Pyridinium-, Pyriliun- und Thiapyriliunmsalze gehen nach Absorption von Licht in einen elektronisch angeregten Zustand über, der im Gegensatz zu den Ferroceniumsalzen in einer Photolysereaktion meist irreversibel und ohne die Beteiligung des Monomers durch homolytischen oder heterolytischen Bindungsbruch Radikalkationen bzw. Kationen als primäre Spaltprodukte bildet. In einigen Fällen sind diese primär gebildeten kationischen Spezies selbst in der Lage mit Monomermolekülen zu reagieren und die kationische Polymerisation direkt auszulösen. Häufiger werden jedoch in Folgereaktionen dieser Primärprodukte mit dem Monomer bzw. Lösemittelmolekülen Protonen gebildet, die dann als initiierende Spezies fungieren.

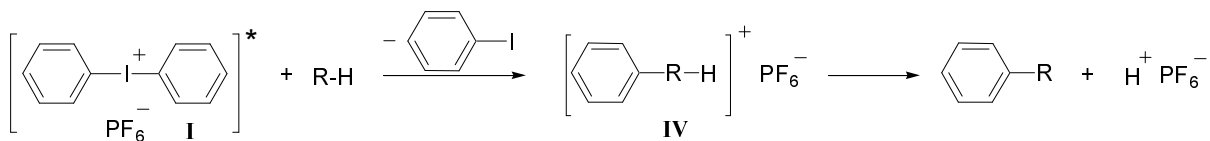
Von den Diarylhaloniumsalzen werden die **Diaryliodoniumsalze** am häufigsten als photokationische Initiatoren verwendet. Diarylchloronium- und Diarylbromoniumsalze sind thermisch weniger stabil und in der Synthese wesentlich aufwändiger als Diaryliodoniumsalze. Symmetrische Diaryliodoniumhydrogensulfate sind sehr einfach durch die Reaktion eines unsubstituierten oder substituierten Aromaten mit Kaliumiodat/Schwefelsäure zugänglich<sup>70,71</sup>. Der Austausch des Hydrogensulfates gegen das benötigte nicht nukleophile Anion gelingt aus diesen durch eine einfache Umsalzung. Die spektrale Antwort der meisten Diaryliodoniumsalze ist im für eine Applikation als photokationischer Initiator erforderlichen Wellenlängenbereich in der Regel ungenügend (siehe Tabelle 1). Um eine bessere Ausnutzung der Emissionen gängiger Strahlungsquellen zu erreichen, müssen daher Photosensibilisatoren zugesetzt werden.

Diaryliodoniumsalze photolysieren nach Absorption elektromagnetischer Strahlung aus dem angeregten Zustand irreversibel unter Fragmentierung. Im wesentlichen werden in der Literatur drei verschiedene Reaktionspfade zur Generierung der initiationsfähigen Spezies diskutiert<sup>31,46,49,51,73,74,75</sup>. Im Majoritätsphotolysepfad wird aus der angeregten Diaryliodoniumverbindung **I** durch homolytischen Bindungsbruch der Ar-I-Bindung zunächst ein Radikalkation **II** gebildet. Dieses abstrahiert ein Wasserstoffradikal von einem wasserstoffdonierenden Lösemittel oder Monomer unter Bildung eines Aryliodoniumkations **III**. Die Freisetzung eines Protons aus diesem Kation **III** liefert die Brønsted-Säure, die schließlich die kationische Polymerisation initiiert (Schema 5).



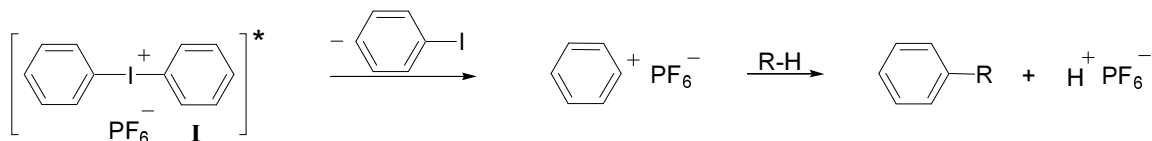
**Schema 5.** Photolyse von Diaryliodoniumhexafluorophosphat unter homolytischem Bindungsbruch.

Der Minoritätsphotolysepfad involviert den nukleophilen Angriff eines Lösemittelmoleküls R-H auf das angeregte Iodoniumsalz **I**, der dann zur Freisetzung eines initiierenden Protons aus dem Primärprodukt **IV** dieser Reaktion führt (Schema 6).



**Schema 6.** Photolyse durch Angriff eines Solvensmoleküls auf das Iodoniumsalz im angeregten Zustand.

Aus detaillierten Produktanalysen ergeben sich darüber hinaus deutliche Hinweise für einen alternativen Reaktionspfad mit heterolytischem Bruch der Ar-I-Bindung, der zur Bildung von Iodbenzol und eines Phenylkations führt. Letzteres setzt wiederum durch Reaktion mit einem Lösemittel- oder Monomermolekül das initiierende Proton frei (Schema 7).

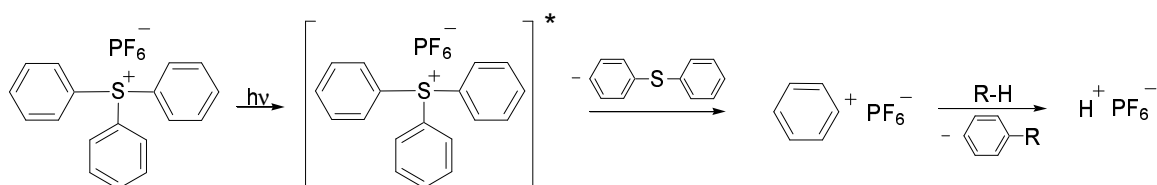


**Schema 7.** Photolyse unter heterolytischem Bindungsbruch.

Die spektrale Antwort der **Triarylsulfoniumsalze** im erforderlichen Wellenlängenbereich  $\geq 300$  nm ist besser als die der Diaryliodoniumsalze (siehe Tabelle 1). Sie erreichen außerdem eine höhere Quantenausbeute in der Generierung aktiver initiierender Spezies, sind thermisch sehr stabil, einfach zu synthetisieren und werden daher in kommerziellen Applikationen häufig verwendet. Die Photosensibilisierbarkeit der Triarylsulfoniumsalze ist geringer als die der Diaryliodoniumsalze.

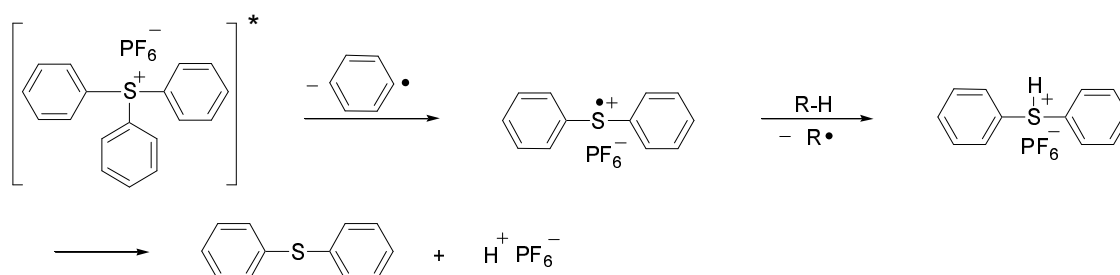
Die irreversible Fragmentierung<sup>8,12,76</sup> von angeregten Triarylsulfoniumverbindungen kann durch zwei alternative primäre Photolyseprozesse, die einerseits die heterolytische, andererseits die homolytische Spaltung der Ar-S-Bindung involvieren, erfolgen<sup>8,12,61,77</sup>. Bei direkter Anregung ist der heterolytische Bindungsbruch aus dem angeregten Singulettzustand der bevorzugte Reaktionspfad. Die nach diesem Mechanismus gebildeten primären Spaltprodukte sind, z.B. im Falle der Fragmentierung von Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Diphenylsulfid und ein Phenylkation. Letzteres bildet in bekannter

Weise durch Reaktion mit einem Monomer- oder Solvensmolekül die initiiierende Brønsted-Säure (Schema 8).



**Schema 8.** Photolyse von Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat unter heterolytischem Bindungsbruch.

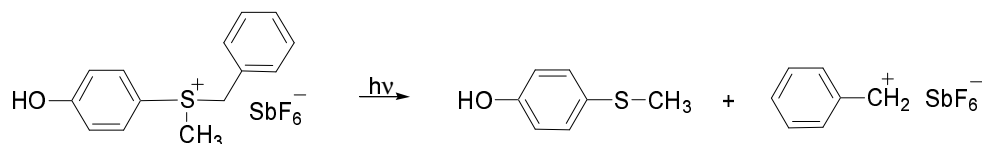
Ein nach dem alternativen homolytischen Bindungsbruch aus dem angeregten Zustand gebildetes Diphenylsulfoniumradikalkation abstrahiert in gleicher Weise wie für die Diaryliodoniumsalze beschrieben ein Wasserstoffradikal von einem Donor und setzt dann in einer Folgereaktion das initiiierende Proton frei (Schema 9).



**Schema 9.** Photolyse von Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat unter homolytischem Bindungsbruch.

Mechanistische Studien haben gezeigt, dass sowohl die gebildeten Phenylkationen als auch die Phenylradikale im Lösungsmittelkäfig an benachbarte Aromaten mit Ar-S-Bindung addieren<sup>78,79</sup>. In dieser sekundären Additionsreaktion werden weitere Protonen gebildet. Es sind diese zusätzlichen Protonen, die für die hohe Initiatoreffizienz von Sulfoniumsalzen verantwortlich sind.

Im Falle von Alkylarylbenzylsulfoniumsalzen sind möglicherweise Protonen nicht die einzige durch Bestrahlung dieser Salze erzeugte initiiierende Spezies. So liefert die photokationische Polymerisation eines Monoepoxides, unter Verwendung von Benzyl(4-hydroxyphenyl)methylsulfoniumhexafluoroantimonat als Initiator, ein Polyepoxid in dem spektroskopische Hinweise auf Benzylendgruppen gefunden wurden. Dies deutet auf eine Initiierung der Polymerisation durch photochemisch erzeugte Benzylkationen hin<sup>61</sup> (Schema 10).

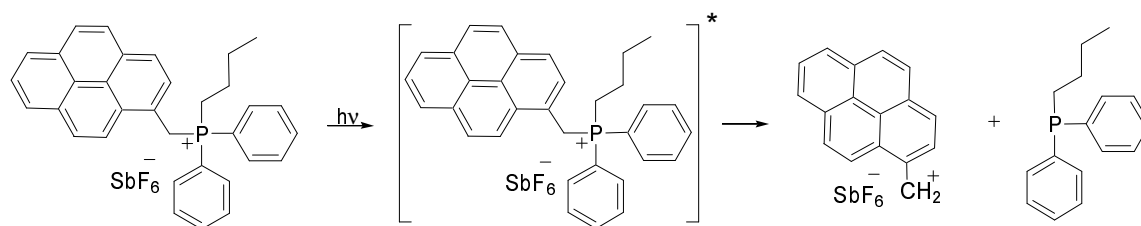


**Schema 10.** Photolyse von Benzyl(4-hydroxyphenyl)methylsulfoniumhexafluoroantimonat unter Bildung eines Benzylkations.

In der Literatur finden sich Beispiele für die Verwendung von **Phosphoniumsalzen** mit Benzyl-, Phenacyl- und polyaromatischen Substituenten, wie z.B. Naphthalin, Anthracen und Pyren, als photokationische Initiatoren für Epoxidpolymerisationen<sup>63,72,80,81,82</sup>. Die Phosphoniumverbindungen mit polyaromatischen Substituenten besitzen Absorptionen nicht nur im kurzwelligen UV-Bereich, sondern auch jenseits 300 nm (siehe auch Tabelle 1) und können somit mit konventionellen Strahlungsquellen direkt, ohne den Zusatz von Sensibilisatoren, angeregt werden.

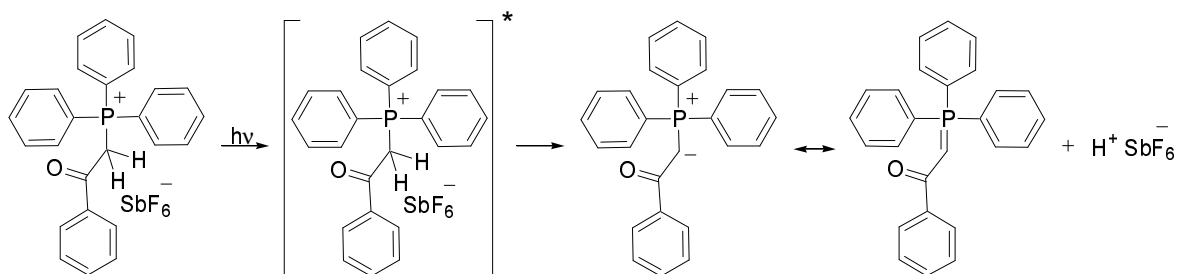
Die Photolyse von Phosphoniumsalzen mit polyaromatischen oder Benzyl-Substituenten führt unter heterolytischem Bindungsbruch zur Bildung eines Carbokations. In Polyepoxiden, die unter Verwen-

dung von Diphenylbutylpyrenylmethylphosphoniumhexafluoroantimonat als Initiator hergestellt wurden, konnten Pyrenylmethylenendgruppen nachgewiesen werden. Es wird daher angenommen, dass diese primär aus der Photolysereaktion gebildeten Carbokationen in der Lage sind, selbst als initiiere Spezies zu fungieren (Schema 11).



**Schema 11.** Photolyse von Diphenylbutylpyrenylmethylphosphoniumhexafluoroantimonat unter Bildung eines Carbokations.

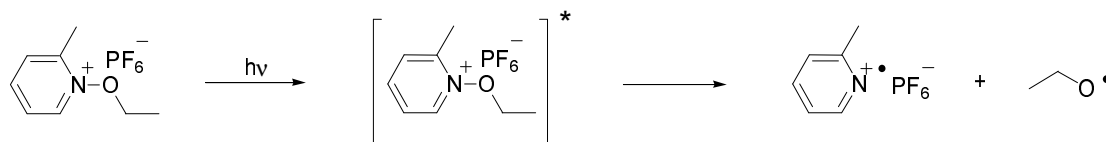
Im Fall von Phenacyltriphenylphosphoniumsalzen findet die Initiierung dagegen durch eine Brønsted-Säure statt. Die Photolyse aus dem angeregten Zustand erfolgt bei diesen Derivaten unter heterolytischem Bruch der zum Phosphor benachbarten C-H Bindung. Es wird so ein Proton und ein resonanzstabilisiertes Phosphoniumylid erzeugt (Schema 12).



**Schema 12.** Photolyse von Phenacyltriphenylphosphoniumhexafluoroantimonat unter Bildung eines Phosphoniumylids.

Es ist anzumerken, dass Phosphoniumsalze offensichtlich die initiiere Spezies direkt aus der primären Photolysereaktion, und nicht wie die Diaryliodonium- bzw. Triarylsulfoniumsalze in Folgereaktionen, bilden.

Werden ***N*-Alkoxy-pyridiniumsalze** durch Bestrahlung angeregt, so zerfallen sie durch homolytischen Bindungsbruch in ein Pyridiniumradikalkation und ein Alkoxyradikal. Das Radikalkation kann, wie zuvor für die Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfoniumsalze beschrieben, ein Wasserstoffatom von einem Donor abstrahieren und in Folge ein initiiere Proton freisetzen. Im Unterschied zu Iodonium- und Sulfoniumderivaten wird für die Alkoxy-pyridiniumsalze aber auch die Möglichkeit der direkten Initiierung der Polymerisation durch Reaktion des Radikalkations mit dem Monomer angenommen<sup>83,84</sup> (Schema 13).



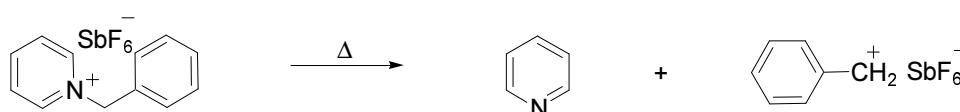
**Schema 13.** Bildung eines initiiierungsfähigen Pyridiniumradikalkations bei Bestrahlung von *N*-Ethoxy-2-methylpyridiniumhexafluorophosphat.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation ist die in der Literatur beschriebene Möglichkeit der Verwendung von ***Pyridiniumsalzen***, insbesondere von *N*-Arylmethylderivaten, als latente Initiatoren für kationische Epoxidpolymerisationen<sup>65,66</sup> von besonderem Interesse. Die Wirksamkeit dieser Salze als thermolatente kationische Initiatoren, d.h. als Initiatoren, die bei Raumtemperatur in der Monomerformulierung stabil sind, jedoch bei Erwärmung deren Polymerisation auslösen, ist schon seit länge-

rem bekannt<sup>85,86,87,88,89</sup>. In der Tat sind einige der im vorigen beschriebenen photolatenten kationischen Initiatoren auch thermisch aktivierbar, in der Regel werden allerdings in thermolatenten Oniumsalzinitiatoren abweichende Substituenten verwendet<sup>61</sup>.

Als latente kationische Initiatoren geeignete *N*-Arylmethyl-derivatisierte Pyridiniumsalze, wie z.B. *N*-Benzylpyridinium- oder *N*-Diphenylmethylpyridiniumsalze und im Aromaten oder Heteroaromaten funktionelle Gruppen tragende Analoga, sind synthetisch durch die Reaktion des Arylmethylchlorids oder -bromids mit dem entsprechenden Pyridinderivat und nachfolgende Umsalzung zugänglich<sup>66,87,90</sup>.

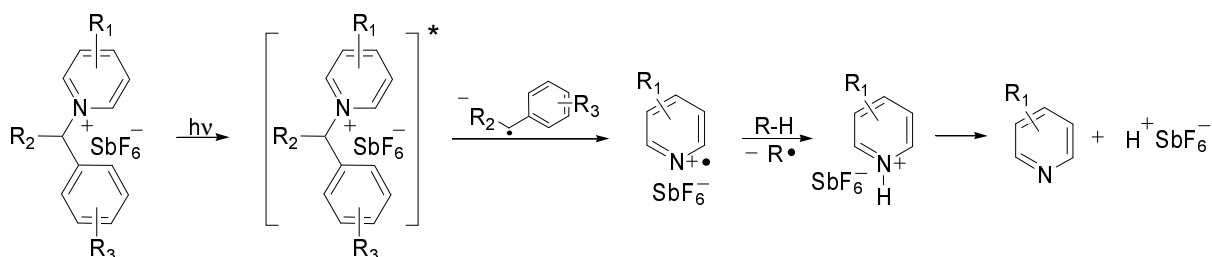
In Polyepoxiden, die durch thermische kationische Polymerisation unter Verwendung von beispielsweise *N*-Benzylpyridiniumhexafluoroantimonat als Initiator hergestellt wurden, konnten Hinweise auf Benzylendgruppen gefunden werden<sup>82,88</sup>. Es ist somit zu vermuten, dass die Initiierung durch Benzylkationen stattfindet, die in der Thermolysereaktion durch heterolytischen Bruch der N-C-Bindung entstehen (Schema 14).



**Schema 14.** Thermolyse von *N*-Benzylpyridiniumhexafluoroantimonat.

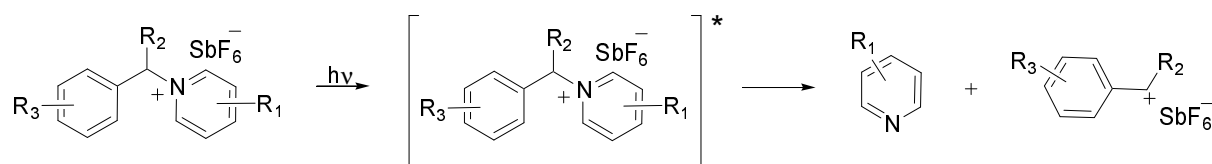
Es wurde außerdem gezeigt, dass Substituenten im Pyridiniumring bzw. Arylmethylrest einen Einfluss auf die Kinetik der thermischen Epoxidpolymerisation ausüben. Kriterien wie die Destabilisierung bzw. Stabilisierung des in der Thermolyse entstehenden Kations und die Beeinflussung der Basizität bzw. Nukleophilie des entstehenden Pyridinderivates durch elektronenziehende bzw. -schiebende Substituenten wären hierfür zu berücksichtigen. Die Stabilität des Kations beeinflusst die Initiatoraktivität, während die Nukleophilie des Pyridinderivates darüber entscheidet, ob und in welchem Ausmaß Kettenabbruch durch Kombination mit dem wachsenden kationischen Kettenende stattfinden kann.

Erst vor kurzem wurde berichtet, dass einige thermolatente *N*-Arylmethylpyridiniumsalze in der Lage sind, kationische Epoxidpolymerisationen auch photochemisch auszulösen<sup>66</sup>. Prinzipiell erscheinen in diesem Fall zwei Photolysemechanismen möglich. Ein homolytischer Bindungsbruch aus dem angeregten Zustand führt wie bei den *N*-Alkoxy-pyridiniumverbindungen zu einem Pyridiniumradikalkation, das wie geschildert entweder direkt die Polymerisation auslöst oder ein Wasserstoffatom von einem Donor abstrahiert und letztendlich ein Proton freisetzt (Schema 15).



**Schema 15.** Photolyse von *N*-Arylmethylpyridiniumsalzen unter homolytischem Bindungsbruch und Bildung einer Brønsted-Säure.

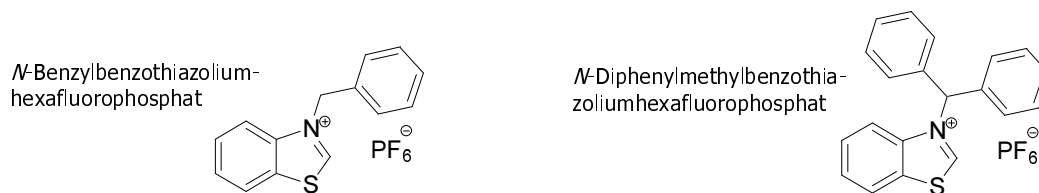
Handelt es sich bei der initiierenden Spezies dagegen um ein Arylmethylkation, das durch heterolytischen Bindungsbruch direkt aus dem angeregten Zustand entstehen kann (Schema 16), so wären neben dem Einfluss von Substituenten auf die Absorptionscharakteristik und Photochemie der Pyridiniumsalze auch die für die thermolatenten Initiatoren diskutierten Auswirkungen auf die Stabilität des abgespalteten Kations und Nukleophilie des Pyridinderivates zu berücksichtigen.



**Schema 16.** Photolyse von *N*-Arylmethylpyridiniumsalzen unter heterolytischem Bindungsbruch und Bildung eines Carbokations.

Die langwelligsten Absorptionsmaxima der *N*-Arylmethylpyridiniumsalze liegen in der Regel unterhalb 260 nm. Neben dieser ungenügenden Absorptionscharakteristik wäre nach dem zuvor gesagten ein weiterer Nachteil die (im Vergleich zu anderen Stickstoffheterocyclen und Spaltprodukten anderer kationischer Initiator Klassen) ausgeprägte Basizität des möglichen Spaltproduktes Pyridin.

In einem industriellen Standardsaushärtungstest wurden eine Reihe *N*-quaternärer stickstoffheterocyclischer Verbindungen, abgeleitet von Heterocyclen wie z.B. Chinolin, Isochinolin und Benzothiazol, im Hinblick auf ihre Wirksamkeit als photokationische Initiatoren für Epoxidpolymerisationen untersucht<sup>91</sup>. Kriterien für die Auswahl waren unter anderem eine möglichst intensive Absorption im Wellenlängenbereich  $\geq 300$  nm und eine möglichst geringe Basizität bzw. Nucleophilie des zugrunde liegenden Heterocyclus. Es wurde festgestellt, dass die zwei untersuchten *N*-quaternären Derivate des Benzothiazols, *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat und *N*-Diphenylmethylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (Abb. 5), obwohl sie mit langwelligsten Absorptionsmaxima um 280 nm nicht im optimalen Wellenlängenbereich absorbieren, aus der Reihe der untersuchten Verbindungen die höchste Initiator-effizienz in der Aushärtung eines Standarddiepoxids erreichten.



**Abb. 5.** *N*-quaternäre Derivate des Heterocyclus Benzothiazol.

Angeregt durch diesen Hinweis, dass *N*-quaternäre Benzothiazoliumsalze als photokationische Initiatoren zur Polymerisation von Epoxiden geeignet sein könnten, war es Aufgabe der vorliegenden Dissertation, diese potentielle neue photokationische Initiator Klasse genauer zu erforschen. Eine der natürlichen Zielvorgaben für das Forschungsprojekt war die Untersuchung der synthetischen Möglichkeiten zur Einführung von Chromophoren bzw. Substituenten in *N*-quaternäre Benzothiazoliumsalze. Es ergaben sich Fragestellungen wie z.B. welche Zusammenhänge sich zwischen der Struktur des Initiators, der Absorptionscharakteristik und der Initiatoraktivität etablieren lassen. Dies erforderte die Untersuchung der Kinetik der durch diese Initiatoren ausgelösten photokationischen Epoxidpolymerisation. Aufgrund der Strukturverwandtschaft zu *N*-Arylmethylpyridiniumverbindungen war nicht auszuschließen, dass auch *N*-Arylmethylbenzothiazoliumsalze in der Lage sind, kationische Epoxidpolymerisationen thermisch auszulösen. Neben der Photolatenz sollte daher auch die Thermolatenz dieser Verbindungen überprüft werden.

Über die Natur des initiierenden Kations und den Ablauf der Photolysereaktion bei diesen Benzothiazoliumderivaten lagen zu Beginn dieser Dissertation keine Erkenntnisse vor. Wie in diesem Kapitel versucht wurde darzustellen, gibt es prinzipiell eine Vielzahl von Möglichkeiten. So kann die Photolyse durch heterolytischen oder homolytischen Bindungsbruch erfolgen und zur direkten oder indirekten Bildung von Protonen, Carbokationen oder Radikalkationen als initiierende Spezies führen. Eine weite-



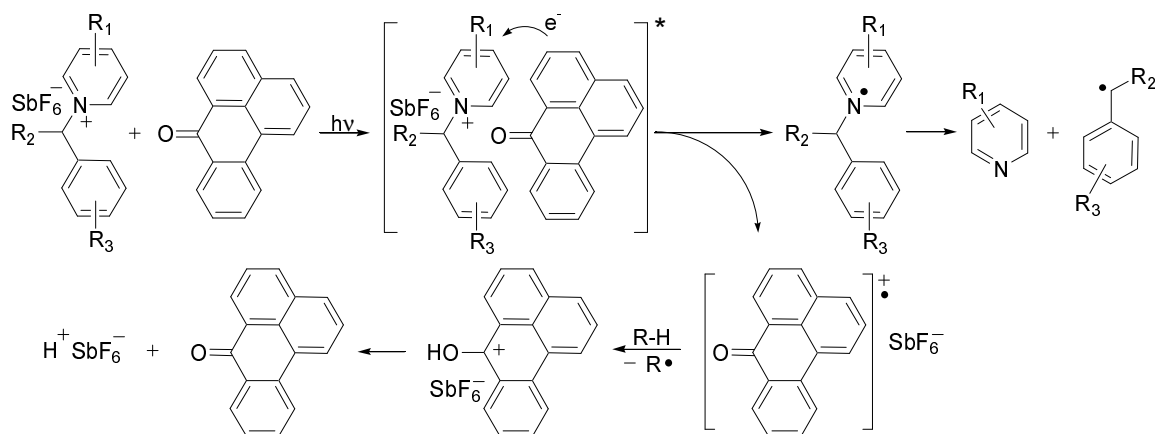
re Zielsetzung der vorliegenden Arbeit sollte es daher sein, Untersuchungen durchzuführen, die Rückschlüsse auf die initiiierende Spezies zulassen.

## 1.2 Photosensibilisatoren und photolytische Radikalbildner

Die für eine Ausnutzung des Emissionsspektrums üblicher Strahlungsquellen unzureichende Absorption vieler photokationischer Initiatorer im Wellenlängenbereich über 300 nm führt häufig zu einer geringen Effizienz des Initiators trotz prinzipiell guter Quantenausbeute in der Generierung einer aktiven initiiierenden Spezies durch die Photolyse. Denn ohne die vorangehende Absorption der einfallenden Photonenenergie können keine photochemischen Prozesse ablaufen.

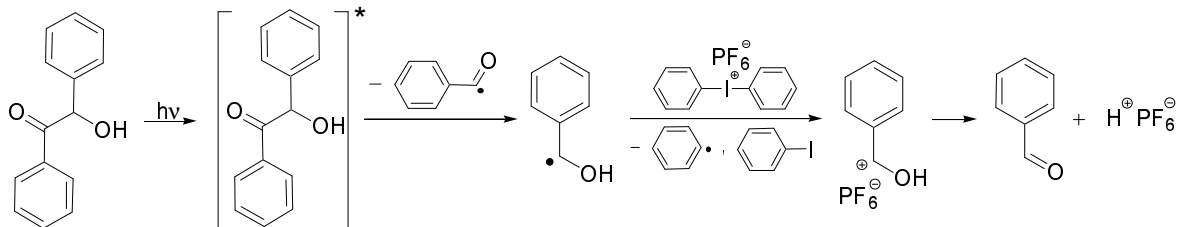
Die Bildung einer kationischen initiiierenden Spezies kann jedoch für die meisten Oniumsalze durch den Zusatz eines Photosensibilisators ausgelöst werden. Es können hierfür klassische Photosensibilisatoren wie z.B. Benzophenone<sup>92,93</sup> oder Naphthalin<sup>94</sup> oder auch photolytische Radikalbildner wie z.B. Benzoinderivate<sup>95,96,97</sup> verwendet werden, die eine intensitätsstarke Absorptionsbande im gewünschten Wellenlängenbereich aufweisen. Die Absorption der eingestrahelten Photonenenergie erfolgt in diesen indirekt wirkenden Systemen durch den Photosensibilisator bzw. Radikalbildner.

Die Sensibilisierung eines Oniumsalzes durch einen elektronisch angeregten Sensibilisator kann theoretisch nach zwei Mechanismen ablaufen. Eine Möglichkeit ist die Übertragung der Anregungsenergie vom angeregten Zustand des Photosensibilisators auf das Oniumsalz. Um einen Energietransfer zuzulassen, muss die Anregungsenergie des Akzeptormoleküls kleiner sein als die des Donormoleküls; die Singulettzustände von Oniumsalzen liegen jedoch generell über denen der Sensibilisatoren. Aufgrund dieser energetischen Betrachtung und der höheren Lebensdauer von Triplettzuständen werden in der Literatur nur Triplett-Triplett Übertragungen als Energietransfermechanismus diskutiert<sup>19,61</sup>. Da die meisten Oniumsalze außerdem in der Lage sind den Photosensibilisator zu oxidieren, wird angenommen, dass in der Regel nicht der photoinduzierte Transfer von Energie, sondern der eines Elektrons vom Sensibilisator auf das Oniumsalz der bevorzugte Reaktionsweg ist<sup>98,99</sup>. Die besten Photosensibilisatoren für photokationische Initiatorer sind somit Substanzen die im angeregten Zustand gute Elektronendonoren sind. So führt die Elektronenübertragung via eines Exiplexes von einem angeregten Benzophenonderivat auf *N*-Arylmethylpyridiniumhexafluoroantimonate zur Bildung eines Benzophenonradikalkations und einer Pyridinradikalspezies, wobei vermutet wird dass letztere zum entsprechenden Pyridinderivat und einem Arylmethylradikal zerfällt<sup>66</sup>. Es ist das Benzophenonradikalkation, das durch Abstrahierung eines Wasserstoffatoms von einem Lösemittel- oder Monomermolekül schließlich die initiiierende Brønsted-Säure freisetzt (Schema 17).



**Schema 17.** Oxidative Wirkung von *N*-Arylmethylpyridiniumhexafluoroantimonaten und Photolysemechanismus in Gegenwart eines Photosensibilisators.

Der Photolysemechanismus bei Verwendung eines photolytischen Radikalbildners ist dem für Photosensibilisatoren recht ähnlich. Allerdings erfolgt keine Reaktion des Oniumsalzes mit dem Radikalbildner im angeregten Zustand. Stattdessen wird ein in der Photolyse des Radikalbildners geformtes primäres radikalische Spaltprodukt aus dem Grundzustand heraus durch das Oniumsalz oxidiert. So zerfällt beispielsweise Benzoin bei Bestrahlung in ein Benzoyl- und ein  $\alpha$ -Hydroxybenzylradikal. Letzteres ist ein Elektronendonator und kann z.B. von Diphenyliodoniumhexafluorophosphat zu einem Kation oxidiert werden, aus dem direkt das initiiierende Proton freigesetzt wird (Schema 18).



**Schema 18.** Oxidative Wirkung von Diphenyliodoniumhexafluorophosphat und Photolysemechanismus in Gegenwart von Benzoin als photolytischer Radikalbildner.

Der Photolysemechanismus bei direkter Anregung eines Oniumsalzes unterscheidet sich also grundsätzlich von dem der Photolyse bei Zusatz eines Photosensibilisators bzw. photolytischen Radikalbildners. Das Oniumsalz wirkt in letzteren, indirekt wirkenden Systemen ausschließlich als Oxidationsmittel und löst die Freisetzung der initiiierenden Spezies aus der Photolyse des Sensibilisators bzw. Radikalbildners aus.

Die Effektivität eines indirekt wirkenden photokationischen Initiatorsystems ist neben der Fähigkeit des Sensibilisators zur Abgabe eines Elektrons im angeregten Zustand auch abhängig von der Fähigkeit des Oniumsalzes dieses Elektron aufzunehmen. Grundsätzlich steht die Effizienz von Oniumsalzen als Oxidationsmittel für Photosensibilisatoren oder für die primären Spaltprodukte eines Radikalbildners also in Bezug zu ihrer Elektronenaffinität. Ihre Oxidationskraft ist umso grösser, je höher (positiver) ihr Reduktionspotential ist. Die durch den Zusatz von Photosensibilisatoren oder Radikalbildnern erzielbare Effektivitätssteigerung ist z.B. im Falle der Diaryliodoniumsalze aufgrund ihres vergleichsweise hohen Reduktionspotentials (z.B.  $-0,2$  V für Diphenyliodonium) sehr ausgeprägt, während sie für Triarylsulfoniumsalze aufgrund ihres vergleichsweise niedrigen Reduktionspotentials (z.B.  $-1,1$  V für Triphenylsulfonium) gering ist<sup>61</sup>.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollte der Effekt eines kommerziellen photolytischen Radikalbildners auf die Kinetik der photokationischen Polymerisation eines Epoxides unter Verwendung verschiedener *N*-Arylmethylbenzothiazoliumsalze als Initiatoren untersucht werden.

### 1.3 Kinetische Aspekte der photokationischen Polymerisation

Die photokationische Polymerisation von Epoxiden basiert auf der kationischen ringöffnenden Polymerisation der Oxirangruppe zu Polyetherstrukturen mit den Reaktionsschritten Photolyse, Initiierung, Kettenfortpflanzung, gegebenenfalls Kettenübertragung und Terminierung.

Klassische spontane Initiatoren für kationische Polymerisationen dissoziieren in der Reaktionsmischung in ein initiiertes Kation und ein Anion. Die initiierte Spezies liegt damit im Idealfall sofort nach Zugabe des Initiators quantitativ vor. Dagegen setzen latente kationische Initiatorsysteme durch externe Stimulation, z.B. durch Bestrahlung mit Licht, kontinuierlich eine initiierte Spezies frei. Während somit bei Verwendung klassischer Initiatoren im Idealfall alle Ketten zum gleichen Zeitpunkt gestartet werden und daher bei theoretischer Abwesenheit von Kettenabbruchs- und Übertragungsreak-

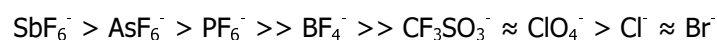
tionen Polydispersitäten nahe 1 zu erwarten sind, liegen in extern stimulierten kationischen Polymerisationen wegen der kontinuierliche Generierung initiiender Spezies Ketten mit stark unterschiedlichen Kettenlängen vor und es sind relativ breite Molekulargewichtsverteilungen zu erwarten.

Der erste Schritt einer photokationischen Epoxidpolymerisation, die Freisetzung einer initiienden Spezies in der Photolysereaktion, wurde in den beiden vorangegangenen Kapiteln bereits ausführlich erörtert. Entscheidend für den Ablauf dieser Reaktion ist die relative Initiatorsensitivität, d.h. die Effizienz der Ausnutzung der angebotenen Strahlung zur Anregung des Initiators und die Quantenausbeute in der Photolysereaktion und Generierung einer initiationsfähigen Spezies.

Für eine gegebene Formulierung hängt die Konzentration an in der Photolyse freigesetzter initiiender Spezies in erster Linie von der Intensität des eingestrahlt Lichtes ab. Die gewählte Intensität hat daher einen starken Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Im Unterschied zu freien radikalischen Photopolymerisationen ist im Falle photokationischer Polymerisationen die Polymerisationsrate nahezu direkt proportional zur Bestrahlungsintensität<sup>1</sup>. Limitiert wird eine Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Einstrahlungsintensität durch die Konzentration des zugesetzten Initiators. Der Initiator absorbiert einen gegebenen Anteil der auf ihn einwirkenden Strahlungsintensität. Wird die Einstrahlungsintensität gesteigert, so steigt anteilig die Menge an insgesamt absorbierter Strahlung und in Folge die Menge an durch Photolyse freigesetzter initiiender Spezies. Dies ist so lange der Fall bis Absorptionssättigung eintritt, d.h. die Strahlungsintensität so hoch ist, dass von einer vorgegebenen Menge an Initiatormolekülen der maximal erreichbare Anteil an Molekülen angeregt ist. Eine weitere Steigerung der Einstrahlungsintensität hat dann keine Zunahme der Absorption, damit der Konzentration initiiender Spezies und somit letztendlich der Polymerisationsgeschwindigkeit mehr zur Folge.

Die Art des in der Photolyse generierten Kations bestimmt den Ablauf des Initiierungsschrittes. Entscheidend ist die Reaktivität des generierten Kations gegenüber dem Monomer. Handelt es sich bei dem freigesetzten Kation um ein Proton, so bestimmt das Anion des verwendeten Initiatorsalzes die Stärke der in der Photolysereaktion gebildeten Säure und damit die Initiatoraktivität. Handelt es sich dagegen um ein Carbokation, so können Substituenten an diesem die Stabilität und Reaktivität gegenüber dem Monomer beeinflussen.

Die Art des gewählten Anions hat außerdem Einfluss auf die Kettenfortpflanzung bzw. den Kettenabbruch. Die Polymerisationsgeschwindigkeit, der maximal erreichbare Umsatz und die erreichbaren mittleren Molekulargewichte folgen in der Regel der folgende Abstufung<sup>9,19</sup>:

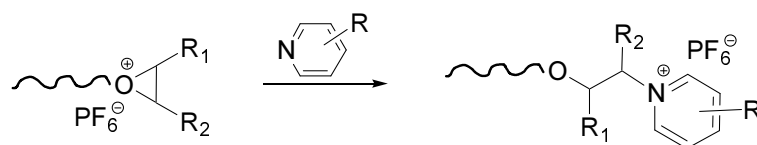


Diese Reaktivitätsabstufung folgt der Nukleophilie der Anionen und damit dem Grad der Ladungstrennung im kettenfortpflanzenden Ionenpaar. Mit steigender Nukleophilie steigt die Fähigkeit des Anions, mit dem kationischen Kettenende unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zu kombinieren. Das Kettenwachstum wird zunehmend retardiert oder tritt im Extremfall gar nicht ein, da die kettenabbruchende Rekombination verstärkt mit der kettenfortpflanzenden Anlagerung eines Monomers konkurrieren kann. Eine effektive Polymerisation ist somit nur möglich wenn Anionen geringer Nukleophilie verwendet werden.

Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation haben die kettenfortpflanzenden Carbenium- bzw. Oniumzentren der kationischen Polymerisation in Abwesenheit von Nukleophilen eine beträchtliche Lebensdauer, da die wachsenden Ketten aufgrund ihrer gleichsinnigen Ladung nicht miteinander kombinieren können. Aus dem selben Grund ist auch eine Wechselwirkung mit dem kationischen Kettenstarter ausgeschlossen. Während also die freie radikalische Photopolymerisation aufgrund der sehr kurzen Lebensdauer der radikalischen Kettenträger bei Unterbrechung der Bestrahlung sofort zum Erliegen kommt, kann die photokationische Polymerisation in einem sogenannten „dark-cure“,

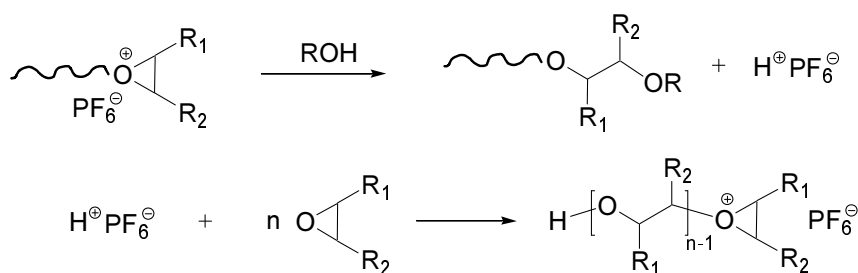
Erliegen kommt, kann die photokationische Polymerisation in einem sogenannten „dark-cure“, wenn auch mit verminderter Geschwindigkeit, weiter fortschreiten.

Neben der Kombination des wachsenden kationischen Kettenendes mit dem Anion des verwendeten Oniumsalzinitiators kann Kettenabbruch auch durch Anionenspaltreaktionen (Schema 3) und durch Reaktion mit nukleophilen Spaltprodukten der Thermolyse- bzw. Photolysereaktion erfolgen (Schema 19). So wurde bereits erwähnt, dass für *N*-Arylmethylpyridiniumsalze in der Literatur der Einfluss des aus der Thermolyse entstehenden Pyridinderivates auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die maximal erreichbaren Umsätze diskutiert wurde<sup>66</sup>.



**Schema 19.** Kettenabbruch durch Reaktion des kationischen Kettenendes mit einem Pyridinderivat.

Durch Übertragung eines Protons vom wachsenden Kettenende auf das Anion und durch Reaktion mit Nukleophilen wie z.B. Alkoholen kommt es darüber hinaus zu Kettenübertragungsreaktionen (Schema 20). Diese beschleunigen die Polymerisation und senken bei Monofunktionalität des Kettenüberträgers das erreichbare Molekulargewicht.



**Schema 20.** Kettenübertragung durch Reaktion des kationischen Kettenendes mit einem Alkohol.

Verschiedene multifunktionelle Kettenübertragungsagentien, die sich für konventionelle kationische Polymerisationen als Beschleuniger eignen, werden auch in UV-aushärtenden Systemen verwendet. Am wirksamsten sind hierbei multifunktionelle hydroxylgruppenhaltige Verbindungen<sup>100</sup>.

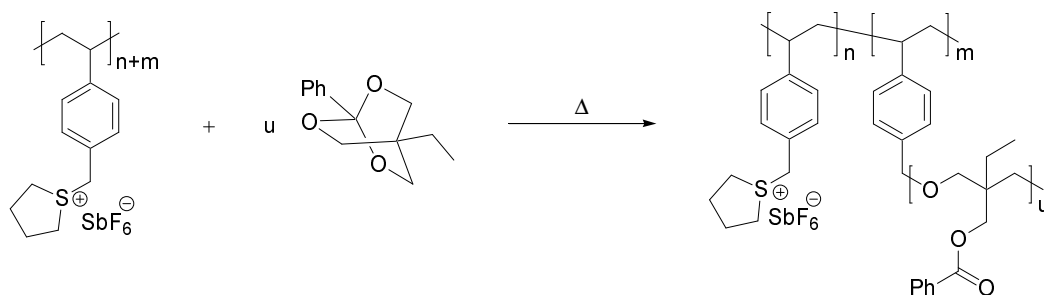
## 1.4 Polymergebundene Oniumsalze als latente kationische Initiatoren

Die Anbindung von photosensiblen Oniumsalzstrukturen an Polymere eröffnet die Möglichkeit des Einsatzes dieser Verbindungen als latente kationische Makroinitiatoren. Da es sich bei Oniumsalzen um ionische Substanzen handelt, erfordert deren Polymeranbindung den Aufbau von ionischen Polymeren. Ionische Polymere werden unterschieden in Polyelektrolyte, die definitionsgemäß in jeder Wiederholungseinheit eine ionische Struktur aufweisen, Ionomere, die eine solche nicht in jeder Wiederholungseinheit tragen und Makroionen mit, vorzugsweise an den Kettenenden, einer bzw. zwei, zumindest aber wenigen ionischen Gruppen<sup>101</sup>. Typischerweise werden kationische Polyelektrolyte und Ionomere entweder durch (Co)polymerisation nichtionischer Monomere und anschließende polymeranaloge Quaternisierung oder auch direkt durch (Co)polymerisation der entsprechenden ionischen Monomere in polaren Lösungsmitteln hergestellt<sup>102</sup>. So können Vinylpyridiniumpolymere sowohl durch Polymerisation von Vinylpyridin und polymeranaloge Quaternisierung als auch durch Polymerisation von Vinylpyridiniumsalzen in wässriger Lösung<sup>103</sup> hergestellt werden.

In der Literatur sind vereinzelte Beispiele für die Darstellung polymergebundener Oniumsalze und ihre Verwendung als latente thermische und photochemische kationische Initiatoren zu finden<sup>61</sup>. So wurde beispielsweise ein auf Polystyrol basierendes Polymer mit Iodoniumsalz-Seitengruppen in einer polymeranalogen Umsetzung von partiell iodiertem Styrol mit *p*-Toluolsulfonsäure und Anisol hergestellt. Dieses in der Seitengruppe partiell Diaryliodoniumgruppen tragende funktionelle Polymer initiiert kationische Polymerisationen sowohl photochemisch als auch thermisch mit einer ähnlichen Rate wie die entsprechende niedermolekulare Iodoniumverbindung<sup>104</sup>. Des Weiteren wurden bereits auf Novolaken basierende Polymere mit Iodonium-Seitengruppen<sup>105</sup> und auch Polymere mit Diaryliodoniumgruppen in der Hauptkette hergestellt<sup>106</sup>. Beide initiieren kationische Polymerisationen photochemisch. Bei der letztgenannten Verbindung wird durch die UV-Bestrahlung eine Kettenspaltung ausgelöst, in der letztendlich eine Brønsted-Säure gebildet wird. Nach dem gleichen Prinzip reagieren Hauptkettenpolymere mit Triarylsulfoniumgruppen bei UV-Bestrahlung unter Kettenspaltung und können daher ebenfalls für kationische Photopolymerisationen verwendet werden<sup>107</sup>. Polymere mit *N*-Alkoxyppyridiniumstrukturen als Endgruppe<sup>108,109,110</sup> oder Seitengruppe<sup>111</sup> sind hergestellt worden, letztere durch Oxidation von Poly(styrol-*co*-2-vinylpyridin) und nachfolgende Alkylierung. Sie erwiesen sich als effektive Photoinitiatoren z.B. für die kationische Polymerisation von Butylvinylether und Cyclohexenoxid (CHO).

Ein genereller Vorteil von polymergebundenen Oniumsalzinitiatoren ist die im Vergleich zu den entsprechenden niedermolekularen Oniumsalzen meist bessere Mischbarkeit mit den Monomeren und den entstehenden Polymeren. Die polymergebundenen Initiatoren sind außerdem, da sie aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes nicht in biologische Systeme aufgenommen werden, wesentlich weniger toxisch<sup>112</sup>.

Handelt es sich bei dem latenten Oniumsalzinitiator um eine Verbindung, die, wie in Kapitel 1.1 diskutiert, in der Photo- oder Thermolyse durch heterolytischen Bindungsbruch direkt ein initiationsfähiges Carbokation erzeugt, so bietet eine geeignete Polymeranbindung des Initiators prinzipiell die Möglichkeit der Generierung polymergebundener initiationsfähiger Spezies. Die Initiierung einer kationischen Polymerisation mit diesen Makroinitiatoren würde dann durch Aufgraften des kationisch polymerisierbaren Monomers zum Aufbau von Propf(co)polymeren führen. In der Literatur finden sich hierfür zwei Beispiele. Beschrieben wurde die Synthese von Homo- und Copolymeren mit Sulfoniumsalzstrukturen in der Seitenkette<sup>113</sup>, sowie von Homopolymeren mit Ammoniumsalzstrukturen in der Seitenkette<sup>114</sup> durch die freie radikalische (Co)polymerisation der entsprechenden polymerisationsfähigen, niedermolekularen ionischen Oniumverbindung. Die Analyse der unter Verwendung dieser beiden Makroinitiatoren nach kationischer Polymerisation eines Bicycloorthoesters gewonnenen Polymere deutet darauf hin, dass beide Makroinitiatorarten die kationische Polymerisation von Bicycloorthoestern thermisch auslösen und zum Aufbau von Propfco polymeren führen. Diese Propfco polymere weisen noch einen Anteil an thermolytisch nicht verbrauchter Oniumsalzstruktur auf (Schema 21).



**Schema 21.** Bildung eines Propfco polymers bei der durch einen polymergebundenen Sulfoniumsalzinitiator thermisch initiierten kationisch ringöffnenden Polymerisation eines Bicycloorthoesters.

Während der Diplomarbeit wurden eigene Erfahrungen im Aufbau ionischer Homo- und Copolymere aus ionischen Monomeren, genauer aus derivatisierten Hydroxypyridinium- und Hydroxyisochinoliniumsalzen, gesammelt<sup>115,116</sup>. In der vorliegenden Dissertation sollte die Polymeranbindung der photoaktiven Benzothiazoliumstruktur verwirklicht werden. Es wurde die Synthese radikalisch polymerisierbarer Benzothiazoliummonomere angestrebt. Dies sollte die Möglichkeit zum Aufbau von Copolymeren durch freie radikalische Copolymerisation der ionischen Monomere eröffnen. Neben der zu untersuchenden generellen Eignung dieser Polymere als Makroinitiatoren für kationische Epoxidpolymerisationen ergaben sich weitere Fragestellungen, wie ob bzw. in welchem Ausmass eine Polymeranbindung Auswirkungen auf die Initiatoraktivität und damit die Kinetik der photokationischen Epoxidpolymerisation haben würde.

## 1.5 Aufgabenstellung

**Allgemeine Zielsetzung: Untersuchung der Wirksamkeit niedermolekularer und polymergebundener Benzothiazoliumsalze als Initiatoren für photokationische Epoxidpolymerisationen**

Im Detail ergaben sich aus dieser Zielsetzung für die vorliegende Arbeit die folgenden Aufgaben:

- 1) Die Synthese neuer niedermolekularer Benzothiazoliumsalzderivate mit auxochromen Substituenten und ihre Charakterisierung mittels spektroskopischer Methoden und Röntgenstrukturanalyse.
- 2) Die Einführung von polymerisationsfähigen Gruppen in substituierte und unsubstituierte Benzothiazoliumsalze und die Charakterisierung dieser Monomere mittels spektroskopischer Methoden.
- 3) Die Herstellung von Copolymeren mit verschiedenartig substituierten Benzothiazoliumsalzmonomeren und ihre Charakterisierung mittels spektroskopischer Methoden, GPC und DSC.
- 4) Die Ermittlung von UV-vis spektroskopischen Eigenschaften, wie die Lage der Absorptionsbanden, der Extinktionskoeffizienten und der Lösemiteleinflüsse auf die Absorptionscharakteristik für niedermolekulare und copolymer Benzothiazoliumsalze und die Etablierung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.
- 5) Die Überprüfung der Wirksamkeit der synthetisierten niedermolekularen und copolymeren Benzothiazoliumsalzderivate als Initiatoren für photokationische Epoxidpolymerisationen.
- 6) Die Verfolgung der Kinetik der photoinitierten kationischen Epoxidpolymerisation bei Verwendung der verschiedenen niedermolekularen und copolymeren Benzothiazoliumsalzderivate mit dem Ziel der Etablierung von Zusammenhängen zwischen Struktur, UV-Absorptionscharakteristik und Initiatorwirksamkeit.
- 7) Die Untersuchung des Einflusses eines photolytischen Radikalbildners auf die Kinetik der photoinitierten kationischen Epoxidpolymerisation unter Verwendung der verschiedenen Benzothiazoliumsalzderivate.
- 8) Die Bestimmung der thermischen Latenz der synthetisierten Benzothiazoliumsalzderivate in Epoxidformulierungen.
- 9) Untersuchungen zur Aufklärung der Natur der initiiierenden Spezies.



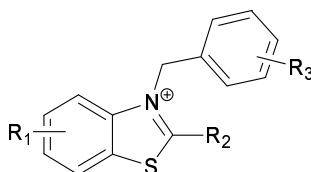


## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Niedermolekulare Benzothiazoliumsalze

Es war das Ziel der vorliegenden Dissertation, die Eignung von niedermolekularen und polymergebundenen *N*-quaternären Benzothiazoliumsalzen als photokationische Initiatoren für Epoxidpolymerisationen zu untersuchen. Die Derivatisierung des Benzothiazolsystems mit Chromophoren, Auxochromen und radikalisch polymerisationsfähigen Gruppen war in diesem Rahmen eine der ersten Aufgaben. Durch die Einführung von Chromophoren, d.h. lichtabsorbierenden Molekülfragmenten, und Auxochromen, d.h. Atomgruppierungen mit freien Elektronenpaaren in n-Orbitalen, wurde eine Beeinflussung der UV-Absorptionscharakteristik des Benzothiazolsystems angestrebt. In der Regel kann erwartet werden, dass diese Gruppen zu einer bathochromen Verschiebung des UV-Absorptionsmaximums des HOMO-LUMO Übergangs der Verbindung, in die sie eingeführt wurden führen. Bei auxochromen Gruppen ist jedoch auch eine hypsochrome Verschiebung möglich. Darüber hinaus kann bisweilen eine Intensivierung dieser Absorption (Hyperchromie) erreicht werden. Weiterhin sind Substituenteneffekte für den Ablauf der Photoreaktion und die Kinetik der photokationischen Polymerisation von besonderem Interesse. Bei der Auswahl der Substituenten ist auf Anforderungen, die sich aus der Verwendung der Benzothiazoliumsalze als photokationische Initiatoren ergeben, zu achten. So ist die Einführung von NR<sub>2</sub>-Gruppierungen nicht empfehlenswert, da diese aufgrund ihrer Basizität zum Abbruch einer Epoxidpolymerisation führen können. Hydroxygruppen bzw. generell Gruppen mit aktiven Protonen sind aufgrund der potentiellen kettenübertragenden Wirkung im Rahmen systematischer Betrachtungen ebenfalls ungeeignet.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Aufbau von *N*-Arylmethyl-1,3-benzothiazoliumsystemen angestrebt. Diese können Substituenten in drei prinzipiell verschiedenen Positionen aufweisen (Abb. 6).

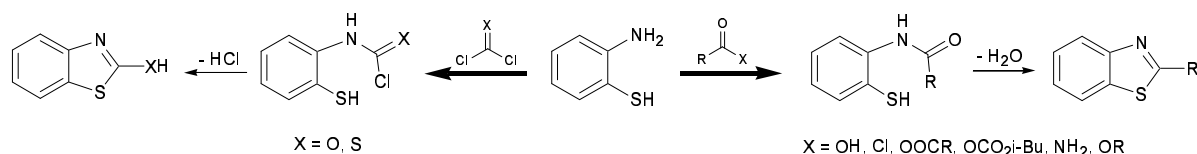


**Abb. 6.** Positionierung von Substituenten in *N*-Arylmethyl-1,3-Benzothiazoliumverbindungen.

Der Rest R<sub>3</sub> ist Bestandteil der Arylmethylgruppierung am Stickstoff des Benzothiazoliumsalzes und wird in der Stickstoffquaternisierung mit dem Quaternisierungsreagenz eingeführt. Die Substitution kann jedoch auch an einer formal beliebigen Position des kondensierten Heteroaromaten erfolgen, entweder im heteroaromatischen Teil (R<sub>2</sub>) oder am Benzolkern (R<sub>1</sub>).

Literaturbekannte Synthesestrategien unter Aufbau des 1,3-Benzothiazolsystems führen mit dem Synthesebaustein für C-2 in der Regel einen Substituenten in dieser Position ein, der entweder in gewünschter Art gestaltet ist oder nachträglich entfernt bzw. modifiziert werden muss. Die Klassifizierung der Vielzahl an existierenden Synthesen erfolgt anhand der Art der Substituenten an der eingesetzten aromatischen Verbindung<sup>117,118</sup>. Im Sinne dieser Einteilung ist die am häufigsten verfolgte Syntheseroute die Kondensation eines (*ortho*)-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N-Bausteins mit einem Reagenz, das C-2 einführt<sup>119</sup>. Dies bedeutet in der Regel die Umsetzung von 2-Aminothiophenolen mit Acylierungsreagenzien<sup>117,118,119,120,121</sup> oder anderen elektrophilen C-Verbindungen<sup>117,118,120</sup>. So führt die Umsetzung mit Carbonsäuren, Carbonsäurechloriden oder -anhydriden, letztere häufig als reaktivere gemischte Anhydride<sup>118,119,122</sup>, aber auch mit Carbonsäureamiden, -estern und -nitrilen zu den entsprechenden *o*-Mercaptoaniliden. Diese werden meist *in situ* zu in Position 2 alkylierten 1,3-Benzothiazolen cyclisiert<sup>123</sup> (Schema 22). In einer Variante kann auch 1,3-Benzothiazol selbst aus 2-Aminothiophenol und

Orthoameisensäuretriethylester hergestellt werden<sup>124</sup>. Auch Aldehyde reagieren unter Dehydrierung zu in Position 2 alkylierten 1,3-Benzothiazolen. Mit Phosgen entsteht 2-Hydroxybenzothiazol und mit Thiophosgen oder Schwefelkohlenstoff 2-Mercaptobenzothiazol (Schema 22).



**Schema 22.** Beispiele zur Darstellung C-2 substituierter Benzothiazole aus 2-Aminothiophenol.

Die Synthese von in weiteren Positionen außer C-2 substituierten 1,3-Benzothiazolen erfordert nach diesem Syntheseprinzip die Verwendung substituierter 2-Aminothiophenole. Diese erhält man durch die Herz-Reaktion<sup>125,126,127,128</sup> aus den entsprechend substituierten aromatischen Aminen mit freier *ortho*-Position und Dischwefeldichlorid nach alkalischer Hydrolyse (siehe Schema 27).

Die wichtigste Alternative zur Umsetzung von 2-Aminothiophenolen bzw. *o*-Mercaptoaniliden ist die oxidative Cyclisierung eines C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N-C-S-Präkursors<sup>117,118,119</sup>, d.h. der Ringschluss beispielsweise eines *N*-Arylthioamides (Thioanilides) oder Arylthioharnstoffes unter der Wirkung von typischerweise Kaliumferricyanid bzw. Brom als Oxidationsmittel zu in Position 2 alkylierten, arylierten oder aminoalkylierten Benzothiazolen<sup>129,130,131</sup> (Schema 23). Übersichtliche Darstellungen weiterer Synthesen finden sich in der Literatur<sup>118,119,132</sup>.



**Schema 23.** Beispiele zur Darstellung C-2 substituierter Benzothiazole durch oxidative Cyclisierung.

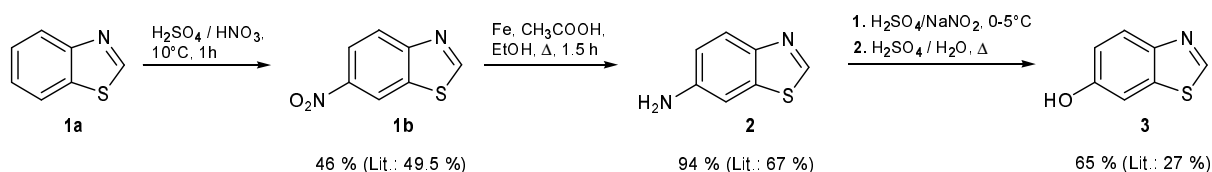
Ohne den Aufbau des Heterocyclus ist die Einführung bestimmter Substituenten auch durch Substitutionsreaktionen direkt an 1,3-Benzothiazolen möglich. Während an C-2 des Benzothiazols ausschließlich nukleophile Substitutionsreaktionen stattfinden<sup>117,118,119,121,133</sup>, sind elektrophile Substitutionsreaktionen am Benzolkern des kondensierten Heteroaromaten möglich<sup>117,118,119,134</sup>. In diesen S<sub>EA</sub> Reaktionen entsteht in der Regel das an C-6 substituierte Derivat als Hauptprodukt, daneben entstehen C-4-, C-7- und C-5-substituierte Derivate meist in dieser Reihenfolge abnehmend.

Die Ausbeuten in der Quaternisierung des heterocyclischen Stickstoffs sind aufgrund der geringen Nukleophilie der meisten Benzothiazolderivate häufig recht niedrig, vor allem wenn das Quaternisierungsreagenz sterisch anspruchsvoll und von geringer Elektrophilie ist. Besonders reaktionsträge sind aufgrund des sterischen Anspruchs an C-2, d.h. in direkter Nachbarschaft zum heteroaromatischen Stickstoff, substituierte Benzothiazole. Diese Derivate sind häufig in akzeptablen Ausbeuten nur über alternative Synthesewege zugänglich. So liefert die Umsetzung eines *N*-Alkyl-2-Aminothiophenols mit einem Acylierungsreagenz nach dem in Schema 22 dargestellten Syntheseprinzip bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen direkt die quaternäre *N*-Alkylbenzothiazoliumverbindung<sup>135</sup>.

### 2.1.1 Synthese substituierter Benzothiazole

Es wurde zunächst die Einführung von auxochromen und radikalisch polymerisierbaren Gruppen durch eine Synthesesequenz angestrebt, die nicht den Aufbau des 1,3-Benzothiazolsystems involvierte. Im ersten Schritt dieser Sequenz wurde destillativ gereinigtes Benzothiazol (**1a**) nach Literaturvorschriften nitriert<sup>136,137</sup>. Aus dem Gemisch der isomeren Nitrobenzothiazole konnte das Hauptprodukt 6-Nitrobenzothiazol (**1b**) durch fraktionierende Kristallisation aus Ethanol isoliert und im folgenden

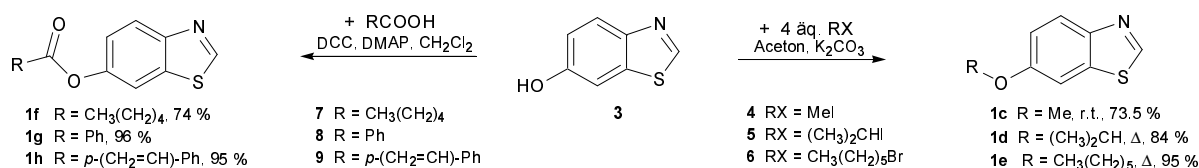
Schritt zu 6-Aminobenzothiazol (**2**) reduziert werden<sup>136,138</sup>. Dieses wurde diazotiert und zu 6-Hydroxybenzothiazol (**3**) verkocht<sup>139</sup> (Schema 24).



**Schema 24.** Synthese von 6-Hydroxybenzothiazol (**3**).

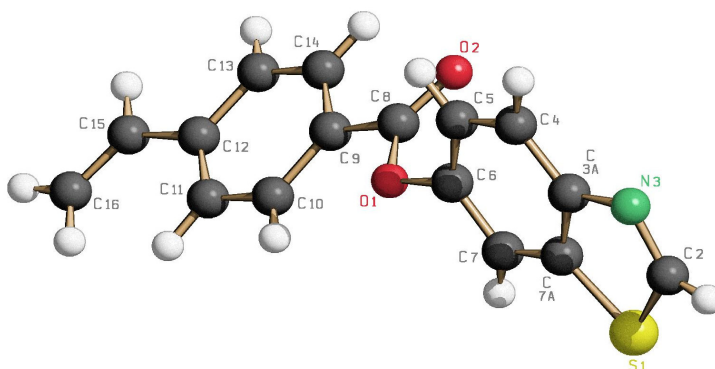
Die Einführung primärer und sekundärer Alkylreste erwies sich durch die Umsetzung von 6-Hydroxybenzothiazol (**3**) mit verschiedenen primären bzw. sekundären Alkylhalogeniden im Sinne der Williamsonschen Ethersynthese als möglich. Es konnten so durch Reaktion von **3** mit überschüssigem Methyljodid (**4**), Isopropyljodid (**5**) bzw. Hexylbromid (**6**) in Aceton unter Zugabe eines Äquivalentes Kaliumcarbonat die Ether 6-Methoxybenzothiazol (**1c**), 6-Isopropoxybenzothiazol (**1d**) und 6-Hexyloxybenzothiazol (**1e**) in guten Ausbeuten gewonnen werden (Schema 25).

Die Darstellung von Estern des 6-Hydroxybenzothiazols (**3**) konnte durch die Reaktion mit der entsprechenden Carbonsäure unter Zusatz von DCC als Kondensationsmittel und katalytischer Mengen DMAP in Dichlormethan realisiert werden. Aus der Umsetzung von Capronsäure (**7**), Benzoesäure (**8**) bzw. *p*-Vinylbenzoesäure (**9**) wurden die Ester 6-Hexyloxybenzothiazol (**1f**), 6-Benzoyloxybenzothiazol (**1g**) und 6-(*p*-Vinylbenzoyloxy)benzothiazol (**1h**) erhalten (Schema 25).



**Schema 25.** DCC-Veresterung und Williamsonsche Ethersynthese zur Gewinnung von Estern und Ethern aus 6-Hydroxybenzothiazol (**3**).

Von der Verbindung **1h** konnten durch Lösen in siedendem Essigester und Übersichten dieser Lösung mit Petrolether Einkristalle gezüchtet werden, die mittels Röntgendiffraktion untersucht wurden (Abb. 7).

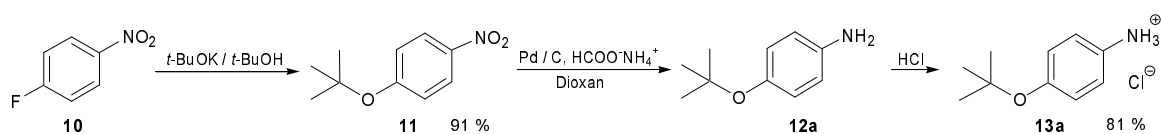


**Abb. 7.** Ausschnitt aus der Röntgenstruktur von 6-(*p*-Vinylbenzoyloxy)-benzothiazol (**1h**), Einzelmolekül.

Von den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und in Schema 25 aufgeführten Estern und Ethern des Benzothiazols ist nach vorliegenden Erkenntnissen nur 6-Methoxybenzothiazol (**1c**) in der Literatur bereits bekannt<sup>140</sup>.

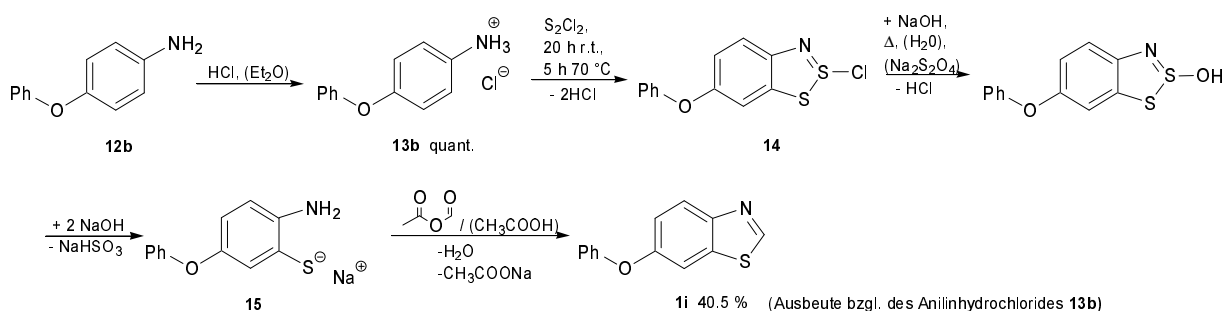
Die Williamson'sche Ethersynthese eignet sich bekanntermaßen nicht zur Einführung tertiärer Alkylreste. Darüber hinaus ist auch die Synthese von Phenoxyderivaten des Benzothiazols auf diesem Wege nicht möglich. Wie erläutert wurde, erfordert die Einführung von Substituenten am Benzolkern des Benzothiazols durch Synthesestrategien, die den Heterocyclus aufbauen, die Verwendung der entsprechend substituierten aromatischen Amine, die außerdem eine freie *ortho*-Position aufweisen müssen.

Da die Synthese des *tert*-Butoxy- und Phenoxyderivates von Benzothiazol angestrebt wurde, wurden somit die Aniline *p*-Aminophenyl-*tert*-butylether (**12a**) und *p*-Aminophenylphenylether (**12b**) benötigt. Zur Synthese des nicht käuflichen *p*-Aminophenyl-*tert*-butylethers (**12a**) wurde *p*-Fluornitrobenzol (**10**) mit Kalium-*tert*-butanolat in Butanol zu *p*-Nitrophenyl-*tert*-butylether (**11**) umgesetzt<sup>141</sup>. Die anschließende Reduktion der Nitrogruppe mittels Palladium auf Aktivkohle und Ammoniumformiat als Wasserstoffquelle in Dioxan ergab den *p*-Aminophenyl-*tert*-butylether (**12a**), der nicht isoliert, sondern durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die vom Katalysator befreite Reaktionslösung direkt in das benötigte *p*-Aminophenyl-*tert*-butyletherhydrochlorid (**13a**) überführt wurde (Schema 26).



**Schema 26.** Synthese des Vorläufers *p*-Aminophenyl-*tert*-butyletherhydrochlorid (**13a**).

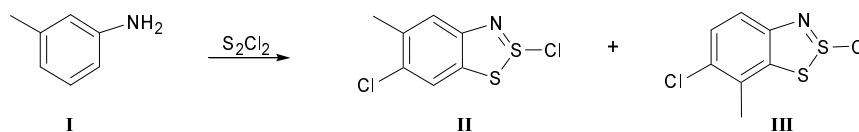
Aus *p*-Aminophenylphenylether (**12b**) wurde ebenfalls das entsprechende Hydrochlorid **13b** hergestellt. Aus diesem gelang in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>140</sup> durch die Umsetzung mit Dischwefeldichlorid die Synthese des Herz-Salzes 6-Phenoxy-1,2,3-benzodithiazoliumchlorid (**14**) (Schema 27). Die Synthese des entsprechenden Herz-Salzes aus *p*-Aminophenyl-*tert*-butyletherhydrochlorid (**13a**) gelang nicht. Das Benzodithiazoliumchlorid **14** wurde zu dem *o*-Aminothioliat **15** hydrolysiert und durch Zugabe einer Lösung des gemischten Anhydrids aus Ameisen- und Essigsäure direkt zu 6-Phenoxybenzothiazol (**1i**) umgesetzt (Schema 27). Die Ausbeute war für das im Rahmen dieser Arbeit erstmalig hergestellte 6-Phenoxybenzothiazol (**1i**) geringer als in der Literatur für die Synthese von 6-Methoxybenzothiazol nach diesem Verfahren angegeben<sup>140</sup>. Dies ist vermutlich auf die äußerst geringe Löslichkeit der Zwischenstufe **14** im wässrigen alkalischen Medium zurückzuführen. Die Synthesesequenz ist so also nicht auf die Einführung hydrophoberer Reste übertragbar.



**Schema 27.** Reaktionssequenz für die Synthese von 6-Phenoxybenzothiazol (**1i**).

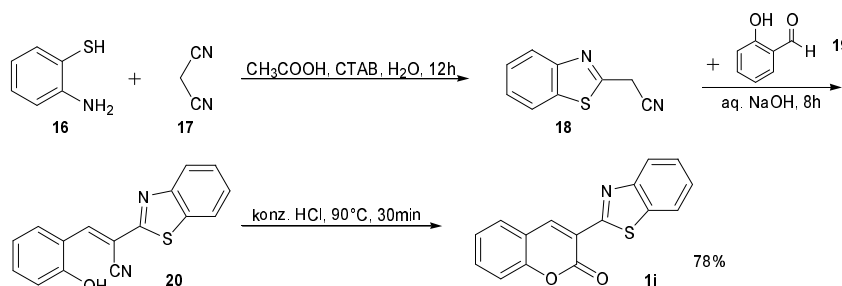
Die Verwendung dieser Syntheseroute ist darüber hinaus generell für *meta*-substituierte Aniline nicht empfehlenswert und somit auf die Herstellung in Position C-6 substituierter Derivate des Benzothiazols beschränkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Herz-Reaktion bei freier *para*-Position des Anilins von einer Chlorierung dieser Position begleitet wird<sup>125,142,143</sup>. Auch die Bildung des Dithiazoliumcyclus verläuft nicht immer eindeutig in eine Richtung, z.B. nur in *para*-Position zum ursprünglichen *meta*-Substituenten des Anilins. So entsteht beispielsweise bei der Umsetzung von *m*-Methylanilin **I** mit

Dichwefeldichlorid eine laut den Autoren nicht trennbare Mischung aus 6-Chlor-5-methyl-1,2,3-benzodithiazoliumchlorid **II** und 6-Chlor-7-methyl-1,2,3-benzodithiazoliumchlorid **III**<sup>125</sup> (Schema 28).



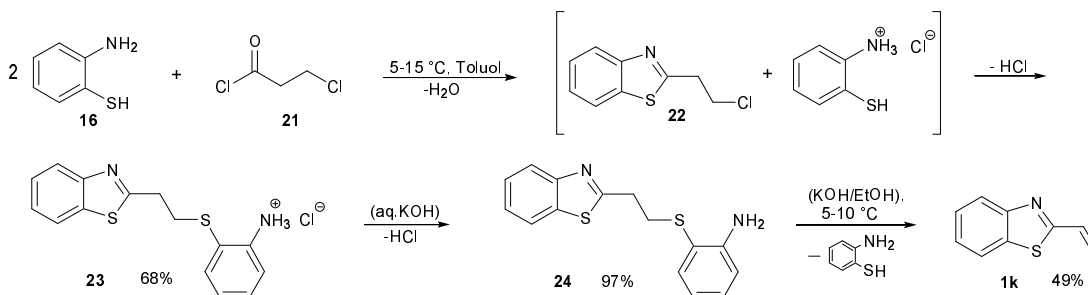
**Schema 28.** Beispiel für die Entstehung isomerer chlorierter Herz-Salze aus *meta*-substituierten Anilinen<sup>125</sup>.

In relativ einfacher Weise war dagegen die Einführung des Chromophors Cumarin in die Position C-2 des Benzothiazols zu realisieren. Unter Aufbau des Benzothiazolsystems entsprechend der in Schema 22 dargestellten Synthesestrategien, kann 2- $\beta$ -Cyanomethylbenzothiazol (**18**) aus 2-Aminothiophenol (**16**) und Malononitril (**17**) gewonnen werden. Die Einführung des Chromophors gelingt durch Umsetzung des Nitrils **18** mit Salicylaldehyd (**19**). Das zunächst entstehende Knoevenagel-Kondensationsprodukt **20** cyclisiert bei Erhitzen in sauren Medium zu 3-(2'-Benzothiazolyl)-cumarin (**1j**). In Verfolgung einer literaturbekannten Methode<sup>144</sup> konnte diese Umsetzung als Eintopfreaktion in heterogen wässriger Phase gestaltet werden (Schema 29).



**Schema 29.** Synthese von 3-(2'-Benzothiazolyl)-cumarin (**1j**).

Auch die Einführung einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe in diese Position ist nach einem sehr ähnlichen Prinzip möglich. Das literaturbekannte Monomer 2-Vinylbenzothiazol (**1k**) wurde entsprechend durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten 2-Aminothiophenol (**16**) mit  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid (**21**) gewonnen. Laut Synthesevorschrift<sup>145</sup> entsteht im ersten Schritt, neben wenig 2- $\beta$ -Chlorethylbenzothiazol (**22**), 2-[ $\beta$ -(*o*-Aminophenylmercapto)-ethyl]-benzothiazolhydrochlorid (**23**). Letzteres wurde beim Nachvollzug der Synthese ausschließlich isoliert und nach Überführung in das freie Anilin **24** zu 2-Vinylbenzothiazol (**1k**) umgesetzt (Schema 30).



**Schema 30.** Synthese von 2-Vinylbenzothiazol (**1k**).

Durch die im vorangegangenen geschilderten Synthesen konnten Benzothiazolderivate erhalten werden, die als auxochrome Gruppen Ester bzw. Ether an C-6 des Heteroaromaten bzw. im Fall von 6-Nitrobenzothiazol (**1b**) eine antiauxochrome Gruppe in dieser Position aufweisen. Des weiteren wurde ein an C-2 chromophortragendes Benzothiazolderivat **1j** synthetisiert. Mit 6-(*p*-

Vinylbenzoyloxy)benzothiazol (**1h**) und 2-Vinylbenzothiazol (**1k**) wurden außerdem zwei Derivate synthetisiert, die radikalisch polymerisationsfähige Gruppen am Heteroaromaten aufweisen.

### 2.1.2 Quaternisierung zu Benzothiazoliumbromiden und –chloriden

Die Quaternisierung einer heteroaromatischen Stickstoffverbindung erscheint zunächst nicht als große Herausforderung. Zu berücksichtigen ist allerdings die geringe Basizität bzw. Nucleophilie des Benzothiazols, die, wie in der Einleitung erläutert wurde, für den Einsatz der *N*-quaternären Benzothiazoliumverbindungen als kationische Photoinitiatoren von Vorteil, aber in der Quaternisierungsreaktion natürlich von Nachteil ist. Für die hergestellten substituierten Benzothiazole sind in Abhängigkeit von der elektronendonierenden oder -akzeptierenden Wirkung sowie des sterischen Anspruches der Substituenten unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber dem gleichen Quaternisierungsreagenz zu erwarten.

Neben niedermolekularen quaternären Benzothiazoliumderivaten als Modellverbindungen sollten auch entsprechende radikalisch polymerisationsfähige Monomere über die Einführung des Quaternisierungsmittels gewonnen werden. Für den angestrebten Aufbau von *N*-Arylmethylbenzothiazoliumhalogeniden sollten daher die, wie in Kapitel 2.1.1 erläutert dargestellten, substituierten Benzothiazole und Benzothiazol selbst (**1a**) mit Benzylbromid (**25**) bzw. zur Gewinnung der Monomere mit *p*-Vinylbenzylchlorid (**26**) umgesetzt werden.

In der Literatur ist die Quaternisierung von Benzothiazolen und anderer Stickstoffheterocyclen durch Alkylhalogenide in Lösungsmitteln wie z.B. Dichlormethan<sup>91</sup>, Butanol<sup>146</sup>, Aceton<sup>147</sup>, DMF<sup>148,149</sup> und Acetonitril<sup>150,151,152</sup> oder auch ohne Lösungsmittel<sup>153</sup> beschrieben, wobei in der Regel ein Überschuss des Alkylhalogenids eingesetzt wird. Im Unterschied zu S<sub>N</sub>2 Reaktionen, in denen ein anionisches Nucleophil in ein neutrales Produkt übergeht, kann für S<sub>N</sub>2 Reaktionen, in denen ein neutrales Nucleophil, wie z.B. Benzothiazol, in ein Kation übergeht, bekanntermaßen die Reaktivität des Nucleophils durch die Verwendung polarer aprotischer Lösungsmittel erhöht werden<sup>152,154,155</sup>. Ein unpolares Lösungsmittel kann demgegenüber den Vorteil bieten, dass gebildetes Quaternisierungsprodukt aufgrund seines salzartigen Charakters unlöslich ist und somit durch Ausfällung dem Gleichgewicht entzogen wird.

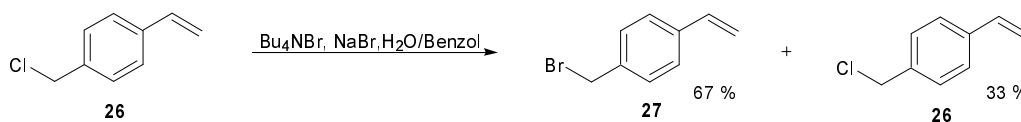
Versuche zur Quaternisierung der Benzothiazole mit Benzylbromid (**25**) und *p*-Vinylbenzylchlorid (**26**, unter Zusatz der Inhibitoren BHT oder Hydrochinon) wurden in Dichlormethan (siedend), Nitromethan (80 °C), DMF (80 °C), Aceton (siedend) und Acetonitril (siedend) sowie in den entsprechenden Lösungsmitteln bei Raumtemperatur durchgeführt. Es zeigte sich, dass Dichlormethan, Nitromethan, DMF und Aceton in der Regel nicht für die Gewinnung reiner *N*-quaternärer Benzothiazoliumhalogenide in befriedigender Ausbeute geeignet waren. Die vollständige Reinigung der aus diesen Lösungsmitteln nach schleppendem Umsatz schließlich in niedriger Ausbeute erhaltenen, stark verunreinigten Benzothiazoliumhalogenide durch Umkristallisation war entweder sehr aufwändig oder gar nicht möglich. Ähnliche Schwierigkeiten bei der Synthese *N*-alkylierter Benzothiazoliumhalogenide sind in der Literatur dokumentiert<sup>152</sup>, oder lassen sich an den beschriebenen Aufarbeitungen ablesen.

In optimierten Synthesen wurden die entsprechenden Benzothiazole in einem größeren Volumen des Lösungsmittels Acetonitril mit einem geringen Überschuss an Benzylhalogenid in der Siedehitze zur Reaktion gebracht. Durch Zugabe von Aceton oder Aceton / Diethylether zur noch warmen Lösung wurden die Quaternisierungsprodukte häufig erst nach längerer Kühlung langsam gefällt, wodurch die Mitfällung von Verunreinigungen, wie z.B. anhaftendes Quaternisierungsmittel, vermieden werden konnte.

Die Ausbeuten der aus den Umsetzungen mit Benzylbromid (**25**) gewonnenen *N*-Benzylbenzothiazoliumbromide **30a** und **30c-i** und die nötigen Reaktionszeiten (siehe Tabelle 2) las-

sen einen deutlichen Reaktivitätsunterschied zwischen Benzothiazolestern und -ethern erkennen. Bei den Ethern und Benzothiazol selbst war nach 48 Stunden gemäß DC ein nahezu vollständiger Umsatz zu den entsprechenden *N*-Benzylbenzothiazoliumbromiden erreicht. Die Ester zeigten dagegen auch nach doppelter Reaktionszeit einen nur geringen Umsatz und die entsprechenden Quaternisierungsprodukte wurden alle in wesentlich niedrigerer Ausbeute isoliert (Tabelle 2). Dies lässt vermuten, dass wie zu erwarten die Nucleophilie des Benzothiazols durch die Einführung von Estergruppen vermindert und durch Ethergruppen erhöht wird. Für die unpolaren Ether ist ein geringerer Ausbeuteverlust aufgrund der gewählten Aufarbeitung zu vermuten.

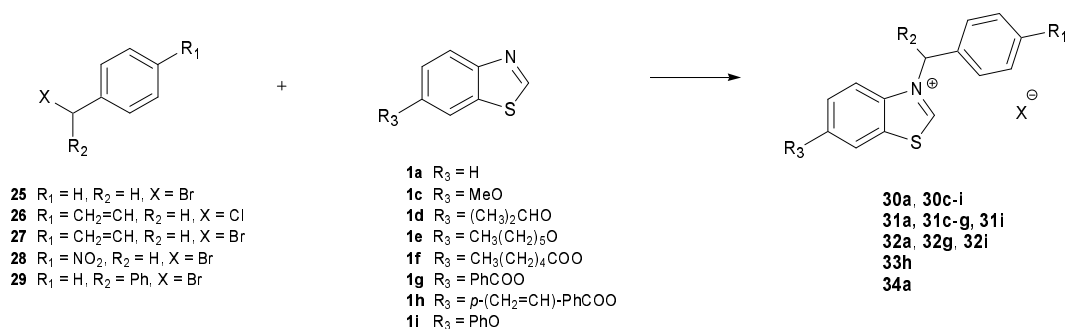
Die Darstellung von polymerisationsfähigen *N*-quaternären Derivaten der substituierten Benzothiazole durch die Umsetzung mit *p*-Vinylbenzylchlorid (**26**) war, vermutlich wegen der verglichen mit Benzylbromid geringeren Elektrophilie dieses Quaternisierungsmittels, gerade für die weniger nucleophilen Benzothiazole auch in Acetonitril nicht in befriedigenden Ausbeuten möglich. Es wurde daher in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>156</sup> *p*-Vinylbenzylchlorid (**26**) in einer Phasentransferreaktion mit Natriumbromid zu *p*-Vinylbenzylbromid (**27**) umgesetzt (Schema 31). Nach destillativer Aufarbeitung, durch die keine Trennung des Bromides vom Chlorid erreicht wird, wurde der Umwandlungsgrad mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zu 67 % bestimmt.



**Schema 31.** Umwandlung von *p*-Vinylbenzylchlorid (**26**) zu *p*-Vinylbenzylbromid (**27**) durch Phasentransferkatalyse.

Durch die Verwendung dieser Mischung konnten die Ausbeuten in der Synthese *N*-vinylbenzylsubstituierter Benzothiazoliumderivate, v.a. für die Etherderivate, gesteigert werden. Bei den Estern war der äußerst schleppende Umsatz auch mit diesem Quaternisierungsreagenz nicht wesentlich zu steigern, und die Ausbeuten blieben sehr niedrig. Generell konnten alle *N*-vinylbenzylsubstituierten Benzothiazoliumbromide **31a**, **31c-g**, **31i** nur in bedeutend geringeren Ausbeuten als die entsprechenden *N*-benzylsubstituierten Benzothiazoliumbromide **30a** und **30c-i** erhalten werden (Tabelle 2). Dies ist nicht nur auf die, durch den unvollständigeren Umsatz dokumentierte, geringere Reaktivität der als Quaternisierungsmittel verwendeten Mischung aus Vinylbenzylbromid und -chlorid zurückzuführen. Die reine Isolierung dieser Produkte war aufgrund einer geringeren Neigung zur Kristallisation noch sehr viel schwieriger als die der entsprechenden *N*-benzylsubstituierten Verbindungen. Es wurde Wert auf die möglichst langsame und somit möglichst reine Ausfällung gelegt. Ausbeuteverluste durch zu große Lösungsmittelvolumina bzw. ein zu polares Medium wurden dabei in Kauf genommen.

Schema 32 und Tabelle 2 geben einen Überblick über die durch Umsetzung von Benzylbromid (**25**), *p*-Nitrobenzylbromid (**28**) *p*-Vinylbenzylchlorid (**26**) bzw. *p*-Vinylbenzylbromid (**27**) (gemeint ist die nach Schema 31 erhaltene Mischung) sowie Diphenylmethylbromid (**29**) mit den Benzothiazolen **1a** und **1c-i** erhaltenen *N*-benzylsubstituierten Benzothiazoliumbromide **30a** und **30c-i**, *N*-vinylbenzylsubstituierten Benzothiazoliumbromide **31a**, **31c-g**, **31i** und -chloride **32a**, **32g**, **32i**, die *N*-diphenylmethylsubstituierte Verbindung **33h** und das *N*-(*p*-Nitrobenzyl)-derivat **34a**. Alle aus den Quaternisierungsansätzen erhaltenen Benzothiazoliumhalogenide wurden umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.



**Schema 32.** Synthese der *N*-quaternären Benzothiazoliumbromide und -chloride durch Quaternisierung.

**Tabelle 2.** Übersicht über die nach Schema 32 synthetisierten *N*-quaternären Benzothiazoliumbromide und -chloride.

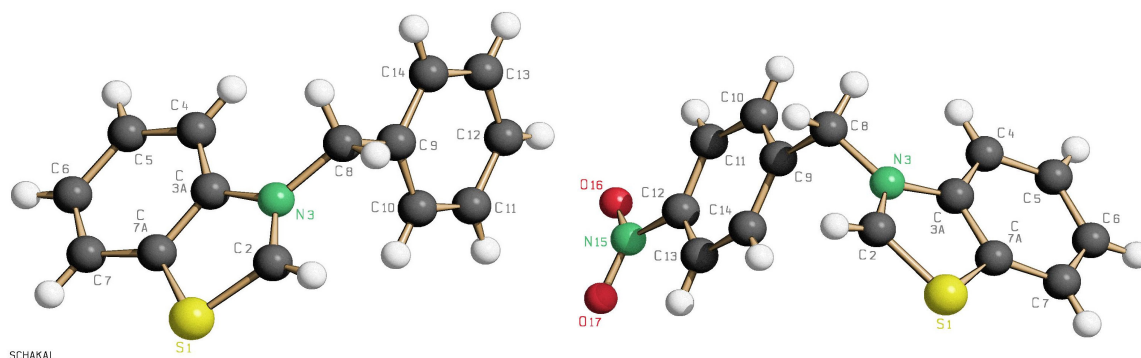
| Verbindung | Nr         | Reak.bed.   | Ausb. | Verbindung | Nr         | Reak.bed.   | Ausb. |
|------------|------------|---|-------|------------|------------|---|-------|
|            | <b>30a</b> | Acetonitril,<br>5 äq. <b>25</b> ,<br>48 h                               | 81 %  |            | <b>32a</b> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,<br>BHT,<br>1 äq. <b>26</b> ,<br>5 d | 41 %  |
|            | <b>34a</b> | Acetonitril,<br>2.5 äq. <b>28</b> ,<br>48 h                             | 92 %  |            | <b>31a</b> | Acetonitril,<br>Hydrochin.,<br>1.2 äq. <b>27</b> ,<br>48 h            | 66 %  |
|            | <b>30c</b> | Acetonitril,<br>1.5 äq. <b>25</b> ,<br>52 h                             | 90 %  |            | <b>31c</b> | Acetonitril,<br>Hydrochin.,<br>1.2 äq. <b>27</b> ,<br>48 h            | 62 %  |
|            | <b>30d</b> | Acetonitril,<br>1.5 äq. <b>25</b> ,<br>50 h                             | 89 %  |            | <b>31d</b> | Acetonitril,<br>Hydrochin.,<br>1.2 äq. <b>27</b> ,<br>48 h            | 47 %  |
|            | <b>30e</b> | Acetonitril,<br>1.2 äq. <b>25</b> ,<br>48 h                             | 83 %  |            | <b>31e</b> | Acetonitril,<br>Hydrochin.,<br>1.3 äq. <b>27</b> ,<br>48 h            | 49 %  |
|            | <b>30i</b> | Acetonitril,<br>1.5 äq. <b>25</b> ,<br>48 h                             | 79 %  |            | <b>32i</b> | Acetonitril,<br>BHT,<br>5 äq. <b>26</b> ,<br>4 d                      | 31 %  |
|            | <b>30f</b> | Acetonitril,<br>1.2 äq. <b>25</b> ,<br>4 d                              | 41 %  |            | <b>31i</b> | Acetonitril,<br>Hydrochin.,<br>1.2 äq. <b>27</b> ,<br>48 h            | 51 %  |
|            | <b>30g</b> | Acetonitril,<br>1.2 äq. <b>25</b> ,<br>4 d                              | 40 %  |            | <b>31f</b> | Acetonitril,<br>Hydrochin.,<br>1.2 äq. <b>27</b> ,<br>5 d             | 24 %  |
|            | <b>30h</b> | Acetonitril,<br>Hydrochinon,<br>1.2 äq. <b>25</b> ,<br>4 d              | 37 %  |            | <b>32g</b> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,<br>BHT,<br>1 äq. <b>26</b> ,<br>7 d | 21 %  |
|            | <b>33h</b> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,<br>BHT,<br>1 äq. <b>29</b> ,<br>4.5 d | 33 %  |            | <b>31g</b> | Acetonitril,<br>Hydrochin.,<br>1.2 äq. <b>27</b> ,<br>5 d             | 30 %  |

Die Quaternisierung von 2-Vinylbenzothiazol (**1k**), 3-(2'-Benzothiazolyl)-cumarin (**1j**) und 6-Nitrobenzothiazol (**1b**) gelang nicht. Von den beiden erstgenannten Verbindungen war 3-(2'-Benzothiazolyl)-cumarin bei Raumtemperatur nicht zur Reaktion zu bringen und ergab sonst wie 2-



Vinylbenzothiazol unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gemäß DC komplexe Produktgemische mit verbreiterten Signalen und weitgehendem Verlust der Doppelbindung gemäß  $^1\text{H-NMR}$ . Mit 6-Nitrobenzothiazol war in keinem Fall ein Umsatz festzustellen, und es konnte aus allen Ansätzen unverändert isoliert werden. Die ohnehin geringe Nukleophilie des Benzothiazols scheint also durch die Einführung der Nitrogruppe nochmals drastisch vermindert zu werden.

Von den Verbindungen *N*-Benzylbenzothiazoliumbromid (**30a**) und *N*-(*p*-Nitrobenzyl)benzothiazoliumbromid (**34a**) wurden aus Ethanol Einkristalle erhalten und mittels Röntgendiffraktion untersucht (Abb. 8).



**Abb. 8.** Ausschnitt aus den Röntgenstrukturen von *N*-Benzylbenzothiazoliumbromid (**30a**) links und *N*-(*p*-Nitrobenzyl)benzothiazoliumbromid (**34a**) rechts, Einzelmoleküle, Anion nicht abgebildet.

Bis auf das *N*-Benzylbenzothiazoliumbromid<sup>149,157</sup> (**30a**) und das *N*-(*p*-Nitrobenzyl)benzothiazoliumbromid<sup>158</sup> (**34a**) sind alle in dieser Arbeit synthetisierten und in Tabelle 2 dargestellten Benzothiazoliumhalogenide nach den vorliegenden Erkenntnissen bisher in der Literatur unbekannt. Es stellte sich heraus, dass auch die Röntgenstruktur von Verbindung **30a** bereits publiziert wurde<sup>159</sup>.

Durch die dargestellten Quaternisierungen wurden *N*-quaternäre Benzothiazoliumhalogenide erhalten, die auxochrome Gruppen an C-6 des Heteroaromaten aufweisen. Durch die Verwendung von *p*-Vinylbenzylchlorid bzw. -bromid als Quaternisierungsmittel konnte in auxochrom substituierte Benzothiazole außerdem erfolgreich eine radikalisch polymerisationsfähige Gruppe eingeführt werden.

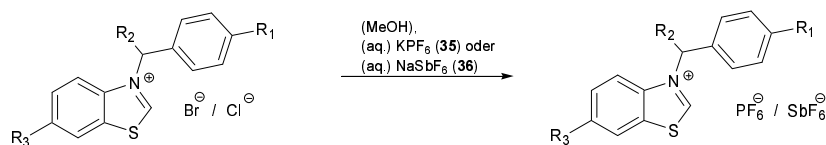
### 2.1.3 Umsalzung zu Benzothiazoliumhexafluorophosphaten und -antimonaten

Das Anion eines potentiellen latenten Oniumsalzinitiators für kationische Polymerisationen muss eine möglichst geringe Nukleophilie aufweisen, da es sonst mit dem kationischen wachsenden Kettenende unter Bildung einer kovalenten Bindung kombinieren kann und das Kettenwachstum retardiert wird oder nicht eintritt. Die dargestellten *N*-quaternären Benzothiazoliumbromide bzw. -chloride sind als solche also nicht für die photokationische Initiierung einer Epoxidpolymerisation einsetzbar.

Eingesetzt werden thermo- und photolatente Oniumsalzinitiatoren, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, typischerweise als Hexafluoroantimonate bzw. Hexafluorophosphate. In literaturbekannten Synthesen von Oniumsalzen wird, wie auch in dieser Arbeit, oft der Weg über die entsprechenden Halogenide beschritten. In einigen Fällen werden diese nicht isoliert und aufgereinigt, sondern direkt aus der Umsetzung mit z.B. Alkylhalogeniden in wässriger Phase aufgenommen, zur Entfernung von Resten an Edukten mit Ether extrahiert und durch Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat oder -antimonat aus der wässrigen Lösung als Oniumhexafluorophosphate bzw. -antimonate gefällt<sup>86,87,160</sup>. Da die Isolierung der reinen *N*-Benzylbenzothiazolium- und vor allem der *N*-Vinylbenzylbenzothiazoliumhalogenide in hohen Ausbeuten aus den Quaternisierungsansätzen wie in Kap. 2.1.2 beschrieben anfangs ein Problem darstellte, wurde dieses Vorgehen auch zur Gewinnung

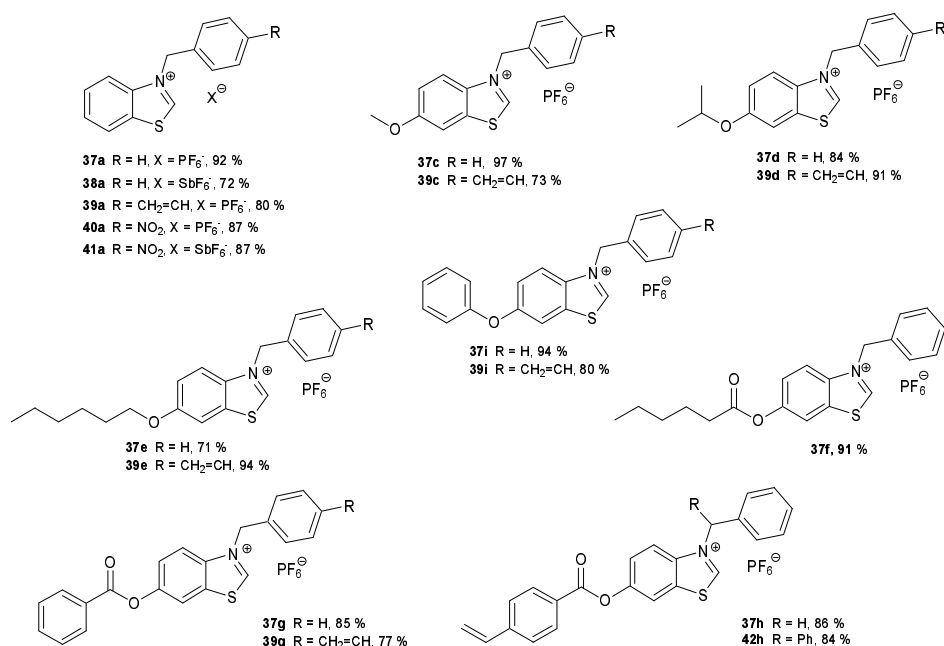
der Benzothiazoliumhexafluorophosphate und -antimonate erprobt, in der Regel konnte jedoch so keine saubere Fällung der Komplexsalze erreicht werden.

Erfolgreich ließ sich die Umfällung sorgfältig gereinigter *N*-Benzylbenzothiazoliumhalogenide und *N*-Vinylbenzylbenzothiazoliumhalogenide durch langsames Zutropfen einer wässrigen Lösung von Kaliumhexafluorophosphat (**35**) bzw. Natriumhexafluoroantimonat (**36**) zu einer, meist methanolischen, Lösung des entsprechenden Benzothiazoliumhalogenids gestalten (Schema 33).



**Schema 33.** Umfällung der Benzothiazoliumhalogenide zu Hexafluorophosphaten bzw. Hexafluoroantimonaten.

Bei einigen unpolaren Benzothiazoliumderivaten erwies es sich als erfolgreich, die Alkohollösung mit der wässrigen anorganischen Salzlösung zu unterschichten. *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat (**38a**) wurde durch Unterschichten einer wässrigen Lösung des Bromides mit einer wässrigen Lösung von Natriumhexafluoroantimonat (**36**) erhalten. Alle isolierten Komplexsalze wurden umkristallisiert und im Vakuum, bzw. im Fall der *N*-benzyl-substituierten Derivate im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C, getrocknet. Abb. 9 gibt einen Überblick über die dargestellten *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphate **37a** und **37c-i**, das *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat (**38a**), die *N*-Vinylbenzylbenzothiazoliumhexafluorophosphate **39a**, **39c-e**, **39g** und **39i**, das *N*-(*p*-Nitrobenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (**40a**) und -antimonat (**41a**) sowie *N*-Diphenylmethyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (**42h**) und die jeweils isolierten Ausbeuten.



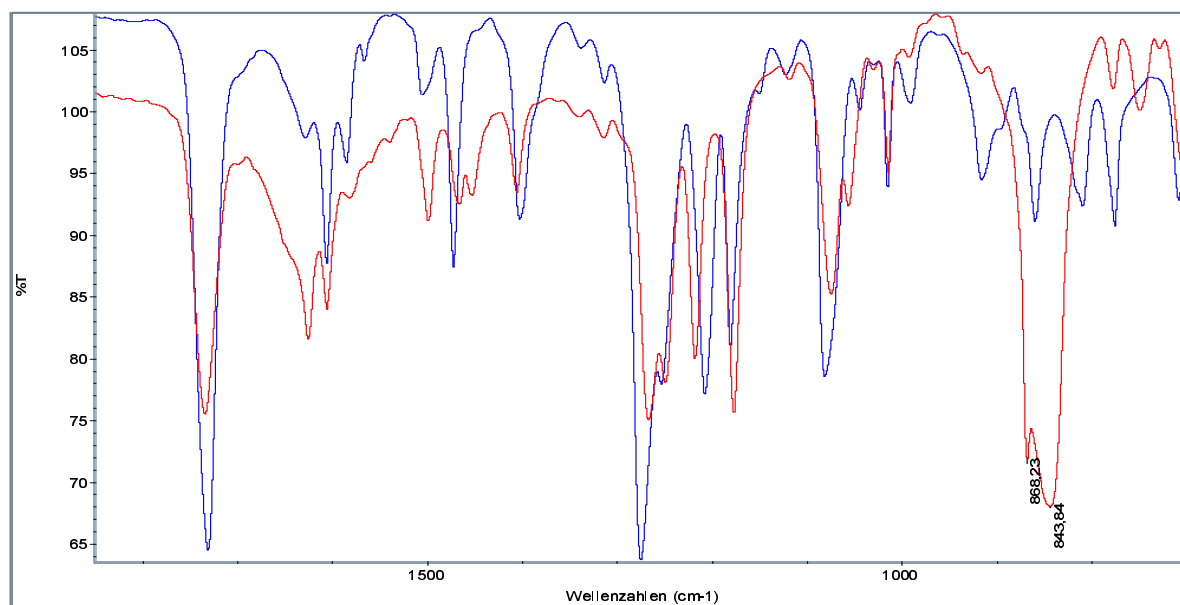
**Abb. 9.** Synthetisierte Benzothiazoliumhexafluorophosphate und -antimonate.

Von den Verbindungen **37a**, **38a**, **40a**, **41a**, **37c**, **37d**, **37g** und **37i** konnten aus Ethanol Einkristalle gewonnen werden, von denen Röntgenstrukturanalysen angefertigt wurden. Alle in dieser Arbeit synthetisierten und in Abb. 9 dargestellten Benzothiazoliumhexafluorophosphate und -antimonate sind nach den vorliegenden Erkenntnissen bisher in öffentlicher Literatur unbekannt. Wie erwähnt, ist *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**) im Rahmen einer industriellen Studie<sup>91</sup> bereits hergestellt worden. Die spektroskopischen Eigenschaften der mittels Umfällung erhaltenen, mit auxoch-

romen Gruppen substituierten, *N*-quaternären Benzothiazoliumhexafluorophosphate und -antimonate werden in Kapitel 2.1.4 diskutiert.

### 2.1.4 Spektroskopische Eigenschaften und Röntgenstrukturanalysen

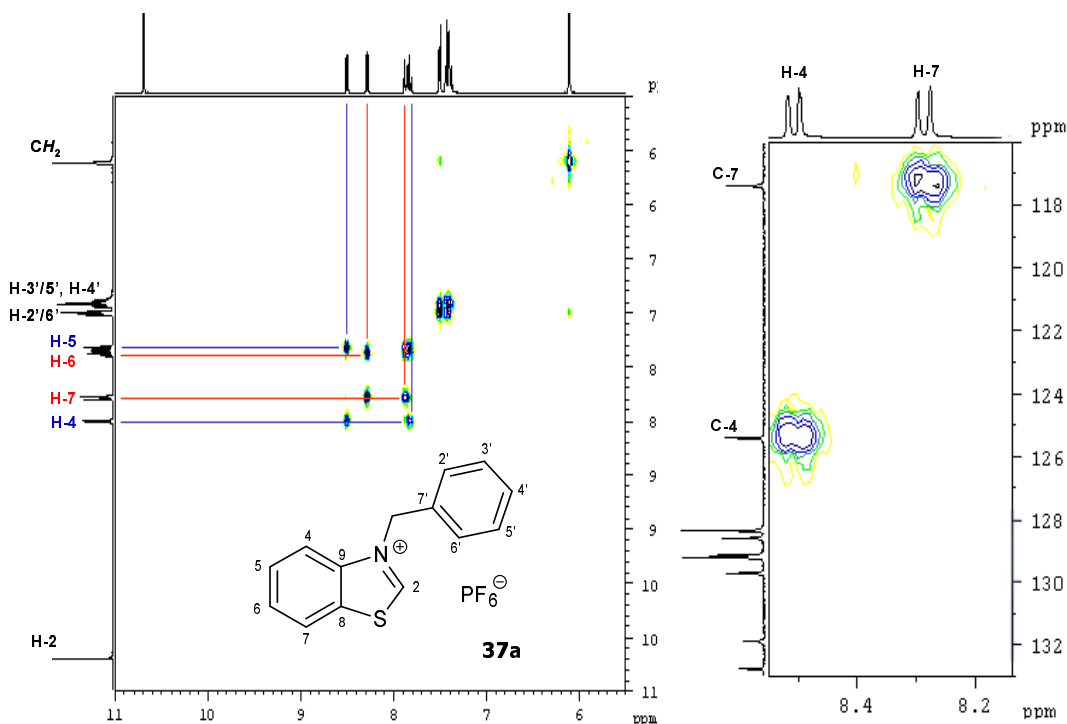
Die Daten der zur Verifizierung der Struktur und Reinheit der hergestellten Verbindungen angefertigten Massen-, IR- und NMR-Spektren sowie Elementaranalysen und Kristalldaten aus Röntgenstrukturanalysen finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit bei der Synthesevorschrift der entsprechenden Verbindung. In  $^1\text{H}$  NMR Spektren zeigen *N*-quaternisierte Benzothiazoliumderivate wie zu erwarten Signale der heteroaromatischen Protonen bei deutlich tieferem Feld als die nicht-quaternisierten Benzothiazole. Die NMR Spektren *N*-quaternärer Benzothiazoliumhalogenide unterscheiden sich jedoch nicht signifikant von denen der entsprechenden Hexafluorophosphate bzw. -antimonate. Die Verifizierung einer erfolgreichen Umsalzung war dagegen mittels IR-Spektroskopie möglich, da die Komplexsalze im Gegensatz zu den Halogeniden sehr intensitätsstarke IR-Absorptionsbanden im Fingerprintbereich aufweisen, die für Hexafluorophosphate bei ca.  $850\text{ cm}^{-1}$  und für Hexafluoroantimonate bei ca.  $650\text{ cm}^{-1}$  liegen. Abb. 10 zeigt zur Verdeutlichung der Stärke dieser Valenzschwingungsbanden eine Überlagerung der IR-Spektren von *N*-Diphenylmethyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumbromid (**33h**, blaue Kurve) und *N*-Diphenylmethyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (**42h**, rote Kurve).



**Abb. 10.** Ausschnitt aus den IR-Spektren der Verbindungen *N*-Diphenylmethyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumbromid (**33h**, blaue Kurve) und *N*-Diphenylmethyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (**42h**, rote Kurve).

Die Zuordnung der Signale der heteroaromatischen Protonen in  $^1\text{H}$  NMR Spektren von an C-6 substituierten Benzothiazoliumderivaten war aufgrund des Substitutions- und des daraus resultierenden Kopplungsmusters der Protonen unproblematisch. Um Substituenteneffekte auf die Lage der Signale in den  $^1\text{H}$  NMR Spektren abschätzen zu können, muss zunächst die Lage der Signale im unsubstituierten System bekannt sein. Die eindeutige Zuordnung der  $^1\text{H}$  NMR Signale der heteroaromatischen Protonen H-4 und H-7, bzw. H-5 und H-6 in *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**) war jedoch durch die Aufnahme eines eindimensionalen 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR Spektrums allein nicht möglich, da die Spin-Spin-Kopplungen, aufgrund sehr ähnlicher Werte der vicinalen Kopplungskonstanten für H-4 und H-7, bzw. H-5 und H-6, unzureichend aufgelöst wurden. Obwohl es sich bei dem entsprechenden Bromid

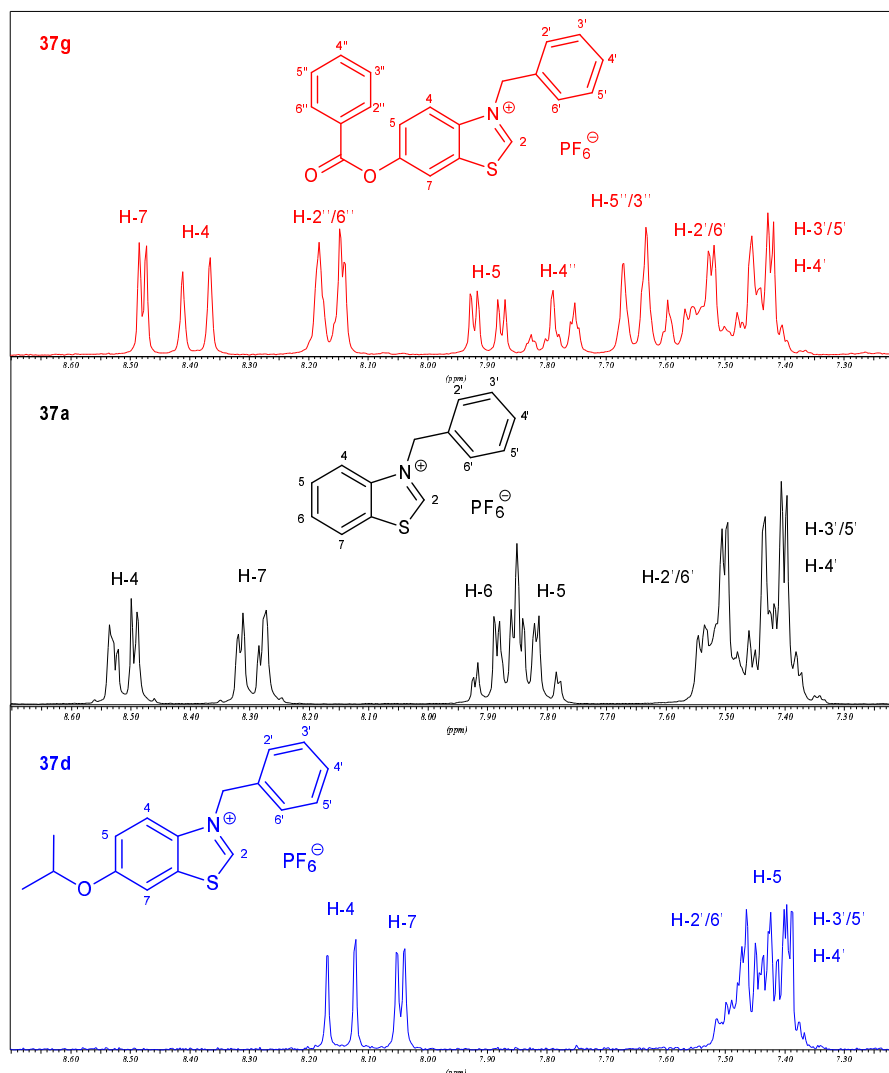
**30a** um eine bekannte Verbindung handelt<sup>149,157,159</sup>, konnten auch der Literatur keine hinreichenden NMR-Daten entnommen werden. Es wurde daher von der Verbindung **37a** ein 400 MHz COSY und zusätzlich ein HMQC Spektrum aufgenommen. Abb. 11 zeigt links das COSY und rechts einen Ausschnitt aus dem HMQC Spektrum.



**Abb. 11.** 400 MHz COSY (links) und Ausschnitt aus dem HMQC Spektrum (rechts) der Verbindung **37a** in  $\text{DMSO-d}_6$ .

In einem HMQC Spektrum treten Kreuzpeaks nur zwischen C-Atomen und den unmittelbar an sie gebundenen Protonen auf. Außerdem wirken sich Unterschiede in der chemischen Umgebung generell in  $^{13}\text{C}$  Spektren stark auf die Lage der Resonanzfrequenzen aus, und Heteroatome entschirmen in Abhängigkeit von ihrer Elektronegativität nicht nur das C-Atom an das sie unmittelbar gebunden sind, sondern, wenn auch in geringerem Ausmaß, das in der benachbarten  $\beta$ -Position<sup>161</sup>. Für das in  $\beta$ -Stellung zum Stickstoff liegende C-4 des *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphats (**37a**) tritt also in  $^{13}\text{C}$  Spektren eine Resonanz bei tieferem Feld auf als für das in  $\beta$ -Stellung zum Schwefelatom befindliche C-7. Somit ist das im HMQC Spektrum mit dem Signal des entschirmters Kohlenstoffatoms bei 125,5 ppm koppelnde  $^1\text{H}$  NMR Dublett bei 8,51 ppm eindeutig H-4 zuzuordnen, das Dublett bei 8,29 ppm rührt folglich von H-7. Mit dieser Information können über die im COSY Spektrum auftretenden Kopplungskreuzpeaks auch H-5 und H-6 eindeutig zugeordnet werden.

In  $^1\text{H}$  NMR Spektren ist die chemische Verschiebung einer Resonanz von der Stärke der Abschirmung, d.h. von der Elektronendichte am entsprechenden Proton, abhängig. Der Einfluss der in das Benzothiazoliumsystem eingeführten Donor- und Akzeptorgruppierungen auf die Elektronendichte im Heteroaromaten sollte daher auch anhand der  $^1\text{H}$  NMR Spektren qualitativ abschätzbar sein. Abb. 12 zeigt den aromatischen Bereich der  $^1\text{H}$  NMR Spektren von *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**, mittleres schwarzes Spektrum), *N*-Benzyl-6-benzoylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37g**, oberes rotes Spektrum) und *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37d**, unteres blaues Spektrum).



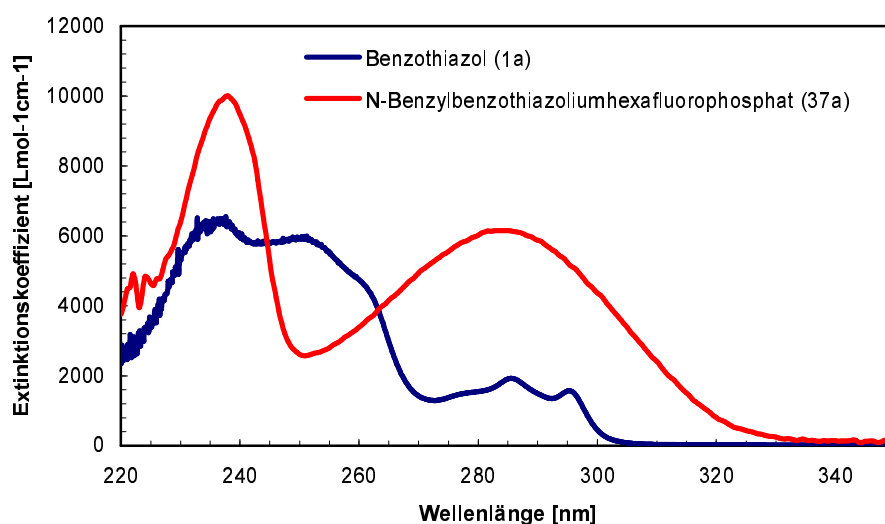
**Abb. 12.** Ausschnitt aus den <sup>1</sup>H NMR Spektren der Verbindungen **37g** (rot), **37a** (schwarz) und **37d** (blau) in DMSO-d<sub>6</sub>.

Die Resonanzfrequenz der Protonen der CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-Gruppe, die in den Ausschnitten der Abb. 12 nicht gezeigt ist, scheint nicht signifikant von der Art des untersuchten Benzothiazoliumderivates abhängig zu sein und liegt in allen quaternären Benzothiazoliumsalzen bei ca. 6,1 ppm. Demgegenüber wird die chemische Verschiebung der von den heteroaromatischen Protonen H-4, H-5 und H-7 herrührenden Resonanzen deutlich beeinflusst. Nach Einführung einer Benzoyloxygruppierung in Position C-6 des quaternären Heteroaromaten, wie in Verbindung **37g** realisiert, treten die Resonanzen von H-5 und H-7 im Vergleich zur Lage im Spektrum der unsubstituierten Verbindung **37a** bei tieferem Feld auf. Die Elektronendichte an diesen Protonen wird also durch die Einführung dieses Substituenten vermindert. Demgegenüber kommt das Signal des Protons H-4 in **37g** bei höherem Feld zu liegen als in **37a**. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich auch die Verteilung der Elektronendichte im heteroaromatischen System ändert. Die in **37a** mit 10,7 ppm bei sehr tiefem Feld liegende Resonanz des heteroaromatischen Protons H-2, die in den Spektrenausschnitten nicht gezeigt ist, verändert ihre Lage in **37g** nicht. Für das 6-Isopropoxyderivat **37d** ist aus dem in Abb. 12 dargestellten Ausschnitt (blaues Spektrum) eine sehr deutliche Veränderung der Resonanzfrequenzen von H-4, H-5 und H-7 ersichtlich, die alle bei wesentlich höherem Feld liegen als in **37a**. Besonders stark fällt diese Veränderung mit  $\Delta \delta \approx 0,35$  ppm für H-4 und H-5 aus. Auch die Lage des nicht abgebildeten Signals für H-2 verändert sich von 10,71 ppm in **37a** zu 10,53 ppm in **37d**. Insgesamt scheint, soweit dies anhand der <sup>1</sup>H NMR

Spektren einschätzbar ist, die Einführung von donierenden Ethergruppierungen in Position C-6 des *N*-Benzylbenzothiazoliumsystems eine deutliche Erhöhung der Elektronendichte im heteroaromatischen System zu verursachen. Der erniedrigende Einfluss der Benzoyloxygruppierung erscheint demgegenüber geringer ausgeprägt.

Zur Ermittlung der UV-vis Absorptionsspektren der hergestellten Benzothiazolderivate wurden in der Regel  $10^{-4}$  molare Lösungen in Dichlormethan hergestellt und in Quarzküvetten mit einer Breite von 1 cm vermessen. Für die Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionscharakteristik wurden darüber hinaus von einigen Benzothiazoliumhexafluorophosphaten auch  $10^{-4}$  molare Lösungen in den Lösungsmitteln Acetonitril und Ethanol verwendet. Da es sich bei dem durch UV-vis Spektroskopie ermittelten spektralen Absorptionsmaß (*engl.*: Extinktion) nach dem Lambert-Beerschen Gesetz um eine von der Schichtdicke und der Konzentration abhängige Größe handelt, ist für eine Beurteilung der durch die Einführung von Substituenten verursachten Veränderungen in der Intensität der Absorptionen die Ermittlung der schichtdicken- und konzentrationsunabhängigen molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon = A/cd$  ( $A$  = spektrales Absorptionsmaß,  $c$  = Konzentration der Lösung in mol/L,  $d$  = Schichtdicke in cm) für jede Wellenlänge aus den gemessenen Absorptionsspektren nötig.

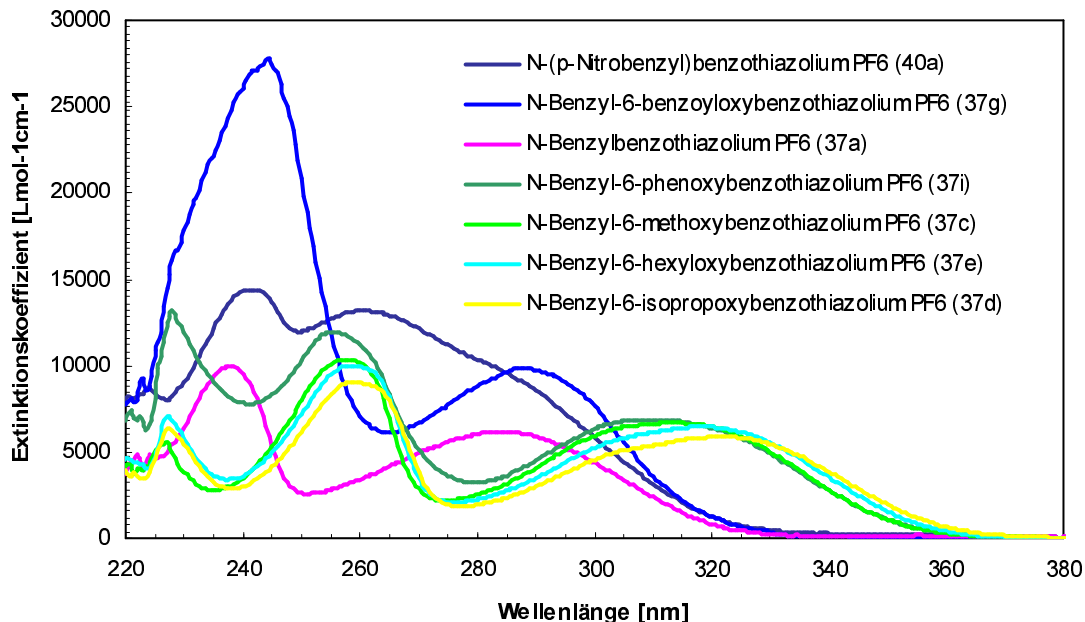
Der Vergleich der so von Benzothiazol (**1a**) und *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**) erhaltenen Spektren zeigt, dass die Einführung des Benzylsubstituenten am Stickstoff die relative Lage und vermutlich die Natur der erkennbaren höherenergetischen Übergänge sowie des HOMO-LUMO Überganges in Benzothiazol völlig verändert. Insgesamt hat die Quaternisierung jedoch nur eine geringe Auswirkung auf die Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums, aber einen starken Einfluss auf die Intensität bzw. den Extinktionskoeffizienten dieser Absorption. Abb. 13 zeigt zur Verdeutlichung dieses durch die Quaternisierung auftretenden hyperchromen Effektes Auftragungen des Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenlänge für Benzothiazol (**1a**) und *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**).



**Abb. 13.** UV-Absorptionsspektrum von Benzothiazol (**1a**) und *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**) in Dichlormethan.

In Abb. 14 sind Spektren der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, verschiedenartig substituierten *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphate in Überlagerung dargestellt. Betrachtet man in diesen Auftragungen die Intensität des Absorptionsmaximums des HOMO-LUMO Übergangs, d.h. den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  der energieärmsten Absorptionsbande, so ist festzustellen, dass alle substituierten Benzothiazoliumderivate bis auf *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37d**)

eine intensivere langwelligste Absorption aufweisen als das unsubstituierte *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**). Diese Hyperchromie ist für die Derivate *N*-Benzyl-6-phenoxy- (**37i**), *N*-Benzyl-6-methoxy- (**37c**) und *N*-Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37e**) mit Alkoxy- bzw. Aryloxygruppen wesentlich geringer als für den Ester *N*-Benzyl-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37g**) und *N*-(*p*-Nitrobenzyl)benzothiazoliumhexafluorophosphat (**40a**), das eine antiauxochrome Nitrogruppe im *N*-quaternären Rest besitzt. In den beiden letztgenannten Verbindungen **37g** und **40a** wird das Maximum der langwelligsten Absorptionsbande, die in **40a** als Schulter auftritt, in Relation zur unsubstituierten Verbindung **37a** nur äußerst geringfügig bathochrom verschoben und kommt in beiden Verbindungen bei knapp unter 290 nm zu liegen. Dagegen bewirkt die Einführung der Alkoxy- bzw. Aryloxygruppen, wie in den Verbindungen **37c-e** und **37i** realisiert, eine deutliche Verschiebung zu energieärmeren Wellenlängen, und die langwelligsten UV-Maxima dieser Verbindungen liegen alle über 310 nm. Es scheint also ein deutlicher Unterschied in den Auswirkungen einer Akzeptorgruppierung und einer Donorgruppierung auf die Absorptionscharakteristik des Benzothiazoliumsystems zu bestehen. Die im Rahmen dieser Arbeit eingeführten Akzeptorgruppierungen haben kaum Einfluss auf die Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums, führen jedoch zu einer Verstärkung dieser Absorption. Demgegenüber hat die Einführung von Donorgruppierungen an C-6 des Benzothiazoliumsystems den umgekehrten Effekt. Darüber hinaus scheint in der Reihe der eingeführten Donorsubstituenten die Lage des Absorptionsmaximums des HOMO-LUMO Übergangs der theoretisch zu erwartenden Abstufung des elektronendonierenden Charakters dieser aromatischen, primären bzw. sekundären Ethergruppierungen zu folgen.

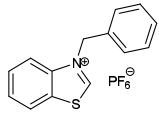
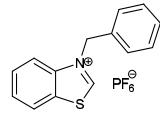
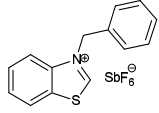
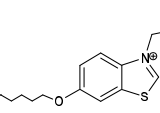
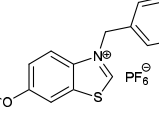
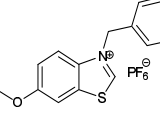
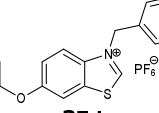
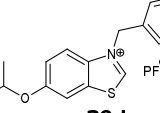
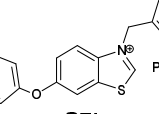
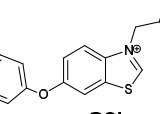
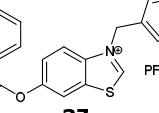
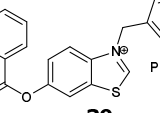
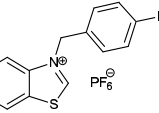
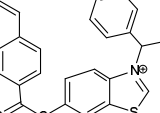


**Abb. 14.** Überlagerung der UV-Absorptionsspektren substituerter *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphate.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die für die hergestellten *N*-Benzyl- bzw. *N*-(*p*-Vinylbenzyl)benzothiazoliumhexafluorophosphate und *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat im Lösungsmittel Dichlormethan ermittelte Lage der Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{max}}$ . Da in der Literatur häufig auch die Angabe  $\log \epsilon_{\text{max}}$  üblich ist, werden diese Werte in der Tabelle ebenfalls aufgeführt. Die verschiedenen substituierten *N*-(*p*-

Vinylbenzyl)benzothiazoliumhexafluorophosphate sind, wie aus der Tabelle ersichtlich, in der Regel in ihrem Absorptionsverhalten dem entsprechenden *N*-Benzylbenzothiazoliumderivat sehr ähnlich. Nahezu identisch sind Spektren von Verbindungen mit, bei sonst gleicher Struktur, verschiedenen Anionen. Als Beispiel sind in der Tabelle die UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten des Hexafluoroantimonates **38a** aufgeführt, die im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zu den für das entsprechende Hexafluorophosphat **37a** erhaltenen Werten sind. Die UV-Daten  $\lambda_{\max}$  und  $\epsilon_{\max}$  von Vorstufen, wie z.B. der Halogenide, finden sich, sofern sie ermittelt wurden, im experimentellen Teil dieser Arbeit bei der entsprechenden Synthesevorschrift. Von den Verbindungen *N*-(*p*-Nitrobenzyl)benzothiazoliumhexafluoroantimonat (**41a**) und *N*-Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37f**) konnten aufgrund unzureichender Löslichkeit keine UV-vis Spektren in Dichlormethan aufgenommen werden.

**Tabelle 3.** Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  bzw.  $\log \epsilon_{\max}$  und Lage  $\lambda_{\max}$  der Absorptionsmaxima in UV-Absorptionsspektren der hergestellten Benzothiazolium-Komplexsalze.

| Verbindung  | $\lambda_{\max}$<br>[nm] | $\epsilon_{\max}$<br>[Lmol <sup>-1</sup><br>cm <sup>-1</sup> ] | log<br>$\epsilon_{\max}$ | Verbindung  | $\lambda_{\max}$<br>[nm] | $\epsilon_{\max}$<br>[Lmol <sup>-1</sup><br>cm <sup>-1</sup> ] | log<br>$\epsilon_{\max}$ |
|---|--------------------------|--|--------------------------|---|--------------------------|--|--------------------------|
| <br><b>37a</b>   | 238<br>285               | 10053<br>6171  | 4,00<br>3,79             | <br><b>39a</b>   | 244<br>253<br>284        | 21762<br>20964<br>8186   | 4,34<br>4,32<br>3,91     |
| <br><b>38a</b>  | 237<br>284               | 9932<br>6134   | 4,00<br>3,79             | <br><b>37e</b>  | 227<br>258<br>320        | 7122<br>9971<br>6410   | 3,85<br>4,00<br>3,81     |
| <br><b>37c</b> | 258<br>314               | 10307<br>6705  | 4,01<br>3,83             | <br><b>39c</b> | 257<br>308               | 25383<br>7040  | 4,40<br>3,85             |
| <br><b>37d</b> | 227<br>259<br>322        | 6387<br>8959<br>5854   | 3,80<br>3,95<br>3,77     | <br><b>39d</b> | 228<br>257<br>320        | 13934<br>24385<br>6228   | 4,14<br>4,39<br>3,79     |
| <br><b>37i</b> | 228<br>255<br>313        | 13199<br>11999<br>6799   | 4,12<br>4,08<br>3,83     | <br><b>39i</b> | 230<br>255<br>307        | 17919<br>26971<br>7040   | 4,25<br>4,43<br>3,85     |
| <br><b>37g</b> | 244<br>288               | 27698<br>9897  | 4,44<br>4,00             | <br><b>39g</b> | 245<br>285<br>295        | 17831<br>4107<br>3406  | 4,25<br>3,61<br>3,53     |
| <br><b>40a</b> | 241<br>261<br>288        | 14419<br>13135<br>8987   | 4,16<br>4,12<br>3,95     | <br><b>42h</b> | 222<br>278<br>293        | 29478<br>31258<br>25818  | 4,47<br>4,49<br>4,41     |

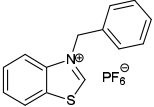
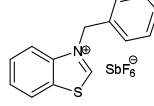
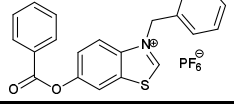
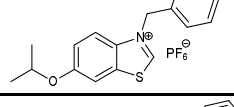
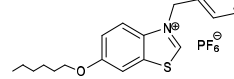
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auch versucht, die energetische Lage der Orbitale für *N*-Benzylbenzothiazoliumderivate mit quantenmechanischen Methoden zu berechnen. Wegen der langen Berechnungszeit für andere Methoden, wurden nur semiempirische Verfahren (z.B. MNDO, AM1, PM3, ZINDO) verwendet. Mit keiner der verwendeten Methoden konnten mit den experimentellen UV-Daten

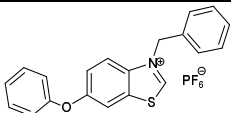


in Übereinstimmung zu bringende HOMO und LUMO Energien erhalten werden. Die Berechnung der HOMO-LUMO Übergangsenergie aus diesen Energien ergab fast ausnahmslos weit zu hohe Werte, d.h. die theoretische UV-Absorption dieses energieärmsten Übergangs läge bei wesentlich kürzerer Wellenlänge als experimentell beobachtet. Da die berechneten Werte zu hoch und nicht zu niedrig sind, ist auszuschließen, dass der Grund für die Diskrepanz darin liegt, dass der aus den HOMO und LUMO Energien berechnete Übergang aufgrund eines Symmetrieverbotes nicht stattfindet. Allerdings hat die Einführung von Donor bzw. Akzeptorsubstituenten qualitativ die nach den experimentellen UV-Daten zu erwartenden Auswirkungen. Für Derivate mit Estergruppierungen in Position C-6 des Benzothiazoliumsystems wird nach dem ZINDO-Verfahren eine Absenkung sowohl der berechneten HOMO als auch der LUMO Energie im Vergleich zum unsubstituierten *N*-Benzylbenzothiazolium beobachtet, was insgesamt die für den HOMO-LUMO Übergang aufzuwendende Energie kaum verändert. Für Verbindungen mit Ethersubstituenten in dieser Position kommt es dagegen vor allem zu einer Anhebung der Energie des HOMOs, während sich die Energie des LUMOs nur geringfügig verändert. Dies steht in Einklang mit der experimentellen Beobachtung, dass nur durch die Einführung der elektronendonierenden Ethergruppierungen, wie sie in den Verbindungen **37c-e**, **39c-e**, **37i** und **39i** realisiert wurde, eine signifikante bathochrome Verschiebung des energieärmsten UV-Absorptionsmaximums im Vergleich zu *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat (**37a**) zu erreichen war.

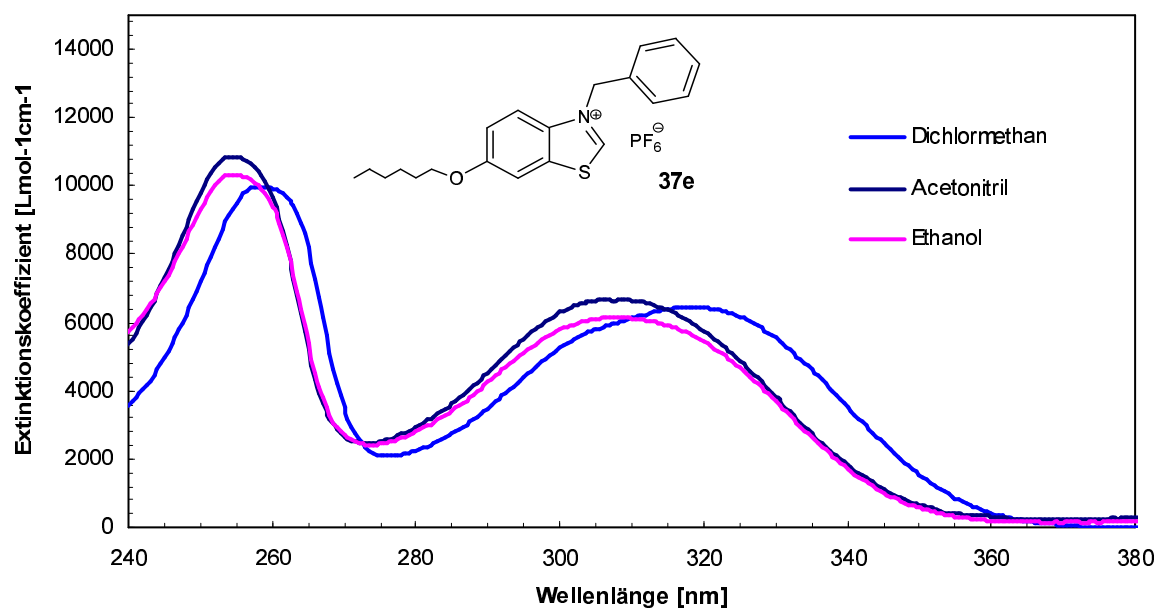
Zur Ermittlung des Einflusses der Polarität des Lösungsmittels auf die Lage und Intensität der Absorptionsmaxima der *N*-quaternären Benzothiazoliumhexafluorophosphate und -antimonate wurden neben UV-vis Spektren in Dichlormethan für einige Verbindungen auch Spektren in dem polaren aprotischen Lösungsmittel Acetonitril und dem polaren protischen Lösungsmittel Ethanol aufgenommen. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die aus den UV-Spektren ermittelte Lage der Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  bzw.  $\log \epsilon_{\max}$ .

**Tabelle 4.** Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  bzw.  $\log \epsilon_{\max}$  und Lage  $\lambda_{\max}$  der Absorptionsmaxima in UV-Absorptionsspektren von Benzothiazolium-Komplexsalzen in den Lösungsmitteln Dichlormethan, Acetonitril und Ethanol.

| Verbindung  | Dichlormethan            |  |                          | Acetonitril              |  |                          | Ethanol                  |  |                          |
|---|--------------------------|--|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
|   | $\lambda_{\max}$<br>[nm] | $\epsilon_{\max}$<br>[Lmol <sup>-1</sup><br>cm <sup>-1</sup> ] | log<br>$\epsilon_{\max}$ | $\lambda_{\max}$<br>[nm] | $\epsilon_{\max}$<br>[Lmol <sup>-1</sup><br>cm <sup>-1</sup> ] | log<br>$\epsilon_{\max}$ | $\lambda_{\max}$<br>[nm] | $\epsilon_{\max}$<br>[Lmol <sup>-1</sup><br>cm <sup>-1</sup> ] | log<br>$\epsilon_{\max}$ |
| <br><b>37a</b> | 238                      | 10053  | 4,00                     | 236                      | 9963   | 4,00                     | 235                      | 10162  | 4,00                     |
|   | 285                      | 6171   | 3,79                     | 282                      | 5545   | 3,74                     | 282                      | 4930   | 3,70                     |
| <br><b>38a</b> | 237                      | 9932   | 4,00                     | 235                      | 11063  | 4,04                     | 236                      | 10225  | 4,01                     |
|   | 284                      | 6134   | 3,79                     | 282                      | 5966   | 3,78                     | 283                      | 5595   | 3,75                     |
| <br><b>37g</b> | 244                      | 27698  | 4,44                     | 242                      | 26383  | 4,42                     | 241                      | 27829  | 4,44                     |
|   | 288                      | 9897   | 4,00                     | 285                      | 9765   | 4,00                     | 285                      | 9631   | 3,98                     |
| <br><b>37d</b> | 227                      | 6387   | 3,80                     | 215                      | 20065  | 4,30                     | 213                      | 26345  | 4,42                     |
|   | 259                      | 8959   | 3,95                     | 252                      | 10117  | 4,00                     | 252                      | 11588  | 4,06                     |
|   | 322                      | 5854   | 3,77                     | 312                      | 6121   | 3,78                     | 312                      | 6836   | 3,83                     |
| <br><b>37e</b> | 227                      | 7122   | 3,85                     | 213                      | 23416  | 4,37                     | 212                      | 25861  | 4,41                     |
|   | 258                      | 9971   | 4,00                     | 252                      | 10879  | 4,03                     | 251                      | 10344  | 4,01                     |
|   | 320                      | 6410   | 3,81                     | 309                      | 6631   | 3,82                     | 307                      | 6189   | 3,79                     |

|   |     |       |      |     |       |      |   |
|---|-----|-------|------|-----|-------|------|---|
| <br><b>37i</b> | 255 | 11999 | 4,08 | 250 | 12417 | 4,09 | Spektrum dieser Verbindung in Ethanol wurde nicht angefertigt |
|   | 313 | 6799  | 3,83 | 304 | 6883  | 3,84 |   |

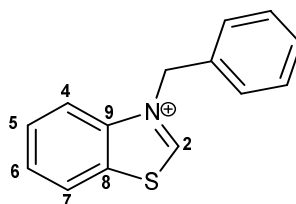
Für keine der Verbindungen wurde ein deutlicher Einfluss des Lösungsmittels auf den Extinktionskoeffizienten des langwelligsten UV-Absorptionsmaximums festgestellt. Darüber hinaus wurde in den Spektren der Verbindungen *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**) bzw. -antimonat (**38a**) und *N*-Benzyl-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37g**) auch die Lage der langwelligsten Absorptionsmaxima nicht signifikant durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst. Demgegenüber zeigen die Spektren der Alkoxy- bzw. Aryloxyderivate in Acetonitril und Ethanol langwelligste Absorptionsmaxima die im Vergleich zu ihrer Lage in Spektren der Verbindungen in Dichlormethan hypsochrom verschoben sind. Als Beispiel ist in Abb. 15 eine Überlagerung der für  $10^{-4}$  molare Lösungen von *N*-Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37e**) in den Lösungsmitteln Dichlormethan, Acetonitril und Ethanol erhaltenen UV-Spektren abgebildet. Alle Absorptionsmaxima dieser Verbindung wie auch der anderen donorsubstituierten Derivate treten in den beiden polaren Lösungsmitteln hypsochrom verschoben auf, wobei kaum ein Unterschied in Bezug auf die Lage der Absorptionsbanden zwischen Acetonitril und Ethanol zu beobachten ist.



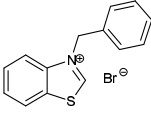
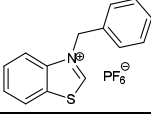
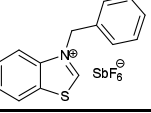
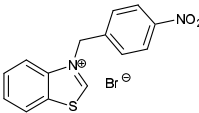
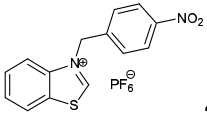
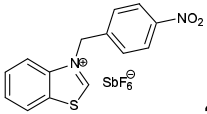
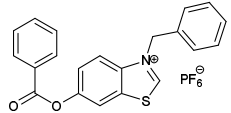
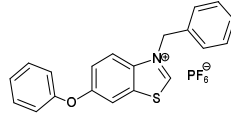
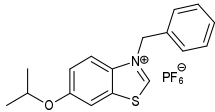
**Abb. 15.** Überlagerung der UV-Absorptionsspektren von *N*-Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37e**) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die durch die beiden polaren Lösungsmittel verursachte Erhöhung der für alle beobachtbaren elektronischen Übergänge benötigten Energie rührt von einer Vergrößerung des energetischen Abstands zwischen im Grundzustand besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen. Dies kann theoretisch durch eine Stabilisierung des Grundzustandes in Relation zum angeregten Zustand oder eine Destabilisierung des angeregten Zustandes in Relation zum Grundzustand durch das Lösungsmittel verursacht werden. Da beide Zustände im betrachteten Fall einen positiven ionischen Charakter besitzen, sollte ein polares Lösungsmittel einen stabilisierenden Einfluss sowohl auf den Grundzustand als auch auf den angeregten Zustand ausüben. Offensichtlich ist diese energetische Absenkung für den Grundzustand ausgeprägter als für den angeregten Zustand, so dass der für elektronische Übergänge, wie beispielsweise den HOMO-LUMO Übergang, benötigte Energiebetrag ansteigt.

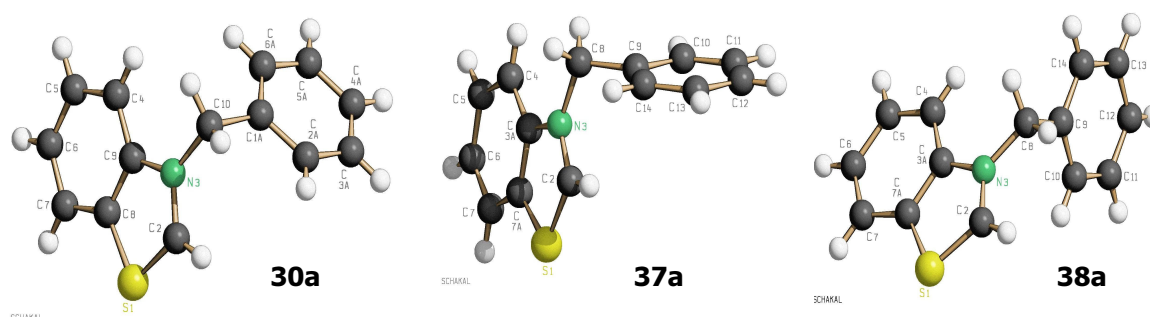
Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt wurde, konnten von einigen der synthetisierten Benzothiazoliumsalze Kristalle gewonnen werden, die sich zur Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen eigneten. In Tabelle 5 sind die für das heteroaromatische Ringsystem in diesen Röntgenstrukturanalysen aus den Atomkoordinaten ermittelten Bindungslängen für die *N*-quaternären Benzothiazolium-Komplexsalze **37a**, **38a**, **40a**, **41a**, **37d**, **37g** und **37i** und die Bromide **30a** und **34a** aufgeführt.



**Tabelle 5.** In Einkristallstrukturanalysen ermittelte Bindungslängen im heteroaromatischen Ringsystem von *N*-quaternären Benzothiazoliumsalzen.

| Verbindung   | Bindungslängen [Å] |         |         |          |          |          |          |          |         |          |                      |         |
|--|--------------------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------------------|---------|
|  | C2<br>N            | C2<br>S | C8<br>S | C7<br>C8 | C6<br>C7 | C5<br>C6 | C4<br>C5 | C4<br>C9 | C9<br>N | C8<br>C9 | CH <sub>2</sub><br>N | C6<br>O |
|  <b>30a</b>  | 1.31               | 1.69    | 1.73    | 1.39     | 1.37     | 1.41     | 1.37     | 1.39     | 1.40    | 1.40     | 1.48                 | -       |
|  <b>37a</b> | 1.31               | 1.68    | 1.72    | 1.40     | 1.37     | 1.39     | 1.38     | 1.39     | 1.40    | 1.38     | 1.50                 | -       |
|  <b>38a</b> | 1.35               | 1.66    | 1.72    | 1.42     | 1.36     | 1.37     | 1.38     | 1.40     | 1.38    | 1.36     | 1.47                 | -       |
|  <b>34a</b> | 1.31               | 1.69    | 1.74    | 1.39     | 1.38     | 1.39     | 1.38     | 1.40     | 1.39    | 1.39     | 1.47                 | -       |
|  <b>40a</b> | 1.32               | 1.67    | 1.73    | 1.40     | 1.38     | 1.39     | 1.37     | 1.39     | 1.40    | 1.39     | 1.47                 | -       |
|  <b>41a</b> | 1.33               | 1.67    | 1.73    | 1.41     | 1.37     | 1.41     | 1.37     | 1.41     | 1.40    | 1.37     | 1.47                 | -       |
|  <b>37g</b> | 1.30               | 1.69    | 1.73    | 1.39     | 1.35     | 1.40     | 1.38     | 1.39     | 1.39    | 1.39     | 1.49                 | 1.40    |
|  <b>37i</b> | 1.31               | 1.68    | 1.74    | 1.40     | 1.37     | 1.39     | 1.37     | 1.38     | 1.40    | 1.38     | 1.49                 | 1.38    |
|  <b>37d</b> | 1.31               | 1.69    | 1.74    | 1.39     | 1.38     | 1.40     | 1.36     | 1.38     | 1.39    | 1.38     | 1.49                 | 1.36    |

Vergleicht man die für die unsubstituierten Verbindungen *N*-Benzylbenzothiazoliumbromid (**30a**), -hexa-fluorophosphat (**37a**) und -hexafluoroantimonat (**38a**) erhaltenen Bindungslängen, so ist offensichtlich, dass die Bindungssituation im heteroaromatischen Ringsystem in der salzartigen Kristallstruktur durch die Art des Anions beeinflusst wird. Abb. 16 zeigt die in der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Einzelmolekülstrukturkonformationen dieser drei Verbindungen. Die entsprechenden Anionen sind in der Abbildung nicht dargestellt; es handelt sich links um das Bromid **30a**, in der Mitte um das Hexafluorophosphat **37a** und rechts um das Hexafluoroantimonat **38a**.



**Abb. 16.** In Kristallstrukturanalysen erhaltene Einzelmolekülstrukturen der Verbindungen *N*-Benzylbenzothiazoliumbromid (**30a** linke Struktur), *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**, Mitte) und *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat (**38a**, rechte Struktur). Die Anionen sind nicht abgebildet.

Da alle drei Verbindungen die gleiche kationische heteroaromatische Benzothiazoliumstruktur aufweisen, werden die in der Abbildung ersichtlichen konformellen Unterschiede durch die Verschiedenartigkeit des Anions und die sich daraus ergebenden Unterschiede in der günstigsten Konformation zum Aufbau des salzförmigen Festkörpers bestimmt.

Aus der Tabelle ist außerdem ersichtlich, dass in der Reihe der Hexafluorophosphate für die in Position C-6 des Benzothiazoliumsystems substituierten Verbindungen **37g**, **37i** und **37d** im Festkörper keine deutlichen Abweichungen in den Bindungslängen im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **37a** auftreten. Ein Austausch des Hexafluorophosphatanions in **37a** gegen das Hexafluoroantimonat der Verbindung **38a** mit gleichem Kation hat dagegen Auswirkungen auf die überwiegende Mehrzahl der beobachteten Bindungslängen.

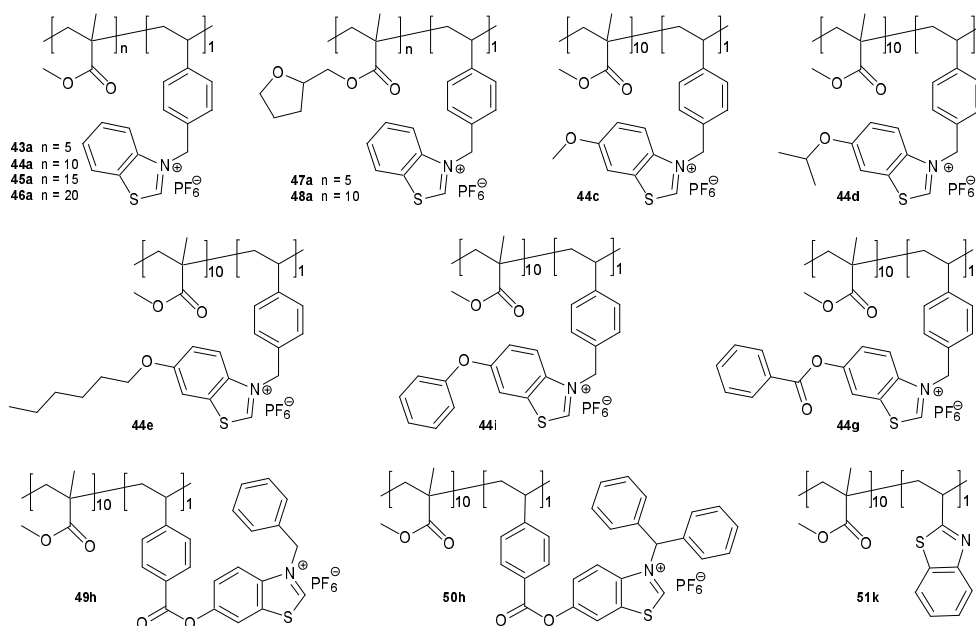
Die Röntgenstrukturanalysen erlauben daher keine Rückschlüsse oder Vergleiche mit spektroskopischen Daten der Verbindungen im gelösten Zustand. Einzig die Abnahme der Bindungslänge C6-O von 1.40 Å im Benzoylderivat **37g** über 1.38 Å im Phenoxyderivat **37i** zu 1.36 Å im Isopropoxyderivat **37d** lässt sich gut mit den für das Kohlenstoffatom C-6 in  $^{13}\text{C}$  Spektren beobachteten Signallage korrelieren. Mit Abnahme der Bindungslänge erscheint diese Resonanz wie zu erwarten bei zunehmend tieferem Feld und kommt in **37g** bei 149.98 ppm, in **37i** bei 155.04 ppm und in **37d** bei 157.53 ppm zu liegen.

## 2.2 Polymergebundene Benzothiazoliumsalze: Synthese und spektroskopische Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben Synthese und Untersuchung der Eigenschaften niedermolekularer Benzothiazoliumsalze auch die Polymeranbindung der photoreaktiven ionischen Benzothiazoliumstruktur angestrebt. Hinsichtlich der zu untersuchenden Verwendung dieser Polymere als latente Makroinitiatoren für kationische Epoxidpolymerisationen erschien die Synthese von Homopolymeren wenig sinnvoll, da diese Polyelektrolyte wenig in unpolaren Medien, wie z.B. typischen Epoxidmonomeren, löslich sein sollten. Kriterien zur Auswahl eines geeigneten radikalisch polymerisierbaren Comonomeren im Rahmen systematischer Betrachtungen waren neben der Kompatibilität mit konventionellen Diepoxidformulierungen und Standardmonoepoxiden wie z. B. Cyclohexenoxid und Glycidylphenylether, die Abwesenheit im nahen UV-Bereich absorbierender, basischer oder solcher Gruppen, die potentiell eine cointitierende Wirkung ausüben könnten. Zur Gewährleistung der Kompatibilität wurden nicht zu hohe Molekulargewichte angestrebt.

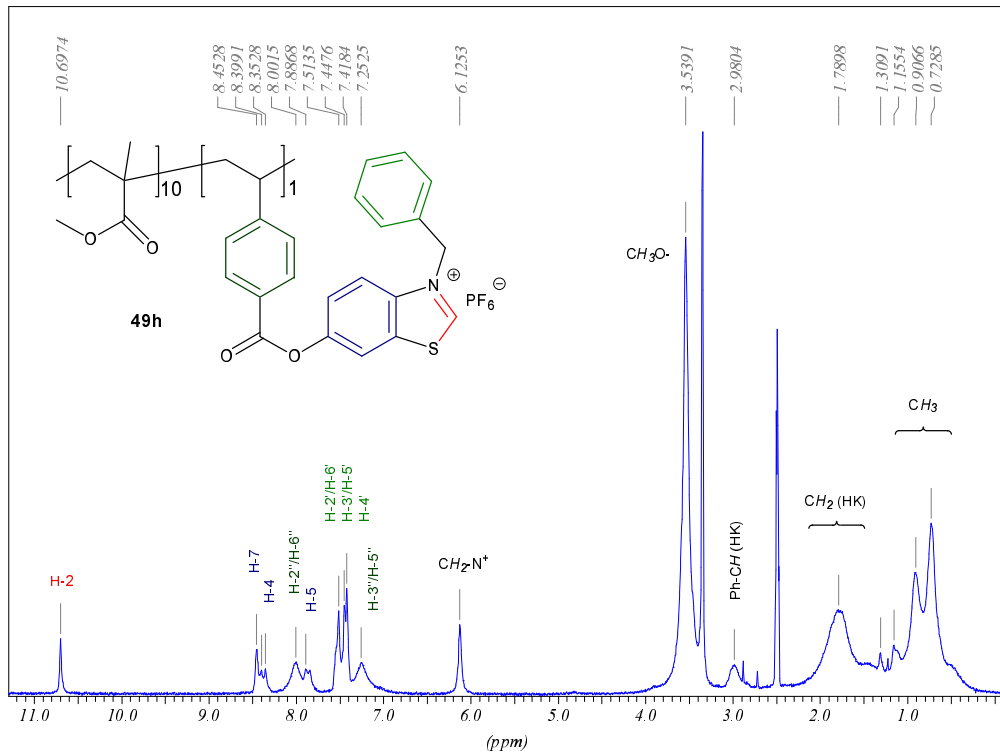
Wie in Kap. 2.1.2 erwähnt, konnte 2-Vinylbenzothiazol (**1k**) nicht erfolgreich quaternisiert werden, sondern es entstanden unter Verlust der Doppelbindung komplexe Produktgemische. Dieses Monomer wurde daher zunächst unter Zusatz von 4 mol % AIBN mit MMA im Verhältnis 1:10 radikalisch copolymerisiert. In mehreren Ansätzen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wurde anschließend versucht, das erhaltene Copolymere **51k** (siehe Abb. 17) mit überschüssigem Benzylbromid zu quaternisieren. Polymeranaloge Quaternisierungen erfordern in der Regel sehr viel längere Reaktionszeiten und drastischere Reaktionsbedingungen als die niedermolekularen Substanzen. Aus keinem der Versuche konnte auch nach mehrwöchiger Reaktionszeit ein zu einem nachweisbaren Grad quaternisiertes Polymer isoliert werden. Dies ist insofern verständlich als sich der zu quaternisierende Stickstoff sehr nahe am *backbone* des Polymers befindet. Die polymeranaloge teilweise Quaternisierung von Poly-2-vinylpyridin, mit selber relativer Stellung von *backbone* und Stickstoff durch Benzylbromid ist bekannt<sup>162</sup>, allerdings weist Pyridin im Vergleich zu Benzothiazol eine deutlich höhere Nukleophilie auf.

Die verschiedenen monomeren *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphate **39a**, **39c-e**, **39g** und **39i** sowie *N*-Diphenylmethyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (**42h**) und *N*-Benzyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (**37h**) wurden in Acetonitril, unter Zusatz von 4 mol % AIBN und 0.5 mol % Lithiumhexafluorophosphat als niedermolekularem Fremdsalz, mit MMA im Verhältnis 1:10 radikalisch zu den ionischen Copolymeren **44a**, **44c-e**, **44g**, **44i**, **49h** und **50h** copolymerisiert (siehe Abb. 17). Alle Copolymerisationsansätze wurden unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellt, 15 min in der Kälte mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült, verschlossen, für 24 h in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt und anschließend in Methanol gefällt. Das Monomer *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat **39a** wurde nach diesem Verfahren mit MMA auch im Verhältnis 1:5, 1:15 und 1:20 zu den Copolymeren **43a**, **45a** und **46a**, sowie mit dem Comonomer Tetrahydrofurfurylmethacrylat (THFMA) im Verhältnis 1:5 und 1:10 zu den Copolymeren **47a** und **48a** umgesetzt. Abb. 17 gibt einen Überblick über die hergestellten Copolymere, die alle nach vorliegenden Erkenntnissen in der Literatur bisher unbekannt sind. Es sei auf die verschiedene Anbindung der Benzothiazoliumgruppierungen an das *backbone* hingewiesen. In den Copolymeren **43-48** erfolgt sie über den Substituenten am quaternären Stickstoff, in den Copolymeren **49-51** über ein C-Atom des Heterocyclus.

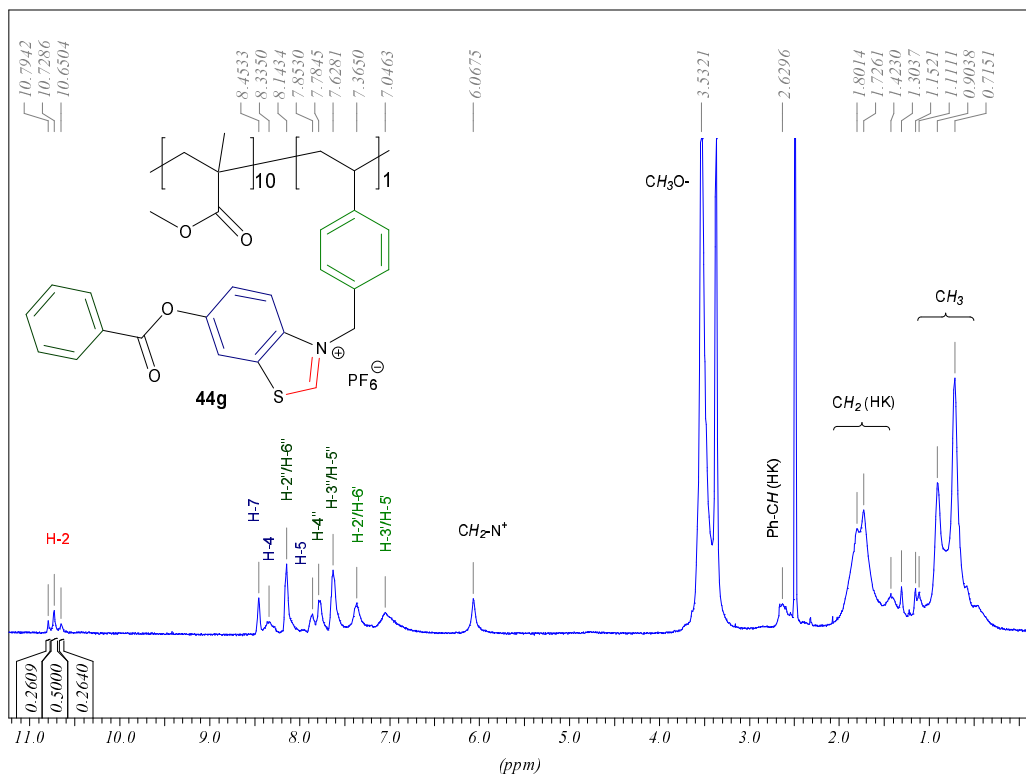


**Abb. 17.** Durch radikalische Copolymerisation hergestellte polymergebundene Benzothiazolderivate.

Alle Copolymere wurden nach der Fällung bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet. Die Bestimmung des Einbauverhältnisses der Monomere in die Copolymere mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie erfolgte in Deuteriochloroform durch Ermittlung der Relationen der Signale des Heteroaromaten zur MMA-Methoxygruppe (bei THFMA zur  $\text{CH}_2\text{-O}$ -Gruppe). Im Rahmen der Messgenauigkeit dieser NMR-Analyse konnte festgestellt werden, dass keine Abweichungen zum eingesetzten Monomerverhältnis auftraten. In Abb. 17 sind daher diese Werte angegeben. Die  $^1\text{H}$  NMR Spektren der copolymeren Benzothiazoliumhexafluorophosphate zeigen in den heteroaromatischen Signalen generell ähnliche Charakteristika wie die entsprechenden niedermolekularen Salze. Abhängig von der Entfernung der entsprechenden Protonen zum *backbone* sind die Signale mäßig bis stark verbreitert. Während das Proton H-2 bei Messungen in Deuteriochloroform bei allen Copolymeren als verbreitertes Singulett erscheint, werden in  $\text{DMSO-d}_6$  für die Copolymere **43-48**, in denen die Polymeranbindung der Benzothiazoliumgruppe über die *N*-quaternäre Styrylgruppe realisiert ist, für dieses Proton drei Signale beobachtet. In den Copolymeren **49h** und **50h**, die eine Anbindung dieser Gruppe über C-6 des Benzothiazols aufweisen, wird dagegen auch in  $\text{DMSO-d}_6$  ein, im Vergleich zur Signalform in Deuteriochloroform, schärferes Singulett gefunden. Die Abb. 18 und Abb. 19 zeigen zur Verdeutlichung dieses Phänomens die  $^1\text{H}$  NMR Spektren der konstitutionsisomeren Copolymere **49h** und **44g** in  $\text{DMSO-d}_6$ .



**Abb. 18.**  $^1\text{H}$  NMR von Poly-[*N*-Benzyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*co*-methylmethacrylat] (**49h**) in  $\text{DMSO-d}_6$ .



**Abb. 19.**  $^1\text{H}$  NMR von Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat-*co*-methylmethacrylat] (**44g**) in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Die Aufspaltung des Signals von H-2 ist offensichtlich vom Abstand dieses Protons zum *backbone* abhängig. Das Signalverhältnis von ca. 0.25 : 0.5 : 0.25 der drei Singulets kann statistisch nicht mit einer chemisch unterschiedlichen Umgebung in Einklang gebracht werden, spiegelt aber genau das für ein ataktisches Polymer zu erwartende Verhältnis an konfigurativen unterschiedlichen isotaktischen, heterotaktischen und syndiotaktischen MMA-BT-MMA-Triaden wieder.

Die IR-Spektren der copolymeren Benzothiazoliumhexafluorophosphate zeigen neben der üblichen Bandenverbreiterung als wichtigste Charakteristika die für Polymethacrylate typische Bande der Carbonylstreckschwingung (unkonjugiert) bei ca.  $1728\text{ cm}^{-1}$  und weiterhin die für Hexafluorophosphate typische starke Absorption bei ca.  $850\text{ cm}^{-1}$ .

GPC-Messungen der ionischen Copolymere wurden in DMF (0.1 % LiBr,  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) auf HEMA-Säulen durchgeführt. Chloroform war, obwohl die Copolymere in diesem Lösungsmittel löslich sind, als Elutionsmittel für die GPC auf SDV-Säulen nicht geeignet. Die GPC-Messungen in DMF lieferten aufgrund der angestrebten und in der Regel erhaltenen Molekulargewichte unter  $10\,000\text{ g/mol}$  für die meisten Benzothiazoliumhexafluorophosphat-Copolymere keine exakt quantifizierbare universelle Kalibrierung über das Viskositätssignal. Es musste daher alleinig eine Kalibrierung mit PS-Standards zur Ermittlung der Molekulargewichtsverteilung verwendet werden. In diesem Fall handelt es sich um eine Relativmethode, in der von den Elutionsvolumina, d.h. der Größe bzw. genauer dem hydrodynamischen Volumen von Kalibrierstandards mit bekanntem Molekulargewicht auf das Molekulargewicht der unbekannt Probe geschlossen wird. Diese Methode kann natürlich nur dann realistische Molekulargewichte liefern, wenn Moleküle eines bestimmten Molekulargewichtes dieser Polymerprobe auch tatsächlich das selbe hydrodynamische Volumen aufweisen wie Kalibrierstandardmoleküle dieses Molekulargewichtes. Dies ist im vorliegenden Fall der Verwendung von nicht-ionischen Polystyrol-Kalibrierstandards zur Ermittlung der Molekulargewichte von Copolymeren mit ionischen Benzothiazoliumsalzgruppierungen mit äußerster Wahrscheinlichkeit keine zulässige Annahme. Das Verhalten von ionischen Polymeren in Lösung unterscheidet sich stark von dem neutraler Polymere. So verändert sich z.B. die Konformation ionischer Polymere mit flexibler Hauptkette und damit ihre Größe in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Lösung<sup>163</sup>. Es ist daher nicht zu erwarten, dass ein Polystyrolmolekül in DMF, dem Ionen zugesetzt wurden, das gleiche hydrodynamische Volumen aufweist wie ein ionisches Copolymermolekül gleichen Molekulargewichtes. Somit konnten durch die vorgenommene Kalibrierung mit Polystyrolstandards nur apparente Molekulargewichte erhalten werden.

Die universelle Kalibrierung über das Viskositätssignal nutzt den Zusammenhang, dass das hydrodynamische Volumen von Polymeren in Lösung ein Maß für ihre Größe ist und durch das Produkt aus intrinsischer Viskosität und Molekulargewicht repräsentiert werden kann. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich, dass Proben mit geringerer intrinsischer Viskosität bei gleichem hydrodynamischen Volumen ein höheres Molekulargewicht aufweisen. Obwohl wie erwähnt aufgrund der intensitätsschwachen Viskositätssignale für die meisten im Rahmen dieser Dissertation hergestellten Copolymere keine exakte universelle Kalibrierung möglich war, war immerhin festzustellen, dass die intrinsische Viskosität bei gleichem hydrodynamischen Volumen stets wesentlich geringer war als die der PS-Standards. Aufgrund des obigen Zusammenhanges wären also die realen mittleren Molmassen der hergestellten ionischen Copolymere deutlich höher anzunehmen als die über die alleinige relative Kalibrierung mittels PS-Standards ermittelten apparenten mittleren Molekulargewichte. Aus einem Ansatz zur Synthese von Poly- $[N-(p\text{-vinylbenzyl})\text{-}6\text{-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat-}co\text{-methylmethacrylat}]$  1:10 (**44i**) wurde dieses Copolymer mit so hohem Molekulargewicht erhalten, dass das Viskositätssignal für eine exakte Auswertung intensiv genug war. Es ergab sich aus der universellen Kalibrierung ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $20\,000\text{ g/mol}$ . Demgegenüber wurde unter alleiniger relativer Kalibrierung mittels PS-Standards ein apparentes zahlenmittleres Molekulargewicht von  $12\,000\text{ g/mol}$  erhalten. Aufgrund dieses Ergebnisses und der für alle synthetisierten ionischen Copolymere beobach-



teten niedrigeren intrinsischen Viskosität können also tatsächlich für alle copolymeren Benzothiazoliumhexafluorophosphate höhere reale mittlere Molekulargewichte angenommen werden.

In den GPC Messungen wurde außerdem für alle ionischen Copolymere ein geringfügiger Versatz des bei 254 nm aufgenommenen UV-Detektorsignals relativ zum RI-Signal zu höheren Molekulargewichten beobachtet. Da die Benzothiazoliumgruppierungen im Gegensatz zu den Methacrylgruppierungen bei dieser Wellenlänge absorbieren und die Stärke des UV-Signals von der Konzentration UV-absorbierender Gruppen abhängt, resultiert der leichte Signalversatz aus einem etwas vermehrten Auftreten der ionischen heteroaromatischen Gruppierungen in längeren Polymerketten, d.h. aus einer leichten Bevorzugung des Einbaus eines Benzothiazoliummonomers vor MMA beim Aufbau des Copolymeren. Für das nichtionische Copolymere **51k** aus 2-Vinylbenzothiazol und MMA wurde ein leichter umgekehrter Versatz der UV- und RI-Detektorsignale festgestellt. In diesem Fall wird also MMA etwas bevorzugt eingebaut. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die mittels GPC in DMF (75 °C, 0,1 % LiBr) ermittelten apparenten, polystyrolanalogen zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewichte, die Polydispersitäten und die aus DSC-Messungen erhaltenen Glasübergangstemperaturen.

**Tabelle 6.** Apparente polystyrolanaloge mittlere Molekulargewichte und Polydispersitäten der synthetisierten Copolymere aus GPC-Messungen in DMF (75 °C, 0,1 % LiBr, HEMA) und aus DSC-Messungen ermittelte Glasübergangstemperaturen.

| Copolymer   | M <sub>n</sub><br>[g/mol] | M <sub>w</sub><br>[g/mol] | D   | T <sub>g</sub><br>[°C] | Copolymer  | M <sub>n</sub><br>[g/mol] | M <sub>w</sub><br>[g/mol] | D               | T <sub>g</sub><br>[°C] |
|---|---------------------------|---------------------------|-----|------------------------|--|---------------------------|---------------------------|-----------------|------------------------|
| <b>51k:</b> Poly-(2-vinylbenzothiazol- <i>co</i> -methylmethacrylat) 1:10   | 21000                     | 43000                     | 2,0 | 117                    | <b>44c:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-methoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10               | 3000                      | 9600                      | 3,2             | 130                    |
| <b>43a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:5              | 2000                      | 7800                      | 3,9 | 146                    | <b>44d:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10            | 2600                      | 11700                     | 4,5             | 121                    |
| <b>44a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10             | 3000                      | 12000                     | 4,0 | 134                    | <b>44e:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10              | 3200                      | 12000                     | 3,7             | 110                    |
| <b>45a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:15             | 2600                      | 9900                      | 3,8 | 125                    | <b>44i:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10               | 12000<br>20000*           | 27600<br>38000*           | 2,3<br>1,9<br>* | 122                    |
| <b>46a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:20             | 2700                      | 10650                     | 3,9 | 111                    | <b>44g:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10            | 4800                      | 16500                     | 3,4             | 130                    |
| <b>47a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -tetrahydrofurfurylmethacrylat] 1:5  | 3300                      | 17700                     | 5,4 | 105                    | <b>49h:</b> Poly-[ <i>N</i> -Benzyl-6-( <i>p</i> -vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10           | 2800                      | 11400                     | 4,1             | 130                    |
| <b>48a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -tetrahydrofurfurylmethacrylat] 1:10 | 8500                      | 40000                     | 4,7 | ?                      | <b>50h:</b> Poly-[ <i>N</i> -(Diphenylmethyl)-6-( <i>p</i> -vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10 | 6900                      | 17000                     | 2,5             | 135                    |

\*universelle Kalibrierung

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die gemessenen Glasübergangstemperaturen wie zu erwarten in der Reihe der Copolymere des *N*-Vinylbenzylbenzothiazoliumhexafluorophosphates mit MMA in den Verhältnissen 1:5 (**43a**), 1:10 (**44a**), 1:15 (**45a**) und 1:20 (**46a**) mit abnehmendem Anteil der ioni-

schen Struktur sinken. Auch die verschiedenen Substituenten am *N*-quaternären Heteroaromaten haben offensichtlich einen Einfluss auf die Temperatur des Glasüberganges der Copolymere. So weisen alle Copolymere substituierter Benzothiazoliumsalzmonomere bis auf **50h** einen niedrigeren  $T_g$  auf als das entsprechend zusammengesetzte Copolymere **44a** des unsubstituierten Monomeren. Darüberhinaus sind die Werte für die Benzoyloxybenzothiazoliumgruppierungen tragenden Copolymere **44g**, **49h** und **50h** höher als für die Ethergruppierungen am Heteroaromaten tragenden Copolymere **44d**, **44i** und **44e**. Die Rigidität bzw Flexibilität der Substituenten an den ionischen Seitengruppen scheint also einen Einfluss auf  $T_g$  zu haben, und das Copolymere **44e** mit der längsten und damit konformationsflexibelsten Alkyloxykette in dieser Position besitzt die niedrigste Glasübergangstemperatur. Die beiden konstitutionsisomeren Copolymere **44g** und **49h** weisen dagegen die gleiche Glasübergangstemperatur auf. Die Art der Anbindung der ionischen heteroaromatischen Gruppierungen an das *backbone* hat also vermutlich keinen ausgeprägten Einfluss auf die Beweglichkeit von Kettensegmenten.

Zur Aufnahme der UV-vis Absorptionsspektren wurden wie für die niedermolekularen Benzothiazoliumderivate  $10^{-4}$  molare Lösungen der Copolymere in Dichlormethan verwendet. Tabelle 7 führt die ermittelten Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$ , die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  und  $\log \epsilon_{\max}$  auf.

**Tabelle 7.** Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  bzw.  $\log \epsilon_{\max}$  und Lage  $\lambda_{\max}$  der Absorptionsmaxima in UV-Absorptionsspektren von in Bezug auf die Repetiereinheit  $10^{-4}$  molaren Lösungen der hergestellten ionischen Copolymere in Dichlormethan.

| Copolymer   | $\lambda_{\max}$<br>[nm] | $\epsilon_{\max}$<br>[Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | log<br>$\epsilon_{\max}$ | Copolymer  | $\lambda_{\max}$<br>[nm] | $\epsilon_{\max}$<br>[Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | log<br>$\epsilon_{\max}$ |
|---|--------------------------|---|--------------------------|--|--------------------------|---|--------------------------|
| <b>43a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinyl-benzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:5             | 230                      | 13697   | 4,1                      | <b>44d:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10            | 250                      | 38875   | 4,6                      |
|   | 278                      | 4060  | 3,6                      |  | 282                      | 26745   | 4,4                      |
|   | 274*                     | 5719*   | 3,8*                     |  | 317                      | 7655  | 3,9                      |
| <b>44a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinyl-benzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10            | 230                      | 16626   | 4,2                      | <b>44e:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10              | 229                      | 19128   | 4,3                      |
|   | 281                      | 6513  | 3,8                      |  | 256                      | 12819   | 4,1                      |
|   | 274*                     | 5840*   | 3,8*                     |  | 311                      | 6613  | 3,8                      |
| <b>45a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinyl-benzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:15            | 230                      | 18116   | 4,2                      | <b>44i:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10               | 230                      | 23500   | 4,4                      |
|   | 281                      | 7074  | 3,8                      |  | 254                      | 12869   | 4,1                      |
|   | 274*                     | 6171*   | 3,8*                     |  | 306                      | 6490  | 3,8                      |
| <b>46a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinyl-benzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:20            | 231                      | 19920   | 4,3                      | <b>44g:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10            | 235                      | 23401   | 4,4                      |
|   | 282                      | 7560  | 3,9                      |  | 285                      | 8096  | 3,9                      |
|   | 275*                     | 6560*   | 3,8*                     |  |                          |   |                          |
| <b>48a:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -tetrahydrofurfurylmethacrylat] 1:10 | 231                      | 1654  | 4,2                      | <b>49h:</b> Poly-[ <i>N</i> -Benzyl-6-( <i>p</i> -vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10           | 249                      | 19712   | 4,3                      |
|   | 282                      | 6800  | 3,8                      |  | 286                      | 8135  | 3,9                      |
|   |                          |   |                          |  |                          |   |                          |
| <b>44c:</b> Poly-[ <i>N</i> -( <i>p</i> -vinylbenzyl)-6-methoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10    | 254                      | 15665   | 4,2                      | <b>50h:</b> Poly-[ <i>N</i> -(Diphenylmethyl)-6-( <i>p</i> -vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat- <i>co</i> -methylmethacrylat] 1:10 | 222                      | 35514   | 4,5                      |
|   | 283                      | 7180  | 3,8                      |  | 250                      | 39721   | 4,6                      |
|   | 308                      | 7180  | 3,8                      |  | 293                      | 11838   | 4,1                      |

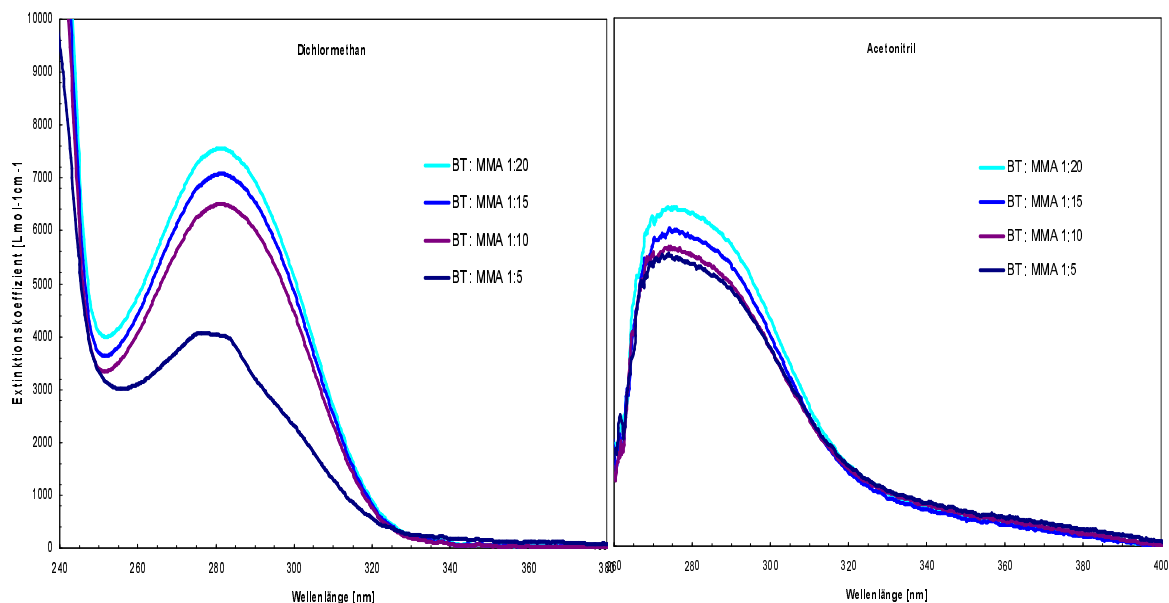
\*Spektrum wurde in Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen

Um mit den für die niedermolekularen Modellverbindungen beobachteten Extinktionen vergleichbare Werte zu erhalten, wurden Lösungen der Copolymere in Dichlormethan hergestellt, die ca.  $10^{-4}$  molar in Bezug auf die Konzentration der photoaktiven heteroaromatischen Seitengruppen waren. Zur Bestimmung der ungefähr benötigten Einwaage und zur Ermittlung der Konzentration aus der exakten

Einwaage, wie es für die Berechnung der molaren Extinktionskoeffizienten nötig ist, wurde das Molekulargewicht der nach dem eingesetzten Monomerverhältnis zu erwartenden Repetiereinheit verwendet. Vergleicht man jeweils für die energieärmste Absorptionsbande der Copolymere die so berechneten Extinktionskoeffizienten mit dem in Tabelle 3 (Kap. 2.1.4) aufgeführten Wert für die entsprechende niedermolekulare Benzothiazoliumverbindung, so ist an der in der Regel recht guten Übereinstimmung der Werte abzulesen, dass die *N*-quaternäre Benzothiazoliumsalzkomponente tatsächlich im erwarteten Verhältnis eingebaut wurde.

Für die Lage des Absorptionmaximums  $\lambda_{\max}$  der energieärmsten Absorptionsbande wurde in der Reihe der Copolymere mit verschiedenen substituierten Benzothiazoliumderivaten als Seitengruppe die gleiche Abstufung wie in den niedermolekularen Derivaten beobachtet. So weist das MMA-Copolymere **44g** des quaternären Benzoyloxybenzothiazoliummonomeren ein nur geringfügig energieärmeres langwelligstes Absorptionmaximum auf als das entsprechend zusammengesetzte Copolymere **44a** des unsubstituierten Monomeren. Die bathochrome Verschiebung fällt für die Ethergruppierungen am Heteroaromaten tragenden Copolymere **44c-e** und **44i** deutlich stärker aus. Wie in den niedermolekularen Verbindungen spiegelt sich in der Reihenfolge Isopropoxy (Copolymer **44d**) > Hexyloxy (Copolymer **44e**) > Methoxy (Copolymer **44c**) > Phenoxy (Copolymer **44i**) der donierende Charakter dieser Gruppierungen wider. Die langwelligsten Absorptionmaxima  $\lambda_{\max}$  treten in den UV-Absorptionsspektren der meisten Copolymere im Vergleich zur Lage in Spektren der entsprechend substituierten niedermolekularen Verbindung geringfügig hypsochrom verschoben auf.

In UV-Spektren der Copolymere des Monomers *N*-Vinylbenzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat mit MMA in den Verhältnissen 1:5 (**43a**), 1:10 (**44a**), 1:15 (**45a**) und 1:20 (**46a**) in Dichlormethan wurde für die langwelligste Absorption des Copolymeren **43a** mit dem erwarteten Einbauverhältnis 1:5 ein wesentlich niedrigerer Extinktionskoeffizient ermittelt als für die restlichen Mitglieder dieser Reihe. Abb. 20 zeigt links in Überlagerung die für diese vier Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung aus UV-Spektren in Dichlormethan ermittelten Extinktionskoeffizienten im Wellenlängenbereich der langwelligsten Absorptionsbande. Da die Extinktionskoeffizienten für **43a** unter Verwendung des Molekulargewichtes der Repetiereinheit mit der Zusammensetzung 1:5 ermittelt wurden, könnte die beobachtete Diskrepanz theoretisch auf einen deutlich geringeren Einbau des heteroaromatischen Monomers, als es dem eingesetzten Monomerverhältnis entspräche, zurückzuführen sein. Diese Vermutung wird allerdings durch das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum dieses Copolymeren nicht belegt. Von den vier Copolymeren der Reihe wurden darüber hinaus UV-Spektren in Acetonitril angefertigt. Ausschnitte aus diesen Spektren sind in Überlagerung im rechten Teil von Abb. 20 dargestellt. In diesem Lösungsmittel wurden für das Copolymere **43a** deutlich höhere Extinktionskoeffizienten der langwelligsten Absorptionsbande als in Dichlormethan ermittelt. Sie liegen nun in der gleichen Größenordnung wie die Werte der anderen Mitglieder der Reihe und die entsprechende niedermolekulare Verbindung **37a**. Das ionische Copolymer der Zusammensetzung 1:5 wird demnach durch das unpolarere Lösungsmittel Dichlormethan nicht vollständig solvatisiert, obwohl sich die absolute Konzentration an ionischen Gruppen aufgrund der Einwaage auf die Repetiereinheit nicht von der der anderen Copolymere dieser Reihe unterschied.



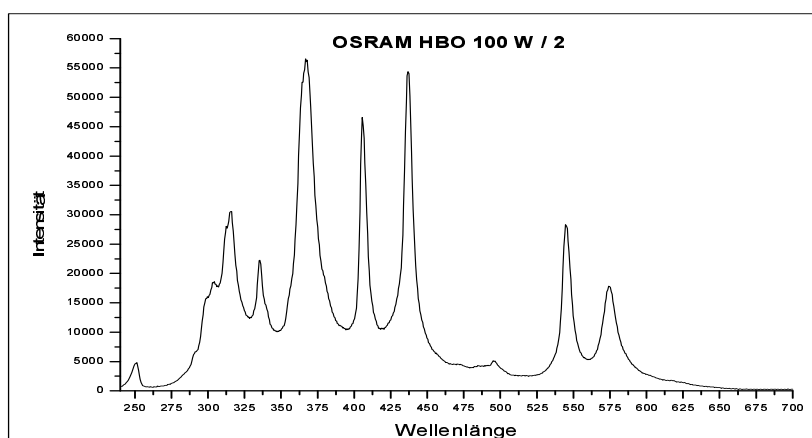
**Abb. 20.** Ausschnitte aus den derivatisierten UV-Spektren in Dichlormethan (links) und Acetonitril (rechts) der Copolymere des Monomers *N*-Vinylbenzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat mit MMA in den Verhältnissen 1:5 (**43a**), 1:10 (**44a**), 1:15 (**45a**) und 1:20 (**46a**).

Dies ist ein für ionische Polymere zu erwartender Effekt. Das Copolymere **43a** weist pro Makromolekül die höchste Zahl von an die Polymerkette gebundenen Ladungsträgern auf. Im Unterschied zu einem niedermolekularen Elektrolyt können sich diese polymergebundenen gleichsinnigen Ladungsträger in Lösung nicht durch Diffusion aus dem Wege gehen. Es kommt in allen Copolymeren der untersuchten Reihe in Lösung durch die Solvataion und die Diffusion der niedermolekularen Hexafluorophosphatanionen zu einer intramolekularen elektrostatischen Abstoßung der kationischen Seitengruppen. Offensichtlich erlaubt jedoch die geringere Konzentration an Ladungsträgern entlang der Polymerkette in den Copolymeren der Zusammensetzung 1:10, 1:15 und 1:20 auch im unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan die Annahme einer (aufgeweiteten) Konformation mit ausreichendem Abstand der gleichsinnigen Ladungen. Wie aus dem linken Graphen der Abb. 20 ersichtlich, werden in Dichlormethan auch für die Extinktionskoeffizienten der Copolymere der Zusammensetzung 1:10, 1:15 und 1:20 geringfügige Unterschiede beobachtet. Die Intensität dieser Absorption steigt dabei mit abnehmendem Anteil an ionischer Struktur im Polymeren. Da der Unterschied in Acetonitril etwas weniger ausgeprägt ist, könnte auch diese Abstufung auf Solvataionseffekte zurückzuführen sein. Sehr wahrscheinlich tritt aber darüberhinaus tatsächlich eine geringfügige Abweichung der Copolymerzusammensetzung vom eingesetzten Monomerverhältnis auf. Aus dem leichten Versatz des RI- und UV-Detektorsignals in GPC Messungen wurde bereits geschlossen, dass beim Aufbau der Copolymere der Einbau der Benzothiazoliummonomere leicht vor dem von MMA bevorzugt wird. Dies sollte nicht nur zu einer heterogenen Zusammensetzung der Polymerketten mit vermehrtem Auftreten der ionischen Struktur in längeren Ketten, sondern, da kein vollständiger Umsatz erreicht wird, auch zu einer leichten Abweichung der Gesamtzusammensetzung des Copolymeren vom eingesetzten Monomerverhältnis zugunsten des ionischen Monomers führen. Um mit den UV-Messungen in Einklang zu stehen, müsste diese Abweichung im betrachteten Molenbruchbereich mit sinkendem Molenbruch des ionischen Benzothiazoliummonomers in der Monomermischung zunehmen. Das Copolymerisationsverhalten der verwendeten Monomerpaarung wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher untersucht.

## 2.3 Wirksamkeit der Benzothiazoliumsalze als latente kationische Initiatoren

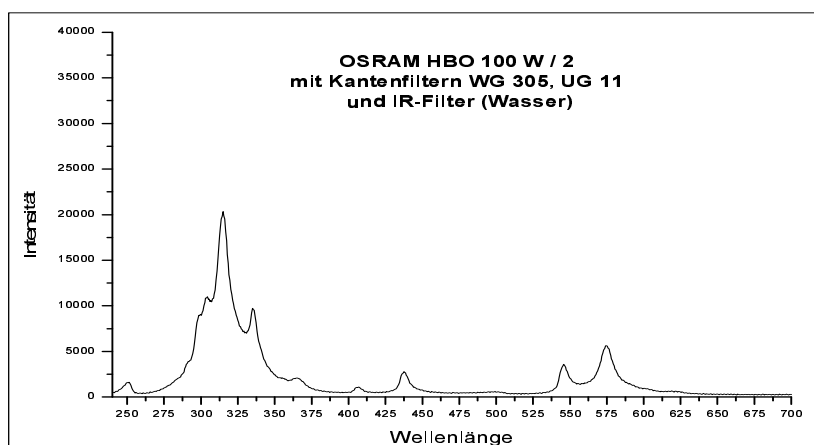
In vorangegangenen Kapiteln wurde die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung von verschiedenen substituierten *N*-quaternären, niedermolekularen und polymergebundenen Benzothiazolium-Komplexsalzen beschrieben. Die Einführung von Substituenten erfolgte hauptsächlich in Hinblick auf eine Beeinflussung der UV spektroskopischen Absorptionscharakteristika. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Substitution je nach Substituent eine geringfügige bis ausgeprägte bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums erreicht wird. Es galt nun die Eignung der hergestellten niedermolekularen und polymergebundenen Benzothiazoliumsalze als photokationische bzw. thermische Initiatoren für die kationische Polymerisation von Epoxiden zu untersuchen und zu eruieren, ob und welche Zusammenhänge zwischen Struktur und Initiatorwirksamkeit bestehen.

Für Bestrahlungen auf der optischen Bank wurde eine 100 W Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe HBO 100 W/2 der Firma Osram in einem Gehäuse A 1000 der Firma PTI mit Fokussiervorrichtung und Wasserkühlung verwendet. Abb. 21 zeigt das Emissionsspektrum dieser Lampe.



**Abb. 21.** Emissionsspektrum der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe HBO 100 W / 2 der Firma OSRAM.

Um das Emissionsspektrum der Lage der langwelligsten Absorptionsbanden zwischen 280 bis 322 nm in den zu untersuchenden Benzothiazoliumsalzen anzupassen und die Abstrahlung von Wärmestrahlung zu minimieren, wurden der Lampe ein IR-Filter (Wasser) und Kantenfilter (Oriel WG 305, UG 11) vorgesetzt (Abb. 22).



**Abb. 22.** Emissionsspektrum der HBO 100 W / 2 bei vorgesetzten Kanten- und IR-Filtern.

Wie aus Abb. 22 ersichtlich, konnte mit der Kombination dieser Filter die Hauptabstrahlung der HBO Lampe auf den Bereich zwischen ca. 285 bis 340 nm beschränkt werden. Die Leistung der Lampe ließ sich über eine Regeleinheit LPS 200X der Firma PTI steuern. Die Konstanz der Lichtintensität während des Versuchs und für Versuchsreihen untereinander wurde mittels eines Powermeters überprüft.

Alle in den nächsten Kapiteln beschriebenen Bestrahlungen wurden, soweit nicht ausdrücklich anders erwähnt, auf der optischen Bank im Fokus dieser Lampe durchgeführt.

### 2.3.1 Verfolgung der photokationischen Epoxidpolymerisation mittels IR-Spektroskopie

Die cyclische Oxiranstruktur von Epoxiden und die Alkyletherstrukturen von Polyepoxiden weisen im IR-Bereich des elektromagnetischen Wellenspektrums für die jeweilige Struktur charakteristische, auf die C-O-Valenzschwingung zurückzuführende Absorptionen auf. Daher ermöglicht die IR-Spektroskopie prinzipiell die Verfolgung der in diesem Fall durch Bestrahlung ausgelösten kationischen Polymerisation eines Epoxides. In Vorversuchen stellte sich heraus, dass das sehr reaktive Monoepoxid Cyclohexenoxid (**52**, CHO) für eine Verfolgung der Polymerisation mit der verwendeten, im folgenden näher beschriebenen Messanordnung ungeeignet war. Es wurde daher das reaktionsträgere Monoepoxid Glycidylphenylether (**53**, GPE) verwendet (Abb. 23).

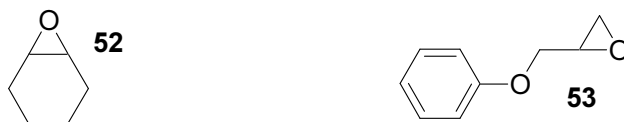
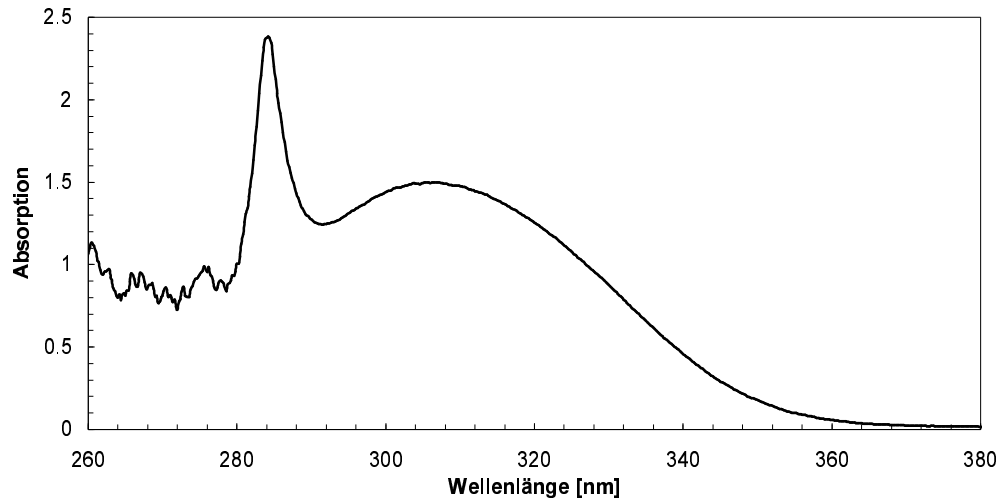


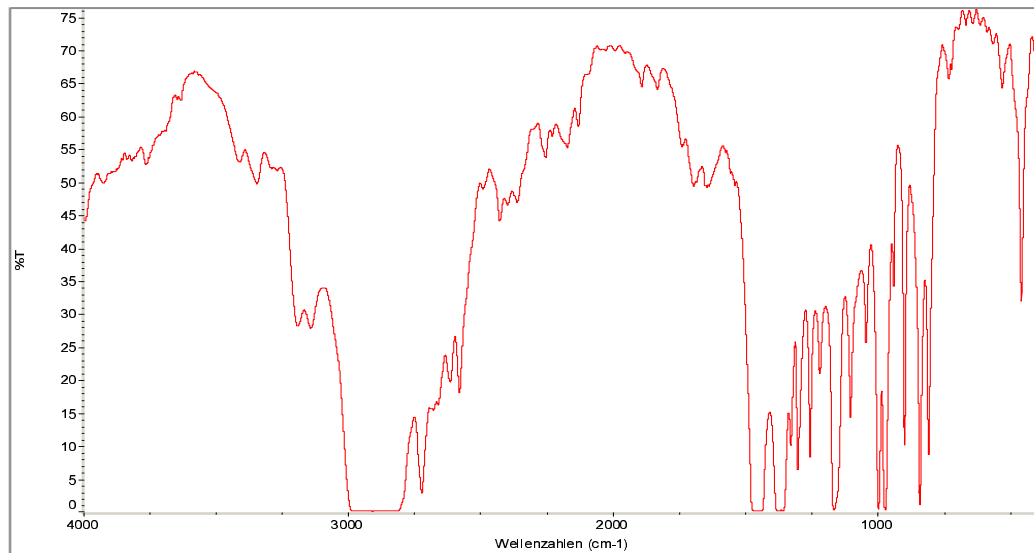
Abb. 23. Struktur der Monoepoxide Cyclohexenoxid (**52**) und Glycidylphenylether (**53**).

Um einen Vergleich der für die verschiedenen *N*-quaternären Benzothiazoliumsalze erhaltenen Messreihen zu erlauben, ist neben der Konstanz der Lichtintensität während des Versuchs und für Versuchsreihen untereinander auch die Verwendung möglichst exakt gleich konzentrierter Lösungen zu gewährleisten. Die Initiatorsalze wurden zur Herstellung von 0,5, 1 bzw. 2 mol prozentigen Lösungen mit einer AD-2Z Autobalance der Firma Perkin Elmer ( $0.001 \pm 0.005$  mg) exakt eingewogen und in der berechneten Menge GPE gelöst. Mit zwei Tropfen dieser Monomer-Initiator Mischungen wurde zwischen zwei Polypropylenfolien der Dicke  $140 \mu\text{m}$  ein Flüssigkeitsfilm erzeugt. UV-Absorptionsspektren der Filme zwischen PP-Folien konnten mit einer speziellen Probenhalterung auf einem UV-2102 PC Spektrometer aufgenommen werden. Durch Vergleich dieser UV-Absorptionsmessungen mit der Messung einer  $10^{-4}$  molaren Lösung eines Benzothiazoliumsalzes in GPE in Küvette konnte, unter der Annahme eines gleichen molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  im Film wie in Küvette, über  $d = A/c\epsilon$  ( $A$  = spektrales Absorptionsmaß,  $c$  = Konzentration,  $d$  = Schichtdicke) die Dicke des erzeugten Flüssigkeitsfilms zu ca.  $10 \mu\text{m}$  bestimmt werden. Abb. 24 zeigt beispielhaft das UV-Absorptionsspektrum einer Lösung von 1 mol % *N*-Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37i**) in GPE als Film zwischen PP-Folien. Das Spektrum wurde gegen einen Film von GPE zwischen PP-Folien als Referenzspektrum aufgenommen.



**Abb. 24.** UV-Absorptionsspektrum einer Lösung von 1 mol % *N*-Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37i**) in GPE als Film zwischen PP-Folien (gegen GPE zwischen PP-Folien als Referenzspektrum).

Der Flüssigkeitsfilm zwischen PP-Folien wurde auf einem IR-Rahmen befestigt und im Fokus der HBO Lampe bestrahlt. Mit der verwendeten Instrumentierung war es nötig, die Probe zur Aufnahme von IR-Spektren aus dem Strahlengang der UV-Lampe zu entfernen. Zur Verfolgung der Polymerisation wurden IR-Spektren (jeweils 25 Scans) der Filme in regelmäßigen Zeitabständen mittels eines 5 DXC Spektrometers der Firma Nicolet gegen zwei PP-Folien als Background aufgenommen. Für die Backgroundmessung wurden jeweils die später in der Bestrahlung eingesetzten Folien verwendet. Aus Abb. 25, die ein als Backgroundspektrum verwendetes IR-Spektrum der Polypropylenfolien zeigt, geht hervor, dass einige der Absorptionen für die gewählte Empfindlichkeit des Spektrometers zu intensiv sind.

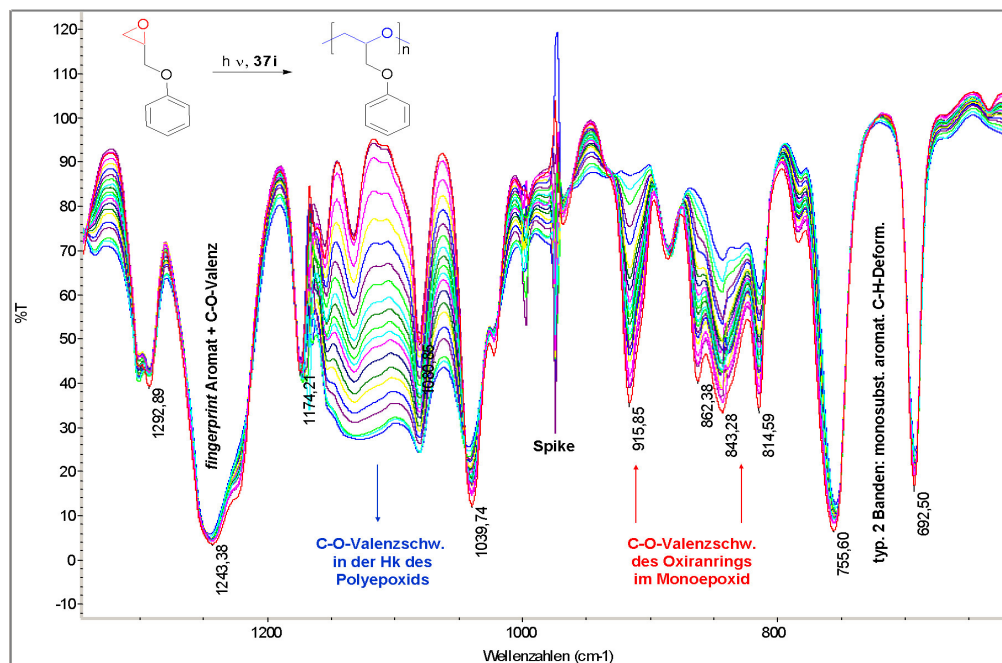


**Abb. 25.** IR-Spektrum der verwendeten Polypropylenfolien

Bei Auftreten eines Signalausfalls über die Empfindlichkeitsgrenze des Spektrometers kann der Background nicht sinnvoll vom aktuell gemessenen Spektrum abgezogen werden und es kommt zum Auftreten von Spikes in diesen Bereichen der subtrahierten Spektren (siehe z.B. Abb. 26, Spike bei  $975\text{ cm}^{-1}$ ).

Zur Verdeutlichung typischer beobachteter Bandenentwicklungen sind in Abb. 26 in Überlagerung Ausschnitte aus den während der Bestrahlung einer 1 mol % Lösung von *N*-Benzyl-6-

phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37i**) in GPE zwischen PP-Folien in regelmäßigen Zeitabständen aufgenommenen, subtrahierten IR-Spektren dargestellt.



**Abb. 26.** Entwicklung der IR-Banden im Bereich  $1350\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  während der Photopolymerisation von GPE mit 1 mol % *N*-Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37i**) (rote Kurve:  $t_{\text{hv}} = 0$ ).

In roter Farbe dargestellt ist das IR-Absorptionsspektrum der Lösung vor Beginn der Bestrahlung. Es lassen sich in diesem Spektrum aufgrund der geringen Konzentration keine dem Initiatorsalz **37i** zuzuordnenden Absorptionen erkennen. An der Entwicklung der entsprechenden Banden ist deutlich zu erkennen, dass es im Verlauf der Bestrahlung zu einem Abbau der cyclischen Oxiranstruktur des Monoepoxides und zu einem Aufbau von acyclischen Alkyletherstrukturen, wie sie in der Hauptkette eines Polyethers zu finden sind, kommt.

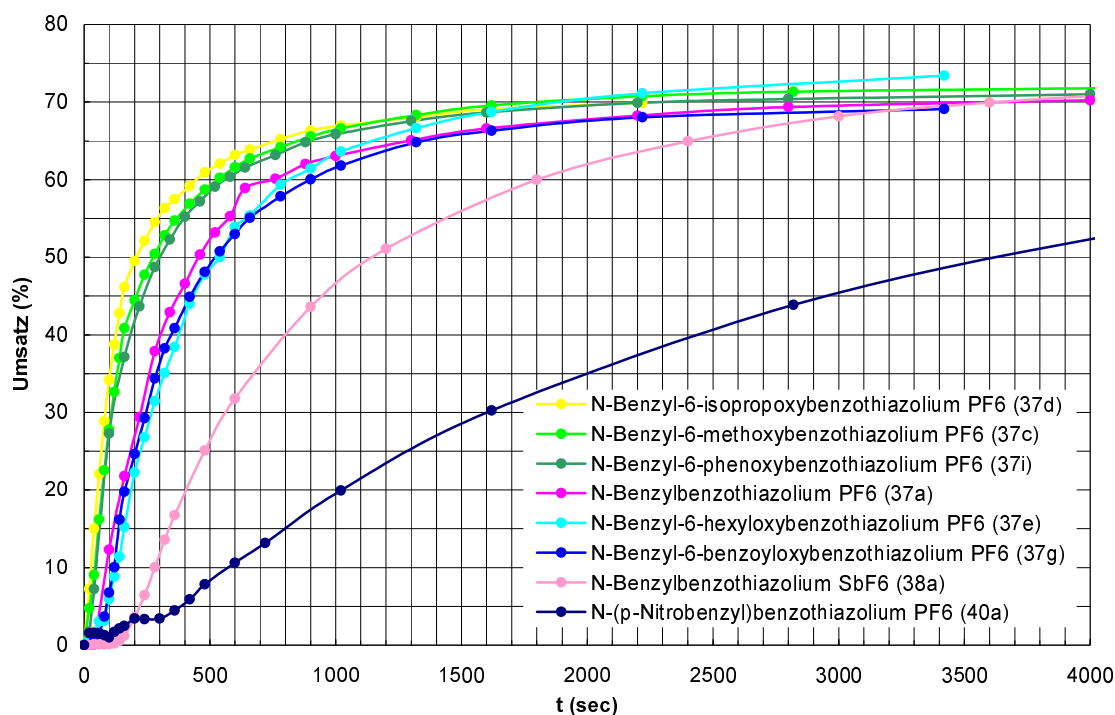
Zur Erstellung von Zeit-Umsatz-Kurven wurde innerhalb einer Versuchsreihe für ein vor Beginn der Bestrahlung aufgenommenes IR-Spektrum und für jedes während der Bestrahlung aufgenommene IR-Spektrum das Peakflächenintegral der Bande einer C-O-Valenzschwingung des Oxiranringes im Bereich von ca.  $930\text{--}895\text{ cm}^{-1}$  ermittelt und zum Ausgleich von Intensitätsschwankungen zunächst jeweils durch das Peakflächenintegral der durch die Bestrahlung nicht beeinflussten aromatischen *out of plane* C-H-Deformationsschwingungsbande im Bereich von  $702\text{--}682\text{ cm}^{-1}$  dividiert. Aus diesen reduzierten Peakflächen kann nach  $(A_0 - A_t)/A_0 \times 100$  (mit  $A_0$  = reduzierte Peakfläche vor Beginn der Bestrahlung,  $A_t$  = reduzierte Peakfläche zum Zeitpunkt  $t$  der Bestrahlung) der Polymerisationsumsatz in Prozent zum Zeitpunkt  $t$  aus dem zum entsprechenden Zeitpunkt gemessenen IR-Spektrum ermittelt werden.

Nach diesem Verfahren wurde die Polymerisation von GPE unter Verwendung der verschiedenen substituierten *N*-quaternären, niedermolekularen und polymergebundenen Benzothiazoliumsalze als photokationische Initiatoren mittels IR-Spektroskopie untersucht und aus den IR-Spektren Zeit-Umsatz Kurven ermittelt.



### 2.3.1.1 Niedermolekulare Benzothiazoliumderivate

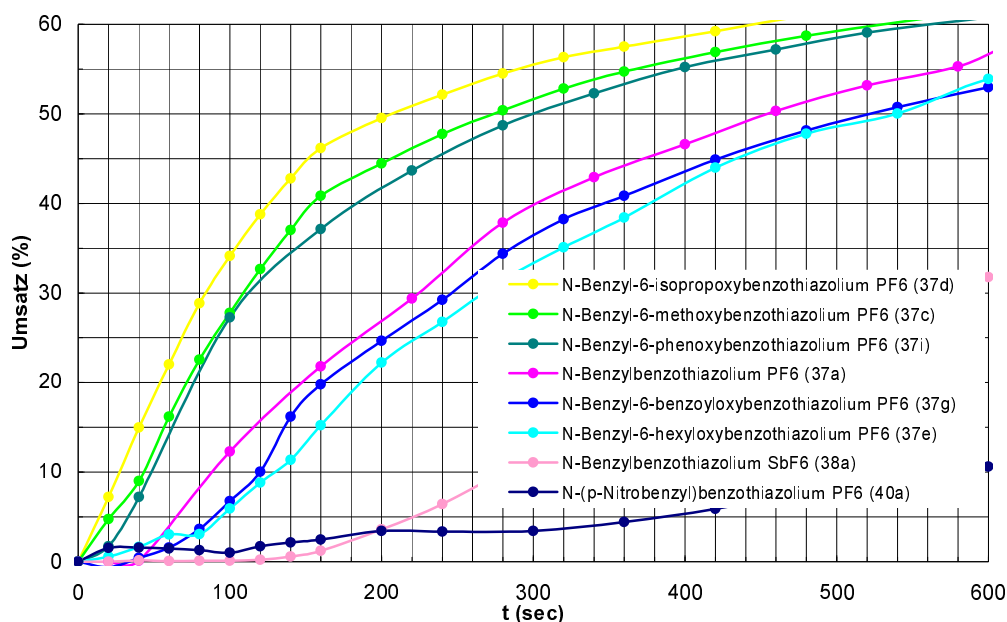
Es wurde zunächst die Eignung der hergestellten verschiedenen substituierten niedermolekularen *N*-Benzylbenzothiazoliumsalze als Initiatoren für die photokationische Polymerisation von GPE mit der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Methode untersucht. Abb. 27 zeigt die aus den IR-Spektren ermittelten Zeit-Umsatz-Kurven für die Photopolymerisation dieses Monomers unter Verwendung von 1 mol % des entsprechenden Benzothiazoliumsalzes. Die Verbindung *N*-Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37f**) erwies sich als nicht ausreichend in GPE löslich und wurde daher nicht untersucht.



**Abb. 27.** Aus IR-Spektren ermittelte Zeit-Umsatz-Kurven für die photokationisch initiierte Polymerisation von GPE als Film zwischen PP-Folien mit 1 mol % des entsprechenden Benzothiazoliumderivates als Initiator.

Es ist zunächst festzustellen, dass alle als Initiatoren erprobten Benzothiazoliumsalze bei Bestrahlung zu einer Polymerisation des GPE führten. Bis auf die durch *N*-(*p*-Nitrobenzyl)benzothiazoliumhexafluorophosphat (**40a**) ausgelöste Polymerisation (dunkelblaue Kurve) wurden in den Polymerisationen maximale Umsätze von um 70 % erreicht. Bei Verwendung von **40a** bzw. *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat (**38a**) als Photoinitiator trat zu Beginn der Bestrahlung außerdem eine sehr ausgeprägte Induktionsperiode auf.

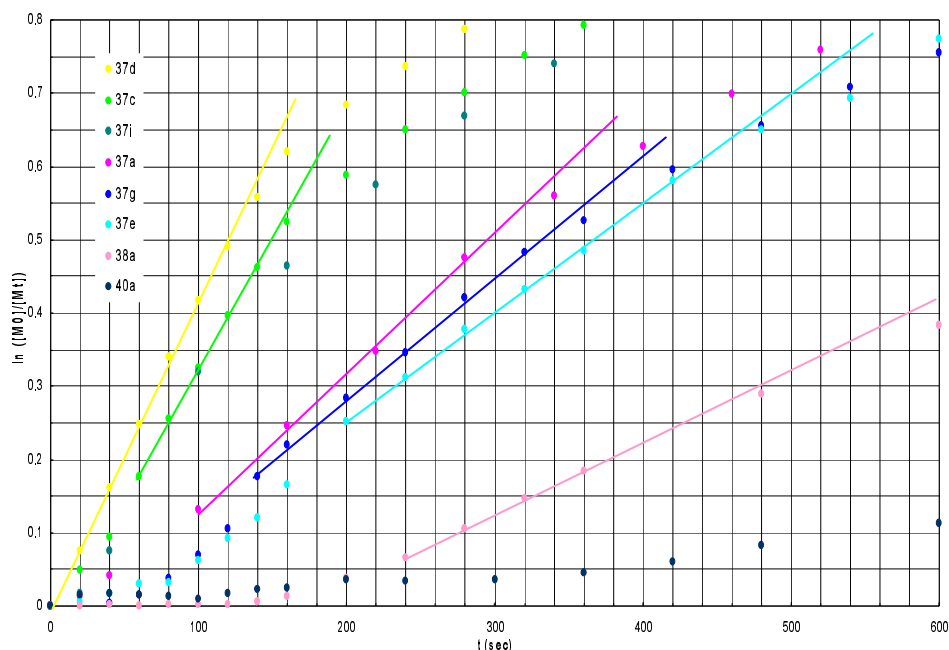
Die Einführung einer auxochromen Gruppe führte, wie in Kapitel 2.1.4 dargestellt, im Fall der Einführung von Ethergruppierungen am Benzothiazoliumsystem zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung des langwelligsten UV-Absorptionsmaximums im Vergleich zur Lage im UV-Spektrum des unsubstituierten *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphates. Aus Abb. 28, die den Zeitraum 0 bis 600 sec der Abb. 27 vergrößert darstellt, ist zu entnehmen, dass sich diese Verbesserung der spektralen Antwort der Initiatoren offensichtlich auf die Geschwindigkeit der Epoxidpolymerisation auswirkt.



**Abb. 28.** Aus IR-Spektren ermittelte Zeit-Umsatz-Kurven für die photokationisch initiierte Polymerisation von GPE als Film zwischen PP-Folien mit 1 mol % des entsprechenden Benzothiazoliumderivates als Initiator.

In den durch die verschiedenen Etherderivate ausgelösten Photopolymerisationen wurde, mit Ausnahme der 6-Hexyloxyverbindung **37e**, eine deutlich raschere Zunahme des Polymerisationsumsatzes beobachtet als bei Initiierung durch die unsubstituierte Verbindung **37a**. Von den untersuchten niedermolekularen Benzothiazoliumsalzen erwies sich das 6-Isopropoxyderivat **37d** als effektivster Initiator zur Photopolymerisation von GPE. Diese Verbindung wies in UV-Absorptionsmessungen auch das energieärmste langwelligste Absorptionsmaximum auf. Der Unterschied zwischen Messreihen zur GPE-Photopolymerisation unter Verwendung von **37c** und **37i** war, wie es auch die beiden für diese Initiatoren in Abb. 28 dargestellten Messreihen verdeutlichen, gering und nicht zu 100 % reproduzierbar. Die Messgenauigkeit der gewählten Methodik reicht nicht aus, um zu entscheiden welcher der beiden Initiatoren der effektivere ist. Wird angenommen, dass für die betrachteten Verbindungen tatsächlich ein direkter Zusammenhang zwischen der Absorptionscharakteristik und der Initiatoreffektivität besteht, so ist dies nicht weiter verwunderlich, da **37c** und **37i** ein langwelligstes Absorptionsmaximum bei (fast) identischer Wellenlänge mit (fast) identischem Extinktionskoeffizienten besitzen (siehe Abb. 14 bzw. Tabelle 3 in Kapitel 2.1.4).

Die in Abb. 29 dargestellten Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung sind im Fall der GPE-Photopolymerisation unter Verwendung der Initiatoren **37a**, **37c-e**, und **37g** im Anfangsbereich linear, weisen jedoch mit Ausnahme von **37d** vor dem linearen Bereich eine mit abnehmender Geschwindigkeitskonstante zunehmend ausgeprägte Induktionsperiode auf.



**Abb. 29.** Auftragungen  $\ln([M_0]/[M_t])$  gegen  $t$  für die photokationisch initiierte Polymerisation von GPE als Film zwischen PP-Folien mit 1 mol % des entsprechenden Benzothiazoliumderivates als Initiator.

Die abnehmende Anfangsgeschwindigkeit in der Reihe **37d** > **37c** > (**37i**) > **37a** kann im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums dieser Initiatoren bei zunehmend kürzerer Wellenlänge korreliert werden. Aufgrund der immer geringeren Ausnutzung der durch die HBO-Lampe abgestrahlten Lichtintensität wird bei gleicher Initiatorsalzkonzentration ein immer geringerer Anteil des Initiators angeregt und somit zerfällt auch ein zunehmend geringerer Anteil unter Bildung der effektiven kationischen Initiatorspezies. Die effektive Initiatorkonzentration sinkt also in der oben aufgeführten Reihe, was die abnehmende Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation erklärt. Diese Überlegung setzt natürlich voraus, dass die Quantenausbeute in der Generierung der initiierenden Spezies und die Art der initiierenden Spezies nicht durch die Struktur des Benzothiazoliumsalzes beeinflusst wird.

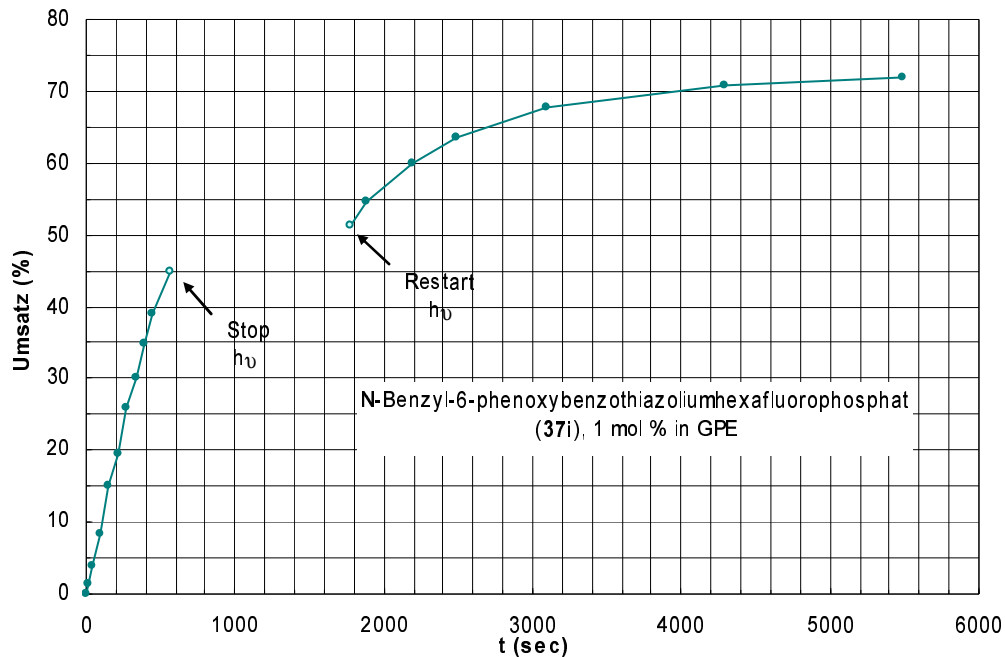
Die beobachteten Induktionsperioden könnten durch eine vorgelagerte Vernichtungsreaktion der gebildeten initiierungsfähigen kationischen Spezies verursacht werden. Da die Konzentration an Wasser bzw. anderer nukleophiler Verunreinigungen in den Lösungen nicht gravierend variieren sollte, wäre die Länge der Induktionsperiode dann, bei gleichem Monomer, abhängig von der Geschwindigkeit, mit der die initiierende Spezies aus dem entsprechenden Benzothiazoliumderivat nachgebildet wird und somit letztendlich wiederum von der Absorptionscharakteristik bzw. der Quantenausbeute in der Photoreaktion des Initiatorsalzes.

Das Benzoylderivat **37g** weist in UV-Absorptionsspektren ein zwar nur geringfügig bathochrom verschobenes, aber intensiveres energieärmstes Absorptionsmaximum auf als die unsubstituierte Verbindung **37a**. Eine Erklärung für die reproduzierbar beobachtete geringere Geschwindigkeit in der durch **37g** ausgelösten GPE-Polymerisation könnte eine geringere Quantenausbeute in der Generierung der initiationsfähigen Spezies sein. Besonders für das deutlich abweichende Polymerisationsverhalten bei Verwendung von *N*-(*p*-Nitrobenzyl)benzothiazoliumhexafluorophosphat (**40a**) ist eine wesentlich geringere Quantenausbeute in der Generierung einer initiierenden Spezies als Erklärung in Betracht zu ziehen. Bei Bestrahlung der GPE-Filme unter Zusatz dieses Initiators wurde eine deutliche Braunfärbung der Filme im bestrahlten Bereich beobachtet. Im UV-Absorptionsspektrum dieser Verbindung tritt direkt unterhalb der langwelligsten Absorptionsbande und diese auch überlagernd eine zusätzliche

Bande auf, die sich in den Spektren der anderen *N*-quaternären Benzothiazoliumderivate nicht beobachten lässt (vgl. Abb. 14, Kap 2.1.4). Bei Bestrahlung mit der HBO-Lampe kommt es neben der Einstrahlung in die langwelligste Absorptionsbande daher auch zur Einstrahlung in diese vermutlich durch den *p*-Nitrobenzylsubstituenten am Stickstoff verursachte Bande. Die Nitrobenzylgruppierung geht in Folge offensichtlich eine photolytische Reaktion ein, die zum Abbau des Initiators, nicht jedoch zur Bildung einer initiierungsfähigen Spezies führt. In der Literatur wurde über die Verwendung *p*-Nitrobenzyl-substituierter Phosphoniumsalze als photokationische Initiatoren der Polymerisation von CHO berichtet, allerdings waren auch in diesem Fall die erreichten Polymerisationsumsätze niedrig<sup>164</sup>. Entscheidend für die Verwendbarkeit ist vermutlich die Möglichkeit zur selektiven Einstrahlung allein in die dem initiatorbildenden System zuzuordnende langwelligste Absorptionsbande. Diese Möglichkeit ist in **40a** wegen der Überlagerung der Banden nicht gegeben. Der deutlich verzögerte Polymerisationsumsatz mit ausgeprägter Induktionsperiode bei Verwendung von *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat (**38a**) statt des entsprechenden Hexafluorophosphates (**37a**) als Initiator ist bemerkenswert, da die UV-Absorptionscharakteristik der beiden Verbindungen identisch ist und aufgrund der selben Struktur des Kations auch keine abweichende Quantenausbeute in der photolytischen Generierung der initiierenden Spezies zu erwarten ist. Die Art des Anions hat, wie in der Einleitung diskutiert wurde, natürlich Auswirkungen auf die Polymerisationskinetik. Es wäre jedoch aufgrund der geringeren Nukleophilie von Hexafluoroantimonaten im Vergleich zu Hexafluorophosphaten eine Beschleunigung zu erwarten. Handelt es sich bei dem photolytisch gebildeten initiierenden Kation um ein Proton, so würde mit dem Antimonat auch die stärkere Säure und damit reaktivere initiierungsfähige Spezies gebildet. Es wurde beobachtet, dass die zwei im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Benzothiazoliumderivate **38a** und **41a** mit Hexafluoroantimonat als Anion eine deutlich geringere Löslichkeit in GPE aufwiesen als die entsprechenden Hexafluorophosphate. Dies könnte die in den Zeit-Umsatz-Kurven auftretende Retardation erklären, allerdings erschienen die im Rahmen der IR-Versuchsreihen hergestellten 1 mol % Lösungen von **38a** in GPE optisch als vollständig gelöst.

Es kommt in Abb. 29 rasch zu einer Abweichung vom linearen Verhalten und zu einem Abflachen der Kurven, da mit abnehmender Monomerkonzentration zunehmend Abbruchreaktionen die Polymerisationskinetik dieser nicht-lebenden kationischen Polymerisationen dominieren. Aufgrund der Abnahme der Monomerkonzentration kann, vor allem im betrachteten Fall der kationischen Polymerisation eines recht reaktionsträgen Epoxidmonomers als Film in Substanz, die Anlagerung von nukleophilen Verunreinigungen zunehmend mit der Anlagerung eines Monomers an das Kettenende konkurrieren.

Auch bei Verwendung der im Rahmen dieser Dissertation hergestellten Benzothiazoliumverbindungen als photokationischen Initiatoren der Epoxidpolymerisation von GPE wurde das Auftreten des für photokationische Polymerisationen typischen „dark cure“, d.h. ein – verlangsames – Fortschreiten der Polymerisation bei Unterbrechung der Bestrahlung beobachtet. Dies ist in Abb. 30 anhand der für die Photopolymerisation von GPE mit 1 mol % **37i** als Initiator erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurve verdeutlicht. Während dieses Versuches wurde die Bestrahlung für 20 min unterbrochen. In diesem Zeitraum kam es, wie der Abbildung zu entnehmen ist, zu einer Zunahme des Polymerisationsumsatzes um ca. 6 %.



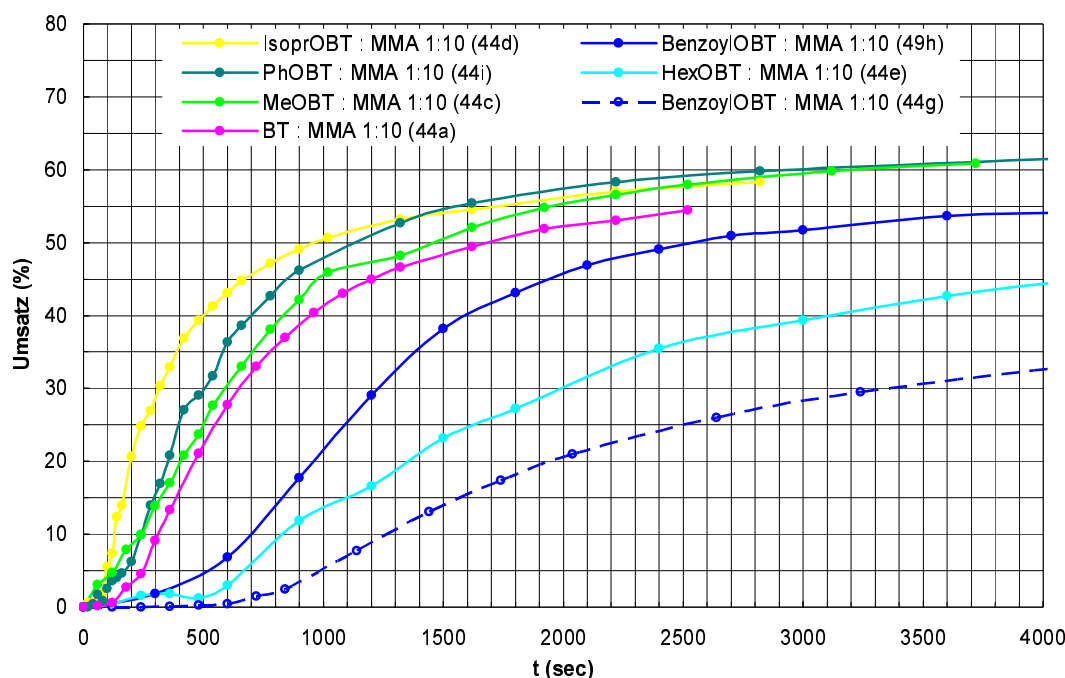
**Abb. 30.** Zeit-Umsatz Kurve für die photokationisch initiierte Polymerisation von GPE als Film zwischen PP-Folien mit 1 mol % **37i** als Initiator, Unterbrechung der Bestrahlung für 20 min von  $t = 570$  sec bis  $t = 1770$  sec.

### 2.3.1.2 Polymergebundene Benzothiazoliumderivate

Die hergestellten, *N*-quaternäre Benzothiazoliumgruppierungen in der Seitengruppe tragenden Copolymeren wurden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als photolatente Makroinitiatoren für kationische Epoxidpolymerisationen untersucht.

Es wurden zunächst Versuchsreihen mit Monomer-Initiator-Mischungen durchgeführt, die wie im Fall der niedermolekularen Benzothiazoliumsalze 1 mol % des copolymeren Initiators enthielten. In den Zeit-Umsatz-Kurven der Photopolymerisation trat jedoch bei Verwendung dieser bzw. höherer Konzentrationen an Makroinitiator stets eine äußerst ausgeprägte Induktionsperiode auf. Da Lösungen hergestellt wurden, die 1 mol % in Bezug auf die Konzentration der photoaktiven heteroaromatischen Seitengruppen waren, ergibt sich bei einem Auftreten dieser Gruppen im Copolymeren im Verhältnis 1:10 zu MMA natürlich eine sehr hohe Einwaage an Polymer. Durch die hohe Konzentration an Polymermatrix wird die Diffusion von Monomer und Produkten der Photolysereaktion zusätzlich stark behindert. Aus diesem Grund wurden die Induktionsperioden, die auch schon in den Versuchsreihen zur Initiatorwirkung der niedermolekularen Benzothiazoliumsalze bei Bestrahlungen im Film auftraten, deutlich verstärkt. Durch die Verwendung 0,5 mol % Lösungen konnten die Induktionsperioden deutlich reduziert werden.

Abb. 31 zeigt die aus den IR-Spektren ermittelten Zeit-Umsatz-Kurven für die Photopolymerisation von GPE als Film zwischen PP-Folien unter Verwendung von 0,5 mol % des entsprechenden ionischen Copolymeren als Initiator.



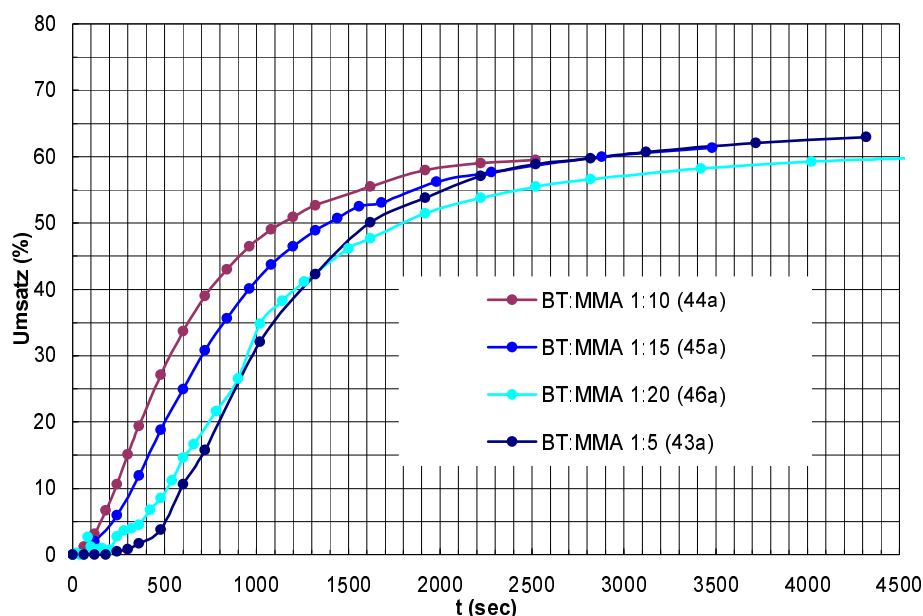
**Abb. 31.** Aus IR-Spektren ermittelte Zeit-Umsatz-Kurven für die photokationisch initiierte Polymerisation von GPE als Film zwischen PP-Folien mit 0,5 mol % des entsprechenden Copolymers als Initiator.

Die erreichten Monomerumsätze in der GPE-Photopolymerisation mit copolymeren Initiatoren waren zu jedem Zeitpunkt geringer als unter Verwendung der entsprechenden niedermolekularen Initiatorsalze in gleichen Konzentrationen, und die in der Polymerisation erreichbaren maximalen Umsätze blieben generell hinter den unter Verwendung gleicher Konzentrationen an niedermolekularen Initiatoren erreichten zurück. Dies spricht ebenfalls für eine recht hohe Viskosität der Copolymersalz-Epoxid-Mischungen, die offensichtlich Terminierungsreaktionen begünstigt.

Auch im Fall der verschieden substituierten, polymergebundenen Benzothiazoliumderivate liess sich an den Zeit-Umsatz-Kurven der Einfluss des Substituenten am Benzothiazoliumsystem auf die Wirksamkeit des Initiators ablesen. Es waren wiederum die Ethersubstituenten tragenden Derivate **44c**, **44d** und **44i**, erneut mit Ausnahme des 6-Hexyloxyderivates **44e**, die zu einer schnelleren Polymerisation führten als das Copolymere mit unsubstituierter Benzothiazoliumsalz-Seitengruppe **44a**. Vor allem kommt es zu einer wesentlich schnelleren Polymerisation als bei Verwendung der beiden Benzoyloxy-substituenten in den Benzothiazoliumgruppen tragenden konstitutionsisomeren Copolymere **44g** und **49h**. Wie im Fall der entsprechenden niedermolekularen Verbindung kann die für **44g** und **49h** beobachtete, im Vergleich zu **44a** deutlich verzögerte Photopolymerisation nicht mit dem UV-Absorptionsverhalten dieser Copolymere korreliert werden. Beide Verbindungen weisen Absorptionsmaxima höherer Intensität bei etwas energieärmeren Wellenlängen als **44a** auf. Wie erwähnt, könnte eine durch die Veränderung der Struktur der lichtabsorbierenden Benzothiazoliumstruktur ausgelöste geringere Quantenausbeute in der Photolysereaktion die Beobachtung erklären. Bemerkenswerterweise verlief außerdem die durch **44g** ausgelöste Polymerisation wesentlich langsamer als die durch **49h** ausgelöste; die beiden konstitutionsisomeren Copolymere unterscheiden sich jedoch nicht signifikant in ihrem UV-Absorptionsverhalten. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre das für **44g** in den GPC-Analysen ermittelte apparente zahlenmittlere Molekulargewicht, das mit  $M_n = 4800$  g/mol um 2000 g/mol höher ist als das von **49h**. Allerdings hat das -verglichen mit allen anderen verwendeten copolymeren Initiatoren- wesentlich höhere apparente Molekulargewicht von **44i** ( $M_n = 12000$  g/mol) keine entsprechenden Auswirkungen auf den Verlauf der durch diesen Initiator ausgelösten Photopolymerisation. Akzeptiert man eine unterschiedliche Quantenausbeute in der Photolysereaktion der Konstitutionsiso-

meren **44g** und **49h** als alternative Erklärungsmöglichkeit für den beobachteten Effektivitätsunterschied, so würde dies bedeuten, dass die Art der Polymeranbindung den Ablauf bzw. die Effektivität der Photolysereaktion beeinflusst. Da im wesentlich weniger effektiven Initiatorsalz-Copolymeren **44g** diese Anbindung über den *N*-quaternären Stickstoff realisiert ist, könnte dies darauf hindeuten, dass die Spaltung der N-CH<sub>2</sub>-Bindung in die photolytische Bildung der initiierenden kationischen Spezies involviert ist.

Die Reihe der Copolymere des Monomers *N*-Vinylbenzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat mit MMA in den Verhältnissen 1:5 (**43a**), 1:10 (**44a**), 1:15 (**45a**) und 1:20 (**46a**) wurde in Hinblick auf Unterschiede in der Initiierungsfähigkeit untersucht. In Abb. 32 sind die für die kationischen GPE-Photopolymerisationen unter Zusatz von 0,5 mol % dieser Copolymere erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven dargestellt.



**Abb. 32.** Aus IR-Spektren ermittelte Zeit-Umsatz-Kurven für die photokationisch initiierte Polymerisation von GPE als Film zwischen PP-Folien mit 0,5 mol % (bzgl. der photoaktiven Seitengruppe) der Copolymere **43-45a** als Initiator.

In der Reihe der Copolymere 1:10, 1:15 und 1:20 nahm mit zunehmendem Anteil an MMA im Copolymeren und damit zunehmenden Gesamteinwaage wie zu erwarten die Länge der Induktionsperiode zu und der Polymerisationsumsatz schritt im Anfangsbereich auch nach der Induktionsperiode immer langsamer fort. Dies bedeutet, dass die in Kapitel 2.1.4 für diese Copolymere diskutierte, leichte systematische Zunahme des Extinktionskoeffizienten des langwelligsten Absorptionsmaximums mit zunehmendem Anteil an MMA zumindest keine beobachtbaren Auswirkungen auf die Polymerisationskinetik besitzt.

Ein von der obigen Systematik abweichender Verlauf wurde bei Verwendung des Copolymeren der Zusammensetzung 1:5 (**43a**) beobachtet. In diesem Fall wurde nach einer längeren Induktionsperiode eine deutlich schnellere Zunahme des Polymerisationsumsatzes beobachtet als für die Copolymere der Zusammensetzung 1:15 (**45a**) und 1:20 (**46a**). Die längere Induktionsperiode kann für **43a** nicht durch eine hohe Konzentration an Polymermatrix in der Lösung verursacht werden, sie ist im Gegenteil niedriger als in den Lösungen mit 0,5 mol % **45a** und **46a**. Eine Erklärung für die beobachtete lange Induktionsperiode gefolgt von einer dann im Vergleich zu **45a** und **46a** gesteigerten Zunahme des Polymerisationsumsatzes wäre die folgende. Wie in Kapitel 2.1.4 diskutiert wurde, wird das Copolymer **43a** aufgrund seines hohen Anteils an ionischer Struktur in unpolareneren Lösungsmitteln, zu de-

nen auch das verwendete Epoxidmonomer GPE zu zählen ist, zunächst nicht vollständig solvatisiert. Somit ist die effektive Absorption und als Konsequenz die Konzentration an gebildeter initiiierender Spezies anfangs geringer als für die anderen Copolymere der Reihe. Da durch die Bestrahlung die ionische Struktur im Copolymeren teilweise abgebaut wird, vermindert sich die Konzentration an ionischen Ladungsträgern auf der Kette besonders zu Anfang der Bestrahlung rasch, und das Copolymer kann vermutlich zunehmend solvatisiert werden. Außerdem ist die Viskosität der Lösung durch die geringere Gesamtkonzentration an durch den Initiator eingebrachter Polymermatrix offensichtlich geringer als im Fall der Copolymere 1:10, 1:15 und 1:20.

Insgesamt war aus der Reihe der im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten copolymeren Initiatoren mit unterschiedlichem Anteil an MMA das Copolymer **44a** der Zusammensetzung 1:10 der effektivste photokationische Initiator für die Polymerisation von GPE. Es erscheint aufgrund der Ergebnisse aber möglich, dass sich in polareren Monomeren auch bei stärkeren Konzentrationen an ionischen Benzothiazoliumgruppen auf der Polymerkette noch eine effektive Ausnutzung dieser Gruppen zur photokationischen Initiierung erreichen lässt.

### 2.3.1.3 Auswirkungen bei Zusatz eines photolytischen Radikalbildners

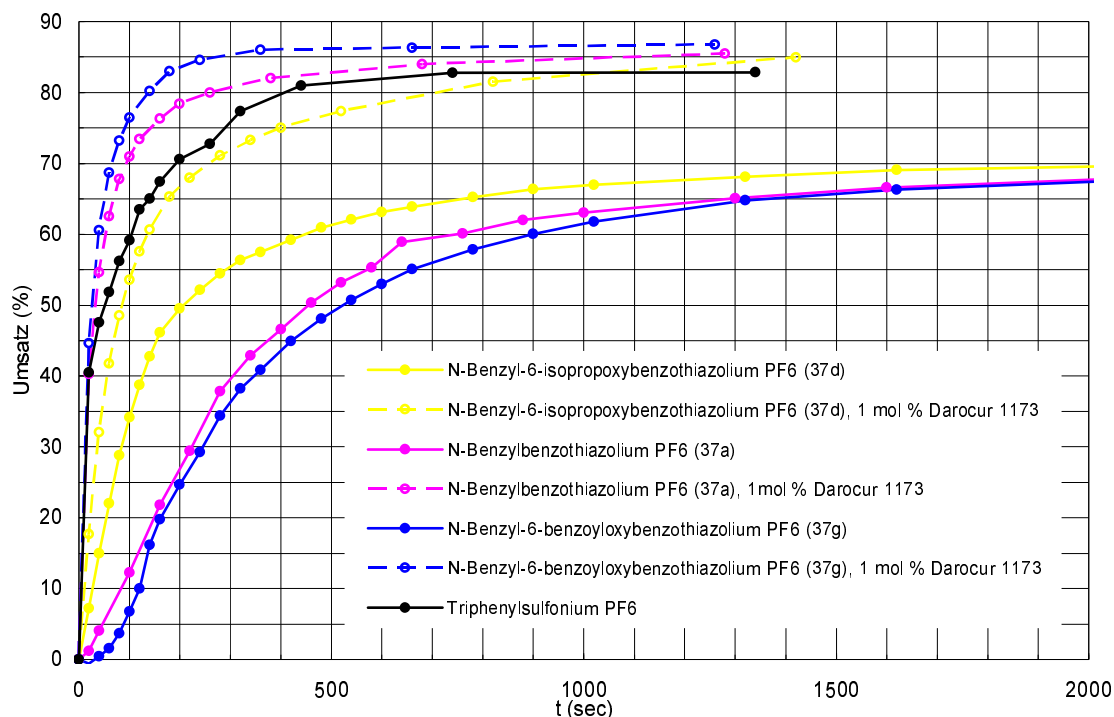
Durch die IR-spektroskopische Verfolgung der photokationisch initiierten Polymerisation von GPE konnte gezeigt werden, dass durch die Einführung elektronendonierender Ethergruppierungen in das Benzothiazoliumsystem die Initiatoreffektivität dieser Verbindungsklasse gesteigert werden kann. Dies wurde auf eine bessere Ausnutzung der von der HBO-Lampe emittierten Strahlungsintensität durch die substituierten Initiatoren aufgrund einer bathochromen Verschiebung des energieärmsten UV-Absorptionsmaximums zurückgeführt. Es wurde eine Verschiebung zu Wellenlängen  $> 310$  nm erreicht. Durch die Einführung elektronenakzeptierender Gruppierungen wie z.B. des Benzoyloxysubstituenten wurde demgegenüber keine signifikante bathochrome Verschiebung erreicht. Wie im unsubstituierten System kommt das langwelligste UV-Absorptionsmaximum in diesen Verbindungen unterhalb 290 nm zu liegen. Trotz eines höheren Extinktionskoeffizienten dieser Absorption wiesen diese Derivate daher keine gesteigerte Initiatoreffektivität auf.

Photolytische Radikalbildner werden, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, kommerziell häufig Epoxid-Oniumsalz Formulierungen zugesetzt. Sie führen oft zu einer deutlichen Beschleunigung der photokationisch initiierten Epoxidpolymerisation bzw. -aushärtung. Die Radikalbildner sind allein natürlich nicht in der Lage die Polymerisation auszulösen, da sich Epoxide nicht radikalisch polymerisieren lassen. Die Freisetzung der initiiierenden Spezies erfolgt nach der Photolyse des Radikalbildners über einen Mechanismus, in den sowohl das Oniumsalz als auch die Spaltprodukte des Radikalbildners involviert sind. Die Bildung einer kationischen initiiierenden Spezies kann also für einige Oniumsalze, die eine unzureichende spektrale Antwort im erforderlichen Wellenlängenbereich  $\geq 300$  nm aufweisen, durch den Zusatz eines Photosensibilisators mit geeignetem UV-Spektrum angeregt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, wie sich in Gegenwart verschieden substituerter Benzothiazoliumsalze der Zusatz eines kommerziellen photolytischen Radikalbildners auf die Kinetik der GPE-Photopolymerisation auswirkt. Für die Untersuchungen wurde der kommerzielle Radikalbildner 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon (Darocur 1173) gewählt. Die langwelligste Absorptionsbande dieser Verbindung mit einem Maximum bei ca. 325 nm liegt genau im Bereich der Hauptemissionen der verwendeten HBO-Lampe (siehe Abb. 22). Für die durchgeführten Bestrahlungsversuche wurden jeweils Lösungen von 1 mol % Darocur 1173 sowie 1 mol % des 6-Isopropoxybenzothiazoliumderivates **37d**, des 6-Benzoyloxybenzothiazoliumderivates **37g**, bzw. der unsubstituierten Verbindung **37a** in GPE hergestellt und als Film zwischen PP-Folien bestrahlt. Außer-



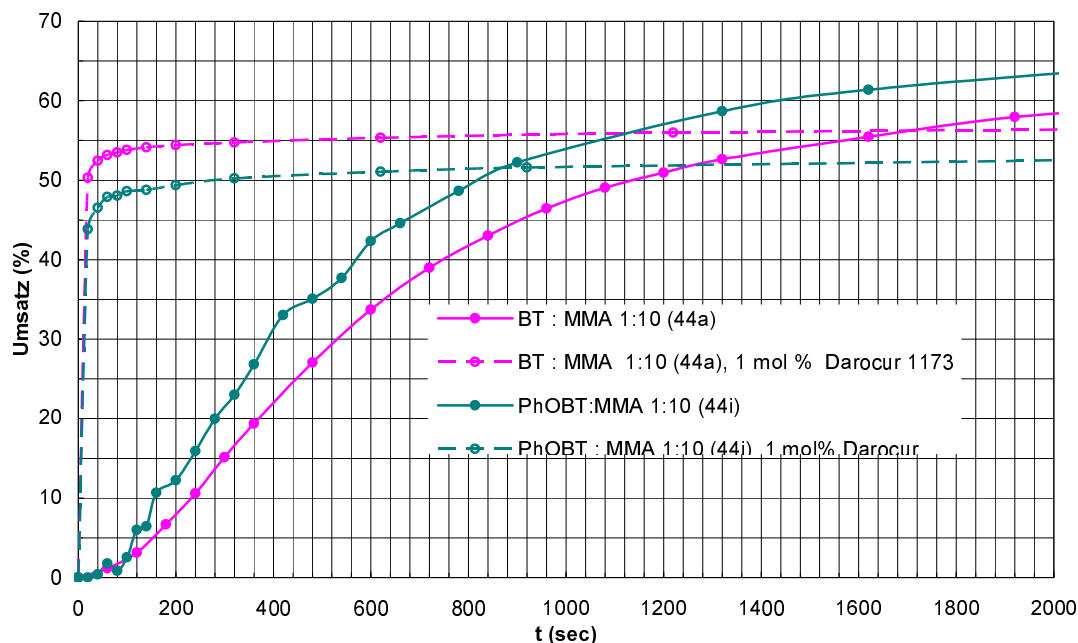
dem wurde unter den selben Bedingungen eine Lösung von 1 mol % des kommerziellen photokationischen Initiators TPS (Thiobis(triphenylsulfoniumhexafluorophosphat)) in GPE bestrahlt. Abb. 33 zeigt die aus den IR Spektren dieser Bestrahlungen gewonnenen Zeit-Umsatz-Kurven und führt außerdem die Kurven für die entsprechenden Bestrahlungen ohne den Zusatz von Darocur 1173 auf.



**Abb. 33.** Aus IR-Spektren ermittelte Zeit-Umsatz-Kurven für die photokationisch initiierte Polymerisation von GPE als Film zwischen PP-Folien mit 1 mol % eines donorsubstituierten (gelb), akzeptorsubstituiertem (blau) und des unsubstituierten (pink) *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphates als Initiator. Durchgezogene Linien: Bestrahlung ohne Darocur 1173, gestrichelte Linien: Bestrahlung unter Zusatz von 1 mol % Darocur 1173. Schwarze Linie: 1 mol % des kommerziellen Photoinitiators TPS.

Die Abbildung zeigt, dass der Zusatz von Darocur 1173 in allen Polymerisationen zu einer deutlichen Zunahme der Polymerisationsumsätze pro Zeit und der maximal erreichten Umsätze führte. In Formulierungen der Benzothiazoliumderivate **37a** und **37g** mit Darocur 1173 konnten außerdem auch höhere Umsatzgeschwindigkeiten erreicht werden als bei Verwendung des kommerziellen photokationischen Initiators TPS. Besonders bemerkenswert ist die aus den Auftragungen abzuleitende Erkenntnis, dass sich in Gegenwart von Darocur 1173 die Initiatoreffektivität der Benzothiazoliumderivate **37d**, **37a** und **37g** offensichtlich gerade umkehrt. Für das sehr effektive 6-Isopropoxyderivat **37d** wird durch den Zusatz von Darocur 1173 eine wesentlich geringere Effektivitätssteigerung bewirkt als für die trägeren Initiatoren **37a** und **37g**. Interessanterweise weist die 6-Benzoyloxyverbindung **37g** in Kombination mit Darocur 1173 nun die höchste Initiatoraktivität auf.

Diese Umkehrung der Initiatoreffektivität durch den Zusatz von Darocur 1173 ließ sich auch bei GPE-Photopolymerisationen in Gegenwart der polymergebundenen Benzothiazoliumsalze beobachten. Es wurden in diesem Fall Lösungen von 0,5 mol % Darocur 1173 sowie 0,5 mol % des 6-Phenoxybenzothiazoliumgruppierungen tragenden Copolymeren **44i** bzw. des unsubstituierte Benzothiazoliumgruppierungen tragenden Copolymeren **44a** in GPE als Film zwischen PP-Folien bestrahlt. Abb. 34 führt wiederum neben den Zeit-Umsatz-Kurven dieser Photopolymerisationen die Kurven für die entsprechenden Bestrahlungen ohne den Zusatz von Darocur 1173 auf.

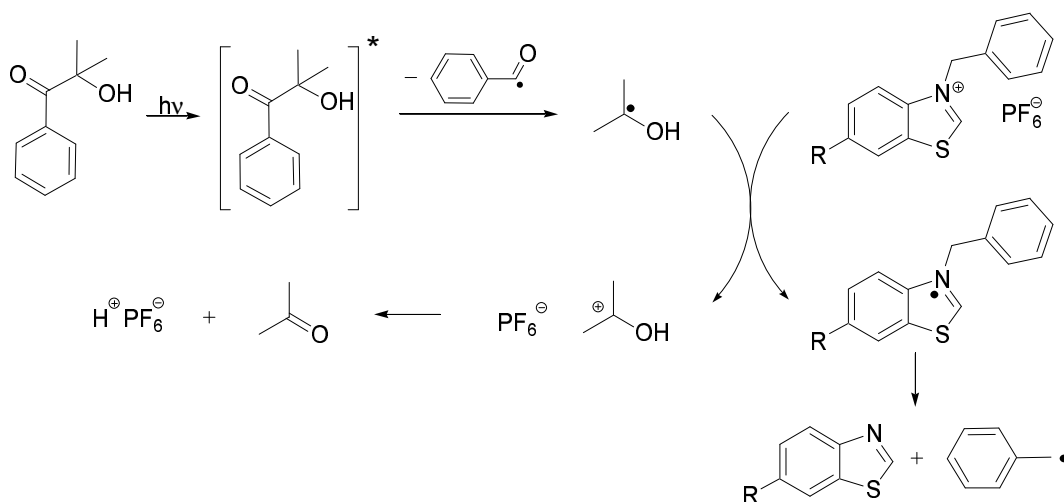


**Abb. 34.** Aus IR-Spektren ermittelte Zeit-Umsatz-Kurven für die photokationisch initiierte Polymerisation von GPE als Film zwischen PP-Folien mit 0,5 mol % eines donorstabstituierten (grün) und des unsubstituierten (pink) *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat-MMA Copolymers als Initiator. Durchgezogene Linien: Bestrahlung ohne Darocur 1173, gestrichelte Linien: Bestrahlung unter Zusatz von 0,5 mol % Darocur 1173.

Die relative Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit durch den Zusatz von Darocur 1173 ist noch wesentlich ausgeprägter als für die niedermolekularen Initiatorsalze. Es wurden allerdings niedrigere maximale Polymerisationsumsätze erreicht als bei der Photopolymerisation in alleiniger Gegenwart eines copolymeren Initiators.

Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, unterscheidet sich der Photolysemechanismus bei direkter Anregung eines photokationischen Oniumsalz-Initiators grundsätzlich von dem bei Zusatz eines photolytischen Radikalbildners. Das Oniumsalz wirkt in Gegenwart eines Radikalbildners ausschließlich als Oxidationsmittel und löst die Freisetzung der initiierenden Spezies aus der Photolyse des Radikalbildners aus.

Für die untersuchte Kombination der verschieden substituierten Benzothiazoliumderivate mit dem photolytischen Radikalbildner 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon ist somit der folgende Photolysemechanismus anzunehmen: Es ist der photolytische Radikalbildner, der -vor allem bei Verwendung der ineffektiveren Benzothiazoliumverbindungen wie z.B. **37a** und **37g**- aufgrund der unzureichenden spektralen Antwort dieser Verbindungen, den Hauptanteil der einfallenden Lampenstrahlung absorbiert und nach Anregung unter Bildung radikalischer Spaltprodukte zerfällt. Das so gebildete  $\alpha$ -Hydroxyradikal wird durch die Benzothiazoliumverbindung zum Kation oxidiert und setzt direkt ein initiierendes Proton frei. Die durch Reduktion gebildete Benzothiazolradikalspezies könnte beispielsweise, wie in Schema 34 dargestellt, durch homolytische Spaltung der N-CH<sub>2</sub>-Bindung in das entsprechende Benzothiazolderivat und ein Benzylradikal zerfallen.



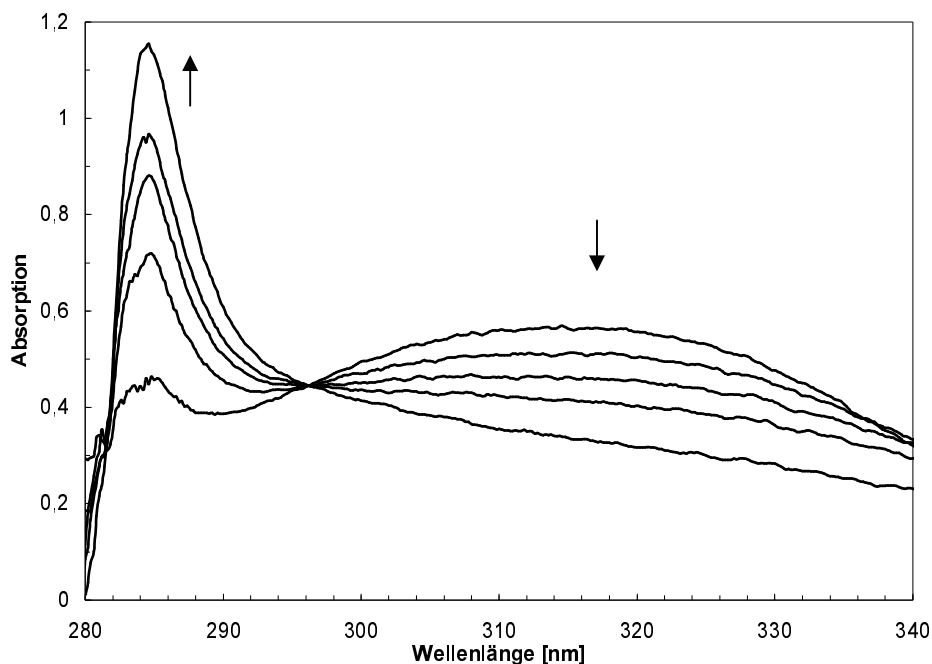
**Schema 34.** Oxidative Wirkung der Benzothiazoliumderivate und Photolysemechanismus in Gegenwart von Darocur 1173 als photolytischer Radikalbildner.

Nach diesem Mechanismus ist der entscheidende Faktor für die in Gegenwart von Darocur 1173 beobachteten unterschiedlichen Reaktivitäten der niedermolekularen Benzothiazoliumsalze **37a**, **37d** und **37g** die Fähigkeit dieser Verbindungen, das aus Darocur 1173 gebildete Primärradikal zu oxidieren. Die Oxidationskraft einer Verbindung steht in Bezug zu ihrer Elektronenaffinität. Es ist also nicht verwunderlich, dass die unsubstituierte Verbindung **37a** und besonders das akzeptorsubstituierte 6-Benzoyloxyderivat **37d** eine höhere Oxidationskraft aufweisen als das donorsubstituierte 6-Isopropoxyderivat **37d**. Rückschlüsse auf eine im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **37a** deutlich erhöhte Elektronendichte im heteroaromatischen Benzothiazoliumsystem der Etherderivate, wie z.B. **37d**, und eine leicht verminderte Elektronendichte im heteroaromatischen System des Benzoyloxyderivates **37g** konnten u.a. schon aus den  $^1\text{H}$  NMR Spektren dieser Verbindungen gezogen werden (siehe Kapitel 2.1.4, Abb. 12).

### 2.3.2 Weitere Untersuchungen zur Photochemischen Latenz der Benzothiazoliumsalze

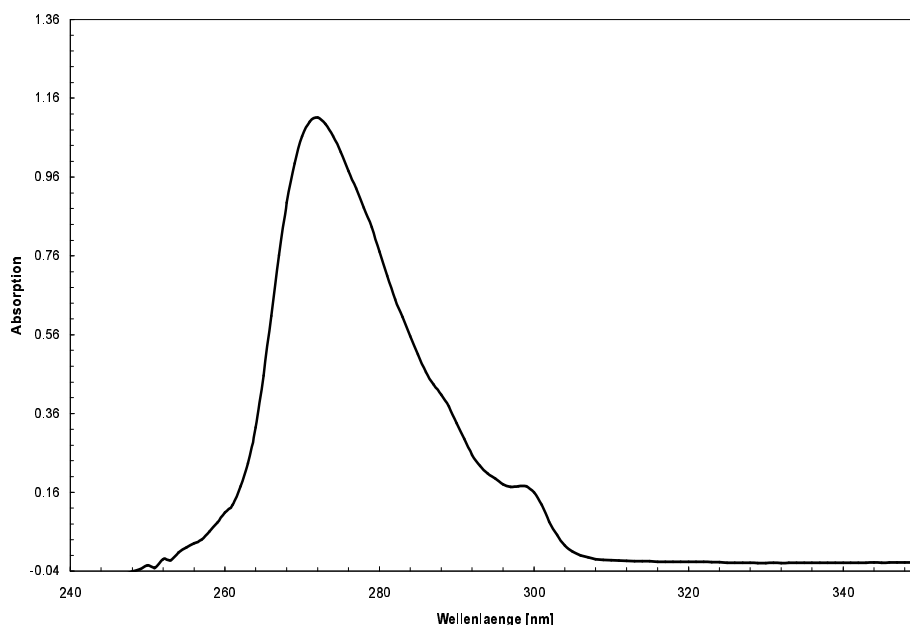
Neben der Verfolgung des Polymerisationsumsatzes mittels IR-Spektroskopie wurden die zwischen PP-Folien bestrahlten GPE-Filme der IR-Versuchsreihen teilweise weitergehend untersucht.

Zur Verifizierung einer Photoreaktion des Initiators wurden in einigen Fällen während der Bestrahlung in regelmäßigen Abständen UV-Absorptionsspektren aufgenommen. Abb. 35 zeigt die während der Bestrahlung einer Lösung von 1 mol % *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37d**) in GPE zwischen PP-Folien erhaltenen Spektren in Überlagerung. Wie zu erwarten, kommt es durch die Einstrahlung in die energieärmste Absorptionsbande der Benzothiazoliumsalze zu einem photolytischen Abbau der *N*-quaternären Benzothiazoliumstruktur, die sich in der Abnahme der Intensität der langwelligsten Absorptionsbande und im simultanen Aufbau einer UV-Absorptionsbande bei energiereicheren Wellenlängen äußert.



**Abb. 35.** UV-Abbauspektren bei Bestrahlung einer Lösung von 1 mol % *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37d**) in GPE als Film zwischen PP-Folien.

Das in Abb. 36 dargestellte UV-Absorptionsspektrum einer  $10^{-4}$  molaren Lösung von 6-Isopropoxybenzothiazol (**1d**) in Dichlormethan veranschaulicht, dass die Generierung der energiereicheren Absorptionsbande bei ca. 284 nm durch Bestrahlung auf das Entstehen von 6-Isopropoxybenzothiazol als Spaltprodukt der Photolyse von *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37d**) zurückzuführen sein könnte.

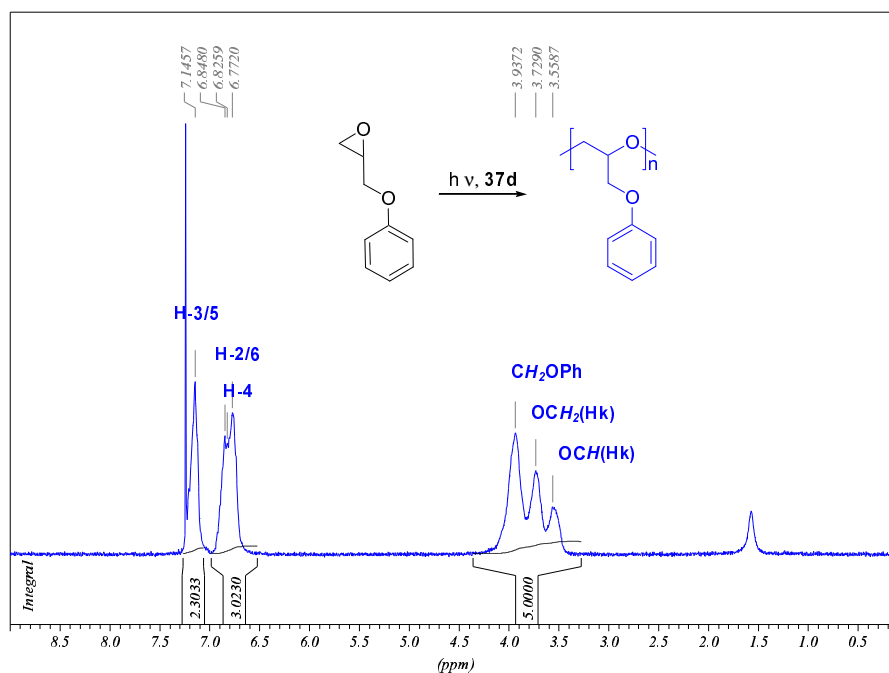


**Abb. 36.** UV-Absorptionsspektrum einer ca.  $10^{-4}$  molaren Lösung von 6-Isopropoxybenzothiazol (**1d**) in Dichlormethan.

Das Auftreten des Absorptionsmaximums der Bande bei etwas kürzerer Wellenlänge im Spektrum von Isopropoxybenzothiazol in Dichlormethan könnte dabei durch die unterschiedliche Polarität der verwendeten Lösungsmittel verursacht werden.

Nach beendeter Bestrahlung wurde aus einigen der Filme der IR-Versuchsreihen das entstandene PGPE isoliert und charakterisiert. Hierzu wurde der Polymerfilm zunächst mit Dichlormethan von den PP-Folien gelöst und durch Eintropfen der Lösung in Methanol das entstandene Polymer gefällt, erneut in Dichlormethan gelöst und aus Methanol gefällt. Für die so erhaltenen Polymere wurden  $^1\text{H}$  NMR Spektren und GPC-Analysen in Chloroform angefertigt.

Als Beispiel ist in Abb. 37 das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum des nach Bestrahlung einer 1 mol % Lösung von *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37d**) in GPE zwischen PP-Folien erhaltenen PGPE abgebildet.



**Abb. 37.**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des nach Bestrahlung einer 1 mol % Lösung von *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37d**) in GPE zwischen PP-Folien erhaltenen PGPE.

Es lassen sich in diesem Spektrum keine den Endgruppen zuzuordnenden Signale detektieren. Das durch  $\text{H}_2\text{O}$  in Deuteriochloroform verursachte Signal bei ca. 1,5 ppm erscheint allerdings verbreitert, was in der Regel auf die Anwesenheit austauschender Protonen in der untersuchten Verbindung zurückzuführen ist. Dies spricht für das Vorliegen einer nicht unerheblichen Anzahl von OH-Endgruppen in den aus der Bestrahlung im Film isolierten PGPE Polymeren. Es ließen sich in den  $^1\text{H}$  NMR Spektren keine Hinweise auf aus dem Benzothiazoliumderivat stammende aromatische (Benzyl) bzw. heteroaromatische Spaltprodukte als Endgruppen finden.

Tabelle 8 zeigt die mittels GPC in Chloroform erhaltenen polystyrolanalogen apparenten zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewichte sowie die zugehörige Polydispersität für die durch Bestrahlung von Lösungen von 1 mol % der Benzothiazoliumderivate **37a**, **37d** und **37g** in GPE als Film zwischen PP-Folien erhaltenen PGPE-Polymere. Einander gegenübergestellt sind die mittleren Molekulargewichte der erhaltenen Polyglycidylphenylether für die Photopolymerisation ohne und mit Zusatz von 1 mol % Darocur 1173 zur Initiatorsalz-Monomer Mischung.

**Tabelle 8.** Apparente polystyrolanaloge mittlere Molekulargewichte und Polydispersitäten der durch Photopolymerisation von GPE im Film erhaltenen Polyepoxide, GPC-Messungen in Chloroform (SDV-Säulen).

| Initiator | PGPE  |       |   | Initiator | PGPE  |       |   |
|-----------|-------|-------|---|-----------|-------|-------|---|
|           | $M_n$ | $M_w$ | D |           | $M_n$ | $M_w$ | D |

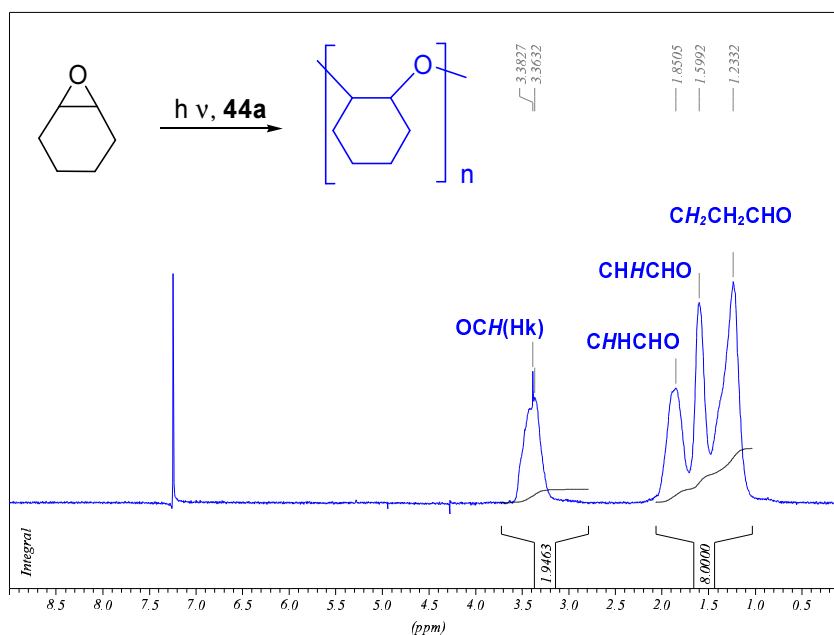
|  | [g/mol] | [g/mol] |     |   | [g/mol] | [g/mol] |     |
|--|---------|---------|-----|---|---------|---------|-----|
| 1 mol% <i>N</i> -Benzyl-benzothiazoliumhexafluorophosphat ( <b>37a</b> )             | 3100    | 5300    | 1,7 | 1 mol% <i>N</i> -Benzyl-benzothiazoliumhexafluorophosphat ( <b>37a</b> ), 1 mol% DAROCUR 1173             | 4100    | 7000    | 1,7 |
| 1 mol% <i>N</i> -Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat ( <b>37d</b> ) | 3050    | 5100    | 1,7 | 1 mol% <i>N</i> -Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat ( <b>37d</b> ), 1 mol% DAROCUR 1173 | 3000    | 5300    | 1,8 |
| 1 mol% <i>N</i> -Benzyl-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat ( <b>37g</b> ) | 2400    | 4800    | 2,0 | 1 mol% <i>N</i> -Benzyl-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat ( <b>37g</b> ), 1 mol% DAROCUR 1173 | 3900    | 7000    | 1,8 |

Die ermittelten zahlenmittleren Molekulargewichte sind mit Werten deutlich unter 5000 g/mol niedrig, wie es für eine nicht-lebende kationische Polymerisation in Substanz und als Film zu erwarten ist.

Die Polymere, die unter Verwendung des Isopropoxyderivates **37d** mit und ohne Zusatz von Darocur 1173 hergestellt wurden, besitzen laut GPC das gleiche zahlenmittlere Molekulargewicht. Demgegenüber sind die zahlenmittleren Molekulargewichte der Polymere bei Initiierung durch das Benzoylderivat **37g** bzw. die unsubstituierte Verbindung **37a** in Gegenwart von Darocur 1173 deutlich höher als die der Polymere aus der Polymerisation ohne Darocur 1173. Dies steht offensichtlich in Zusammenhang mit der in Kapitel 2.3.1.1 verdeutlichten Beobachtung, dass, bei unveränderter Gesamtinitiatorkonzentration und höherem Gesamtumsatz, die Umsatzgeschwindigkeit im Fall der Derivate **37g** und **37a** durch den Zusatz von Darocur 1173 deutlich, im Fall der Verbindung **37d** jedoch wesentlich weniger deutlich gesteigert werden konnte.

Neben den aus den Bestrahlungen des Epoxidmonomers GPE erhaltenen Polymere wurden auch einige aus Versuchen zur Bestrahlung des Monomers CHO im Film erhaltene PCHO-Proben, die nach dem selben Verfahren aufgearbeitet wurden, mittels NMR, GPC und MALDI-TOF untersucht. Außerdem wurden mit einigen Benzothiazoliumderivaten auch Versuche zur photokationisch initiierten Polymerisation von CHO in Lösung durchgeführt. Hierzu wurden 30 bzw. 5 % w/w Lösungen dieses Epoxidmonomers in trockenem Dichlormethan in Gegenwart von 5 mol % (bzgl. der Epoxideinwaage) des entsprechenden Initiatorsalzes in Küvette bestrahlt und durch Eintropfen der Lösung in Methanol das entstandene Polymer isoliert, umgefällt und mittels NMR, GPC und MALDI-TOF untersucht.

Abb. 38 zeigt beispielhaft das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des aus der Bestrahlung einer 30 % w/w Lösung von CHO in Dichlormethan bei Initiierung durch 5 mol % Poly-*[N*-(*p*-vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*co*-methylmethacrylat] 1:10 (**44a**) erhaltenen Polycyclohexenoxids.



**Abb. 38.**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des nach Bestrahlung einer 30 % w/w Lösung von CHO und 5 mol % (an photosensibler Seitengruppe bzgl. CHO Einwaage) Poly- $[\text{N}-(p\text{-vinylbenzyl})\text{-benzothiazoliumhexafluorophosphat-}co\text{-methylmethacrylat}]$  1:10 (**44a**) in Dichlormethan erhaltenen Polycyclohexenoxids.

In den  $^1\text{H}$  NMR Spektren der Polycyclohexenoxide ließen sich nach der gewählten Aufarbeitung wie im Fall der Polyglycidylphenylether keine Endgruppen oder Edukten zuzuordnenden Signale detektieren.  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von Polymeren aus Bestrahlungen unter Verwendung copolymerer Initiatoren wiesen teilweise nach der ersten Fällung noch PMMA zuzuordnende Signale auf. Dies ist verständlich, da bei Verwendung der Copolymere zum Erhalt der gleichen Konzentration an photoaktiver Gruppe wie für die niedermolekularen Initiatoren eine wesentlich höhere Gesamteinwaage nötig war. Es kann daher zur teilweisen Mitfällung des copolymeren Initiators bzw. der photolytischen Abbauprodukte kommen. Da nach Umfällung keine PMMA Signale mehr detektiert wurden, kann nicht auf das Entstehen eines Pfropfcopolymers geschlossen werden.

Tabelle 9 zeigt die durch GPC in Chloroform erhaltenen polystyrolanalogen apparenten zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewichte sowie die zugehörige Polydispersität der durch Bestrahlung im Film bzw. in Lösung erhaltenen CHO-Polymere.

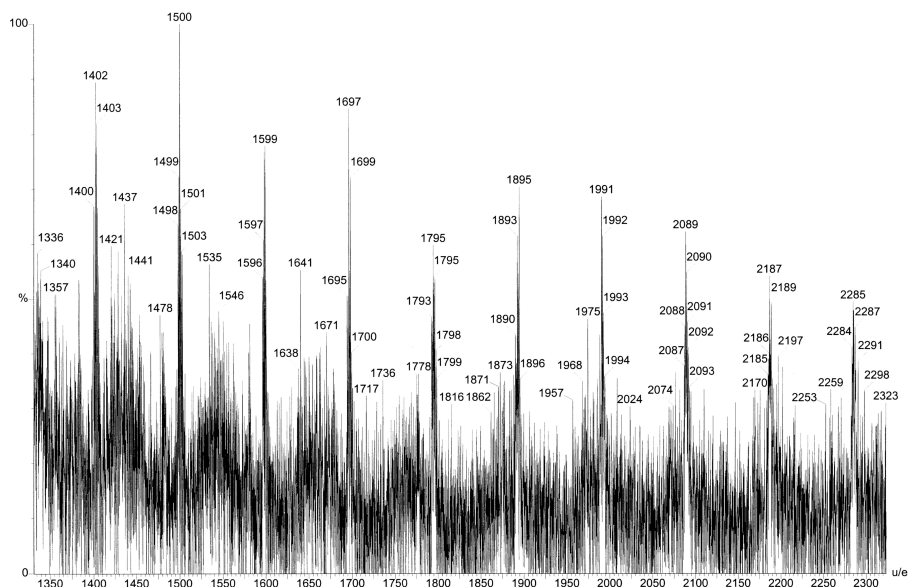
**Tabelle 9.** Apparente polystyrolanaloge mittlere Molekulargewichte und Polydispersitäten der durch Photopolymerisation von CHO in Lösung und im Film erhaltenen Polyepoxide, GPC-Messungen in Chloroform (SDV-Säulen).

| Ansatz   | PCHO             |                  |     | Ansatz  | PCHO             |                  |     |
|--|------------------|------------------|-----|---|------------------|------------------|-----|
|  | $M_n$<br>[g/mol] | $M_w$<br>[g/mol] | D   |   | $M_n$<br>[g/mol] | $M_w$<br>[g/mol] | D   |
| <b>A:</b> 30% w/w CHO in DCM,<br>5 mol% <b>43a</b> | 17100            | 27100            | 1,6 | <b>E:</b> 5% w/w CHO in DCM,<br>5 mol% <b>44i</b>         | 2500             | 3300             | 1,3 |
| <b>B:</b> 30% w/w CHO in DCM,<br>5 mol% <b>44a</b> | 23200            | 38300            | 1,6 | <b>F:</b> 5% w/w CHO in DCM,<br>5 mol% <b>37a</b>         | 1700             | 2800             | 1,6 |
| <b>C:</b> 30% w/w CHO in DCM,<br>5 mol% <b>47a</b> | 15400            | 25000            | 1,6 | <b>G:</b> 1 mol% <b>37d</b> in CHO<br>Bestrahlung im Film | 2100             | 3200             | 1,5 |
| <b>D:</b> 30% w/w CHO in DCM,<br>5 mol% <b>48a</b> | 15400            | 25500            | 1,6 | <b>H:</b> 1 mol% <b>37i</b> in CHO<br>Bestrahlung im Film | 2800             | 4700             | 1,7 |

Wie zu erwarten, blieben die durch Polymerisation im Film bzw. in verdünnter Lösung (5 % w/w) erreichten zahlenmittleren Molekulargewichte deutlich hinter den in konzentrierterer Lösung (30 % w/w) erreichten zurück.

Die aus den in der Tabelle aufgeführten Ansätzen **B** und **E-G** gewonnenen CHO-Polymere wurden mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie untersucht.

Wie aus Abb. 39 ersichtlich, erhält man in konzentrierter Lösung (30 % w/w) unter Zusatz von 5 mol % des Copolymeren **44a** als kationischem Photoinitiator (Ansatz **B**) nach der UV-Bestrahlung PCHO, dessen im MALDI-TOF Massenspektrum detektierter Anteil keine Anbindung an die Kette des Copolymeren aufweist. Der Abstand von 98 u/e von Signal zu Signal in der intensivitätsstärksten Signalreihe entspricht der Monomereinheit CHO. Die Signale lassen sich PCHO-Ketten zuordnen, die als Endgruppen ein Proton und eine Hydroxygruppe tragen und jeweils ein  $\text{Ag}^+$ -Ion aus der Matrix angelagert haben.

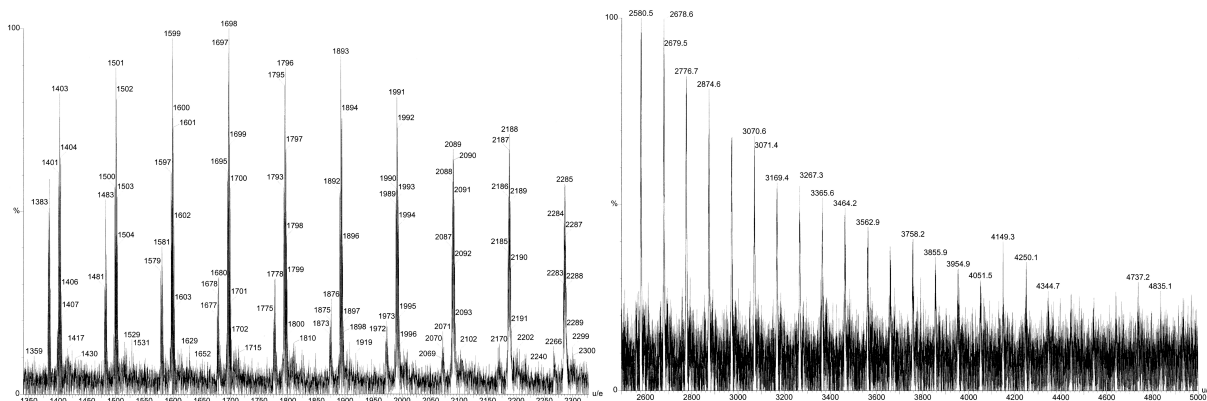


**Abb. 39.** MALDI-TOF Massenspektrum des PCHO aus der UV-Bestrahlung einer 30 % w/w Lösung von CHO und 5 mol % (bzgl. CHO) Poly- $[\text{N}-(p\text{-vinylbenzyl})\text{-benzothiazoliumhexafluorophosphat-}co\text{-methylmethacrylat}]$  1:10 (**44a**) in Dichlormethan (Ansatz **B**), Dithranol- $\text{Ag}^+$ -Matrix.

Es ist anzumerken, dass im MALDI-Spektrum dieses Polymeren nur Signale im Molekulargewichtsbereich bis ca. 4000 u/e detektiert wurden. Da in der GPC-Analyse ein wesentlich höheres zahlenmittleres Molekulargewicht von ca. 23000 g/mol ermittelt wurde, kann aus dem Vorherrschen von PCHO-Ketten mit Protonen und Hydroxygruppen als Endgruppen im niedrigen Molekulargewichtsbereich nicht auf den favorisierten Initiierungs- bzw. Terminierungsmechanismus geschlossen werden, da ein Hauptteil des Polymeren aufgrund der relativen Diskriminierung höherer Molekularmassen der Molekulargewichtsverteilung im MALDI-TOF nicht registriert wurde.

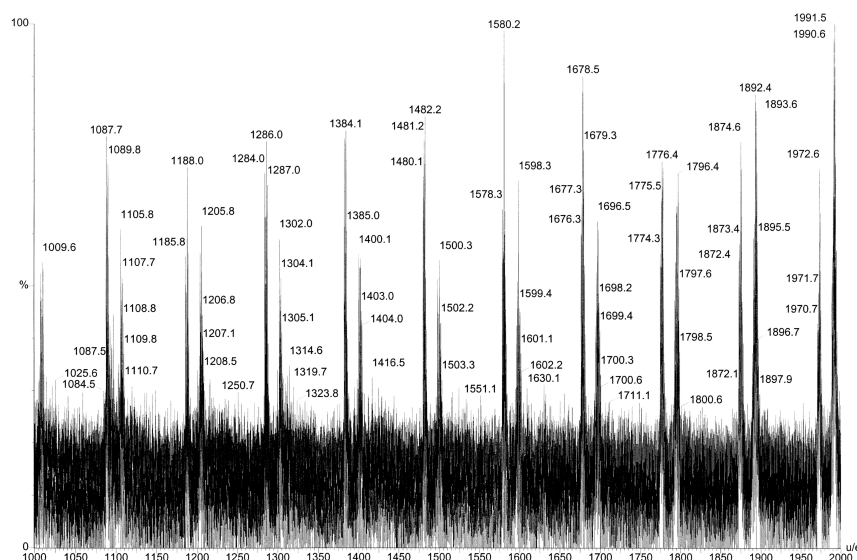
Nach der Photopolymerisation in geringer konzentrierten Lösungen (5 % w/w) unter Zusatz von 5 mol % *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**, Ansatz **F**) wurde im MALDI-TOF Massenspektrum des isolierten PCHO neben der Signalreihe des linearen PCHO (mit Proton- und Hydroxy-Endgruppe) im niedermolekularen Bereich eine um 18 u/e zu niedrigeren Massen verschobene, intensitätsschwächere Signalreihe detektiert (Abb. 40). Die Massendifferenz entspricht formal der Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  aus den linearen PCHO-Ketten. Es liegen also PCHO-Spezies ohne Endgruppen, d.h. PCHO-Zyklen, vor.





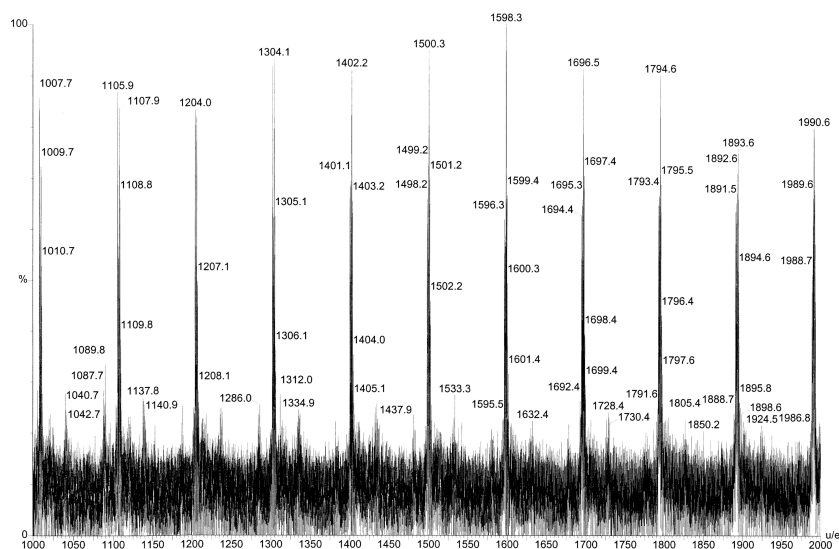
**Abb. 40.** MALDI-TOF Massenspektrum des PCHO aus der UV-Bestrahlung einer 5 % w/w Lösung von CHO und 5 mol % (bzgl. CHO) *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**) in Dichlormethan (Ansatz **F**), Dithranol-Ag<sup>+</sup>-Matrix.

Unter den selben Bedingungen erhält man in verdünnter Lösung mit **44i** als Initiator (Ansatz **E**) PCHO, das im MALDI-TOF Massenspektrum im niedermolekularen Bereich die PCHO-Zyklen sogar als intensitätsstärkere Reihe aufweist (Abb. 41). Im höhermolekularen Bereich (bis ca. 4000 u/e), der in Abb. 41 nicht dargestellt ist, überwiegt wiederum der Anteil an linearen Ketten.



**Abb. 41.** MALDI-TOF Massenspektrum des PCHO aus der UV-Bestrahlung einer 5 % w/w Lösung von CHO und 5 mol % (bzgl. CHO) Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat-*co*-methylmethacrylat] 1:10 (**44i**) in Dichlormethan (Ansatz **E**), Dithranol-Ag<sup>+</sup>-Matrix.

Die Photopolymerisation von CHO in Substanz mit 1 mol % *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37d**, wie beschrieben als Flüssigkeitsfilm zwischen PP-Folien, Ansatz **G**), liefert dagegen, wie nicht anders zu erwarten, trotz der niedrigen erreichten Molekulargewichte ausschließlich lineare PCHO-Ketten, die, nicht anders als in Lösung, wiederum ein Proton und eine Hydroxygruppe als Endgruppen tragen (Abb. 42).



**Abb. 42.** MALDI-TOF Massenspektrum des PCHO aus der UV-Bestrahlung von CHO und 1 mol % *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37d**) als Film zwischen PP-Folien, Dithranol- $\text{Ag}^+$ -Matrix.

Vergleicht man die in den MALDI-Spektren erhaltene Verteilung der Signalintensitäten mit den mittels GPC bestimmten zahlenmittleren Molekulargewichten, so ist vor allem für die in den Ansätzen **E** und **F** aus verdünnter Lösung isolierten PCHO Polymere augenscheinlich eine gute Übereinstimmung zu beobachten. Es kann daher vermutlich ausgeschlossen werden, dass ein gravierender Anteil des in diesen Photopolymerisationen entstandenen Polycyclohexenoxids im MALDI-TOF nicht detektiert wurde.

Nach Analyse der MALDI-TOF Spektren wurde daher angenommen, dass die unter Verwendung von *N*-Benzylbenzothiazoliumsalzen photolytisch ausgelöste Initiierung der kationischen Polymerisation von CHO hauptsächlich durch Protonen und die Terminierung hauptsächlich durch Wasser, das natürlich auch ein gewisses Ausmass an Kettenübertragung verursacht, erfolgt. Obwohl das Lösungsmittel Dichlormethan bzw. das Monomere CHO sorgfältig getrocknet wurden, wurde die vollständige Entfernung von Wasser aus den untersuchten Systemen offensichtlich nicht realisiert. Besonders bei den Bestrahlungen im Film konnte die Eindiffusion von Wasser ohnehin nicht vermieden werden. Auch wenn durch MALDI-TOF Massenspektrometrie zyklische Strukturen häufig überrepräsentiert werden, so legt die Detektion eines sehr deutlichen Anteils an PCHO-Zyklen in den aus verdünnten Lösungen isolierten Polymeren dennoch nahe, dass der Anteil an Wasser in diesen Lösungen und damit auch das Ausmaß an durch Wasser ausgelöster Kettenübertragung nicht übermässig hoch war.

Zur Überprüfung der Vermutung, dass es sich bei den initiierenden Spezies hauptsächlich um Protonen handelt, die aus der Photolyse der Benzothiazoliumderivate entstehen, wurden Bestrahlungsversuche in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin (DBP) durchgeführt.

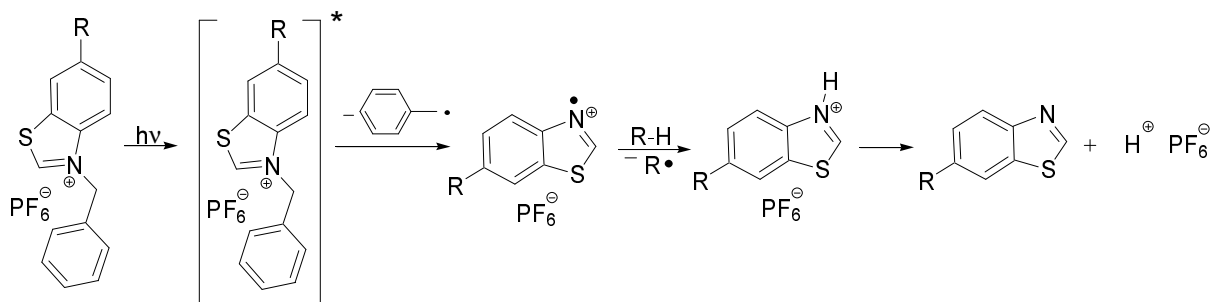
Verbindungen wie DBP oder auch DBMP (Di-*tert*-butylmethylpyridin) sind sogenannte Protonenfänger (auch „Protonenschwämme“). Sie weisen eine äußerst ausgeprägte Basizität auf, sind jedoch nicht nukleophil und werden daher oft als effektiver Diskriminator zwischen den zwei vorherrschenden Initiierungsmechanismen klassischer kationischer Polymerisationen verwendet<sup>165</sup>. Ist eine protische Säure in die Bildung der Kettenträger involviert – direkt oder durch Cokatalyse – so inhibiert der Zusatz eines äquivalenten Anteils von z.B. DBMP den Prozess. Führt dagegen die direkte elektrophile Addition einer Lewis Säure, also z.B. auch eines Carbokations, zur Bildung der aktiven Spezies, so kann die sterisch gehinderte Base nicht intervenieren. Wäre also die einzig initiierende Spezies eine Protonensäure, dann würde die Zugabe eines ausreichenden Anteils dieser Protonenfänger durch Neutralisation des Initiators die Polymerisation vollständig inhibieren. Andererseits erfolgt kein Quenchen der Polymerisation sofern nicht-protische Additionsprozesse in deren Initiierung involviert sind.

DBP weist in UV-Absorptionsspektren in Dichlormethan ein langwelligstes UV-Absorptionsmaximum bei ca. 280 nm auf. Nichtsdestoweniger wurde die Verbindung auch in photochemisch ausgelösten kationischen Polymerisationen bereits zur Evaluierung der stattfindenden Initiierung verwendet<sup>61</sup>. Dies erscheint unproblematisch, so lange eine selektive Einstrahlung ausschließlich in die langwelligste Absorptionsbande des photokationischen Initiators gewährleistet werden kann, d.h. diese Absorption bei deutlich energieärmeren Wellenlängen liegt als die des Protonenfängers. Es wurden daher von den im Rahmen dieser Arbeit studierten Benzothiazoliumderivaten nur einige der Etherderivate, die in UV-Absorptionsspektren alle energieärmste Absorptionsmaxima bei Wellenlängen über 310 nm aufweisen, hinsichtlich ihrer Initiierungsfähigkeit in Gegenwart von DBP untersucht. Zur Überprüfung wurden auch Experimente mit verschiedenen Initiatoren in Gegenwart von DBP und Darocur 1173 durchgeführt. Darocur 1173 weist, wie bereits erwähnt wurde, in UV-Absorptionsspektren ein langwelligstes Absorptionsmaximum bei 325 nm auf, so dass eine selektive Einstrahlung in diese Bande garantiert ist. Da die Eigenabsorption der Benzothiazoliumverbindung in diesem Falle für den Ablauf der photokationischen Initiierung nicht relevant ist, konnte der Effekt von DBP auch für Verbindungen mit energiereicheren Absorptionsmaxima überprüft werden. Die in Kapitel 2.3.1.3 diskutierten Ergebnisse sprechen dafür, dass die Initiierung der Epoxidpolymerisation durch die Kombination eines Benzothiazoliumsalzes mit Darocur 1173 in üblicher und literaturbekannter Weise durch Protonen erfolgt. Der Zusatz von DBP sollte also in diesem Fall zu einer vollständigen Unterdrückung der Polymerisation führen.

In Versuchsreihen wurden jeweils Lösungen von 1 mol % der niedermolekularen Benzothiazoliumderivate **37a**, **37d**, **37e**, **37i** bzw. **37g**, 1 mol % Darocur 1173 sowie 1 mol % DBP in GPE als Film zwischen PP-Folien bestrahlt und in regelmäßigen Abständen IR Spektren aufgenommen. Auch nach Bestrahlungszeiten von bis zu 1,5 Stunden wurde in keiner der Versuchsreihen ein signifikanter Auf- bzw. Abbau von Banden in den IR-Spektren beobachtet. Es gelang auch nicht, aus von den Folien gelösten Filmen polymeres Material zu fällen. Der Zusatz von DBP führte also zu einer vollständigen Unterdrückung der photokationischen Polymerisation. Dies bestätigt, dass die Initiierung bei Verwendung einer Kombination aus einem Benzothiazoliumderivat und Darocur 1173 als Photoinitiator durch Protonen erfolgt.

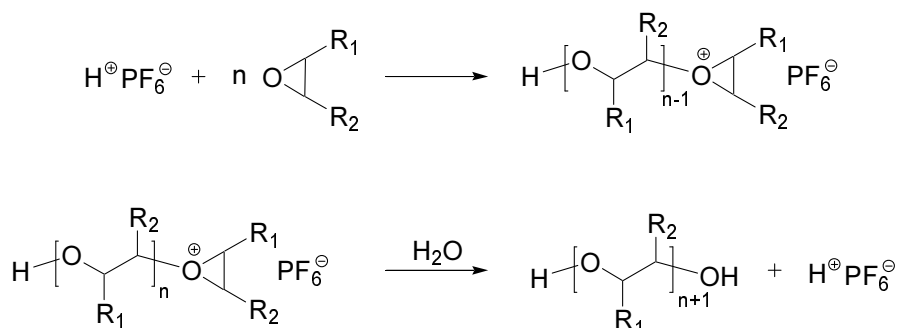
Bei Verfolgung der Bestrahlung von GPE in Gegenwart von 1 mol % der Etherderivate **37d**, **37e** bzw. **37i** sowie 1 mol % DBP, aber ohne den Zusatz von Darocur 1173, wurde in den IR-Spektren ebenfalls keinerlei Bandenentwicklung im Verlauf der Bestrahlung festgestellt.

Die Detektion ausschließlich Protonen und Hydroxygruppen als Endgruppen tragender PCHO-Ketten in den MALDI-TOF Spektren der CHO-Polymere und die vollständige Unterdrückung der Photopolymerisation von GPE in Gegenwart von DBP sind deutliche Indizien dafür, dass bei Verwendung der im Rahmen dieser Dissertation untersuchten *N*-Benzylbenzothiazoliumsalze als photokationische Initiatoren die Initiierung der Epoxidpolymerisation durch Protonen erfolgt. Außerdem legt der in UV-Abbauspektren beobachtete Abbau der langwelligsten Absorptionsbande und Aufbau einer Absorptionsbande bei energieärmeren Wellenlängen um 280 nm die Freisetzung des entsprechenden Benzothiazols durch Spaltung der N-CH<sub>2</sub> Bindung in der Photolyse nahe. Die photolytische Generierung initiierender Spezies aus den untersuchten *N*-Benzylbenzothiazoliumderivaten könnte aufgrund dieser Ergebnisse nach einem ähnlichen Mechanismus erfolgen, wie er für die Photolyse von *N*-Arylmethylpyridiniumverbindungen möglich erscheint<sup>66</sup>. Nach diesem Mechanismus zerfiel das *N*-Benzylbenzothiazoliumkation nach der Absorption eines Lichtquants aus dem angeregten Zustand unter homolytischem Bindungsbruch zu einem Benzothiazoliumradikalkation, das ein Wasserstoffatom von einem Donor (z.B. einem Monomermolekül) abstrahiert und aus dem so gebildeten Kation ein Proton freisetzt (Schema 35).



**Schema 35.** Photolyse von *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorosphaten unter homolytischem Bindungsbruch und Bildung einer Protonensäure.

Nach den Ergebnissen der MALDI-TOF, GPC und  $^1\text{H-NMR}$  Analysen der isolierten PGPE- und PCHO-Polymere erfolgt offensichtlich die Terminierung der durch Protonen gestarteten Polyepoxidketten hauptsächlich durch Wasser. Das in dieser Reaktion freigesetzte Proton ist natürlich prinzipiell in der Lage eine neue Polymerkette zu starten, so dass Wasser auch als Überträger wirkt.

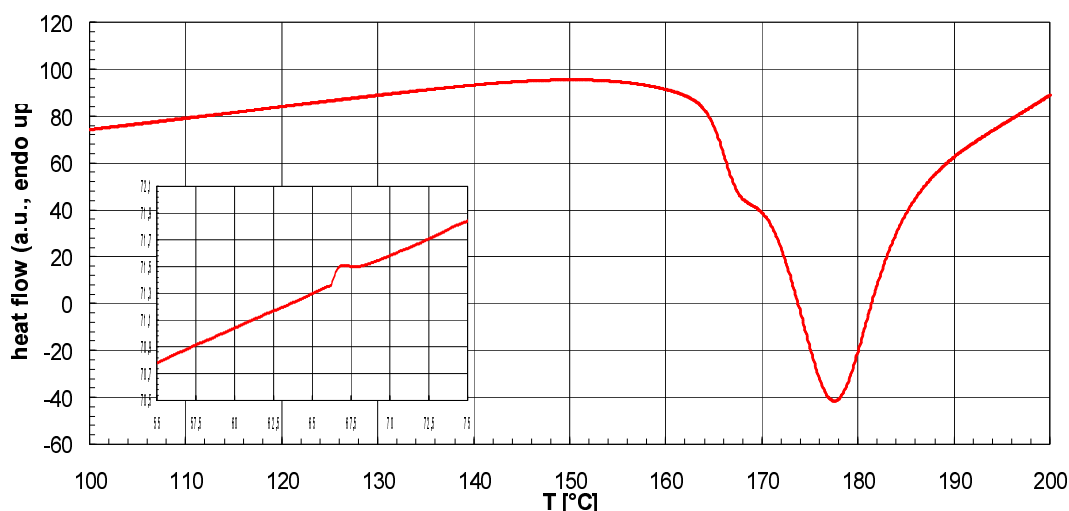


**Schema 36.** Initiierung und Terminierung von Polyepoxidketten in durch *N*-Benzylbenzothiazoliumderivate ausgelösten Photopolymerisationen von CHO bzw. GPE.

### 2.3.3 Untersuchungen zur Thermischen Latenz der Benzothiazoliumsalze

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die meisten der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Benzothiazoliumsalze effektive photolatente Initiatoren für kationische Epoxidpolymerisationen sind. In der Einleitung wurde ausgeführt, dass literaturbekannte photolatente Initiatoren mit Oniumsalzstruktur des öfteren auch thermisch aktivierbar sind. Im Unterschied zu klassischen spontanen Initiatoren für kationische Polymerisationen sind thermolatente Initiatoren bei Raumtemperatur in der Monomerformulierung stabil und lösen die Polymerisation nur bei Erwärmung aus.

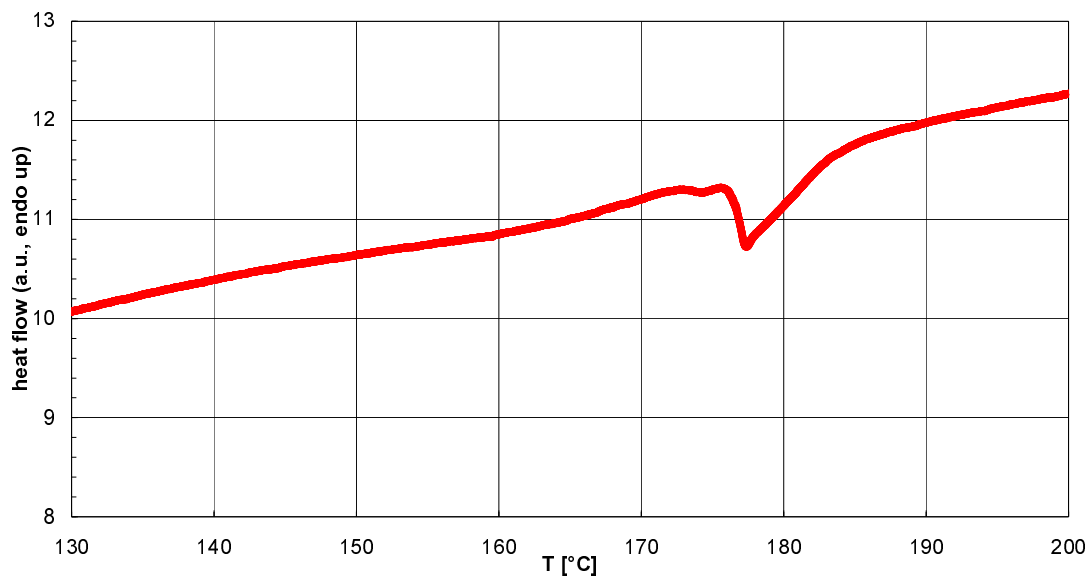
Um die Thermolatenz der im Rahmen dieser Dissertation hergestellten niedermolekularen und polymergebundenen Benzothiazoliumsalze zu überprüfen, wurden Lösungen von 1 mol % dieser Salze in GPE hergestellt und mittels DSC der stattfindende Wärmefluss beim Erhitzen dieser Lösungen verfolgt. Abb. 43 zeigt die in der DSC für eine Lösung von 1 mol % *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**) bei einer Heizrate von 10 °C/min erhaltene erste Heizkurve im Temperaturintervall von 100-200 °C. Das Inlet zeigt einen Ausschnitt aus der mit der selben Heizrate aufgenommenen zweiten Heizkurve im Temperaturbereich 55-75 °C. Es ist anzumerken, dass die durchgeführten DSC Messungen unkalibriert sind und es sich bei den angegebenen Wärmeffüssen um arbiträre Werte handelt.



**Abb. 43.** DSC einer Lösung von 1 mol % N-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**) in GPE, 1. Heizkurve im Bereich 100-200 °C, Heizrate 10 °C / min, ohne Basislinienkorrektur, Inlet: 2. Heizkurve im Bereich 55-75 °C, 10 °C / min, ohne Basislinienkorrektur.

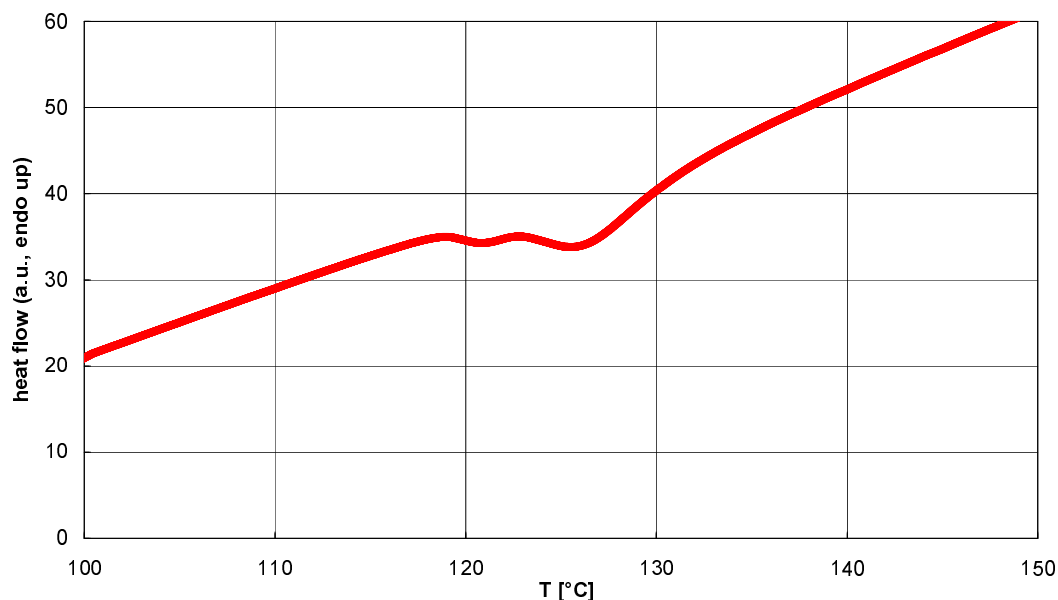
Beim Erhitzen der Mischung aus GPE und **37a** wurde in der ersten DSC-Heizkurve ein exothermer Peak beobachtet, dessen Maximum bei der gewählten Heizrate bei 178 °C auftrat. Es kommt außerdem zum Auftreten eines weiteren exothermen Peaks, der dem Hauptsignal vorgelagert ist. Für alle untersuchten niedermolekularen *N*-Benzyl-substituierten Benzothiazoliumhexafluorophosphate **37a**, **37d**, **37g**, und **37i** wurde in den DSC Kurven bei einer Heizrate von 10 °C/min ein exothermer Peak mit vorgelagertem kleinerem exothermen Peak im Temperaturintervall zwischen ca. 165 bis 190 °C und einem Peakmaximum des Hauptpeaks bei knapp unter 180 °C beobachtet. Beim Erwärmen der Monomer-Benzothiazoliumsalz-Mischungen findet also eine exotherme Reaktion statt. Das Auftreten eines  $T_g$  bei 66 °C in der zweiten DSC Heizkurve (Inlet der Abb. 42) bestätigt, dass es sich bei dieser exothermen Reaktion um die Polymerisation des Glycidylphenylethers handeln muss. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten *N*-Benzylbenzothiazoliumderivate sind bei erhöhten Temperaturen daher offensichtlich auch in der Lage, die Polymerisation von GPE thermisch auszulösen. Man könnte vermuten, dass es sich bei der vorgelagerten exothermen Reaktion mit wesentlich geringerer relativer Enthalpieänderung um die Thermolyse des Benzothiazoliumsalzes handeln könnte, in der die polymerisationsauslösende kationische Spezies freigesetzt wird.

Um besser beurteilen zu können, ob die Struktur des eingesetzten thermolatenten Initiators Auswirkungen auf die beobachtete Initiierungstemperatur besitzt, wurden auch DSC-Messungen mit Heizraten von 1 °C/min durchgeführt. Für die Hexafluorophosphate **37a**, **37d**, **37g** und **37i** mit variierender Substitution in Position C-6 des Heteroaromaten konnten keine signifikanten Unterschiede in den beobachteten Peaklagen beobachtet werden. Wie auch unter Verwendung der entsprechenden polymergebundenen Initiatoren **44a**, **44d**, **44g** und **44i** traten erneut ein exothermer Haupt- mit einem vorgelagerten kleineren Peak in einem nun etwas kleineren Temperaturintervall zwischen 170 bis 185 °C auf, wobei das Maximum des Hauptpeaks erneut jeweils knapp unter 180 °C zu liegen kam. Abb. 44 zeigt beispielhaft die mit 1 °C/min aufgenommene erste Heizkurve einer Lösung von 1 mol % des copolymeren Initiators **44a** in GPE.

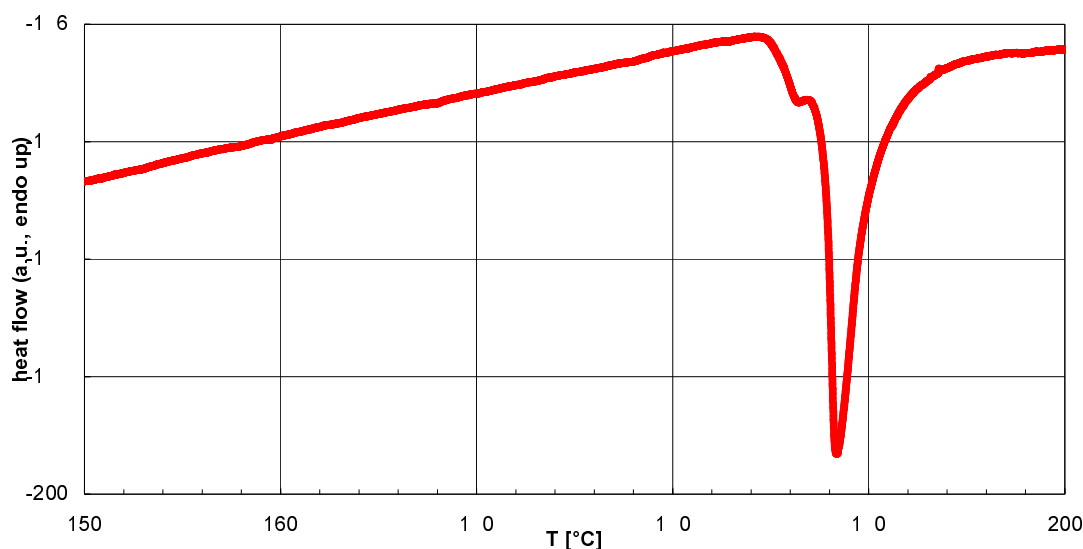


**Abb. 44.** DSC einer Lösung von 1 mol % Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*co*-methylmethacrylat] 1:10 (**44a**) in GPE, 1. Heizkurve im Bereich 130-200 °C, Heizrate 1 °C / min, ohne Basislinienkorrektur.

Für das *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat (**38a**) bzw. *N*-(*p*-Nitrobenzyl)benzothiazoliumhexafluoroantimonat (**41a**) bei einer Heizrate von 1 °C/min erhaltene erste Heizkurven, die in den Abb. 45 und Abb. 46 dargestellt sind, zeigen, dass die Struktur des *N*-Benzylsubstituenten und die Art des Anions sehr wohl einen Einfluss auf die beobachtete Initiierungstemperatur besitzen.



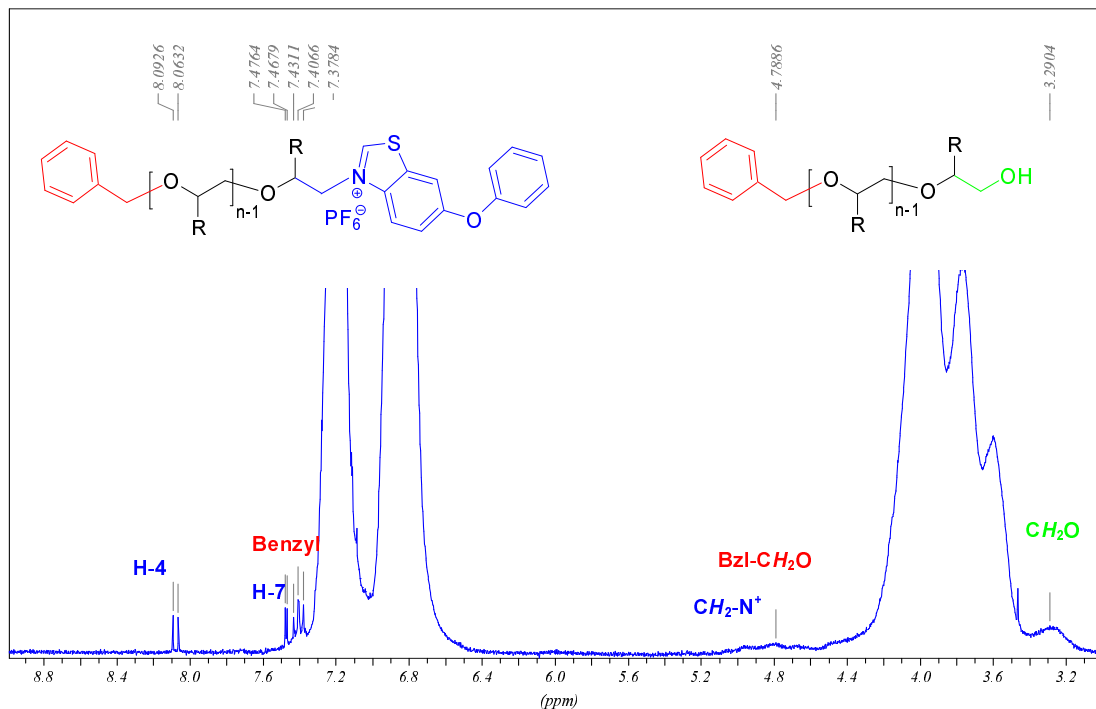
**Abb. 45.** DSC einer Lösung von 1 mol % *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat (**38a**) in GPE, 1. Heizkurve im Bereich 100-150 °C, Heizrate 1 °C / min, ohne Basislinienkorrektur.



**Abb. 46.** DSC einer Lösung von 1 mol % *N*-(*p*-Nitrobenzyl)benzothiazoliumhexafluoroantimonat (**41a**) in GPE, 1. Heizkurve im Bereich 150–200 °C, Heizrate 1 °C / min, ohne Basislinienkorrektur.

Für das Nitrobenzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat **40a** wurde bis 200 °C in der DSC keine exotherme Reaktion beobachtet. Offensichtlich führt ein Austausch des Hexafluorophosphates in den Verbindungen **37a** und **40a** gegen Hexafluoroantimonat in den Verbindungen **38a** und **41a** zu einer deutlichen Absenkung der beobachteten Initiierungstemperatur, bei jeweils unveränderter Struktur des Kations. Außerdem wird die GPE-Polymerisation durch das *N*-Nitrobenzylhexafluoroantimonat **41a** erst bei um über 60 °C höherer Temperatur initiiert als durch das *N*-Benzylhexafluoroantimonat **38a**. Diese Erhöhung der Initiierungstemperatur durch die Einführung der Nitrobenzylgruppe lässt sich auch für die Hexafluorophosphate vermuten, ist jedoch nicht quantifizierbar, da wie gesagt bei Verwendung von **40a** bis 200 °C keinerlei Polymerisation beobachtet wurde. Es kann vermutet werden, dass in der Thermolyse des Initiatorsalzes durch heterolytischen Bindungsbruch der N-CH<sub>2</sub> Bindung ein Benzylkation bzw. Nitrobenzylkation entsteht, das die Polymerisation auslöst. Die Bildung eines im Vergleich zu einem Benzylkation instabileren *p*-Nitrobenzylkations durch den Bruch einer als stabiler anzunehmenden N-CH<sub>2</sub> Bindung in **41a** wäre tatsächlich eine Erklärung für die beobachtete, wesentlich höhere Initiierungs- bzw. Thermolysetemperatur. Der Einfluss von Substituenten im Benzylrest von *N*-Benzylpyridiniumsalzen auf die Initiierungstemperatur der durch Benzylkationen thermisch ausgelösten Epoxidpolymerisation, wurde in der Literatur diskutiert<sup>66</sup>. Die Autoren kommen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass mit Erhöhung der Stabilität des in der Thermolyse generierten Carbokations die Initiierungstemperatur der Epoxidpolymerisation gesenkt wird.

Zur Überprüfung der Vermutung, dass in der Thermolyse der Benzothiazoliumsalze ein initiierungsfähiges Carbokation generiert wird, wurde in einem Ansatz *N*-Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37i**) in einem verschlossenen Polymerisationsgefäß als 5 mol % Lösung in GPE für vier Stunden auf 190 °C erhitzt und nach der Reaktion die Reaktionsmischung in Dichlormethan aufgenommen. Das entstandene Polymere wurde durch Eintropfen dieser Lösung in Methanol gefällt und zwei Mal umgefällt. In dem <sup>1</sup>H NMR Spektrum des Polymeren konnten vor dem ersten Umfällen noch unverbrauchtem Initiator **37i** zuzuordnende Signale detektiert werden, die nach dem Umfällen nicht mehr auftraten. Das in Abb. 47 gezeigte <sup>1</sup>H NMR Spektrum des nach der thermischen Polymerisation erhaltenen, umgefällten Polyglycidylphenylethers weist im Unterschied zu den <sup>1</sup>H NMR Spektren der durch photokationische Polymerisation erhaltenen PGPEs (siehe Abb. 37, Kapitel 2.3.2) Signale auf, die Endgruppen zugeordnet werden können.

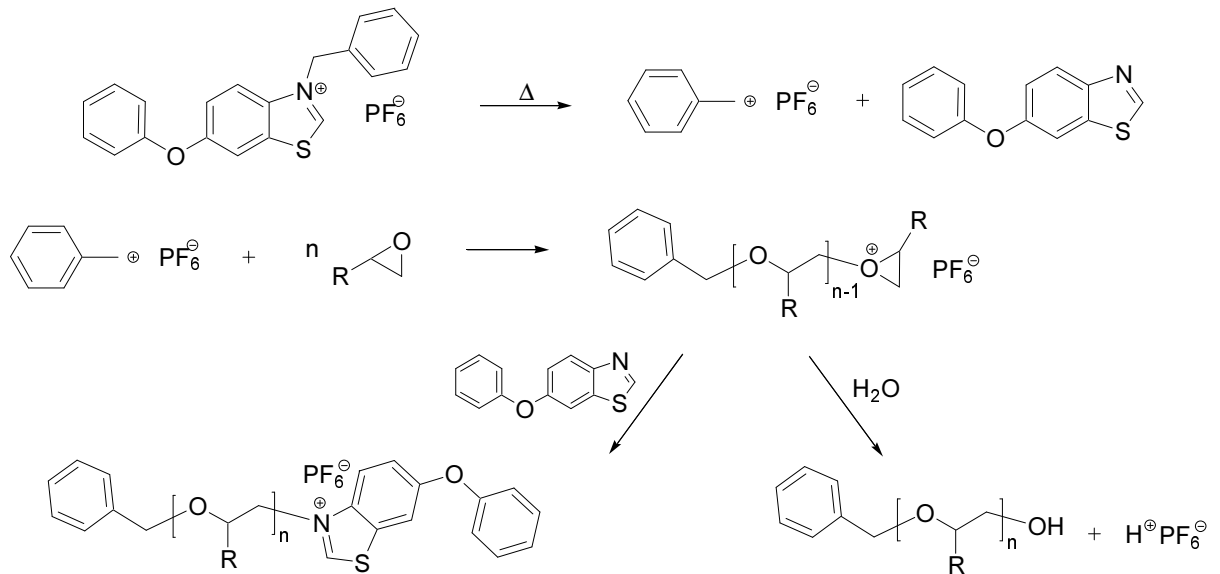


**Abb. 47.** 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR Spektrum des nach Erhitzen einer Lösung von 5 mol % *N*-Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37i**) in GPE erhaltenen, umgefällten Polyglycidylphenylethers.

Das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum zeigt im aromatischen Bereich ein Dublett mit größerer Kopplung bei 8,08 ppm und ein Dublett mit kleinerer Kopplung bei 7,47 ppm, die eindeutig den Protonen H-4 und H-7 des 6-Phenoxybenzothiazoliumsystems zugeordnet werden können, jedoch im Vergleich zur Signallage im Initiator **37i** zu höherem Feld verschoben erscheinen. Außerdem finden sich in dem Spektrum verbreiterte Signale in einem Bereich, in dem Protonenresonanzen benzylicher  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppen bzw. heteroaromatischer  $\text{N}^+\text{-CH}$ -Gruppierung zu erwarten wären.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Analysen zur genauen Untersuchung der aus den thermischen Umsetzungen erhaltenen Polymere durchgeführt. Es wurden auch keine Versuche im größeren Maßstab zur thermisch initiierten GPE-Polymerisation unter Verwendung anderer Benzothiazoliumsalzinitiatoren als **37i** durchgeführt. Dennoch ergeben sich aus den durchgeführten Untersuchungen Hinweise darauf, dass bei der thermisch durch die Benzothiazoliumsalze ausgelösten Polymerisation von GPE die Initiierung nicht durch ein Proton, sondern durch ein Carbokation erfolgt. Es wird daher für die thermische Polymerisation der in Schema 37 anhand des Initiators **37i** dargestellte Mechanismus vorgeschlagen.





**Schema 37.** Vorgeschlagener Mechanismus für die thermisch durch *N*-Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37i**) ausgelöste Polymerisation von GPE.

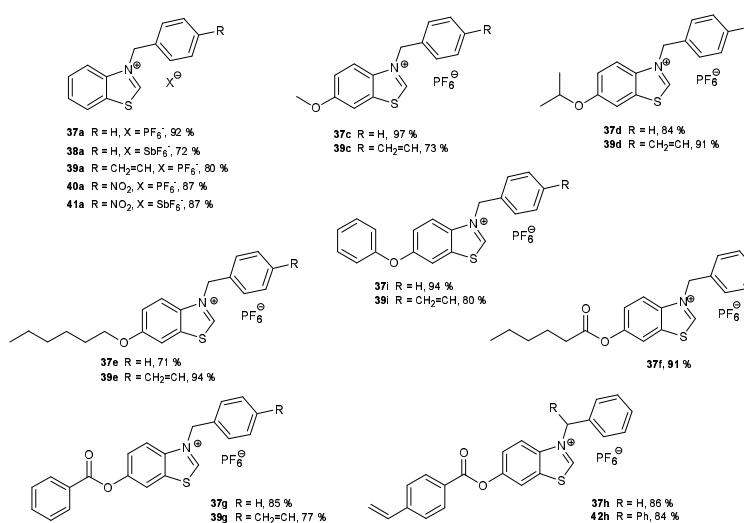
Nach diesem Mechanismus erfolgt die Thermolyse des Benzothiazoliumsalzinitiators durch heterolytischen Bindungsbruch unter Bildung des entsprechenden Benzothiazolderivates und eines Benzylkations, welches direkt die Epoxidpolymerisation initiiert. Das in der Thermolyse freigesetzte Benzothiazolderivat besitzt eine von seiner Nucleophilie abhängige Fähigkeit mit dem wachsenden Kettenende zu reagieren. Für thermische Polymerisationen unter Verwendung z.B. des 6-Isopropoxyderivates **37i** wäre daher ein im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung erhöhter Anteil an Kettenterminierung durch den Heterocyclus zu erwarten. Es kommt außerdem zu Kettenabbruch bzw. -übertragung durch Wasser.



### 3 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden verschieden substituierte, neuartige *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphate und -antimonate synthetisiert und diese Substanzklasse hinsichtlich ihrer potentiellen Wirksamkeit als photokationische Initiatoren für Epoxidpolymerisationen untersucht. Darüber hinaus wurde auch die Polymeranbindung der photoreaktiven Benzothiazoliumsalzstruktur realisiert. Die synthetisierten ionischen Copolymere wurden auf ihre Verwendbarkeit als photokationische Makroinitiatoren für Epoxidpolymerisationen überprüft.

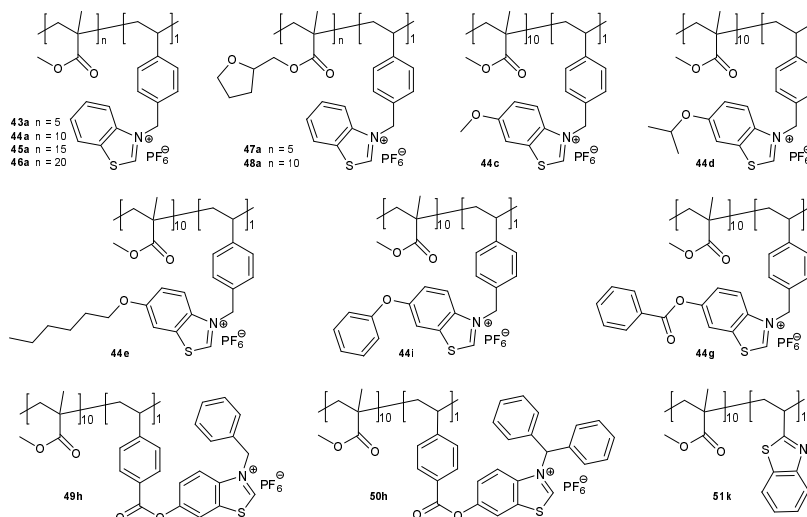
Zur Synthese der Benzothiazoliumderivate wurden zunächst substituierte Benzothiazole nach verschiedenen Verfahren hergestellt, diese mit den entsprechenden Benzylbromiden quaternisiert und die *N*-quaternären Bromide zu den Hexafluorophosphaten bzw. -antimonaten umgesalzt. Neben den niedermolekularen Benzothiazoliumsalzen wurden auch entsprechend substituierte, radikalisch polymerisationsfähige Benzothiazoliumderivate hergestellt (Abb. 48).



**Abb. 48.** Synthetisierte Benzothiazoliumhexafluorophosphate und -antimonate.

Die spektroskopische Charakterisierung der niedermolekularen Verbindungen erfolgte durch IR- UV- und NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenstrukturanalysen.

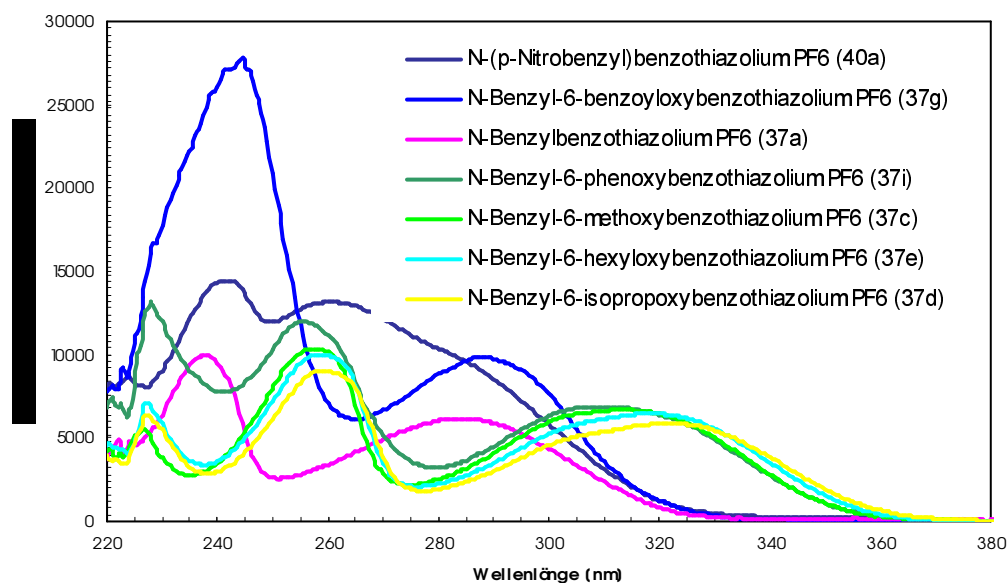
Der Aufbau von Copolymeren wurde durch die freie radikalische Copolymerisation der ionischen, substituierten Benzothiazolium-Monomere mit den Comonomeren MMA und THFMA ermöglicht (Abb. 49).



**Abb. 49.** Durch radikalische Copolymerisation hergestellte polymergebundene Benzothiazolderivate.

Die hergestellten ionischen Copolymere wurden durch IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Absorptionsspektroskopie sowie mittels DSC und GPC charakterisiert.

Durch die Einführung der gewählten auxochromen Gruppen in das Benzothiazoliumsystem wurde eine Verbesserung der UV-Absorptionscharakteristik des unsubstituierten Benzothiazoliumsystems angestrebt. In den UV-Absorptionsspektren der niedermolekularen und polymergebundenen Verbindungen zeigte sich, dass vor allem die Einführung von auxochromen Ethersubstituenten in Position C-6 des heteroaromatischen Benzothiazoliumsystems die gewünschte bathochrome Verschiebung des langwelligsten UV-Absorptionsmaximums zur Folge hatte (Abb. 50).



**Abb. 50.** Überlagerung der UV-Absorptionsspektren substituiertes *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphate.

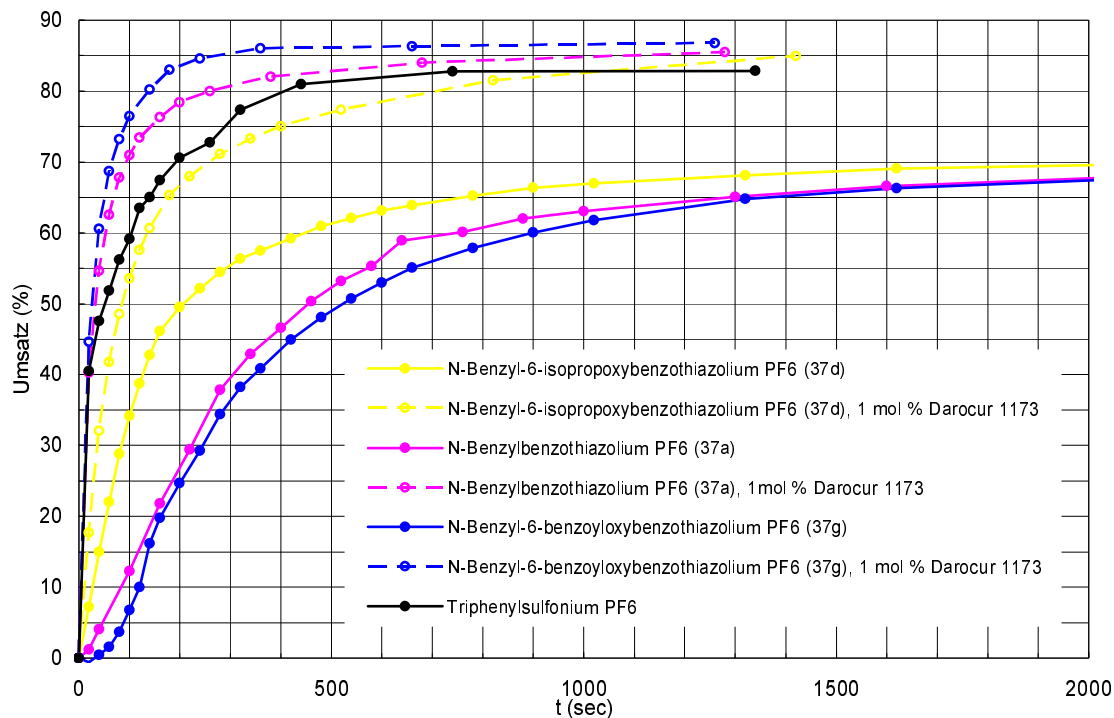
Die Überprüfung der Eignung als kationische Photoinitiatoren ergab, dass alle untersuchten Benzothiazoliumsalze bei Bestrahlung die Polymerisation der Epoxide Cyclohexenoxid und Glycidylphenylether auslösen.

Kinetische IR-Studien der kationischen Polymerisation von Glycidylphenylether im Film unter Bestrahlung in Gegenwart der hergestellten Benzothiazoliumsalze als Photoinitiatoren zeigten eine Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Art des Substituenten am Benzothiazoliumsystem des Initiators. Insbesondere zeigte sich, dass durch die Einführung elektronendonierender Ethergruppierungen die Initiatoreffektivität im Vergleich zum unsubstituierten System deutlich gesteigert werden kann. Die Effektivitätssteigerung wurde auf die durch die bathochrome Verschiebung des langwelligsten UV-Absorptionsmaximums der Initiatoren erreichte verbesserte Ausnutzung der Emissionen einer üblichen Strahlungsquelle zurückgeführt. Somit erwiesen sich sowohl in der Reihe der niedermolekularen Initiatoren als auch in der Reihe der untersuchten Makroinitiatoren jeweils die Isopropoxygruppierungen im Heteroaromaten tragenden Systeme als die effektivsten Initiatoren. Generell wurde bei Verwendung der niedermolekularen Benzothiazoliumsalze ein schnellerer Polymerisationsumsatz in der Photopolymerisation beobachtet als bei Verwendung der entsprechenden Makroinitiatoren.

Für die Makroinitiatoren ließ sich außerdem eine Abhängigkeit der Initiatoreffizienz von der Initiatorgruppenkonzentration auf der Polymerkette beobachten. Aus der Reihe der Copolymere des Monomers *N*-Vinylbenzothiazoliumhexafluorophosphat mit MMA in den Verhältnissen 1:5, 1:10, 1:15 und

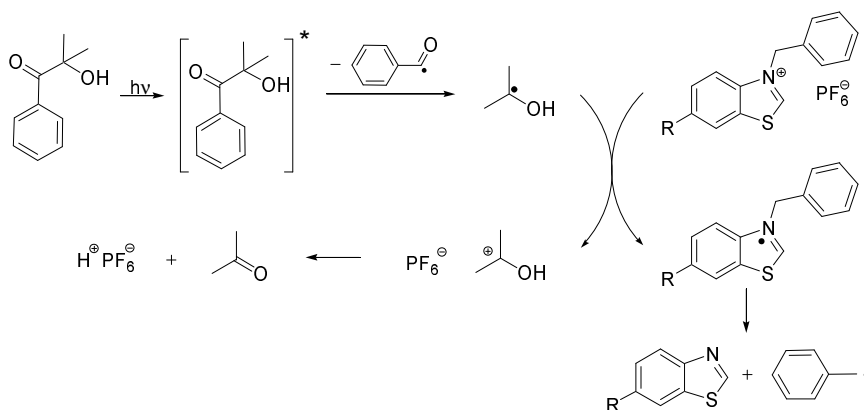
1:20 erwies sich das Copolymer der Zusammensetzung 1:10 als effektivster Initiator für die Photopolymerisation des Epoxides GPE.

Es wurde außerdem untersucht, wie sich in Gegenwart verschieden substituierter Benzothiazoliumsals der Zusatz eines photolytischen Radikalbildners auf die Kinetik der GPE-Photopolymerisation auswirkt (Abb. 51).



**Abb. 51.** Aus IR-Spektren ermittelte Zeit-Umsatz Kurven für die photokationisch initiierte Polymerisation von GPE als Film zwischen PP-Folien mit 1 mol % eines donorstabtuierter (gelb), akzeptorstabtuierter (blau) und des unsubstiuierter (pink) *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphates als Initiator. Durchgezogene Linien: Bestrahlung ohne Darocur 1173, gestrichelte Linien: Bestrahlung unter Zusatz von 1 mol % Darocur 1173. Schwarze Linie: 1 mol % des kommerziellen Photoinitiators TPS.

Es zeigte sich, dass der Zusatz des Radikalbildners zu einem deutlich schnelleren Photopolymerisationsumsatz und zu einer Umkehrung der ohne Radikalbildner beobachteten Initiatoreffektivitäten führt. Unter Zusatz des Radikalbildners wurden mit den Benzothiazoliumderivaten **37a** und **37g** höhere Umsatzgeschwindigkeiten erreicht als bei Verwendung des kommerziell eingesetzten Initiators TPS. Die Umkehrung der beobachteten Initiatoreffektivitäten wurde auf einen veränderten Photolysemechanismus zurückgeführt. Für die effektive Bildung eines initiiierenden Kations ist in Anwesenheit des Radikalbildners nicht mehr die UV-Absorptionscharakteristik und Photolyseeffizienz des Benzothiazoliumsals entscheidend, sondern dessen Fähigkeit, photolytische Spaltprodukte des Radikalbildners zu oxidieren (Schema 38).

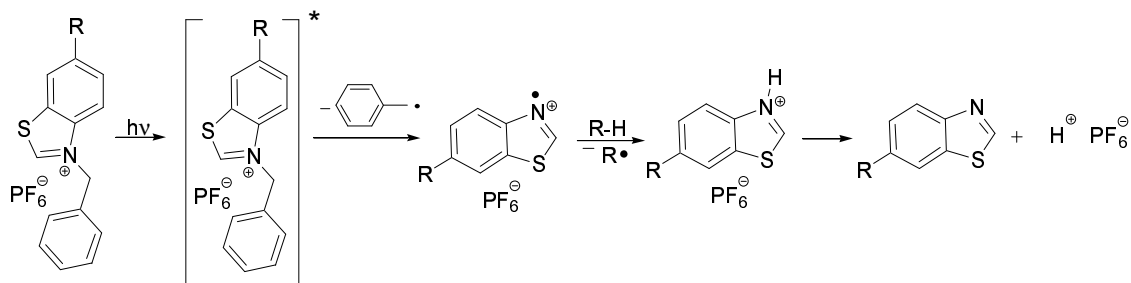


**Schema 38.** Oxidative Wirkung der Benzothiazoliumderivate und Photolysemechanismus in Gegenwart von Darocur 1173 als photolytischem Radikalbildner.

Aus spektroskopischen Daten wurde eine im Vergleich zu **37a** deutlich erhöhte Elektronendichte im heteroaromatischen System des donorsubstituierten Benzothiazoliumderivates **37d** und eine etwas niedrigere Elektronendichte in der akzeptorsubstituierten Verbindung **37g** abgeleitet. Es wurde festgestellt, dass diese Abstufung gut mit den beobachteten Unterschieden in der Oxidationsfähigkeit der Verbindungen korreliert.

Aus weitergehenden Untersuchungen ergaben sich auch Hinweise auf den bei alleiniger Verwendung der Benzothiazoliumderivate ablaufenden Photolysemechanismus und die Natur der initiiierenden Spezies. So wurde in während der Photopolymerisation aufgenommenen UV-Abbauspektren neben dem Abbau der langwelligsten UV-Absorptionsbande der Initiatoren der simultane Aufbau einer Bande bei energiereicheren Wellenlängen beobachtet. Dies deutete auf die Freisetzung des entsprechenden Benzothiazols aus dem *N*-quaternären Benzothiazoliumsalz bei Bestrahlung hin. Aus Untersuchungen der nach der Photopolymerisation isolierten Polymere mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie ergaben sich keine Hinweise auf Endgruppen. Die Detektion ausschließlich Protonen und Hydroxygruppen als Endgruppen tragender PCHO-Ketten in den MALDI-TOF Spektren der CHO-Photopolymeren und die vollständige Unterdrückung der Photopolymerisation von GPE in Gegenwart eines Protonenfängers wurden als deutliche Indizien dafür gewertet, dass die Initiierung der Epoxidpolymerisation durch Protonen erfolgt.

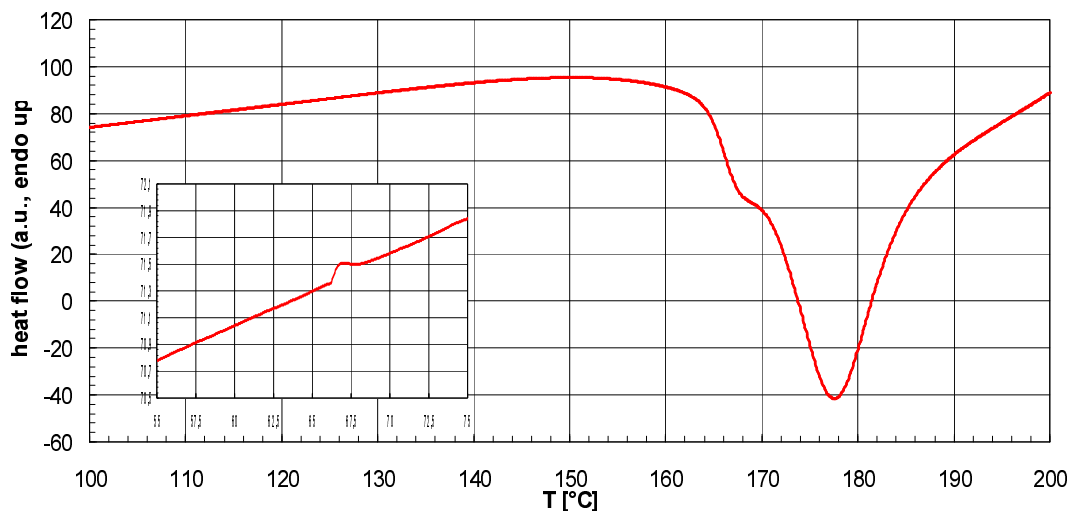
Aufgrund dieser Hinweise wurde vorgeschlagen, dass die Photolyse der *N*-Benzylbenzothiazoliumsalze unter homolytischem Bindungsbruch der N-CH<sub>2</sub> Bindung verläuft und das gebildete Benzothiazoliumradikalkation nach Reaktion mit einem Wasserstoffdonor letztendlich das initiiierende Proton freisetzt (Schema 39).



**Schema 39.** Photolyse von *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphaten unter homolytischem Bindungsbruch und Bildung einer Protonensäure.

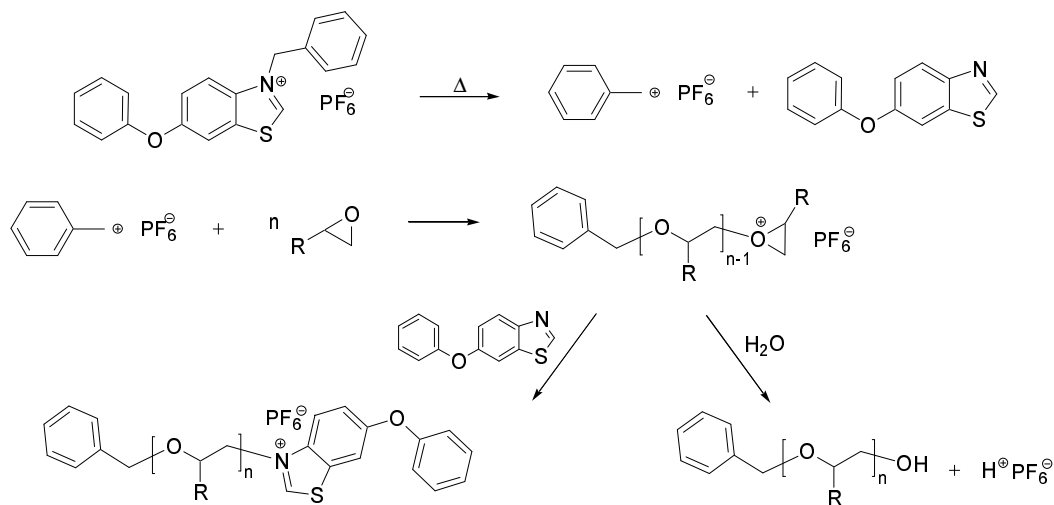
In Untersuchungen zur Thermolatenz der hergestellten Benzothiazoliumverbindungen zeigte sich, dass sowohl die niedermolekularen als auch die polymergebundenen Hexafluorophosphate bei Temperatu-

ren über 160 °C die kationische Polymerisation des Epoxides Glycidylphenylether thermisch initiieren. In DSC-Messungen konnte, nach der Registrierung des exothermen Peaks der Polymerisationsreaktion in der ersten Heizkurve, in der zweiten Heizkurve der Glasübergang des entstandenen Polymers beobachtet werden (Abb. 52).



**Abb. 52.** DSC einer Lösung von 1 mol % *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37a**) in GPE, 1. Heizkurve im Bereich 100-200 °C, Heizrate 10 °C / min, ohne Basislinienkorrektur, Inlet: 2. Heizkurve im Bereich 55-75 °C, 10 °C / min, ohne Basislinienkorrektur.

Es wurde in den DSC-Messungen außerdem ein Einfluss der Art des *N*-Benzylsubstituenten auf die Initiierungstemperatur beobachtet. Aufgrund der für das *p*-Nitrobenzylhexafluoroantimonat im Vergleich zu dem Benzylhexafluoroantimonat beobachteten, wesentlich höheren Initiierungstemperatur wurde vermutet, dass in der Thermolyse des Initiatorsalzes ein Benzyl- bzw. Nitrobenzylkation entsteht, das die Polymerisation auslöst. Im <sup>1</sup>H NMR Spektrum eines nach thermischer Polymerisation unter Verwendung des Initiators **37i** isolierten GPE-Polymeren traten Signale auf, die auf Benzyl- und Phenoxybenzothiazoliumendgruppen schließen lassen. Es wurde daher vorgeschlagen, dass die Thermolyse der *N*-Benzylbenzothiazoliumsalze unter heterolytischen Bindungsbruch der N-CH<sub>2</sub> Bindung verläuft. Das freigesetzte Carbokation initiiert die Epoxidpolymerisation, während der freigesetzte Heterocyclen offensichtlich zur teilweisen Terminierung der wachsenden Kettenenden führt.



**Schema 40.** Vorgeschlagener Mechanismus für die thermisch durch *N*-Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (**37i**) ausgelöste Polymerisation von GPE.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnte nachgewiesen werden, dass die erstmalig synthetisierten, niedermolekularen und polymergebundenen Benzothiazoliumsalze sowohl photolatente als auch thermolatente Initiatoren für kationische Epoxidpolymerisationen sind. Es konnte ein Einfluss der Substitution des Initiators nicht nur auf den Ablauf der Photopolymerisation, sondern auch auf den Ablauf der thermischen Polymerisation festgestellt werden. Aufgrund der vorgestellten Ergebnisse konnten außerdem Vorschläge für den Ablauf der Photolyse bzw. Thermolyse und die Art der jeweils initiierenden kationischen Spezies unterbreitet werden.



## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Messgeräte, Hilfsmittel, Chemikalien und allgemeine Verfahren

**Chemikalien**, deren Synthese nicht beschrieben ist, wurden käuflich erworben. 2-Hydroxy-2-methylpropiofenon (Darocur® 1173) wurde freundlicherweise von der Firma Ciba kostenlos zur Verfügung gestellt. *p*-Vinylbenzoesäure war im Arbeitskreis vorhanden. Technische Lösungsmittel, Benzothiazol, *p*-Vinylbenzylchlorid und MMA wurden vor Gebrauch destilliert. Die Epoxide CHO und GPE wurden mittels Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Das Lösungsmittel Dichlormethan wurde zur Trocknung über Calciumhydrid unter Rückfluss erhitzt und destilliert.

Reaktionsabläufe wurden mit Kieselgel auf Aluminium **DC-Folien** der Firma Merck (Kieselgel 60 F 254) dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Zur Detektion der Substanzen diente UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bzw. die Anfärbung in einer Jodkammer.

Zur **säulenchromatographischen Reinigung** wurde Kieselgel der Firma Baker (Korngröße 30-60 µm) verwendet.

Die **Schmelzpunkte** wurden visuell mit einem Gerät der Firma Büchi (nach Dr. Tottoli) oder vollautomatisch mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Mettler (Toledo FP62) bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Aufnahme von 200 MHz <sup>1</sup>H **NMR-Spektren** und 50,3 MHz <sup>13</sup>C NMR Spektren erfolgte mit dem AC 200 FT-NMR Spektrometer der Firma Bruker. 400 MHz <sup>1</sup>H NMR und 100,6 MHz <sup>13</sup>C NMR Spektren wurden mit dem Gerät AM400 und 2D NMR Spektren mit dem Gerät ARX400, beide ebenfalls von der Firma Bruker, aufgenommen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur. In Messungen diente das Signal des deuterierten Lösungsmittels als Lock und interner Standard zur Ermittlung der chemischen Verschiebungen. Chemische Verschiebungen sind relativ zu Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ) angegeben.

Die **Felddesorptions-Massenspektren** wurden in der Analytischen Abteilung der Universität Mainz an einem Finnigan MAT 95 aufgenommen.

Die Aufnahme von **MALDI-TOF-Spektren** erfolgte an der Universität Mainz im Institut für Physikalische Chemie im Arbeitskreis von Herrn Prof. Schmidt mit einem Micromass Tofspec-E Massenspektrometer.

Für die **Elementaranalysen** wurde in der Analytischen Abteilung des Fachbereiches Chemie der Universität Mainz das Gerät Vario EL der Firma Heraeus verwendet.

**Röntgenstrukturanalysen** wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz von Herrn Dr. Schollmeier angefertigt. Sie erfolgten mit einem CAD4 Diffraktometer der Firma Enraf Nonius unter Verwendung von CuK<sub>α</sub>-Strahlung im Messbereich zwischen  $\Theta = 1.5^\circ - 74^\circ$ . Die vollständigen Kristallstrukturanalysen von Verbindungen, deren allgemeine Kristalldaten im experimentellen Teil bei der entsprechenden Synthesvorschrift beschrieben werden, sind im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität hinterlegt.

Zur Aufnahme der **IR-Spektren** dienten die Geräte 5 DXC und 5 SXB der Firma Nicolet. ATR-Messungen erfolgten mit einer Specac *golden-gate* Diamant-ATR-Einheit am 5 SXB-Gerät.

Für die **UV-VIS Spektroskopie** wurden die Spektrometer UV 540 der Firma Unicam und UV-2102 PC der Firma Shimadzu verwendet.

Das Gerät DSC 7 der Firma Perkin Elmer diente zur Durchführung der **DSC-Messungen**. Für die Messung polymerer Substanzen wurden eine Heiz- bzw. Kühlrate von 10 °C / min verwendet. Die angegebenen Glasübergangstemperaturen wurden aus dem zweiten Heizzyklus bestimmt. Zur Untersuchung

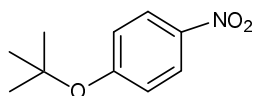
der Thermolatenz niedermolekularer Initiatorsalze wurde eine 1 mol %ige Lösung des entsprechenden Bemzothiazoliumsalses in GPE und in der DSC mit Heiz- bzw. Kühlraten von 10 °C / min und 1 °C / min untersucht.

**GPC-Messungen** wurden mit einem Gerät der Firma PSS unter Verwendung von Chloroform (25 °C) bzw. DMF (0.1 % LiBr, 75 °C) als Eluent durchgeführt. Für die Messungen in Chloroform wurde eine Säulenkombination aus drei PSS SDV-Säulen der Dicke 5 µm mit Porositäten von 100, 1000 bzw. 10 000 Å, für Messungen in DMF drei PSS HEMA-Säulen der Dicke 10 µm mit Porositäten von 40, 100 bzw. 3000 Å verwendet. Die der Trennung nachgeschaltete Detektion des in jedem Elutionsvolumen enthaltenen Substanzanteils erfolgte mittels des UV-VIS Detektors UV 2000 der Firma TSP, des Differentialrefraktometers RI-71 der Firma Shodex und des Differentialviskosimeters WGE Dr Bures  $\eta$  1001. Zur Kalibrierung wurden PSS Polystyrolstandards der Firma PSS mit Molmassen zwischen 374 – 1 000 000 g/mol verwendet. Die angegebenen zahlenmittleren bzw. gewichtsmittleren Molekulargewichte und Polydispersitäten wurden, sofern nicht ausdrücklich angegeben, nicht durch universelle Kalibrierung ermittelt, sondern durch alleinige Kalibrierung mit den beschriebenen Standards, und sind somit apparente, polystyrolanaloge Werte. Bei universeller Kalibrierung über das Signal des Viskositätsdetektors wurde die zur Ermittlung der spezifischen und intrinsischen Viskosität benötigte Konzentration über das RI-Detektorsignal und die Substanzeinwaage bestimmt.

Für **Bestrahlungen** auf der optischen Bank wurden die Initiatorsalze zur Herstellung 0.5, 1 bzw. 2 mol %iger Konzentrationen mit einer AD-2Z Autobalance der Firma Perkin Elmer ( $0.001 \pm 0.005$  mg) exakt eingewogen und in den berechneten Mengen der Epoxide CHO oder GPE gelöst. Mit zwei Tropfen diesen Monomer-Initiator-Mischungen wurde zwischen zwei PP-Folien der Dicke 140 µm ein 10 µm dicker Flüssigkeitsfilm (Dicke bestimmt aus UV-Absorptionsmessungen im Film und in Küvette) erzeugt. Der Film zwischen PP-Folien wurde auf einem IR-Rahmen befestigt und im Fokus einer 100 W Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe HBO 100 W/2 der Firma Osram (Gehäuse A 1000 der Firma PTI mit Fokussiervorrichtung und Wasserkühlung) durch einen IR-Filter (Wasser) und zwei Kantenfilter (Oriel WG 305, UG 11) bestrahlt. Die Leistung der Lampe ließ sich über eine Regeleinheit LPS 200X der Firma PTI steuern. Die Konstanz der Lichtintensität während des Versuchs und für Versuchsreihen untereinander wurde mittels eines Powermeters, das die durch einen Chopper modulierte Strahlungsintensität in elektrische Spannungen umsetzte, überprüft. Die Aufnahme von IR-Spektren (25 Scans) der Filme zwischen PP-Folien erfolgte mittels des 5 DXC Spektrometers der Firma Nicolet gegen PP-Folien als Background. UV-Absorptionsspektren der Filme zwischen PP-Folien wurden mit einer speziellen Probenhalterung am UV-2102 PC Spektrometer aufgenommen. Größere Ansätze in Lösung (Dichlormethan) wurden in einer Quarzglas-Rundküvette der Dicke 1 cm (Durchmesser 2 cm) ebenfalls auf der optischen Bank im Fokus der HBO-Lampe bestrahlt.

## 4.2 Vorstufen

### 4.2.1 *p*-Nitrophenyl-*tert*-butylether (11)

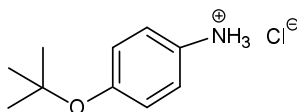


In Verfolgung einer Literaturvorschrift<sup>141</sup> wurden in eine ausgeheizte und stickstoffdurchflutete Apparatur mittels einer Transferdoppelkanüle 570 ml einer 1 M Lösung von Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol (entsprechend 0.57 mol Kalium-*tert*-butanolat) überführt und unter Rühren 70.0 g (0.496 mol) *p*-Fluornitrobenzol innerhalb von 10 min zugetropft. Die klare dunkelbraune Lösung wurde weitere 22 Stunden gerührt, das Lösungsmittel sodann i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 200 ml VE-Wasser versetzt und mit 100 ml Diethylether (3x) extrahiert. Die vereinigten Etherfraktionen wurden mit 100 ml wässriger Kaliumhydroxidlösung (2x) und mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung (2x) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb eine rote Flüssigkeit, die ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet wurde.

Ausbeute: 88.0 g (91 %, Lit.<sup>141</sup>: 76 % ebenfalls bezogen auf das Rohprodukt) klare, rote Flüssigkeit.

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.13 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-3); 7.02 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-2); 1.43 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

### 4.2.2 *p*-Aminophenyl-*tert*-butyletherhydrochlorid (13a)

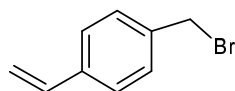


Zu einer Lösung von 80.00 g (0.41 mol) *p*-Nitrophenyl-*tert*-butylether in 350 ml trockenem Dioxan wurden 129.21 g (2.05 mol) Ammoniumformiat und 2.58 g Pd/C (10 %w Pd, entsprechend 2.42 mmol bzw. 0.6 mol %) gegeben und 11 h bei 65° C gerührt. (*Anmerkung: Die Reaktion sollte keinesfalls unter Rückfluss durchgeführt werden, da das Reaktionsprodukt p-Aminophenyl-tert-butylether einen Siedepunkt von 91 °C und einen Schmelzpunkt von 74 °C aufweist und somit im Kühler kondensiert.*) Zur Entfernung des Katalysators wurde die abgekühlte Reaktionsmischung durch ein Celite-Bett abgenutscht und mit wenig Dioxan nachgewaschen. Aus der roten Dioxanlösung wurde das Produkt durch 30 minütiges Einleiten von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid gefällt, abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 66.93 g (81 %) farbloser Feststoff.

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 10.36 (br.s, 3H, NH<sub>3</sub>); 7.31 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.8 Hz, H-3); 7.06 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.8 Hz, H-2); 1.28 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

### 4.2.3 *p*-Vinylbenzylbromid (27)



Zu 250 ml VE-Wasser wurden in Abwandlung einer Literaturvorschrift<sup>156</sup> 42 g Tetrabutylammoniumbromid (0.13 mol), 29 g Natriumbromid (0.28 mol) und eine Lösung von 20 g (0.13 mol) Vinylbenzylchlorid in 250 ml Benzol hinzugefügt. Nachdem die zweiphasige Reaktionsmischung für 48 h bei 60 °C gerührt wurde (KPG-Rührer), wurde die wässrige Phase über einen Scheidetrichter abgetrennt, die

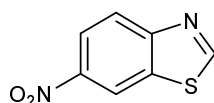
organische Phase mit etwas Hydrochinon versetzt, das Benzol i. Vak. entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert ( $7 \cdot 10^{-3}$  mbar, 51-54 °C, Mischung aus Vinylbenzylbromid und -chlorid).

Ausbeute: 9.4 g farblose Flüssigkeit, Mischung aus 75 % Vinylbenzylbromid und 25 % Vinylbenzylchlorid (bestimmt mittels  $^1\text{H}$  NMR, Lit.<sup>156</sup>: 80 % VBr).

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.45-7.29 (m, 4H, arom.-H (VBr + VCl)); 6.70 (dd, 0.25H,  $J_{\text{cis}} = 10.7$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  (VCl)); 6.69 (dd, 0.75H,  $J_{\text{cis}} = 10.7$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  (VBr)); 5.75 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$  (VBr + VCl)); 5.26 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10.7$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$  (VBr + VCl)); 4.57 (s, 0.5H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ); 4.48 (s, 1.5H,  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ).

## 4.3 Benzothiazole

### 4.3.1 6-Nitrobenzothiazol (1b)



Frisch destilliertes Benzothiazol (63 g, 0.47 mol) wurde in Anlehnung an Literaturvorschriften<sup>136,137</sup> unter starkem Rühren bei einer Temperatur unter 20 °C in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure (d 1.84) gelöst. Sodann wurden 50 ml 100% Salpetersäure (d 1.5) bei 10 °C zugetropft und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die abgekühlte Mischung wurde zu 500 g Eiswasser zugegeben und bei einer Temperatur unter 25 °C mit konzentriertem Ammoniakwasser versetzt bis die Farbe der Mischung von hellgelb nach orange umschlug (pH 2). Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit verdünntem Ammoniak sowie VE-Wasser gewaschen. Nach Trocknung des so gewonnenen Gemisches der isomeren Nitrobenzothiazole i. Vak., wurde aus diesem durch zweimalige fraktionierende Kristallisation aus Ethanol das isomerenreine 6-Nitrobenzothiazol isoliert.

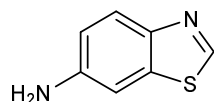
Ausbeute: 38.58 g (46 %, Lit.<sup>136</sup>: 31.5 %, Lit.<sup>137</sup>: 49.5 %) farblose Nadeln.

Schmp.: 176 °C (Lit.<sup>136</sup>: 176 °C, Lit.<sup>137</sup>: 177 °C).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\log \epsilon_{\text{max}}$ ) = 289 (4.13), 322 (3.74).

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 9.70 (s, 1H, H-2); 9.19 (d, 1H,  $J_{\text{meta}} = 2.4$  Hz, H-7); 8.31 (dd, 1H,  $J_{\text{meta}} = 2.4$  Hz,  $J_{\text{ortho}} = 9.3$  Hz, H-5); 8.22 (d, 1H,  $J_{\text{ortho}} = 9.3$  Hz, H-4).

### 4.3.2 6-Aminobenzothiazol (2)



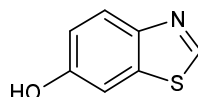
In Abwandlung der Literaturvorschriften<sup>136,138</sup> wurde eine Mischung aus 18.0 g (100 mmol) 6-Nitrobenzothiazol, 30.1 g Eisenpulver (80 % w/w, entspr. 431 mmol Fe), 100 ml Essigsäure und 400 ml Ethanol 1.5 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei aus der rostrotten Lösung ein grauer Niederschlag fiel. Nach Abkühlung wurde die Reaktionsmischung unter Rühren in 600 ml VE-Wasser gegossen, filtriert, mit 2.5 M Natronlauge alkalisiert (pH 9) und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbliebene ölförmige Rückstand kristallisierte beim Stehen zu einem Feststoff, der im Vakuum getrocknet wurde. Das Produkt erwies sich als rein und wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute: 14.12 g (94 %, Lit.<sup>136</sup>: 67 %), farblose Kristalle.

Schmp.: 87 °C (Lit.<sup>136</sup>: 82-84 °C aus n-Hexan/Chloroform, Lit.<sup>139</sup>: 84-85 °C aus Benzol/Petrolether, Lit.<sup>139</sup>: 87 °C).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 8.86 (s, 1H, H-2); 7.70 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 8.8 Hz, H-4); 7.10 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 6.79 (dd, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, J<sub>ortho</sub> = 8.8 Hz, H-5); 5.40 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).

#### 4.3.3 6-Hydroxybenzothiazol (3)



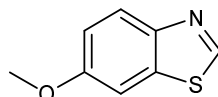
In Abwandlung einer Literaturvorschrift<sup>139</sup> wurden 11.00 g (73.3 mmol) 6-Aminobenzothiazol in 110 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung bei 0-5 °C eine Lösung von 5.06 g (73.6 mmol) Natriumnitrit in 74 ml konzentrierter Schwefelsäure zugetropft. Die so hergestellte Diazoniumsalzlösung wurde zügig durch einen Tropftrichter in eine siedende Lösung aus 160 ml konzentrierter Schwefelsäure und 315 ml Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wurde weitere 1.5 Stunden (bzw. bis zum Abklingen der Stickstoffentwicklung) zum Sieden erhitzt, abgekühlt, unter Kühlung mit 400 ml Wasser verdünnt, mit 25 prozentigem Ammoniakwasser überneutralisiert (pH 8-9) und mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach der Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbliebene leicht grüne Feststoff durch Säulenchromatographie (Petrolether/Essigester 1:1) gereinigt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.21 g (65 %, Lit.<sup>139</sup>: 27 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 183 °C (Lit.<sup>139</sup>: 181-182 °C).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 9.81 (s, 1H, OH); 9.08 (s, 1H, H-2); 7.86 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 8.8 Hz, H-4); 7.42 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 6.98 (dd, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, J<sub>ortho</sub> = 8.8 Hz, H-5).

#### 4.3.4 6-Methoxybenzothiazol (1c)



Zu einer Lösung von 3.00 g (19.8 mmol) 6-Hydroxybenzothiazol in 200 ml Aceton wurden 2.74 g (19.8 mmol) Kaliumcarbonat hinzugefügt und die Mischung 30 min unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Es wurden sodann 11.26 g Methyljodid (79.4 mmol) zugegeben und weitere 20 h gerührt. Die anorganischen Salze wurden abfiltriert, mit Aceton gewaschen und aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende semikristalline Rückstand wurde säulenchromatographisch (PE/EE, 2:1) gereinigt.

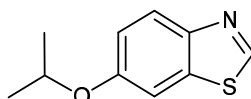
Ausbeute: 2.4 g (73.5 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 71 °C (Lit.<sup>140</sup> 66-68 °C, Lit.<sup>166</sup>: 72.5 °C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 272 (3,93), 287 (3,65), 299 (3,37).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 11.67 (s, 1H, H-2); 7.21 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 7.01 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 8.6 Hz, H-4); 6.84 (dd, 1H, J<sub>ortho</sub> = 8.6 Hz, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-5); 3.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.5 6-Isopropoxybenzothiazol (1d)



Zu einer Lösung von 1.44 g (9.5 mmol) 6-Hydroxybenzothiazol in 90 ml Aceton wurden 1.31 g (9.5 mmol) Kaliumcarbonat hinzugefügt und die Mischung 30 min unter Stickstoffatmosphäre gerührt. 6.48

g Isopropyljodid (38 mmol) wurden zugegeben und weitere 20 h unter Rückfluss gerührt. Sodann wurden die anorganischen Salze abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen, aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (PE/EE, 2:1) gereinigt.

Ausbeute: 1.54 g (84 %) farblose Flüssigkeit.

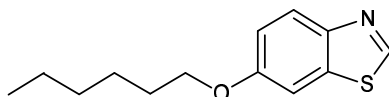
UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$ [nm] (log  $\epsilon_{\max}$ ) = 305 (3.26).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 9.17 (s, 1H, H-2); 7.94 (d, 1H,  $J_{ortho}$  = 8.8 Hz, H-4); 7.67 (d, 1H,  $J_{meta}$  = 2.4 Hz, H-7); 7.08 (dd, 1H,  $J_{ortho}$  = 8.8 Hz,  $J_{meta}$  = 2.4 Hz, H-5); 4.63 (sep, 1H,  $J_{vic}$  = 5.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.26 (d, 6H,  $J_{vic}$  = 5.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (FD): m/z (%) = 193 (92), [M<sup>+</sup>].

EA ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NOS (193.27): C, 62.15; H, 5.74; N, 7.25; O, 8.28; S, 16.59. Gef.: C, 62.30; H, 5.50; N, 7.27; S, 16.47.

#### 4.3.6 6-Hexyloxybenzothiazol (1e)



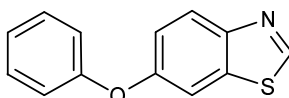
Zu einer Lösung von 2.00 g (13 mmol) 6-Hydroxybenzothiazol in 130 ml Aceton wurden 1.83 g (13 mmol) Kaliumcarbonat hinzugefügt und die Mischung 30 min unter Stickstoffatmosphäre gerührt. 8.58 g Hexylbromid (52 mmol) wurden sodann zugegeben und nach weiteren 72 h Rühren unter Rückfluss die ungelösten Salze abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen, aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (PE/EE, 2:1) gereinigt.

Ausbeute: 2.9 g (95 %) farblose viskose Flüssigkeit.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$ [nm] (log  $\epsilon_{\max}$ ) = 305 (3.34).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 8.88 (s, 1H, H-2); 8.02 (d, 1H,  $J_{ortho}$  = 9.3 Hz, H-4); 7.36 (d, 1H,  $J_{meta}$  = 2.4 Hz, H-7); 7.12 (dd, 1H,  $J_{meta}$  = 2.4 Hz,  $J_{ortho}$  = 9.3 Hz, H-5); 4.01 (t, 2H,  $J_{vic}$  = 6.6 Hz, CH<sub>2</sub>O); 1.88-1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O); 1.50-1.32 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 0.89 (t, 3H,  $J_{vic}$  = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.7 6-Phenoxybenzothiazol (1i)



##### *p*-Aminophenylphenyletherhydrochlorid (13b)

50.0 g (0.27 mol) *p*-Aminophenylphenylether wurden in 800 ml trockenem Diethylether gelöst und in die klare dunkelbraune Lösung 30 Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet. Der gebildete farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 64.3 g (quant.) farbloser Feststoff.

200-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 10.40 (br. s, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 7.44-7.35 (m, 4H, Ammoniumphenyl-H); 7.18-6.98 (m, 5H, Phenyl-H).

##### 6-Phenoxy-1,2,3-benzodithiazoliumchlorid (14)

Eine Suspension von 50.0 g (0.226 mol) *p*-Aminophenylphenyletherhydrochlorid in 238 g Dischwefeldichlorid (1.76 mol) wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur und 5 Stunden bei 70° C gerührt. Der während des Erhitzens gebildete Chlorwasserstoff wurde zur Vernichtung in wässrige Natriumhydroxidlösung eingeleitet. Beim Eingießen der abgekühlten, viskosen Mischung in 350 ml

Toluol fiel ein braunoranger Niederschlag, der abgetrennt und ausgiebig mit Toluol gewaschen wurde. Das Produkt wurde ohne weitere Charakterisierung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 47.60 g orangeroter Feststoff.

### 6-Phenoxybenzothiazol (1i)

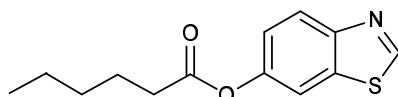
38.32 g (angenommene 0.136 mol) des 6-Phenoxy-1,2,3-benzodithiazoliumchlorids wurden zu 3 l Eiswasser gegeben und unter Rühren 250 ml 4 N Natriumhydroxidlösung sowie 45.94 g Natriumdithionit (87 %ig, Einwaage entspricht 0.23 mol Natriumdithionit) hinzugefügt. Beim Erhitzen der Mischung zum Sieden ging der Feststoffanteil nicht vollständig in Lösung; der verbleibende Rest wurde abfiltriert und die klare hellgrüne Lösung auf 4 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 50 ml frisch hergestellter Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid Lösung<sup>167</sup> (ca. 0.3 mol gemischtem Anhydrid bei angenommener vollständiger Umwandlung) langsam unter Rühren zugetropft. Zur Vervollständigung der bereits beim Zutropfen einsetzenden Niederschlagsbildung wurde die Reaktionsmischung weitere 24 Stunden bei 4 °C aufbewahrt. Von dem ausgefallenen gelblichen, viskosen Feststoff wurde die überstehende Lösung abdekantiert, der Niederschlag in Diethylether aufgenommen und drei mal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das verbleibende viskose, orange-rote Rohprodukt durch Säulenchromatographie (PE/EE 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 16.72 g (40.5 % bzgl. Aminophenylphenyletherhydrochlorid) farbloses, hochviskoses Öl.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$ [nm] (log  $\epsilon_{\max}$ ) = 299 (3.23).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 9.31 (s, 1H, H-2); 8.05 (d, 1H,  $J_{ortho}$  = 9.3 Hz, H-4); 7.80 (d, 1H,  $J_{meta}$  = 2.4 Hz, H-7); 7.44-7.36 (m, 2H, H-3'/5'); 7.24 (dd, 1H,  $J_{ortho}$  = 9.3 Hz,  $J_{meta}$  = 2.4 Hz, H-5); 7.19-7.12 (m, 1H, H-4'); 7.06-7.03 (m, 2H, H-2'/6').

### 4.3.8 6-Hexoyloxybenzothiazol (1f)

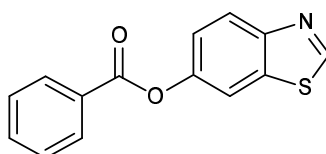


Zu einer Lösung von 2.00 g (13.2 mmol) 6-Hydroxybenzothiazol in 60 ml Dichlormethan wurden 1.54 g (13.2 mmol) Capronsäure, 162 mg (10 mol %, 1.32 mmol) DMAP und 3.00 g (14.5 mmol) DCC hinzugefügt. Nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde der gebildete Dicyclohexylharnstoff abfiltriert, mit wenig Dichlormethan nachgewaschen, aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (PE/EE 2:1) gereinigt.

Ausbeute: 2.45 g (74 %) farbloses hochviskoses Öl.

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 9.38 (s, 1H, H-2); 8.09 (d, 1H,  $J_{ortho}$  = 8.8 Hz, H-4); 7.97 (d, 1H,  $J_{meta}$  = 2.4 Hz, H-7); 7.29 (dd, 1H,  $J_{meta}$  = 2.4 Hz,  $J_{ortho}$  = 8.8 Hz, H-5); 2.61 (t, 2H,  $J_{vic}$  = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>-COO); 1.69-1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO); 1.38-1.31 (m, 4H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 0.89 (t, 3H,  $J_{vic}$  = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>).

### 4.3.9 6-Benzoyloxybenzothiazol (1g)



Zu einer Lösung von 2.60 g (17.2 mmol) 6-Hydroxybenzothiazol, 2.10 g (17.2 mmol) Benzoesäure, 210 mg (10 mol%, 1.72 mmol) DMAP in 100 ml Dichlormethan wurden 3.89 g (18.8 mmol) DCC hin-

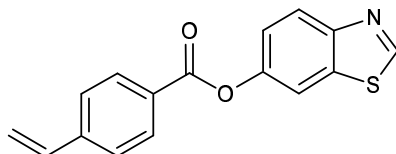
zugefügt. Nach 24 h Rühren wurde der gebildete Harnstoff von der Lösung abfiltriert, mit wenig Dichlormethan nachgewaschen, aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (PE/EE 2:1) gereinigt.

Ausbeute: 4.21 g (96 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 158 °C.

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 9.42 (s, 1H, H-2), 8.18-8.14 (m, 4H, H-4, H-7, H-2'/6'), 7.76 (m, 1H, H-4'), 7.62 (t, 2H,  $J_{\text{meta}} = 7.3$  Hz, H-3'/5'), 7.48 (dd,  $J_{\text{meta}} = 2.4$  Hz,  $J_{\text{ortho}} = 8.8$  Hz, H-5).

#### 4.3.10 6-(*p*-Vinylbenzoyloxy)-benzothiazol (1h)



Zu einer Lösung von 2.40 g (15.9 mmol) 6-Hydroxybenzothiazol, 2.35 g (15.9 mmol) *p*-Vinylbenzoesäure, 194mg (10 mol%, 1.57 mmol) DMAP und wenig BHT in 100 ml Dichlormethan wurden 3.59 g (17.4 mmol) DCC hinzugefügt. Nach 24 h Rühren wurde die Reaktionsmischung filtriert, mit wenig Dichlormethan nachgewaschen und aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch (PE/EE 2:1) aufgearbeitet. Durch Lösen eines Teils des Produktes in siedendem EE und Überschichten dieser Lösung mit PE konnten von der Verbindung Kristalle erhalten werden, die sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Ausbeute: 4.26 g (95 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 146 °C.

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 9.43 (s, 1H, H-2), 8.17 (d, 1H,  $J_{\text{meta}} = 2.4$  Hz, H-7); 8.16 (d, 1H,  $J_{\text{ortho}} = 8.8$  Hz, H-4); 8.14 (d, 1H,  $J_{\text{ortho}} = 8.3$  Hz, H-2'/H-6'); 7.72 (d, 2H,  $J_{\text{ortho}} = 8.3$  Hz, H-3'/5'), 7.49 (dd,  $J_{\text{meta}} = 2.4$  Hz,  $J_{\text{ortho}} = 8.8$  Hz, H-5), 6.88 (dd, 1H,  $J_{\text{cis}} = 11.2$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.07 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}H_{\text{trans}}$ ), 5.48 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 11.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}H_{\text{cis}}$ ).

MS (FD):  $m/z$  (%) = 281 (97), [ $\text{M}^+$ ].

EA ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$  (281.33): C, 68.31; H, 3.94; N, 4.98; O, 11.37; S, 11.40. Gef.: C, 68.29; H, 3.73; N, 5.00; S, 11.33.

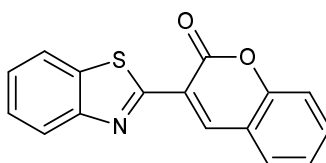
Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt):

|                                  |   |                           |                |
|----------------------------------|---|---------------------------|----------------|
| Summenformel                     | $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$             |                           |                |
| Molgewicht                       | 281.32 $\text{g mol}^{-1}$                                  |                           |                |
| Absorption                       | $\mu = 2.16 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur anhand von 6 Flächen |                           |                |
| Transmission                     | $T_{\text{min}} = 0.37$ , $T_{\text{max}} = 0.73$           |                           |                |
| Kristallgröße                    | 0.159 x 0.198 x 0.87 $\text{mm}^3$ farblose dicke Nadel     |                           |                |
| Raumgruppe                       | P 21/c (monoklin)   |                           |                |
| Gitterkonstanten                 | $a = 5.8112(4)\text{Å}$                                     |                           |                |
| (berechnet aus                   | $b = 14.8753(5)\text{Å}$                                    | $\beta = 93.680(4)^\circ$ |                |
| 25 Reflexen mit                  | $c = 15.4461(12)\text{Å}$                                   |                           |                |
| $68^\circ < \Theta < 74^\circ$ ) | $V = 1332.5(1)\text{Å}^3$                                   | $z = 4$                   | $F(000) = 584$ |
| Temperatur                       | 22°C  |                           |                |



Dichte  $d_{\text{rön}} = 1.402 \text{ gcm}^{-3}$

#### 4.3.11 3-(2'-Benzothiazolyl)-cumarin (1j)



In Verfolgung einer Literaturvorschrift<sup>144</sup> wurde eine Mischung aus 25.0 g (200 mmol) 2-Aminothiophenol, 13.2 g (200 mmol) Malononitril, 11.4 ml Essigsäure (200 mmol), 7.28 g (20 mmol) Cetyltrimethylammoniumbromid und 300 ml VE-Wasser 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der vanillegelben schaumigen Mischung wurden sodann 24.4 g (200 mmol) Salicylaldehyd sowie 12 g (300 mmol) Natriumhydroxid gegeben und weitere 8 Stunden gerührt. Die nunmehr braune Mischung wurde langsam mit 56 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und eine Stunde auf 90 °C erwärmt. Nach Abkühlung wurde der aus der grün fluoreszierenden Lösung ausgefallene, gelbe, durch anhaftenden Phasentransferkatalysator zunächst stark aufgeschäumte, Niederschlag abfiltriert und mit kaltem VE-Wasser gewaschen. Die Umkristallisation aus den in der Originalvorschrift angegebenen Lösungsmitteln gelang nicht. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte durch Flash-Säulenchromatographie (Chloroform).

Ausbeute: 43.48 g (78 %, Lit.<sup>144</sup>: 93 %) gelber Feststoff.

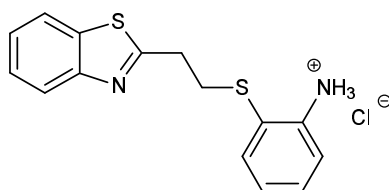
Schmp.: 217 °C (Lit.<sup>144</sup>: 216-217 °C, Lit.<sup>168</sup>: 217-218 °C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\log \epsilon_{\text{max}}$ ) = 252 (4,10), 292 (3,90), 364 (4.52), 380 (4,47) (Lit.<sup>169</sup> 363 nm in Ethanol).

400 MHz <sup>1</sup>H NMR, 400 MHz <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 9.13 (s, 1H, H-4); 8.09 (d, 1H,  $J_{\text{ortho}} = 8.2$  Hz, H-4' od. H-7'); 7.95 (d, 1H,  $J_{\text{ortho}} = 8.2$  Hz, H-4' od. H-7'); 7.71 (dd, 1H,  $J_{\text{meta}} = 1.2$  Hz,  $J_{\text{ortho}} = 7.8$  Hz, H-8); 7.62 (d<sup>tt</sup>, 1H,  $J_{\text{meta}} = 1.2$  Hz,  $J_{\text{tt}} = 7.8$  Hz, H-6); 7.51 (d<sup>tt</sup>, 1H,  $J_{\text{meta}} = 1.2$  Hz,  $J_{\text{tt}} = 8.2$  Hz, H-5' od. H-6'); 7.43-7.37 (m, 2H, H-5, H-5' od. H-6'); 7.36 („t“, 1H,  $J_{\text{tt}} = 7.4$  Hz, H-7).

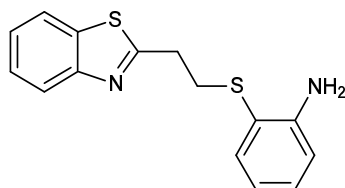
#### 4.3.12 2-Vinylbenzothiazol (1k)

##### 2-[ $\beta$ -(*o*-Aminophenylmercapto)-ethyl]-benzothiazolhydrochlorid (23)



In Verfolgung einer Literaturvorschrift<sup>145</sup> wurde eine Lösung von 40 g (0.32 mol) *o*-Aminophenylmercaptan in 100 ml abs. Toluol auf 5 °C gekühlt und unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 20 g (0.16 mol)  $\beta$ -Chloropropionylchlorid in 100 ml abs. Toluol so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 15 °C anstieg. Der sich dabei abscheidende voluminöse, farblose Niederschlag wurde nach weiteren 5h Rühren bei 30 °C abfiltriert und mit Toluol gewaschen.

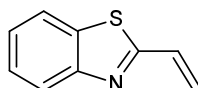
Ausbeute: 35 g farbloser Feststoff (68 %, Lit.<sup>145</sup>: 58-77 %).

**2-[ $\beta$ -(*o*-Aminophenylmercapto)-ethyl]-benzothiazol (24)**

30 g (93 mmol) 2-[ $\beta$ -(*o*-Aminophenylmercapto)-ethyl]-benzothiazolhydrochlorid wurden mit einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxid in 300 ml VE-Wasser geschüttelt. Die sich abscheidende ölige Phase wurde in Toluol aufgenommen und die wässrige Phase noch zweimal mit Toluol extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. aus den vereinigten, mit Magnesiumsulfat getrockneten, organischen Phasen verblieb ein zähflüssiges rotes Öl, das beim Stehen teilweise kristallisierte. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem wässrigem Ethanol gewaschen, i. Vak. getrocknet und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute: 25.9 g (97 %, Lit.<sup>145</sup>: 30 %) gelber Feststoff.

Schmp.: 73 °C (Lit.<sup>145</sup>: 75-76 °C aus aq. Ethanol).

**2-Vinylbenzothiazol (1k)**

25.0 g (90 mmol) 2-[ $\beta$ -(*o*-Aminophenylmercapto)-ethyl]-benzothiazol wurden in 90 ml Ethanol gelöst und auf 5 °C gekühlt, wobei ein weißer Niederschlag aus der roten Lösung fiel. Zu dieser Mischung wurde unter Rühren eine auf 5 °C gekühlte Lösung von 20 g Kaliumhydroxid in 200 ml Ethanol so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 10 °C anstieg. Nach einstündigem Rühren bei 5-10 °C wurde die nunmehr zweiphasige, klar gelb gefärbte Mischung in 600 ml VE-Wasser gegeben und das sich abscheidende Öl mit Toluol aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen wurden mit VE-Wasser gewaschen, mit 30 mg BHT versetzt, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Das Produkt wurde aus der Vakuumdestillation des verbliebenen gelb-braunen Rückstandes bei 64-67°C (2.7 mbar) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten, die unter Normaldruck kristallisierte. Zur stabilen Lagerung von Substanzmengen wurde etwas BHT zugesetzt.

Ausbeute: 7.05 g (49 %, Lit.<sup>145</sup>: 51 – 55 %) farblose, wachsartige Kristalle.

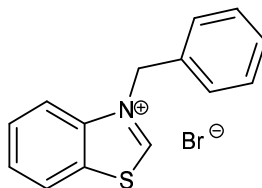
Schmp.: 40 °C (Lit.<sup>145</sup>: 40.5-41.5 °C aus aq. Ethanol).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon_{\max}$ ) = 285 (4.14) (Lit.<sup>145</sup>: 285-286, kein Extinktionskoeffizient und kein Lösungsmittel angegeben).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8.05 (d, 1H,  $J_{4,5}$  = 6.8 Hz, H-4), 7.96 (d, 1H,  $J_{6,7}$  = 7.8 Hz, H-7), 7.45 (m, 2H, H-6, H-5) 7.12 (dd, 1H,  $J_{\text{cis}}$  = 10.7 Hz,  $J_{\text{trans}}$  = 17.6 Hz, CH=CH<sub>2</sub>) 6.22 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}$  = 17.6 Hz, CH=CH<sub>trans</sub>), 5.82 (d, 1H,  $J_{\text{cis}}$  = 10.7 Hz, CH=CH<sub>cis</sub>).

## 4.4 Benzothiazoliumbromide und -chloride

### 4.4.1 *N*-Benzylbenzothiazoliumbromid (30a)



Eine Lösung von 10.00 g (74 mmol, 1 äq.) frisch destilliertem Benzothiazol und 63.26 g (370 mmol, 5 äq.) Benzylbromid in 37 ml Acetonitril (entsprechend einer 2 M Lösung der Unterschusskomponente) wurde 48 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden erhitzt. Bei der langsamen Zugabe von 500 ml Diethylether zu der noch warmen Reaktionslösung fiel ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet wurde. Die aus Ethanol erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 18.38 g (81%) farbloser Feststoff.

Schmp.: 190 °C (Lit.<sup>149</sup>: 184-186, Lit.<sup>159</sup>: 190.4 °C (EtOH), Lit.<sup>157</sup>: 191-193 °C (EtOH)).

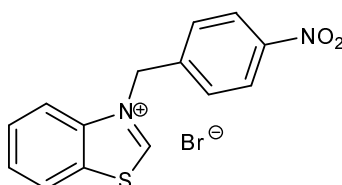
UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 237 (4,00); 284 (3,79).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.97 (s, 1H, H-2); 8.63-8.58 (m, 1H, H-4); 8.37-8.32 (m, 1H, H-7); 7.89-7.75 (m, 2H, H-5, H-6); 7.55 (dd, 2H, J<sub>ortho</sub> = 7.5 Hz, J<sub>meta</sub> = 1.7 Hz, H-2'/6'); 7.43-7.33 (m, 3H, H-3'/5', H-4'); 6.24 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>).

Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt)

|                  |   |                    |
|------------------|---|--------------------|
| Summenformel     | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NSBr                  |                    |
| Molgewicht       | 306.22 g mol <sup>-1</sup>                            |                    |
| Absorption       | μ = 5.59 mm <sup>-1</sup> Korrektur 6 Flächen         |                    |
| Transmission     | T <sub>min</sub> =0.33, T <sub>max</sub> =0.67        |                    |
| Kristallgröße    | 0.079 x 0.238 x 0.238 mm <sup>3</sup> farblose Platte |                    |
| Raumgruppe       | P 21/c (monoklin)                                     |                    |
| Gitterkonstanten | a = 8.3057(4)Å  |                    |
| (berechnet aus   | b = 12.3287(6)Å                                       | β = 103.969(2)°    |
| 25 Reflexen mit  | c = 13.1014(6)Å                                       |                    |
| 66 < θ < 74°)    | V = 1301.9(1)Å <sup>3</sup>                           | z = 4 F(000) = 616 |
| Temperatur       | 20°C  |                    |
| Dichte           | d <sub>rön</sub> = 1.562 g cm <sup>-3</sup>           |                    |

### 4.4.2 *N*-(*p*-Nitrobenzyl)-benzothiazoliumbromid (34a)



Eine Mischung von 5.00 g (37 mmol, 1 äq.) frisch destilliertem Benzothiazol und 20.00 g (92.5 mmol, 2.5 äq.) Nitrobenzylbromid in 45 ml Acetonitril wurde unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss zum

Sieden erhitzt, wobei nach 45 min eine leichte Eintrübung der Lösung durch beginnendes Ausfallen des Produktes zu beobachten war. Nach 48 h unter Rückfluss wurde der gebildete Niederschlag von der noch heißen Reaktionslösung abfiltriert. Zur weiteren Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt umkristallisiert (EtOH/MeOH, 2:1). Die dabei gewonnenen Kristalle eigneten sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 11.98 g (92 %) farblose Kristalle.

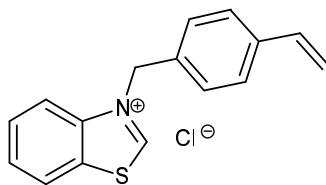
Schmp.: 222 °C (Lit.<sup>158</sup>: 219-221 °C).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 11.01 (s, 1H, H-2); 8.65-8.59 (m, 1H, H-4); 8.28-8.26 (m, 1H, H-7); 8.23 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.8 Hz; H-2'/6'); 7.90-7.82 (m, 2H, H-5, H-6); 7.79 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.8 Hz, H-3'/5'); 6.44 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>).

Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt):

|                  |   |                 |               |
|------------------|---|-----------------|---------------|
| Summenformel     | C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> SBr |                 |               |
| Molgewicht       | 351.22 g mol <sup>-1</sup>  |                 |               |
| Absorption       | μ = 5.32 mm <sup>-1</sup> Korrektur mit Psi-scans                 |                 |               |
| Transmission     | T <sub>min</sub> =0.82, T <sub>max</sub> =1.00                    |                 |               |
| Kristallgröße    | 0.128 × 0.288 × 0.288 mm <sup>3</sup> farbloser Block             |                 |               |
| Raumgruppe       | C 2/c (monoklin)  |                 |               |
| Gitterkonstanten | a = 15.3818(15)Å  |                 |               |
| (berechnet aus   | b = 12.3147(6)Å   | β = 114.843(4)° |               |
| 25 Reflexen mit  | c = 16.6057(15)Å  |                 |               |
| 35° < θ < 44°)   | V = 2854.4(4)Å <sup>3</sup>                                       | z = 8           | F(000) = 1408 |
| Temperatur       | 22°C  |                 |               |
| Dichte           | d <sub>rön</sub> = 1.635 g cm <sup>-3</sup>                       |                 |               |

#### 4.4.3 N-(*p*-Vinylbenzyl)-benzothiazoliumchlorid (32a)



Eine Lösung von 15.26 g (100 mmol) frisch destilliertem *p*-Vinylbenzylchlorid und 13.52 g (100 mmol) frisch destilliertem Benzothiazol mit wenig Hydrochinon in 100 ml abs. Dichlormethan wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss für 5 Tage zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Dichlormethan und kaltem Aceton gewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der gelbe viskose Rückstand erneut mit 30 ml Dichlormethan versetzt. Aus dieser Lösung fiel beim Stehen weiteres Produkt. Das erhaltene Rohprodukt wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

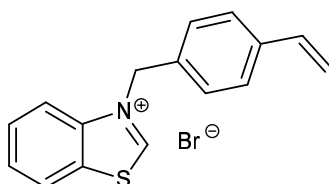
Ausbeute: 11.73 g (41%) hellgelber Feststoff.

Schmp.: 178 °C.

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 11.15 (s, 1H, H-2), 8.58 (m, 1H, H-4), 8.34 (m, 1H, H-7), 7.90-7.75 (m, 2H, H-5, H-6), 7.57-7.46 (m, 4H, H-2'/6', H-3'/H-5'), 6.69 (dd, 1H, J<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, J<sub>trans</sub>

= 17.6 Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.23 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ) 5.80 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}H_{\text{trans}}$ ), 5.26 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 11.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}H_{\text{cis}}$ ).

#### 4.4.4 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-benzothiazoliumbromid (31a)



Eine Lösung von 1.00 g (5.1 mmol, 1.2 äq.) *p*-Vinylbenzylbromid (nach 4.2.3 hergestellte Mischung) und 0.57 g (4.2 mmol, 1 äq.) frisch destilliertem Benzothiazol sowie etwas Hydrochinon in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 48 h zum Sieden erhitzt. Zur Vervollständigung der Niederschlagsbildung wurde noch in der Wärme langsam Aceton zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

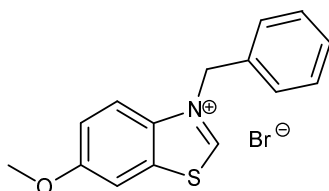
Ausbeute: 0.92 g (66 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 121 °C

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\log \epsilon_{\text{max}}$ ) = 244 (4,34); 253 (4,31); 284 (3,90).

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.73 (s, 1H, H-2); 8.55-8.50 (m, 1H, H-4); 8.32-8.28 (m, 1H, H-7); 7.92-7.79 (m, 2H, H-5, H-6); 7.56-7.47 (m, 4H, H-2'/H-6', H-3'/H-5'); 6.72 (dd, 1H,  $J_{\text{cis}} = 11.2$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 18.1$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 6.11 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 5.86 (d,  $J_{\text{trans}} = 18.1$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}H_{\text{trans}}$ ); 5.29 (d,  $J_{\text{cis}} = 11.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}H_{\text{cis}}$ ).

#### 4.4.5 *N*-Benzyl-6-methoxybenzothiazoliumbromid (30c)



Eine Lösung von 1.68 g (10 mmol, 1 äq.) 6-Methoxybenzothiazol und 2.61 g (15 mmol, 1.5 äq.) Benzylbromid in 20 ml Acetonitril wurde 52 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden erhitzt. Bei der langsamen Zugabe von 150 ml Aceton zu der noch warmen Reaktionslösung fiel wenig farbloser Niederschlag. Die Lösung wurde zur Vervollständigung der Niederschlagsbildung im Eisfach aufbewahrt, der Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

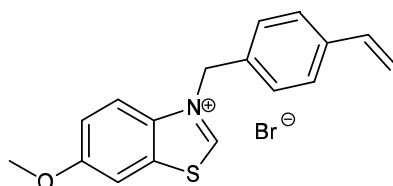
Ausbeute: 3.02 g (90 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 142 °C.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\log \epsilon_{\text{max}}$ ) = 259 (4,00); 314 (3,83).

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.54 (s, 1H, H-2); 8.18 (d, 1H,  $J_{\text{ortho}} = 9.3$  Hz, H-4); 8.05 (d, 1H,  $J_{\text{meta}} = 2.4$  Hz, H-7); 7.50-7.38 (m, 6H, H-5, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.07 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 3.88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4.4.6 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-methoxybenzothiazoliumbromid (31c)



Eine Lösung von 2.17 g (11 mmol, 1.2 äq.) *p*-Vinylbenzylbromid (nach 4.2.3 hergestellte Mischung) und 1.50 g (9.1 mmol, 1 äq.) 6-Methoxybenzothiazol sowie etwas Hydrochinon in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 48 h zum Sieden erhitzt. Zur Vervollständigung der Niederschlagsbildung wurde noch in der Wärme langsam Aceton zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

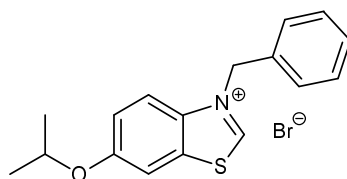
Ausbeute: 2.04 g (62 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 135 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 256 (4,40); 307 (3,85).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.54 (s, 1H, H-2); 8.18 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 8.06 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 7.55-7.49 (m, 4H, H-2'/6', H-3'/5'); 7.47 (dd, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-5); 6.72 (dd, 1H, J<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 6.06 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 5.86 (d, 1H, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CHH<sub>trans</sub>); 5.30 (d, 1H, J<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, CH=CHH<sub>cis</sub>); 3.88 (s, 1H, CH<sub>3</sub>).

#### 4.4.7 *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumbromid (30d)



Eine Lösung von 0.57 g (2.9 mmol, 1 äq.) 6-Isopropoxybenzothiazol und 0.76 g (4.4 mmol, 1.5 äq.) Benzylbromid in 20 ml Acetonitril wurde 50 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden erhitzt. Bei der langsamen Zugabe von Aceton zu der noch warmen Reaktionslösung fiel kein Niederschlag. Die Lösung wurde zur Niederschlagsbildung nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Eisfach aufbewahrt, der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

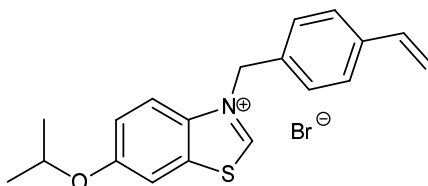
Ausbeute: 0.94 g ( 89 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 138 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 226 (3,80); 259 (3,95); 321 (3,77).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.53 (s, 1H, H-2); 8.14 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.8 Hz, H-4); 8.05 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.0 Hz, H-7); 7.50-7.39 (m, 6H, H-5, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.06 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 4.71 (sep, 1H, J<sub>vic</sub> = 5.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.31 (d, 6H, J<sub>vic</sub> = 5.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 4.4.8 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-isopropoxybenzothiazoliumbromid (31d)



Eine Lösung von 1.81 g (9.2 mmol, 1.2 äq.) *p*-Vinylbenzylbromid (nach 4.2.3 hergestellte Mischung) und 1.48 g (7.7 mmol, 1 äq.) 6-Isopropoxybenzothiazol sowie etwas Hydrochinon in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 48 h zum Sieden erhitzt. Zur Niederschlagsbildung wurden noch in der Wärme vorsichtig Aceton und wenig Diethylether zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

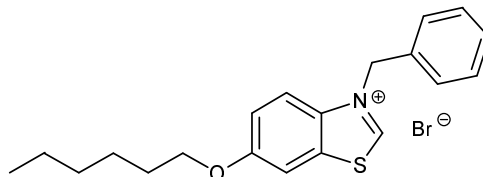
Ausbeute: 1.41 g (47 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 129-131 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 227 (4,14); 256 (4,39); 319 (3,79).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.51 (s, 1H, H-2); 8.14 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 8.04 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 7.54-7.48 (m, 4H, H-2'/6', H-3'/5'); 7.42 (dd, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-5); 6.72 (dd, 1H, J<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 6.04 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 5.86 (d, 1H, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>trans</sub>); 5.29 (d, 1H, J<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, CH=CH<sub>cis</sub>); 4.71 (sep, 1H, J<sub>vic</sub> = 5.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.31 (d, 6H, J<sub>vic</sub> = 5.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 4.4.9 *N*-Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumbromid (30e)



Eine Lösung von 0.69 g (4.1 mmol, 1.2 äq.) Benzylbromid und 0.81 g (3.4 mmol, 1 äq.) 6-Hexyloxybenzothiazol in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 48 h zum Sieden erhitzt. Zur Niederschlagsbildung wurden noch in der Wärme langsam Aceton zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

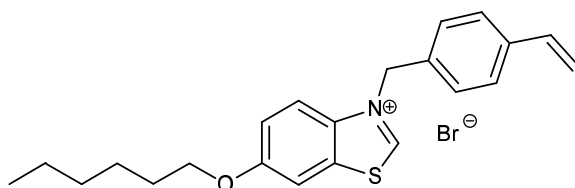
Ausbeute: 1.15 g (83 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 135-136 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 227 (3,85); 258 (4,00); 320 (3,81).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.66 (s, 1H, H-2); 8.18 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 8.11 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 7.53-7.36 (m, 6H, H-5, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 4.06 (t, 2H, J<sub>vic</sub> = 6.4 Hz, CH<sub>2</sub>-O); 1.77-1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O); 1.39-1.27 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 0.84 (t, 3H, J<sub>vic</sub> = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>).

#### 4.4.10 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumbromid (31e)



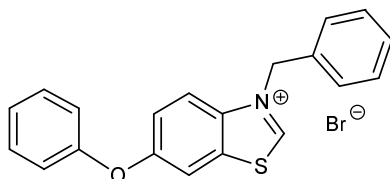
Eine Lösung von 1.60 g (8.1 mmol, 1.3 äq.) *p*-Vinylbenzylbromid (nach 4.2.3 hergestellte Mischung) und 1.50 g (6.4 mmol, 1 äq.) 6-Hexyloxybenzothiazol sowie etwas Hydrochinon in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 48 h zum Sieden erhitzt. Zur Niederschlagsbildung wurden noch in der Wärme langsam Aceton zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur mehrere Tage im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.36 g (49 %) blaugelbe plättchenförmige Kristalle.

Schmp.: 129-131 °C.

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.64 (s, 1H, H-2); 8.17 (d, 1H, *J*<sub>ortho</sub> = 9.8 Hz, H-4); 8.10 (d, 1H, *J*<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 7.50 (m, 4H, H-2'/6', H-3'/5'); 7.44 (dd, 1H, *J*<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, *J*<sub>ortho</sub> = 9.8 Hz, H-5); 6.71 (dd, 1H, *J*<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, *J*<sub>trans</sub> = 17.6 Hz; CH=CH<sub>2</sub>); 6.10 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 5.85 (d, 1H, *J*<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>trans</sub>); 5.28 (d, 1H, *J*<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, CH=CH<sub>cis</sub>); 4.06 (t, 2H, *J*<sub>vic</sub> = 6.3 Hz, CH<sub>2</sub>-O); 1.77-1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O); 1.39-1.27 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 0.84 (t, 3H, *J*<sub>vic</sub> = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>).

#### 4.4.11 *N*-Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumbromid (30i)



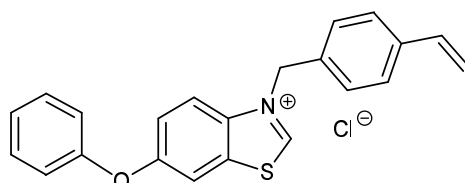
Eine Lösung von 1.69 g (9.9 mmol, 1.5 äq.) Benzylbromid und 1.50 g (6.6 mmol, 1 äq.) 6-Phenoxybenzothiazol in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 48 h zum Sieden erhitzt. Zur Niederschlagsbildung wurde noch in der Wärme langsam Aceton zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 2.09 g (79 %) farbloser Feststoff.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 228 (4,12); 255 (4,08); 312 (3,83).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.39 (s, 1H, H-2); 8.27 (d, 1H, *J*<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 8.00 (d, 1H, *J*<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 7.54-7.41 (m, 8H, H-5, H-2'/6', H-3'/5', H-4', H-3''/5''); 7.26 (t, 1H, *J*<sub>ortho</sub> = 7.3 Hz, H-4''); 7.14 (d, 2H, *J*<sub>ortho</sub> = 7.3 Hz, H-2''/6''); 6.04 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>).

#### 4.4.12 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumchlorid (32i)



Eine Lösung von 6.00 g (26.4 mmol, 1 äq.) 6-Phenoxybenzothiazol, 20.13 g (132 mmol, 5 äq.) *p*-Vinylbenzylchlorid und etwas BHT in 15 ml Acetonitril (entsprechend einer 2 M Lösung der Unterschusskomponente) wurde 4 d zum Sieden erhitzt. Bei der langsamen Zugabe von Aceton und Diethy-



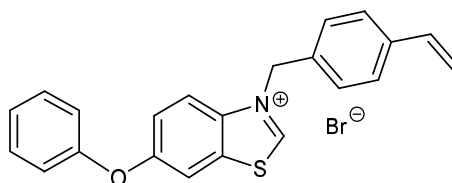
lether zu der noch warmen Reaktionslösung fiel ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wurde. Versuche zur weiteren Reinigung des erhaltenen leicht verunreinigten Produktes durch Umkristallisation schlugen fehl.

Ausbeute: 3.11 g (31 %) gelber Feststoff.

Schmp.: 196-198 °C.

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.91 (s, 1H, H-2); 8.32 (d, 1H,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-4); 8.04 (d, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz, H-7); 7.58 (dd, 1H,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz,  $J_{meta} = 2.4$  Hz, H-5); 7.52-7.43 (m, 6H, H-3''/5'', H-2'/6', H-3'/5'); 7.25 (t, 1H,  $J_{ortho} = 7.3$  Hz, H-4''); 7.12 (d, 2H,  $J_{ortho} = 7.3$  Hz, H-2''/6''); 6.71 (dd, 1H,  $J_{trans} = 17.6$  Hz,  $J_{cis} = 10.7$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 6.16 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 5.84 (d, 1H,  $J_{trans} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_{trans}$ ); 5.28 (d, 1H,  $J_{cis} = 10.7$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_{cis}$ ).

#### 4.4.13 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumbromid (31i)



Eine Lösung von 1.73 g (8.78 mmol, 1.2 äq.) *p*-Vinylbenzylbromid (nach 4.2.3 hergestellte Mischung) und 1.66 g (7.3 mmol, 1 äq.) 6-Phenoxybenzothiazol sowie etwas Hydrochinon in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 48 h zum Sieden erhitzt. Zur Vervollständigung der Niederschlagsbildung wurde noch in der Wärme langsam Aceton zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur mehrere Tage im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

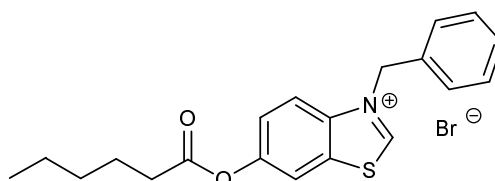
Ausbeute: 1.59 g (51 %).

Schmp.: 175 °C.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\log \epsilon_{\text{max}}$ ) = 229 (4,25); 253 (4,43); 306 (3,85).

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.91 (s, 1H, H-2); 8.32 (d, 1H,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-4); 8.04 (d, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz, H-7); 7.58 (dd, 1H,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz,  $J_{meta} = 2.4$  Hz, H-5); 7.52-7.43 (m, 6H, H-3''/5'', H-2'/6', H-3'/5'); 7.25 (t, 1H,  $J_{ortho} = 7.3$  Hz, H-4''); 7.12 (d, 2H,  $J_{ortho} = 7.3$  Hz, H-2''/6''); 6.71 (dd, 1H,  $J_{trans} = 17.6$  Hz,  $J_{cis} = 10.7$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 6.16 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 5.84 (d, 1H,  $J_{trans} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_{trans}$ ); 5.28 (d, 1H,  $J_{cis} = 10.7$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_{cis}$ ).

#### 4.4.14 *N*-Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumbromid (30f)



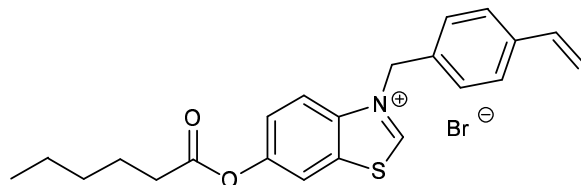
Eine Lösung von 0.67 g (3.9 mmol, 1.2 äq.) Benzylbromid und 0.81 g (3.2 mmol, 1 äq.) 6-Hexyloxybenzothiazol in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 4 d zum Sieden erhitzt. Zur Niederschlagsbildung wurde noch in der Wärme langsam Aceton zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.55 g (41 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 155-156 °C.

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO  $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.82 (s, 1H, H-2); 8.38-8.34 (m, 2H, H-4, H-7); 7.68 (dd, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-5); 7.55-7.40 (m, 5H, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.17 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 2.65 (t, 2H,  $J_{vic} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-COO}$ ); 1.67-1.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}$ ); 1.33-1.29 (m, 4H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ ); 0.90-0.87 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4.4.15 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumbromid (31f)



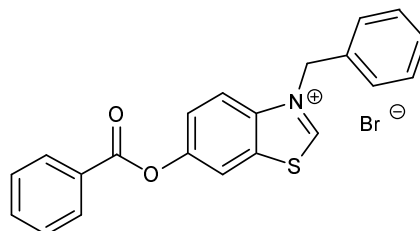
Eine Lösung von 1.55 g (7.8 mmol, 1.2 äq.) *p*-Vinylbenzylbromid (nach 4.2.3 hergestellte Mischung) und 1.63 g (6.5 mmol, 1 äq.) 6-Hexyloxybenzothiazol sowie etwas Hydrochinon in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 5 d zum Sieden erhitzt. Zur Vervollständigung der Niederschlagsbildung wurde noch in der Wärme langsam Aceton zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur mehrere Tage im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.69 g (24 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 122-124 °C.

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO  $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.74 (s, 1H, H-2); 8.35 (d, 1H,  $J_{meta} = 2.0$  Hz, H-7); 8.35-8.31 (m, 1H, H-4); 7.68 (dd, 1H,  $J_{meta} = 2.0$  Hz,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-5); 7.52 (m, 4H, H-2'/6', H-3'/5'); 6.72 (dd, 1H,  $J_{cis} = 10.7$  Hz,  $J_{trans} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 6.11 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 5.86 (d, 1H,  $J_{trans} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_{trans}$ ); 5.29 (d, 1H,  $J_{cis} = 10.7$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_{cis}$ ); 2.65 (t, 2H,  $J_{vic} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-COO}$ ); 1.68-1.61 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}$ ); 1.34-1.30 (m, 4H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ ); 0.91-0.84 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4.4.16 *N*-Benzyl-6-benzoyloxybenzothiazoliumbromid (30g)



Eine Lösung von 1.41 g (8.3 mmol, 1.2 äq.) Benzylbromid und 1.76 g (6.9 mmol, 1 äq.) 6-Benzoyloxybenzothiazol in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 4 d zum Sieden erhitzt. Zur Niederschlagsbildung wurde noch in der Wärme langsam Aceton und wenig Diethylether zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

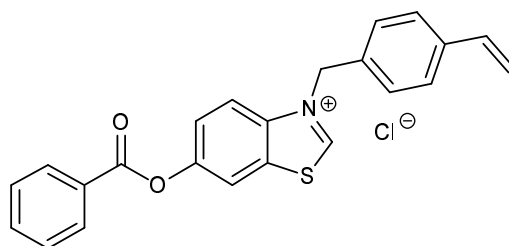
Ausbeute: 1.19 g (40 %) farblose plättchenförmige Kristalle.

Schmp.: 156-158 °C.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{max}$ [nm] ( $\log \epsilon_{max}$ ) = 244 (4,44); 287 (4,00).

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO  $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.81 (s, 1H, H-2); 8.53 (d, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz, H-7); 8.41 (d, 1H,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-4); 8.18-8.14 (m, 2H, H-2''/6''); 7.89 (dd, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-5); 7.79 (t,  $J_{ortho} = 7.3$  Hz, H-4''); 7.63 (m, 2H,  $J_{vic} = 7.5$  Hz, H-3''/5''); 7.58-7.40 (m, 5H, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.18 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ).

#### 4.4.17 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumchlorid (32g)



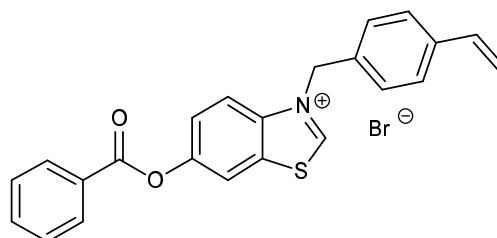
Eine durch Erwärmen hergestellte Lösung von 700 mg (2.7 mmol) 6-Benzoyloxybenzothiazol, 418 mg (2.7 mmol) *p*-Vinylbenzylchlorid und wenig Hydrochinon in 13 ml abs. Dichlormethan wurde 7 d unter Feuchtigkeitsausschluss und Rühren zum Sieden erhitzt. Der Umsatz war auch nach dieser Reaktionsdauer gemäß DC-Analyse äußerst unvollständig; da jedoch kein Reaktionsfortschritt mehr beobachtet werden konnte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand aus Chloroform/Essigsäureethylester umgefällt.

Ausbeute: 237 mg (21%) leicht gelblicher Feststoff.

Schmp.: 167 - 169 °C.

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.85 (s, 1H, H-2); 8.51 (d, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz, H-7); 8.39 (d, 1H,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-4); 8.18-8.14 (m, 2H, H-2''/6''); 7.90 (dd, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-5); 7.80 (t,  $J_{ortho} = 7.3$  Hz, H-4''); 7.64 („t“, 2H,  $J_{meta} = 7.5$  Hz, H-3''/5''); 7.54-7.36 (m, 4H, H-2'/6', H-3'/5'); 6.73 (dd, 1H,  $J_{cis} = 11.2$  Hz,  $J_{trans} = 17.6$  Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 6.16 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 6.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 5.85 (d, 1H,  $J_{trans} = 17.6$  Hz, CH=CHH<sub>trans</sub>); 5.28 (d, 1H,  $J_{cis} = 11.2$  Hz, CH=CHH<sub>cis</sub>).

#### 4.4.18 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumbromid (31g)



Eine Lösung von 1.70 g (8.6 mmol, 1.2 äq.) *p*-Vinylbenzylbromid (nach 4.2.3 hergestellte Mischung aus 75 % VBr und 25 % VCl) und 1.84 g (7.2 mmol, 1 äq.) 6-Benzoyloxybenzothiazol sowie etwas Hydrochinon in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 5 d zum Sieden erhitzt. Zur Vervollständigung der Niederschlagsbildung wurde noch in der Wärme langsam Aceton zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Kühlschrank und mehrere Tage im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

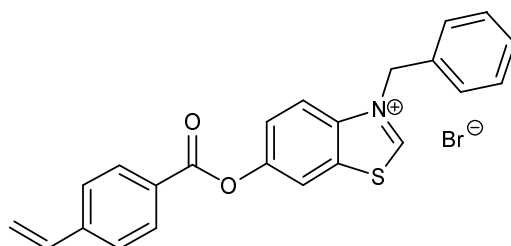
Ausbeute: 975 mg (30 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 139 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$ [nm] (log  $\epsilon_{max}$ ) = 244 (4,25); 284 (3,61); 295 (3,53).

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.69 (s, 1H, H-2); 8.47 (d, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz, H-7); 8.38 (d, 1H,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-4); 8.18-8.14 (m, 2H, H-2''/6''); 7.90 (dd, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-5); 7.79 (t,  $J_{ortho} = 7.3$  Hz, H-4''); 7.63 („t“, 2H,  $J_{meta} = 7.5$  Hz, H-3''/5''); 7.54 (m, 4H, H-2'/6', H-3'/5'); 6.73 (dd, 1H,  $J_{cis} = 11.2$  Hz,  $J_{trans} = 17.6$  Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 6.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 5.87 (d, 1H,  $J_{trans} = 17.6$  Hz, CH=CHH<sub>trans</sub>); 5.30 (d, 1H,  $J_{cis} = 11.2$  Hz, CH=CHH<sub>cis</sub>).

#### 4.4.19 *N*-Benzyl-6-(*p*-Vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumbromid (30h)



Eine Lösung von 530 mg (3.1 mmol, 1.2 äq.) Benzylbromid und 726 mg (2.6 mmol, 1 äq.) 6-(*p*-Vinylbenzoyl)-oxybenzothiazol und etwas Hydrochinon in 30 ml Acetonitril wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 4 d zum Sieden erhitzt. Zur Niederschlagsbildung wurde noch in der Wärme langsam Aceton zugegeben und die Mischung nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Kühlschrank und mehrere Tage im Eisfach aufbewahrt. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

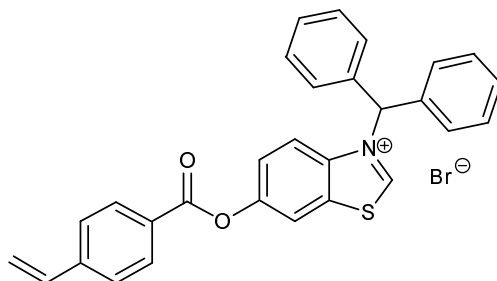
Ausbeute: 431 mg (37 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 186 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 244 (4,25); 284 (3,61); 295 (3,53).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.71 (s, 1H, H-2); 8.48 (m, 1H, H-7); 8.39 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 8.13 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.3 Hz; H-2''/6''); 7.92-7.88 (m, 1H, H-5); 7.73 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.3 Hz, H-3''/H-5''); 7.53-7.43 (m, 5H, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.88 (dd, 1H, J<sub>cis</sub> = 10.7 Hz, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 6.14 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 6.14-6.03 (m, 1H, CH=CH<sub>trans</sub>); 5.49 (d, 1H, J<sub>cis</sub> = 10.7 Hz, CH=CH<sub>cis</sub>).

#### 4.4.20 *N*-Diphenylmethyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumbromid (33h)



Eine durch Erwärmen hergestellte Lösung von 756 mg (2.7 mmol) 6-(*p*-Vinylbenzoyl)-oxybenzothiazol, 664 mg (2.7 mmol) Diphenylmethylbromid und wenig BHT in 15 ml abs. Dichlormethan wurde 4.5 d unter Feuchtigkeitsausschluss und Rühren zum Sieden erhitzt. Da auch nach Kühlung nur äußerst geringe Mengen an Niederschlag fielen wurde zu dieser Lösung Aceton/Diethylether zugegeben. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen, aus Chloroform/Essigsäureethylester umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 470 mg (33%) hellbeiger Feststoff.

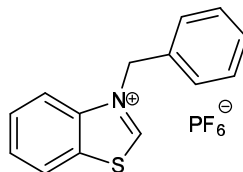
Schmp.: 104-106°C

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 220 (4,47); 277 (4,49); 292 (4,41).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 9.94 (s, 1H, H-2); 8.57 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 8.20-8.10 (m, 3H, H-4, H-2''/6''); 7.86 (dd, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-5); 7.72 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.3 Hz, H-3''/5''); 7.50-7.42 (m, 10H, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.87 (dd, 1H, J<sub>cis</sub> = 10.7 Hz, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 6.48 (br. s, 2H, CH-N<sup>+</sup>); 6.07 (d, 1H, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>trans</sub>); 5.49 (d, 1H, J<sub>cis</sub> = 10.7 Hz, CH=CH<sub>cis</sub>).

## 4.5 Umsalzungen

### 4.5.1 *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat (37a)



Zu einer Lösung von 17.00 g (55.5 mmol) *N*-Benzylbenzothiazoliumbromid in 250 ml Methanol wurden unter Rühren 14.72 g (80 mmol, 1.5 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 250 ml VE-Wasser zugetropft, wobei vor allem in der Anfangsphase auf ein langsames Zutropfen geachtet wurde. Nach weiteren 12 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit VE-Wasser und kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Die aus Ethanol erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 18.98 g (92%) farbloser Feststoff.

Schmp.: 125 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 238 (4,00); 285 (3.79).

400 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.70 (s, 1H, H-2); 8.51 ("d", 1H, H-4); 8.29 ("d", 1H, H-7); 7.88 ("t", 1H, H-6); 7.83 ("t", 1H, H-5); 7.50 ("d", 2H, H-2'/6'); 7.45-7.37 (m, 3H, H-3'/5', H-4'); 6.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>).

100,6 MHz <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 165.06 (C-2); 139.97 (C-9); 132.65 (C-8); 131.80 (C-1'); 129.62 (C-6); 129.10 (C-3'/5'); 129.02 (C-4'); 128.48 (C-5); 128.26 (C-2'/6'); 125.32 (C-4); 117.31 (C-7); 55.29 (CH<sub>2</sub>).

Von der Verbindung wurde außerdem ein 400 MHz COSY und ein HMQC Spektrum aufgenommen. Die hier aufgeführte Signalzuordnung im <sup>1</sup>H NMR und <sup>13</sup>C NMR erfolgte durch Analyse der Kopplungskreuzpeaks in diesen 2D-Spektren.

IR [cm<sup>-1</sup>] = 3091 (Ar-H), 1515, 1438 (C=C, C=N), 854 (P-F), 1246, 1205.

MS (FD): m/z (%) = 227 (62), [M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>]; 597 (27), [M<sub>2</sub><sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>].

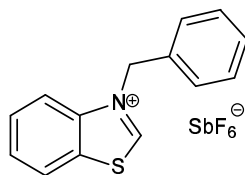
EA ber. für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>NPS (371.28): C, 45.29; H, 3.26; F, 30.70; N, 3.77; P, 8.34; S, 8.64. Gef.: C, 45.20; H, 3.02; N, 3.77.

#### Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt)

|                  |  |                    |
|------------------|--|--------------------|
| Summenformel     | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NSPF <sub>6</sub>        |                    |
| Molgewicht       | 371.28 g mol <sup>-1</sup>                               |                    |
| Absorption       | μ = 3.51 mm <sup>-1</sup> Korrektur anhand von 6 Flächen |                    |
| Transmission     | T <sub>min</sub> = 0.18, T <sub>max</sub> = 0.60         |                    |
| Kristallgröße    | 0.16 x 0.54 x 0.87 mm <sup>3</sup> farblose Platte       |                    |
| Raumgruppe       | P -1 (triklin)   |                    |
| Gitterkonstanten | a = 9.1230(3)Å   | α = 95.566(10)°    |
| (berechnet aus   | b = 14.8753(5)Å  | β = 111.532(6)°    |
| 25 Reflexen mit  | c = 15.4461(12)Å   | γ = 112.956(8)°    |
| 65° < θ < 73°)   | V = 756.3(2)Å <sup>3</sup>                               | z = 2 F(000) = 376 |
| Temperatur       | 22°C   |                    |

Dichte  $d_{\text{rön}} = 1.630 \text{ gcm}^{-3}$

#### 4.5.2 *N*-Benzylbenzothiazoliumhexafluoroantimonat (38a)



Eine Lösung von 2.00 g (6.5 mmol) *N*-Benzylbenzothiazoliumbromid in 50 ml VE-Wasser wurde mit einer Lösung von 2.52 g (9.7 mmol, 1.5 äq.) Natriumhexafluoroantimonat in 50 ml VE-Wasser unterschichtet und im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit VE-Wasser und wenig eiskaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Die aus Ethanol erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 2.17 g (72 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 87 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] (log  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 237 (4,00); 284 (3.79).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 10.71 (s, 1H, H-2); 8.52 ("d", 1H, H-4); 8.29 ("d", 1H, H-7); 7.89 ("t", 1H, H-6); 7.84 ("t", 1H, H-5); 7.51 ("d", 2H, H-2'/6'); 7.45-7.38 (m, 3H, H-3'/5', H-4'); 6.12 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>).

100,6 MHz <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 165.08 (C-2); 139.97 (C-9); 132.68 (C-8); 131.80 (C-1'); 129.63 (C-6); 129.10 (C-3'/5'); 129.04 (C-4'); 128.50 (C-5); 128.27 (C-2'/6'); 125.35 (C-4); 117.33 (C-7); 55.28 (CH<sub>2</sub>).

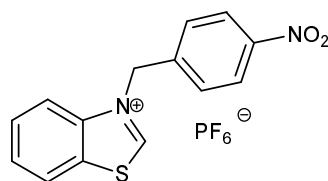
IR [cm<sup>-1</sup>] = 3107 (Ar-H), 1512, 1425 (C=C, C=N), 659 (Sb-F), 1239, 1205.

MS (FD): m/z (%) = 227 (95), [M<sup>+</sup>-SbF<sub>6</sub>].

Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt):

|                       |   |                              |
|-----------------------|---|------------------------------|
| Summenformel          | C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> NS <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> |                              |
| Molgewicht            | 462.06 g mol <sup>-1</sup>  |                              |
| Absorption            | $\mu = 14.92 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Flächen                         |                              |
| Transmission          | $T_{\text{min}} = 0.049$ , $T_{\text{max}} = 0.337$                           |                              |
| Kristallgröße         | 0.097 x 0.273 x 0.390 mm <sup>3</sup> farblose Platte                         |                              |
| Raumgruppe            | P -1 (triklin)  |                              |
| Gitterkonstanten      | $a = 10.366(13) \text{ \AA}$  | $\alpha = 110.530(18)^\circ$ |
| (berechnet aus        | $b = 11.953(3) \text{ \AA}$   | $\beta = 103.037(12)^\circ$  |
| 25 Reflexen mit       | $c = 15.661(3) \text{ \AA}$   | $\gamma = 103.843(17)^\circ$ |
| 61° < $\Theta$ < 72°) | $V = 1659.1(7) \text{ \AA}^3$   | $z = 4$ F(000) = 896         |
| Temperatur            | 22°C  |                              |
| Dichte                | $d_{\text{rön}} = 1.85 \text{ gcm}^{-3}$                                      |                              |

### 4.5.3 *N*-(*p*-Nitrobenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (40a)



Zu einer Lösung von 6.00 g (17 mmol) *N*-(*p*-Nitrobenzyl)-benzothiazoliumbromid in 90 ml Methanol wurden unter Rühren und leichtem Erwärmen 4.71 g (25.5 mmol, 1.5 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 90 ml VE-Wasser zugetropft, wobei vor allem in der Anfangsphase auf ein langsames Zutropfen geachtet wurde. Nach weiteren 12 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Diethylether gewaschen, in Aceton gelöst, durch Eintropfen in VE-Wasser erneut gefällt, abfiltriert, aus Ethanol / Methanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Die aus Ethanol / Methanol erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 6.18 g (87 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 190 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 241 (4,16); 261 (4.12), 288 (3.95).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.79 (s, 1H, H-2); 8.53 ("d", 1H, H-4); 8.25 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.8 Hz, H-2'/6'); 8.19 ("d", 1H, H-7); 7.87 ("t", 1H, H-6); 7.82 ("t", 1H, H-5); 7.72 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.8 Hz, H-3'/5'); 6.28 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>).

100,6 MHz <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 166.14 (C-2); 147.68 (C-4'); 140.07 (C-1'); 139.89 (C-9); 131.83 (C-8); 129.76 (C-6); 129.30 (C-3'/5'); 128.53 (C-5); 125.42 (C-4); 124.01 (C-2'/6'); 117.10 (C-7); 54.37 (CH<sub>2</sub>).

IR [cm<sup>-1</sup>] = 3100 (Ar-H), 1513 (NO), 1494, 1425 (C=C, C=N), 1346 (NO), 819 (P-F).

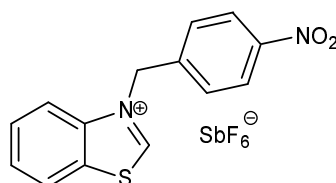
MS (FD): m/z (%) = 271 (70), [M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>]; 687 (18), [M<sub>2</sub><sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>].

EA ber. für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SP (416,28): C, 40.39; H, 2.66; F, 27.38; N, 6.73; O, 7.69; P, 7.44; S, 7.70. Gef.: C, 40.56; H, 2.65; N, 6.74.

#### Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt)

|                  |   |                    |
|------------------|---|--------------------|
| Summenformel     | C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S*PF <sub>6</sub> |                    |
| Molgewicht       | 416.28 g mol <sup>-1</sup>  |                    |
| Absorption       | μ = 3.50 mm <sup>-1</sup> Korrektur mit Psi scans                               |                    |
| Transmission     | T <sub>min</sub> = 0.90, T <sub>max</sub> = 1.0                                 |                    |
| Kristallgröße    | 0.064 x 0.064 x 0.128 mm <sup>3</sup> farblose Platte                           |                    |
| Raumgruppe       | P -1 (triklin)  |                    |
| Gitterkonstanten | a = 7.1726(7)Å  | α = 93.613(9)°     |
| (berechnet aus   | b = 10.6390(17)Å  | β = 102.891(6)°    |
| 25 Reflexen mit  | c = 11.5235(6)Å   | γ = 108.740(11)°   |
| 25° < Θ < 45°)   | V = 803.1(2)Å <sup>3</sup>  | z = 2 F(000) = 420 |
| Temperatur       | 22°C  |                    |
| Dichte           | d <sub>rön</sub> = 1.722 g cm <sup>-3</sup>                                     |                    |

#### 4.5.4 *N*-(*p*-Nitrobenzyl)-benzothiazoliumhexafluoroantimonat (41a)



Zu einer Lösung von 2.00 g (5.7 mmol) *N*-(*p*-Nitrobenzyl)-benzothiazoliumbromid in 40 ml Methanol wurden unter Rühren und leichtem Erwärmen 2.19 g (8.5 mmol, 1.5 äq.) Natriumhexafluoroantimonat in 40 ml VE-Wasser zugetropft. Nach weiteren 12 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit VE-Wasser und wenig kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol / Methanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Die aus Ethanol / Methanol erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 2.51 g (87 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 219 °C.

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.78 (s, 1H, H-2); 8.54 ("d", 1H, H-4); 8.26 (d, 2H,  $J_{ortho}$  = 8.8 Hz, H-2'/6'); 8.19 ("d", 1H, H-7); 7.88 ("t", 1H, H-6); 7.83 ("t", 1H, H-5); 7.72 (d, 2H,  $J_{ortho}$  = 8.8 Hz, H-3'/5'); 6.28 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ).

100,6 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 166.14 (C-2); 147.66 (C-4'); 140.07 (C-1'); 139.88 (C-9); 131.82 (C-8); 129.77 (C-6); 129.31 (C-3'/5'); 128.55 (C-5); 125.43 (C-4); 124.01 (C-2'/6'); 117.10 (C-7); 54.37 ( $\text{CH}_2$ ).

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3104 (Ar-H), 1507 (NO), 1455, 1424 (C=C, C=N), 1347 (NO), 768 (Ar-H *out of plane*), 661 (Sb-F).

MS (FD):  $m/z$  (%) = 271 (90), [ $\text{M}^+$ -SbF $_6$ ].

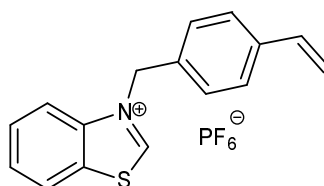
EA ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{SSb}$  (507,07): C, 33.16; H, 2.19; F, 22.48; N, 5.52; O, 6.31; S, 6.32; Sb, 24.01. Gef.: C, 32.51; H, 2.13; N, 5.44.

##### Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt)

|                                  |  |                            |
|----------------------------------|--|----------------------------|
| Summenformel                     | $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^*\text{SbF}_6$ |                            |
| Molgewicht                       | 507.06 $\text{g mol}^{-1}$   |                            |
| Absorption                       | $\mu = 14.91 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Flächen                  |                            |
| Transmission                     | $T_{\min} = 0.05$ , $T_{\max} = 0.58$                                  |                            |
| Kristallgröße                    | 0.04 x 0.46 x 0.66 $\text{mm}^3$ farblose Platte                       |                            |
| Raumgruppe                       | P 21/c (triklin)   |                            |
| Gitterkonstanten                 | $a = 7.1757(16)\text{Å}$   |                            |
| (berechnet aus                   | $b = 16.080(6)\text{Å}$  | $\beta = 108.822(9)^\circ$ |
| 25 Reflexen mit                  | $c = 15.394(3)\text{Å}$  |                            |
| $35^\circ < \Theta < 47^\circ$ ) | $V = 1681.2(8)\text{Å}^3$  | $z = 4 \quad F(000) = 984$ |
| Temperatur                       | 22°C   |                            |
| Dichte                           | $d_{\text{rön}} = 2.003 \text{ g cm}^{-3}$                             |                            |



#### 4.5.5 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (39a)



Zu einer Lösung von 7.60 g (26 mmol) *N*-Vinylbenzylbenzothiazoliumchlorid und wenig Hydrochinon in 50 ml Methanol wurden unter Rühren innerhalb von 2 h 5.38 g (29 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 90 ml VE-Wasser zugetropft, wobei vor allem in der Anfangsphase auf ein langsames Zutropfen geachtet wurde. Nach weiteren 3 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit kaltem VE-Wasser und mit kaltem Diethylether gewaschen und i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 8.29 g (80%) farbloser Feststoff.

Schmp.: 133-134 °C.

UV:  $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\log \epsilon_{\max}$ ) = 244 (4,34); 253 (4,32); 284 (3,91).

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.69 (s, 1H, H-2); 8.51 ("d", 1H, H-4); 8.29 ("d", 1H, H-7); 7.90 ("t", 1H, H-6); 7.82 ("t", 1H, H-5); 7.56-7.47 (m, 4H, H-2'/6', H-3'/5'), 6.72 (dd, 1H,  $J_{\text{cis}} = 11.2$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.10 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ), 5.86 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}H_{\text{trans}}$ ), 5.30 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 11.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}H_{\text{cis}}$ ).

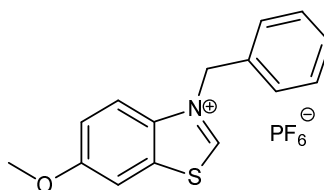
100.6 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 165.01 (C-2); 139.96 (C-9); 137.83 (C-4'); 135.74 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 132.02 (C-8); 131.80 (C-1'); 129.60 (C-6); 128.69 (C-2'/6'); 128.48 (C-5); 126.74 (C-3'/5'); 125.31 (C-4); 117.31 (C-7); 115.49 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 55.09 ( $\text{CH}_2$ ).

IR:  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 834 ( $\text{PF}_6^-$ ), 3118 (Ar-H), 1631 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 1519, 1465, 1413 (C=C, C=N), 853 (P-F), 763 (Ar-H *out of plane*), 1269, 1204.

MS (FD):  $m/z$  (%) = 252 (92), [ $\text{M}^+ - \text{PF}_6^-$ ].

EA ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{NPS}$  (397.32): C, 48.37; H, 3.55; F, 28.69; N, 3.53; P, 7.80; S, 8.07. Gef.: C, 48.88; H, 3.22; N, 3.56.

#### 4.5.6 *N*-Benzyl-6-methoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37c)



Zu einer Lösung von 1.50 g (4.5 mmol) *N*-Benzyl-6-methoxybenzothiazoliumbromid in 30 ml Methanol wurden unter Rühren 1.23 g (6.7 mmol, 1.5 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 100 ml VE-Wasser über einen Zeitraum von 12 h zugetropft. Nach weiteren 12 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit VE-Wasser und kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Die aus Ethanol erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 1.75 g (97 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 164-166 °C.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\log \epsilon_{\max}$ ) = 258 (4,01); 314 (3,83).

300 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.48 (s, 1H, H-2); 8.14 (d, 1H,  $J_{ortho}$  = 9.2 Hz, H-4); 8.00 (d, 1H,  $J_{meta}$  = 2.6 Hz, H-7); 7.47-7.37 (m, 6H, H-5, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ); 3.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

100.6 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 162.20 (C-2); 159.31 (C-6); 134.26 (C-9); 133.86 (C-8); 132.74 (C-1'); 129.09 (C-3'/5'); 129.01 (C-4'); 128.15 (C-2'/6'); 119.40; 118.17; 106.86 (C-4, C-5, C-7); 56.13 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ); 55.36 ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ ).

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3112 (Ar-H), 2971 (C-H), 1602, 1518, 1478, 1440 (C=C, C=N), 1027 (C-O), 829 (P-F), 747, 702 (Ar-H *out of plane*), 1268, 1247, 1199.

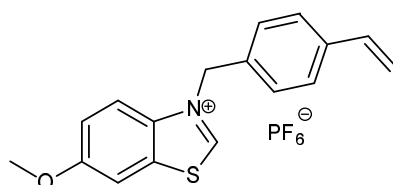
MS (FD):  $m/z$  (%) = 256 (86), [ $\text{M}^+$ - $\text{PF}_6^-$ ]; 657 (7), [ $\text{M}_2^+$ - $\text{PF}_6^-$ ].

EA ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{NOPS}$  (401.31): C, 44.89; H, 3.52; F, 28.40; N, 3.49; O, 3.99; P, 7.72; S, 7.99. Gef.: C, 44.64; H, 3.06; N, 3.48.

Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt):

|                                  |   |                            |
|----------------------------------|---|----------------------------|
| Summenformel                     | $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NOSPF}_6$                  |                            |
| Molgewicht                       | 401.30 $\text{g mol}^{-1}$                                  |                            |
| Absorption                       | $\mu = 3.22 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur anhand von 6 Flächen |                            |
| Transmission                     | $T_{\min} = 0.35$ , $T_{\max} = 0.78$                       |                            |
| Kristallgröße                    | 0.08 x 0.24 x 0.56 $\text{mm}^3$ farblose Block             |                            |
| Raumgruppe                       | P 21/c (monoklin)   |                            |
| Gitterkonstanten                 | $a = 8.4715(9)\text{\AA}$                                   |                            |
| (berechnet aus                   | $b = 16.9829(10)\text{\AA}$                                 | $\beta = 101.889(5)^\circ$ |
| 25 Reflexen mit                  | $c = 12.078(2)\text{\AA}$                                   |                            |
| $35^\circ < \Theta < 51^\circ$ ) | $V = 1700.5(3)\text{\AA}^3$                                 | $z = 4$ $F(000) = 816$     |
| Temperatur                       | 17°C  |                            |
| Dichte                           | $d_{\text{rön}} = 1.568 \text{ g cm}^{-3}$                  |                            |

#### 4.5.7 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-methoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (39c)



Zu einer Lösung von 0.840 g (2.48 mmol) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-methoxybenzothiazoliumbromid in 15 ml Methanol wurden unter Rühren 0.686 g (3.73 mmol, 1.5 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 15 ml VE-Wasser zugetropft und sodann weitere 50 ml VE-Wasser langsam zugegeben. Nach weiteren 12 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit VE-Wasser und kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 0.772 g (73 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 148-150 °C.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\log \epsilon_{\max}$ ) = 257 (4.40); 308 (3.85).

300 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.49 (s, 1H, H-2); 8.16 (d, 1H,  $J_{ortho}$  = 9.2 Hz, H-4); 8.02 (d, 1H,  $J_{meta}$  = 2.2 Hz, H-7); 7.53-7.45 (m, 5H, H-5, H-2'/6', H-3'/5'); 6.71 (dd, 1H,  $J_{trans}$  = 17.6 Hz,  $J_{cis}$  =

11.0 Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 6.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 5.85 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$ ); 5.29 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 11.0$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$ ); 3.88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

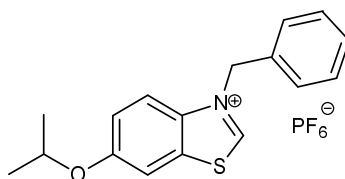
100.6 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 162.15 (C-2); 159.31 (C-6); 137.82 (C-4'); 135.74 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 134.24 (C-9); 133.84 (C-8); 132.12 (C-1'); 128.59 (C-2'/6'); 126.73 (C-3'/5'); 119.39; 118.17; 106.84 (C-4, C-5, C-7); 115.48 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 56.13 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ); 55.15 ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ ).

IR:  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3098 (Ar-H), 2980 (C-H), 1628 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 1603, 1515, 1479 (C=C, C=N), 1035 (C-O), 854 (P-F), 1278, 1254.

MS (FD):  $m/z$  (%) = 282 (85), [ $\text{M}^+$ - $\text{PF}_6$ ].

EA ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{NOPS}$  (427.35): C, 47.78; H, 3.77; F, 26.67; N, 3.28; O, 3.74; P, 7.25; S, 7.50. Gef.: C, 48.16; H, 3.31; N, 3.29.

#### 4.5.8 *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37d)



Zu einer Lösung von 0.500 g (1.37 mmol) *N*-Benzyl-6-isopropoxybenzothiazoliumbromid in 15 ml Methanol wurden unter Rühren 0.379 g (2.06 mmol, 1.5 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 50 ml VE-Wasser über einen Zeitraum von 12 h zugetropft. Nach weiteren 12 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit VE-Wasser und kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Die aus Ethanol erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 0.492 g (84 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 149 °C.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\log \epsilon_{\text{max}}$ ) = 227 (3,80); 259 (3,95); 322 (3,77).

200 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.49 (s, 1H, H-2); 8.13 (d, 1H,  $J_{\text{ortho}} = 9.2$  Hz, H-4); 8.01 (d, 1H,  $J_{\text{meta}} = 2.6$  Hz, H-7); 7.49-7.37 (m, 6H, H-5, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.05 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 4.70 (sep, 1H,  $J_{\text{vic}} = 5.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.31 (d, 6H,  $J_{\text{vic}} = 5.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

100.6 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 162.04 (C-2); 157.53 (C-6); 133.96 (C-9); 133.86 (C-8); 132.76 (C-1'); 129.09 (C-3'/5'); 129.01 (C-4'); 128.15 (C-2'/6'); 120.34; 118.25; 108.33 (C-4, C-5, C-7); 70.86 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ); 55.31 ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ ); 21.40 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ).

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3110 (Ar-H), 1478 1456 (C=C, C=N), 1050 (C-O), 825 (P-F), 737, 698 (Ar-H *out of plane*), 1269, 1242, 1196.

MS (FD):  $m/z$  (%) = 284 (92), [ $\text{M}^+$ - $\text{PF}_6$ ]; 714 (4), [ $\text{M}_2^+$ - $\text{PF}_6$ ].

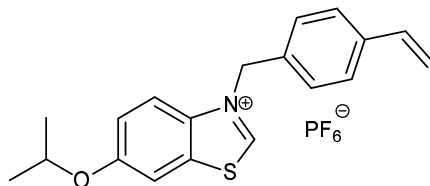
EA ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{NOPS}$  (429.36): C, 47.55; H, 4.23; F, 26.55; N, 3.26; O, 3.73; P, 7.21; S, 7.47. Gef.: C, 47.36; H, 3.61; N, 3.26.

#### Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt):

|               |   |
|---------------|---|
| Summenformel  | $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NOSPF}_6$                  |
| Molgewicht    | 429.36 $\text{g mol}^{-1}$                                  |
| Absorption    | $\mu = 2.87 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur anhand von 6 Flächen |
| Transmission  | $T_{\text{min}} = 0.44$ , $T_{\text{max}} = 0.74$           |
| Kristallgröße | 0.12 x 0.12 x 0.95 $\text{mm}^3$ farblose Block             |

|                                  |  |                           |
|----------------------------------|--|---------------------------|
| Raumgruppe                       | P 21/c (monoklin)                          |                           |
| Gitterkonstanten                 | a = 11.646(2)Å                             |                           |
| (berechnet aus                   | b = 11.1048(4)Å                            | $\beta = 93.637(8)^\circ$ |
| 25 Reflexen mit                  | c = 14.953(2)Å                             |                           |
| $30^\circ < \Theta < 39^\circ$ ) | V = 1929.9(4)Å <sup>3</sup>                | z = 4 F(000) = 880        |
| Temperatur                       | 17°C                                       |                           |
| Dichte                           | d <sub>rön</sub> = 1.478 gcm <sup>-3</sup> |                           |

#### 4.5.9 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (39d)



Eine Lösung von 1.40 g (3.6 mmol) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-isopropoxybenzothiazoliumbromid in 50 ml Methanol wurde mit einer Lösung von 1.32 g (7.2 mmol, 2 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 100 ml VE-Wasser unterschichtet und im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit VE-Wasser und kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.49 g (91 %) blassgelber Feststoff.

Schmp.: 70 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$ [nm] (log  $\epsilon_{\max}$ ) = 228 (4,14); 257 (4,39); 320 (3,79).

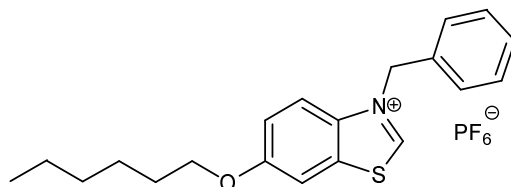
200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 10.49 (s, 1H, H-2); 8.14 (d, 1H,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-4); 8.02 (d, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz, H-7); 7.54-7.36 (m, 5H, H-5, H-2'/6', H-3'/5'); 6.72 (dd, 1H,  $J_{cis} = 11.2$  Hz,  $J_{trans} = 17.6$  Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 6.03 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 5.85 (d, 1H,  $J_{trans} = 17.6$  Hz, CH=CH<sub>trans</sub>); 5.29 (d, 1H,  $J_{cis} = 11.2$  Hz, CH=CH<sub>cis</sub>); 4.70 (sep, 1H,  $J_{vic} = 5.8$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.31 (d, 6H,  $J_{vic} = 5.8$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

IR:  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 3107 (Ar-H), 2947 (C-H), 1625 (CH<sub>2</sub>=CH), 1571, 1504 1465 (C=C, C=N), 1058 (C-O), 820 (P-F), 1285, 1245.

MS (FD): m/z (%) = 310 (100), [M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>].

EA ber. für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>NOPS (455,40): C, 50.11; H, 4.43; F, 25.03; N, 3.08; O, 3.51; P, 6.80; S, 7.04. Gef.: C, 51.86; H, 4.55; N, 3.19.

#### 4.5.10 *N*-Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37e)



Zu einer Lösung von 0.600 g (1.47 mmol) *N*-Benzyl-6-hexyloxybenzothiazoliumbromid in 30 ml Methanol wurden unter Rühren 0.679 g (3.7 mmol, 2.5 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 100 ml VE-Wasser über einen Zeitraum von 12 h unter Rühren zugetropft. Nach weiteren 12 h Rühren wurde die überstehende Lösung abdekantiert, der verbleibende amorphe Feststoff zweimal in wenig Aceton gelöst und durch Zugabe von Wasser wieder separiert, durch Dekantieren der Lösungsmittel isoliert und bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.492 g (71 %) farbloser amorpher Feststoff.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 227 (3,85), 258 (4,00); 320 (3.81).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.50 (s, 1H, H-2); 8.15 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 8.01 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 7.48-7.38 (m, 6H, H-5, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.05 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 4.07 (t, 2H, J<sub>vic</sub> = 6.3 Hz, CH<sub>2</sub>-O); 1.78-1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O); 1.40-1.28 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 0.86 (t, 3H, J<sub>vic</sub> = 6.3 Hz, CH<sub>3</sub>).

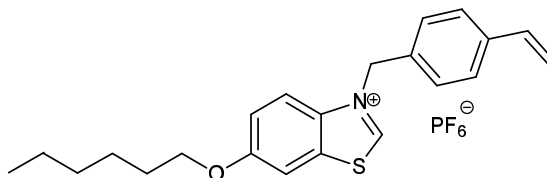
100.6 MHz <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 162.10 (C-2); 158.68 (C-6); 134.12 (C-9); 133.83 (C-8); 132.78 (C-1'); 129.07 (C-3'/5'); 128.99 (C-4'); 128.13 (C-2'/6'); 119.67; 118.17; 107.37 (C-4, C-5, C-7); 68.64 (CH<sub>2</sub>O); 55.31 (CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 30.83 (β-CH<sub>2</sub>); 28.20 (γ-CH<sub>2</sub>); 24.97 (δ-CH<sub>2</sub>); 21.97 (ω-CH<sub>2</sub>); 13.80 (CH<sub>3</sub>).

IR [cm<sup>-1</sup>] = 3048 (Ar-H), 2938 (C-H), 1516, 1465 (C=C, C=N), 1066 (C-O), 841 (P-F), 1269, 1241.

MS (FD): m/z (%) = 326 (80), [M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>]; 798 (11), [M<sub>2</sub><sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>].

EA ber. für. C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>NOPS (471.44): C, 50.95; H, 5.13; F, 24.18; N, 2.97; O, 3.39; P, 6.57; S, 6.80. Gef.: C, 50.56; H, 4.99; N, 2.98.

#### 4.5.11 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (39e)



Zu einer Lösung von 0.294 g (0.68 mmol) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumbromid in 30 ml Ethanol wurde eine Lösung von 0.438 g (2.38 mmol, 3.5 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 100 ml VE-Wasser über einen Zeitraum von 10 h unter Rühren zugetropft und die Reaktionsmischung sodann im Kühlschrank aufbewahrt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, der verbleibende amorphe Feststoff in wenig Aceton gelöst und durch Zugabe von Wasser wieder separiert, durch Dekantieren der Lösungsmittel isoliert und bis zur Gewichtskonstanz i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 318 mg (94 %) amorpher Feststoff.

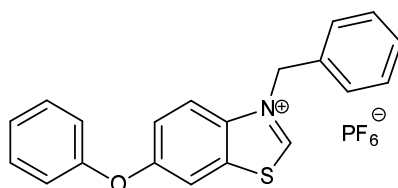
UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 318 (3.83).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.49 (s, 1H, H-2); 8.15 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 8.01 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 7.54-7.43 (m, 5H, H-5, H-2'/6', H-3'/5'); 6.71 (dd, 1H, J<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 6.04 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 5.85 (d, 1H, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>trans</sub>); 5.28 (d, 1H, J<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, CH=CH<sub>cis</sub>); 4.07 (t, 2H, J<sub>vic</sub> = 6.3 Hz, CH<sub>2</sub>-O); 1.78-1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O); 1.40-1.28 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 0.86 (t, 3H, J<sub>vic</sub> = 6.3 Hz, CH<sub>3</sub>).

IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 3054 (Ar-H), 2950 (C-H), 1631 (CH<sub>2</sub>=CH), 1520, 1440 (C=C, C=N), 1068 (C-O), 838 (P-F), 1275, 1248.

MS (FD): m/z (%) = 352 (80), [M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>].

#### 4.5.12 *N*-Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorosphat (37i)



Zu einer Lösung von 1.90 g (4.8 mmol) *N*-Benzyl-6-phenoxybenzothiazoliumbromid in 80 ml Methanol wurden unter Rühren 2.63 g (14.3 mmol, 3 äq.) Kaliumhexafluorosphat in 300 ml VE-Wasser über einen Zeitraum von 12 h unter Rühren zugetropft. Nach weiteren 12 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit VE-Wasser und kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Die aus Ethanol erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 2.08 g (94 %) farbloser Feststoff.

Schmp.: 148 °C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 228 (4,12); 255 (4,08); 313 (3,83).

300 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.58 (s, 1H, H-2); 8.28 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.2 Hz, H-4); 7.98 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.2 Hz, H-7); 7.60 (dd, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.2 Hz, J<sub>ortho</sub> = 9.2 Hz, H-5); 7.51-7.37 (m, 7H, H-2'/6', H-3'/5', H-4', H-3''/5''); 7.28 (t, 1H, J<sub>ortho</sub> = 7.0 Hz, H-4''); 7.15 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.4 Hz, H-2''/6''); 6.08 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>).

IR [cm<sup>-1</sup>] = 3103 (Ar-H), 1603, 1582, 1466 (C=C, C=N), 853 (P-F), 737, 699 (Ar-H *out of plane*), 1268, 1246, 1210.

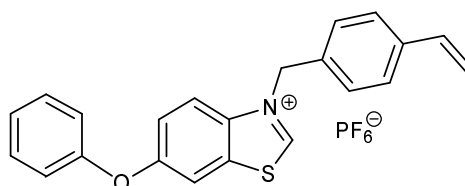
MS (FD): m/z (%) = 326 (98), [M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>]; 781 (1), [M<sub>2</sub><sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>].

EA ber. für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>NOPS (463.38): C, 51.84; H, 3.48; F, 24.60; N, 3.02; O, 3.45; P, 6.68; S, 6.92. Gef.: C, 51.83; H, 3.14; N, 2.98; S, 7.06.

Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt):

|                  |  |                    |
|------------------|--|--------------------|
| Summenformel     | C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> NOSPF <sub>6</sub> |                    |
| Molgewicht       | 463.37 g mol <sup>-1</sup>                         |                    |
| Absorption       | μ = 2.78 mm <sup>-1</sup> Korrektur mit Psi scans  |                    |
| Transmission     | T <sub>min</sub> = 0.80, T <sub>max</sub> = 0.99   |                    |
| Kristallgröße    | 0.08 x 0.20 x 0.47 mm <sup>3</sup> farblose Nadel  |                    |
| Raumgruppe       | P -1 (triklin)                                     |                    |
| Gitterkonstanten | a = 11.5571(19)Å                                   | α = 76.142(11)°    |
| (berechnet aus   | b = 11.6141(11)Å                                   | β = 74.507(14)°    |
| 25 Reflexen mit  | c = 16.1667(25)Å                                   | γ = 88.161(11)°    |
| 30° < θ < 39°)   | V = 2029.1(5)Å <sup>3</sup>                        | z = 4 F(000) = 944 |
| Temperatur       | 22°C   |                    |
| Dichte           | d <sub>rön</sub> = 1.517 g cm <sup>-3</sup>        |                    |

#### 4.5.13 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (39i)



Eine Lösung von 0.533 g (1.26 mmol) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazolium-bromid in 40 ml Ethanol wurde mit einer Lösung von 0.925 g (5.02 mmol, 4 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 60 ml VE-Wasser unterschichtet und im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit VE-Wasser und mit kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 493 mg (80 %) blassgelber Feststoff.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 230 (4,25); 255 (4,43); 307 (3.85).

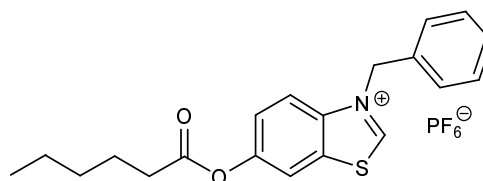
200-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.58 (s, 1H, H-2); 8.28 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 7.98 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 7.61 (dd, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-5); 7.57-7.45 (m, 6H, H-2'/6', H-3'/5', H-3''/H-5''); 7.28 (t, 1H, J<sub>ortho</sub> = 7.3 Hz, H-4''); 7.15 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 7.3 Hz, H-2''/H-6''); 6.73 (dd, 1H, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, J<sub>cis</sub> = 10.7 Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 6.07 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 5.86 (d, 1H, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CHH<sub>trans</sub>); 5.30 (d, 1H, J<sub>cis</sub> = 10.7 Hz, CH=CHH<sub>cis</sub>).

100.6 MHz <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 164.01 (C-2); 157.40; 155.04 (C-1'', C-6); 137.87 (C-4'); 135.76 (CH=CH<sub>2</sub>); 135.69 (C-9); 133.81 (C-8); 132.07 (C-1'); 130.48 (C-3''/5''); 128.66 (C-2'/6'); 126.76 (C-3'/5'); 125.04 (C-4''); 121.22; 118.84; 111.97 (C-4, C-5, C-7); 119.90 (C-2''/6''); 115.52 (CH=CH<sub>2</sub>); 55.20 (CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>).

IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 3098 (Ar-H), 2955 (C-H), 1667 (CH<sub>2</sub>=CH), 1604, 1583, 1503, 1488, 1466 (C=C, C=N), 853 (P-F), 1268, 1248, 1211.

MS (FD): m/z (%) = 344 (100), [M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>].

#### 4.5.14 *N*-Benzyl-6-hexoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37f)



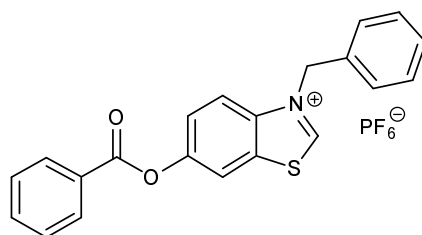
Zu einer Lösung von 0.403 g (0.95 mmol) *N*-Benzyl-6-hexoyloxybenzothiazoliumbromid in 50 ml Methanol wurden unter Rühren 0.438 g (2.4 mmol, 2.5 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 100 ml VE-Wasser über einen Zeitraum von 12 h unter Rühren zugetropft. Nach weiteren 12 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit VE-Wasser und mit kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 50 °C i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 422 mg (91 %) blassgelber Feststoff.

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.65 (s, 1H, H-2); 8.33-8.29 (m, 2H, H-4, H-7); 7.68 (dd, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-5); 7.49-7.41 (m, 5H, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.09 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 2.65 (t, 2H, J<sub>vic</sub> = 6.8 Hz, CH<sub>2</sub>-COO); 1.65-1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO); 1.34-1.30 (m, 4H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 0.88 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

IR [cm<sup>-1</sup>] = 3058 (Ar-H), 2941 (C-H), 1735 (C=O), 1517, 1473 (C=C, C=N), 1081 (C-O), 853 (P-F), 1267, 1250, 1210.

#### 4.5.15 *N*-Benzyl-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (37g)



Zu einer Lösung von 0.602 g (1.41 mmol) *N*-Benzyl-6-benzoyloxybenzothiazoliumbromid in 60 ml Methanol wurden unter Rühren 0.648 g (3.52 mmol, 2.5 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 250 ml VE-Wasser über einen Zeitraum von 2 h unter Rühren zugetropft. Nach weiteren 12 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit VE-Wasser und mit kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Die aus Ethanol erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 0.587 g (85 %) farbloser Feststoff.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] = 244 (4,44); 288 (4.00).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.70 (s, 1H, H-2); 8.48 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 8.39 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 8.18-8.15 (m, 2H, H-2''/6''); 7.90 (dd, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-5); 7.79 (t, J<sub>ortho</sub> = 7.3 Hz, H-4''); 7.63 (m, 2H, J<sub>meta</sub> = 7.3 Hz, H-3''/5''); 7.57-7.40 (m, 5H, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>).

100.6 MHz <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 165.76 (C=O); 164.33 (C-2); 149.98 (C-6); 138.01 (C-9); 134.45 (C-4''); 132.98 (C-8); 132.54 (C-1'); 129.93 (C-2''/6''); 129.14; 129.04 (C-3'/5', C-3''/5'', C-4'); 128.34 (C-2'/6'); 128.13 (C-1''); 124.81; 118.43; 118.27 (C-4, C-5, C-7); 55.57 (CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>).

IR [cm<sup>-1</sup>] = 3148 (Ar-H), 1728 (C=O), 1599, 1478, 1453 (C=C, C=N), 1068 (C-O), 844 (P-F), 1250, 1178.

MS (FD): m/z (%) = 346 (88), [M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>].

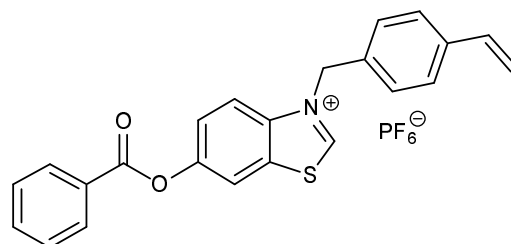
EA ber. für C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>PS (491.39): C, 51.33; H, 3.28; F, 23.20; N, 2.85; O, 6.51; P, 6.30; S, 6.53. Gef.: C, 50.97; H, 2.78; N, 2.85.

Kristalldaten (Röntgenstruktur an der Universität Mainz hinterlegt):

|                  |   |                |               |
|------------------|---|----------------|---------------|
| Summenformel     | C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> S*PF <sub>6</sub> |                |               |
| Molgewicht       | 491.38 g mol <sup>-1</sup>  |                |               |
| Absorption       | μ = 2.75 mm <sup>-1</sup> Korrektur mit 8 Flächen                 |                |               |
| Transmission     | T <sub>min</sub> = 0.173, T <sub>max</sub> = 0.730                |                |               |
| Kristallgröße    | 0.12 x 0.62 x 0.82 mm <sup>3</sup> farblose Platte                |                |               |
| Raumgruppe       | P 21/c (monoklin)   |                |               |
| Gitterkonstanten | a = 22.4194(18)Å  |                |               |
| (berechnet aus   | b = 6.3361(2)Å  | β = 98.810(4)° |               |
| 25 Reflexen mit  | c = 15.0361(15)Å  |                |               |
| 65° < θ < 73°)   | V = 2110.7(3)Å <sup>3</sup>                                       | z = 4          | F(000) = 1000 |
| Temperatur       | 22°C  |                |               |
| Dichte           | d <sub>rön</sub> = 1.546 g cm <sup>-3</sup>                       |                |               |



#### 4.5.16 *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat (39g)



Eine Lösung von 0.790 g (1.77 mmol) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumbromid in 150 ml Methanol wurde mit einer Lösung von 0.814 g (4.42 mmol, 2.5 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 400 ml VE-Wasser unterschichtet und im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit VE-Wasser und mit kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 703 mg (77 %) farbloser Feststoff.

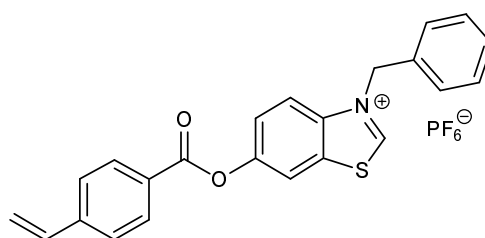
UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 285 (3.61), 295 (3.53).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.69 (s, 1H, H-2); 8.47 (d, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, H-7); 8.38 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 8.18-8.14 (m, 2H, H-2''/6''); 7.90 (dd, 1H, J<sub>meta</sub> = 2.4 Hz, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-5); 7.79 (t, J<sub>ortho</sub> = 7.3 Hz, H-4''); 7.63 („t“, 2H, J<sub>meta</sub> = 7.5 Hz, H-3''/5''); 7.54 (m, 4H, H-2'/6', H-3'/5'); 6.73 (dd, 1H, J<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 6.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 5.87 (d, 1H, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, CH=CH<sub>trans</sub>); 5.30 (d, 1H, J<sub>cis</sub> = 11.2 Hz, CH=CH<sub>cis</sub>).

IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 3051 (Ar-H), 1631 (CH<sub>2</sub>=CH), 1601, 1517, 1494, 1425 (C=C, C=N), 1083 (C-O), 850 (P-F), 1344, 1191.

EA ber. für C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>PS (517.42): C, 53.39; H, 3.51; F, 22.03; N, 2.71; O, 6.18; P, 5.99; S, 6.20. Gef.: C, 52.86; H, 3.27; N, 2.67.

#### 4.5.17 *N*-Benzyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (37h)



Eine Lösung von 0.431 g (0.95 mmol) *N*-(Benzyl)-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumbromid in 50 ml Methanol/Ethanol (1:1) wurde mit einer Lösung von 0.702 g (3.81 mmol, 4 äq.) Kaliumhexafluorophosphat in 150 ml VE-Wasser unterschichtet und im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit VE-Wasser und mit kaltem Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 423 mg (86 %) farbloser Feststoff.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε<sub>max</sub>) = 245 (4,25); 285 (3.61), 295 (3.53).

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.71 (s, 1H, H-2); 8.48 (m, 1H, H-7); 8.39 (d, 1H, J<sub>ortho</sub> = 9.3 Hz, H-4); 8.13 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.3 Hz; H-2''/6''); 7.92-7.88 (m, 1H, H-5); 7.73 (d, 2H, J<sub>ortho</sub> = 8.3 Hz, H-3''/5''); 7.53-7.43 (m, 5H, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 6.88 (dd, 1H, J<sub>cis</sub> = 10.7 Hz, J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz,

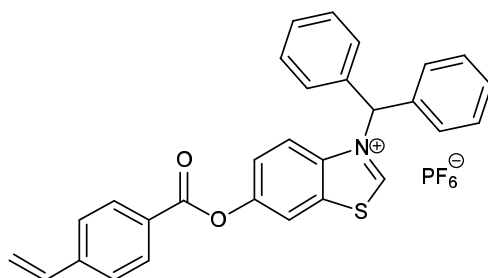
$CH=CH_2$ ); 6.14 (s, 2H,  $CH_2N^+$ ); 6.14-6.03 (m, 1H,  $CH=CHH_{trans}$ ); 5.49 (d, 1H,  $J_{cis} = 10.7$  Hz,  $CH=CHH_{cis}$ ).

100.6 MHz  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 165.76 (C=O); 164.04 (C-2); 149.99 (C-6); 142.81 (C-4''); 138.01 (C-9); 135.55 ( $CH=CH_2$ ); 132.98 (C-8); 132.55 (C-1'); 130.40 (C-2''/6''); 129.14 (C-3'/5', C-4'); 128.34 (C-2'/6'); 127.19 (C-1''); 126.60 (C-3''/5''); 124.83, 118.42; 118.27 (C-4, C-5, C-7); 118.09 ( $CH=CH_2$ ); 55.57 ( $CH_2N^+$ ).

IR:  $\nu$ [ $cm^{-1}$ ] = 3049 (Ar-H), 2867 (C-H), 1601, 1519, 1456, 1430 (C=C, C=N), 1080 (C-O), 838 (P-F).

EA ber. für  $C_{23}H_{18}F_6NO_2PS$  (517.42): C, 53.39; H, 3.51; F, 22.03; N, 2.71; O, 6.18; P, 5.99; S, 6.20. Gef.: C, 52.99; H, 3.24; N, 2.70.

#### 4.5.18 *N*-(Diphenylmethyl)-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat (42h)



Zu einer Lösung von 400 mg (0.76 mmol) *N*-(Diphenylmethyl)-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumbromid und wenig Hydrochinon in 5 ml Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 156 mg (0.84 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 10 ml VE-Wasser zugetropft. Nach weiteren 3 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit VE-Wasser und wenig kaltem Diethylether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 378 mg (84%) lachsfarbener Feststoff.

Schmp.: 118 °C.

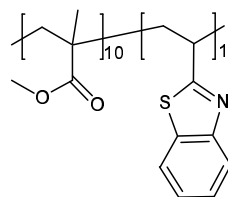
UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda$ [nm] ( $\log \epsilon_{max}$ ) = 222 (4.47); 278 (4.49), 293 S (4.41).

200 MHz  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 9.89 (s, 1H, H-2), 8.50 (d, 1H,  $J_{meta} = 2.4$  Hz, H-7); 8.16-8.11 (m, 3H, H-4, H-2''/6''), 7.86 (dd,  $J_{meta} = 2.4$  Hz,  $J_{ortho} = 9.3$  Hz, H-5), 7.73 (d, 2H,  $J_{ortho} = 8.3$  Hz, H-3''/5''), 7.53-7.41 (m, 10H, H-2'/6', H-3'/5', H-4'), 6.87 (dd, 1H,  $J_{cis} = 11.2$  Hz,  $J_{trans} = 17.6$  Hz,  $CH=CH_2$ ), 6.07 (d, 1H,  $J_{trans} = 17.6$  Hz,  $CH=CHH_{trans}$ ), 5.49 (d, 1H,  $J_{cis} = 11.2$  Hz,  $CH=CHH_{cis}$ ).

IR:  $\nu$ [ $cm^{-1}$ ] = 3107 (Ar-H), 1735 (C=O), 1626 ( $CH_2=CH$ ), 1606, 1499, 1467, 1406 (C=C, C=N), 1074 (C-O), 868 (P-F), 749, 703 (Ar-H *out of plane*), 1267, 1249, 1177.

## 4.6 Copolymere

### 4.6.1 Poly-(2-vinylbenzothiazol-*co*-methylmethacrylat) 1:10 (51k)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 1.00 g (6.2 mmol) 2-Vinylbenzothiazol und 6.21 g (62.1 mmol) Methylmethacrylat und 449 mg AIBN (4 mol%) in 25 ml Acetonitril wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 18,5 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 200 ml Methanol gefällt, das erhaltene Polymere erneut in 70 ml Toluol gelöst, durch Eintropfen in 700 ml n-Hexan wieder gefällt, abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 6.73 g (93%) farbloser Feststoff.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (log ε<sub>max</sub>) = 285 (3.28), 295 (3.11).

M<sub>n</sub> (GPC, DMF): 21000 g/mol.

M<sub>w</sub> (GPC, DMF): 43000 g/mol.

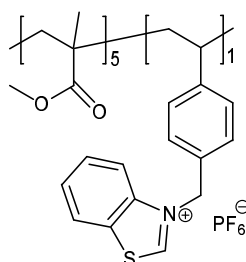
D: 2,0.

T<sub>g</sub>: 117 °C.

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 7.92-7.73 (br.m, 2H, H-4, H-7), 7.23 (br.s, 2H, H-5, H-6), 3.55 (s, 30H, CH<sub>3</sub>O), 3.12 (br.s, 1H, CH-CH<sub>2</sub>), 1.84-1.65 (m, 20H, CH<sub>2</sub> (MMA)), 1.38 (br.s, 2H, CH<sub>2</sub> (VBT)), 1.22-0.80 (m, 30H, isot., heterot., syndiot.CH<sub>3</sub>C).

IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 2994, 2950 (C-H), 1730 (C=O), 1436 (C=C, C=N), 1150 (C-O), 1271, 1242, 1193.

### 4.6.2 Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*co*-methylmethacrylat] 1:5 (43a)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 0.503 g (1.26 mmol, 1 äq.) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat, 0.629 g (6.3 mmol, 5 äq.) MMA, 0.095 g (0.63 mmol, 0.5 äq.) Lithiumhexafluorophosphat und 0.051 g (0.30 mmol, 4 mol %) AIBN in 2.63 g Acetonitril (Lösung 30 % w/w bzgl. Monomereinwaage) wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 200 ml Methanol gefällt, abfiltriert, mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 0.832 g (74 %) farbloses Pulver.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon_{\max}$ ) = 230 (4,1); 278 (3.6).

$M_n$  (GPC, DMF): 2000 g/mol.

$M_w$  (GPC, DMF): 7800 g/mol.

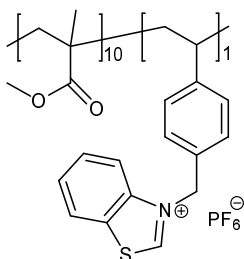
D: 3,9.

$T_g$ : 146 °C

400 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 10.78, 10.72, 10.65 (3s, 1H, 0.25 syn / 0.50 het / 0.25 iso, H-2); 8.49 (s, 1H, H-4); 8.23 (s, 1H, H-7); 7.81 (s, 2H, H-5, H-6); 7.33 (s, 2H, H-2'/H-6'); 7.01 (s, 2H, H-3'/5'); 6.04 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 3.52 (s, 15H, CH<sub>3</sub>-O); 1.73-1.15 (m, 13H, CH<sub>2</sub> (Hk), CH (Hk)); 1.11-0.44 (m, 15H, CH<sub>3</sub> (Hk)).

IR:  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 2994, 2949 (C-H), 1726 (C=O), 1466 (C=C, C=N), 1152 (C-O), 847 (P-F), 1272, 1243, 1194.

#### 4.6.3 Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*c*o-methylmethacrylat] 1:10 (44a)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 2.00 g (5.0 mmol, 1 äq.) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat, 5.04 g (50.4 mmol, 10 äq.) MMA, 0.383 g (2.5 mmol, 0.5 äq.) Lithiumhexafluorophosphat und 0.366 g (2.2 mmol, 4 mol %) AIBN in 16.3 g Acetonitril (Lösung 30 % w/w bzgl. Monomereinwaage) wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 200 ml Methanol gefällt, abfiltriert, mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 5.29 g (76 %) farbloses Pulver.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon_{\max}$ ) = 230 (4,2); 281 (3.8).

$M_n$  (GPC, DMF): 3000 g/mol.

$M_w$  (GPC, DMF): 12000 g/mol.

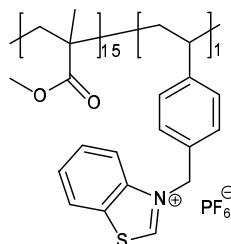
D: 4,0.

$T_g$ : 134 °C.

400 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 10.78, 10.72, 10.65 (3s, 1H, 0.25 syn / 0.50 het / 0.25 iso, H-2); 8.50 (s, 1H, H-4); 8.23 (br. m, 1H, H-7); 7.82 (s, 2H, H-5, H-6); 7.33 (s, 2H, H-2'/H-6'); 7.02 (s, 2H, H-3'/5'); 6.05 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 3.53 (s, 30H, CH<sub>3</sub>-O); 1.72-1.15 (m, 23H, CH<sub>2</sub> (Hk), CH (Hk)); 1.11-0.44 (m, 30H, CH<sub>3</sub> (Hk)).

IR:  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 2994, 2950 (C-H), 1728 (C=O), 1436 (C=C, C=N), 1152 (C-O), 846 (P-F), 1272, 1243, 1194.

#### 4.6.4 Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*co*-methylmethacrylat] 1:15 (45a)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 0.501 g (1.26 mmol, 1 äq.) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat, 1.892 g (18.9 mmol, 15 äq.) MMA, 0.095 g (0.63 mmol, 0.5 äq.) Lithiumhexafluorophosphat und 0.132 g (0.81 mmol, 4 mol %) AIBN in 5.58 g Acetonitril (Lösung 30 % w/w bzgl. Monomereinwaage) wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 300 ml Methanol gefällt, abfiltriert, mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 1.699 g (71 %) farbloses Pulver.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (log ε<sub>max</sub>) = 230 (4,2); 281 (3,8).

M<sub>n</sub> (GPC, DMF): 2600 g/mol.

M<sub>w</sub> (GPC, DMF): 9900 g/mol.

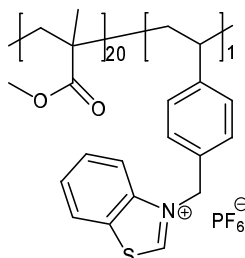
D: 3,8.

T<sub>g</sub>: 125 °C

400 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.78, 10.72, 10.65 (3s, 1H, 0.25 syn / 0.50 het / 0.25 iso, H-2); 8.50 (s, 1H, H-4); 8.24 (br. m, 1H, H-7); 7.81 (s, 2H, H-5, H-6); 7.33 (s, 2H, H-2'/H-6'); 7.03 (s, 2H, H-3'/5'); 6.05 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 3.54 (s, 45H, CH<sub>3</sub>O); 1.72-1.15 (m, 33H, CH<sub>2</sub> (HK), CH (HK)); 1.11-0.44 (m, 45H, CH<sub>3</sub> (HK)).

IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 2995, 2949 (C-H), 1728 (C=O), 1440 (C=C, C=N), 1151 (C-O), 847 (P-F), 1272.

#### 4.6.5 Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*co*-methylmethacrylat] 1:20 (46a)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 0.500 g (1.26 mmol, 1 äq.) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat, 2.523 g (25.2 mmol, 20 äq.) MMA, 0.095 g (0.63 mmol, 0.5 äq.) Lithiumhexafluorophosphat und 0.174 g (1.06 mmol, 4 mol %) AIBN in 7.05 g Acetonitril (Lösung 30 % w/w bzgl. Monomereinwaage) wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 300 ml

Methanol gefällt, abfiltriert, mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2.025 g (67 %) farbloses Pulver.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (log ε<sub>max</sub>) = 231 (4,3); 282 (3.9).

M<sub>n</sub> (GPC, DMF): 2700 g/mol.

M<sub>w</sub> (GPC, DMF): 10650 g/mol.

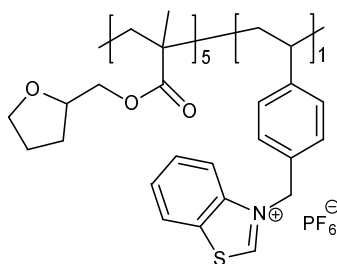
D: 3,9.

T<sub>g</sub>: 111 °C.

400 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.78, 10.72, 10.65 (3s, 1H, 0.25 syn / 0.50 het / 0.25 iso, H-2); 8.50 (s, 1H, H-4); 8.24 (br. m, 1H, H-7); 7.81 (s, 2H, H-5, H-6); 7.34 (s, 2H, H-2'/H-6'); 7.03 (s, 2H, H-3'/5'); 6.05 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 3.54 (s, 60H, CH<sub>3</sub>O); 1.79-1.15 (m, 43H, CH<sub>2</sub> (Hk), CH (Hk)); 1.11-0.44 (m, 60H, CH<sub>3</sub> (Hk)).

IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 2994, 2950 (C-H), 1730 (C=O), 1152 (C-O), 845 (P-F), 1271.

#### 4.6.6 Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*c*-tetrahydrofurfurylmethacrylat] 1:5 (47a)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 2.00 g (5 mmol) *N*-Vinylbenzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat, 4.29 g (25 mmol) Tetrahydrofurfurylmethylmethacrylat, 0.383 g (2.5 mmol) Lithiumhexafluorophosphat und 0.248 g (5 mol%, 1.5 mmol) AIBN in 14 ml Acetonitril wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 600 ml Methanol gefällt, aufgrund der schlechten Filtrierbarkeit zentrifugiert, der Zentrifugenrückstand mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 4.58 g (73%) farbloser Feststoff.

M<sub>n</sub> (GPC, DMF): 3300 g/mol.

M<sub>w</sub> (GPC, DMF): 17700 g/mol.

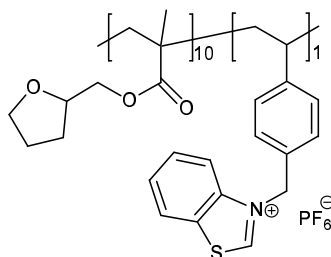
D: 5,4.

T<sub>g</sub>: 105°C

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.75 (m, 1H, H-2), 8.50 (s, 1H, H-4), 8.24 (s, 1H, H-7), 7.82 (s, 2H, H-5, H-6), 7.34 (s, 2H, H-2'/6'), 7.03 (s, 2H, H-3'/5'), 6.04 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 3.98-3.66 (m, 25H, CH<sub>2</sub>OOC, CH<sub>2</sub>O-CH, CH<sub>2</sub>O-CH), 1.81-1.18 (m, 33H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> (Hk), CH (Hk)); 1.17-0.50 (s, 15H, CH<sub>3</sub>).

IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 2953, 2875 (C-H), 1727 (C=O), 1450 (C=C, C=N), 1156 (C-O), 1082 (C-O), 844 (P-F), 1268, 1240.

#### 4.6.7 Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*c*o-tetrahydrofurfurylmethacrylat] 1:10 (48a)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 2.00 g (5 mmol) *N*-Vinylbenzylbenzothiazoliumhexafluorophosphat, 8.58 g (50.4 mmol) Tetrahydrofurfurylmethylmethacrylat, 0.383 g (2.5 mmol) Lithiumhexafluorophosphat und 0.459 g (2.8 mmol bzw. 5 mol %) AIBN in 17 ml Acetonitril wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 600 ml Methanol gefällt, aufgrund der schlechten Filtrierbarkeit zentrifugiert, der Zentrifugenrückstand mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 9.33 g (88%) farbloses Pulver.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (log ε<sub>max</sub>) = 231 (4,2); 282 (3.8).

M<sub>n</sub> (GPC, DMF): 8500 g/mol.

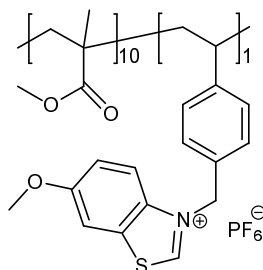
M<sub>w</sub> (GPC, DMF): 40000 g/mol.

D: 4,7.

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.73 (m, 1H, H-2), 8.48 (s, 1H, H-4), 8.23 (s, 1H, H-7), 7.81 (s, 2H, H-5, H-6), 7.35 (s, 2H, H-2'/6'), 7.05 (s, 2H, H-3'/5'), 6.05 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>), 4.00-3.65 (m, 50H, CH<sub>2</sub>-OOC, CH<sub>2</sub>-O-CH, CH<sub>2</sub>-O-CH), 1.82-1.24 (m, 63H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> (HK), CH (HK)); 1.15-0.49 (s, 30H, CH<sub>3</sub>).

IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 2952, 2875 (C-H), 1728 (C=O), 1450 (C=C, C=N), 1155 (C-O), 1082 (C-O), 845 (P-F), 1270, 1240.

#### 4.6.8 Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-6-methoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat-*c*o-methylmethacrylat] 1:10 (44c)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 200 mg (0.47 mmol, 1 äq.) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-methoxybenzothiazolium-hexafluorophosphat, 469 mg (4.68 mmol, 10 äq.) MMA, 35.5 mg (0.23 mmol, 0.5 äq.) Lithiumhexafluorophosphat und 33.8 mg (0.21 mmol, 4 mol %) AIBN in 1.56 g Acetonitril (Lösung 30 % w/w bzgl. Monomereinwaage) wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lö-

sung in 150 ml Methanol gefällt, abfiltriert, mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum-trockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 493 mg (74 %) farbloses Pulver.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (log ε<sub>max</sub>) = 254 (4,2); 283 (3,8); 308 (3,8).

M<sub>n</sub> (GPC, DMF): 3000 g/mol.

M<sub>w</sub> (GPC, DMF): 9600 g/mol.

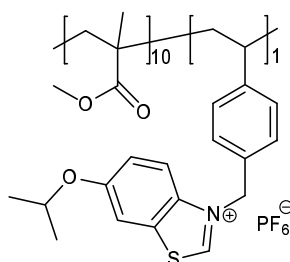
D: 3,2.

T<sub>g</sub>: 130 °C.

400 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.59, 10.54, 10.48 (3s, 1H, 0.23 syn / 0.51 het / 0.26 iso, H-2); 8.13 (br. m, 1H, H-4); 8.02 (s, 1H, H-7); 7.42 (br. m, 2H, H-5); 7.32 (s, 2H, H-2'/H-6'); 7.02 (s, 2H, H-3'/5'); 6.00 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 3.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-O (BT)); 3.53 (s, 30H, CH<sub>3</sub>-OOC); 1.73-1.15 (m, 23H, CH<sub>2</sub> (Hk), CH (Hk)); 1.11-0.43 (m, 30H, CH<sub>3</sub> (Hk)).

IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 2994, 2950 (C-H), 1728 (C=O), 1478 (C=C, C=N), 1151 (C-O), 830 (P-F), 1268, 1247, 1199.

#### 4.6.9 Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat -*c*o-methylmethacrylat] 1:10 (44d)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 204 mg (0.44 mmol, 1 äq.) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-isopropoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat, 440 mg (4.39 mmol, 10 äq.) MMA, 33.4 mg (0.22 mmol, 0.5 äq.) Lithiumhexafluorophosphat und 31.8 mg (0.19 mmol, 4 mol %) AIBN in 1.49 g Acetonitril (Lösung 30 % w/w bzgl. Monomereinwaage) wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 200 ml Methanol gefällt, abfiltriert, mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum-trockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 438 mg (68 %) farbloses Pulver.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (log ε<sub>max</sub>) = 250 (4,6); 282 (4,4); 317 (3,9).

M<sub>n</sub> (GPC, DMF): 2600 g/mol.

M<sub>w</sub> (GPC, DMF): 11700 g/mol.

D: 4,5.

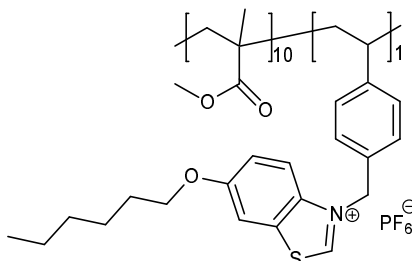
T<sub>g</sub>: 121 °C

400 MHz <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm] = 10.56, 10.52, 10.46 (3s, 1H, 0.26 syn / 0.49 het / 0.25 iso, H-2); 8.08 (br. s, 1H, H-4); 8.00 (s, 1H, H-7); 7.31 (br. m, 3H, H-5, H-2'/H-6'); 7.03 (s, 2H, H-3'/5'); 5.99 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 4.70 (s, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.53 (s, 30H, CH<sub>3</sub>-OOC); 1.73-1.15 (m, 23H, CH<sub>2</sub> (Hk), CH (Hk)); 1.30 (s, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.10-0.43 (m, 30H, CH<sub>3</sub> (Hk)).



IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2995, 2952 (\text{C-H}), 1726 (\text{C=O}), 1472 (\text{C=C, C=N}), 1152 (\text{C-O}), 1050 (\text{C-O}), 825 (\text{P-F}), 1269, 1242, 1196.$

#### 4.6.10 Poly-*[N-(p-vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat-co-methylmethacrylat]* 1:10 (44e)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 100 mg (0.20 mmol, 1 äq.) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-hexyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat, 201 mg (2.01 mmol, 10 äq.) MMA, 15.3 mg (0.10 mmol, 0.5 äq.) Lithiumhexafluorophosphat und 14.5 mg (0.09 mmol, 4 mol %) AIBN in 700 mg Acetonitril (Lösung 30 % w/w bzgl. Monomereinwaage) wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 100 ml Methanol gefällt, die Mischung zentrifugiert und das Fällungsmittel abdekantiert. Der Zentrifugenrückstand wurde mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 174 mg (58 %) farbloses Pulver.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\log \epsilon_{\text{max}}) = 229 (4,3); 256 (4,1); 311 (3,8).$

$M_n$  (GPC, DMF): 3200 g/mol.

$M_w$  (GPC, DMF): 12000 g/mol.

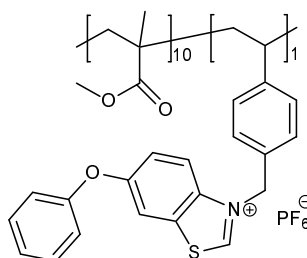
D: 3,7.

$T_g$ : 110 °C.

400 MHz  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 10.58, 10.53, 10.48 (3s, 1H, 0.25 \text{ syn} / 0.50 \text{ het} / 0.25 \text{ iso}, \text{H-2}); 8.09 (\text{br. s}, 1H, \text{H-4}); 8.00 (\text{s}, 1H, \text{H-7}); 7.41 (\text{s}, 1H, \text{H-5}); 7.31 (\text{s}, 2H, \text{H-2'/H-6'}); 7.02 (\text{s}, 2H, \text{H-3'/5'}); 5.99 (\text{s}, 2H, \text{CH}_2\text{-N}^+); 4.07 (\text{s}, 2H, \text{CH}_2\text{-O}); 3.53 (\text{s}, 30H, \text{CH}_3\text{-OOC}); 1.73-1.15 (\text{m}, 31H, \text{CH}_2 (\text{HK}), \text{CH} (\text{HK}), \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3); 1.10-0.43 (\text{m}, 33H, \text{CH}_3 (\text{HK}), \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3).$

IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2994, 2950 (\text{C-H}), 1728 (\text{C=O}), 1465 (\text{C=C, C=N}), 1152 (\text{C-O}), 1066 (\text{C-O}), 841 (\text{P-F}), 1269, 1241.$

#### 4.6.11 Poly-*[N-(p-vinylbenzyl)-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat-co-methylmethacrylat]* 1:10 (44i)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 1.00 g (2.0 mmol) *N*-Vinylbenzyl-6-phenoxybenzothiazoliumhexafluorophosphat, 2.05 g (20.4 mmol) Methylmethacrylat, 0.155 g (1.0

mmol) Lithiumhexa-fluorophosphat und 0.203 g (5 mol%, 1.12 mmol) AIBN in 7.2 g Acetonitril wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 400 ml Methanol gefällt, abfiltriert, mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2.45 g (82 %) farbloser Feststoff.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (log ε<sub>max</sub>) = 230 (4,4); 254 (4,1); 306 (3.8).

M<sub>n</sub> (GPC, DMF): 12000 g/mol.

M<sub>w</sub> (GPC, DMF): 27600 g/mol.

D: 2,3.

M<sub>n</sub> (GPC, DMF, universelle Kalibrierung): 20000 g/mol.

M<sub>w</sub> (GPC, DMF, universelle Kalibrierung): 38000 g/mol.

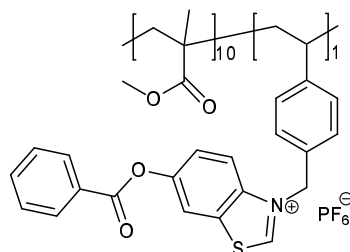
D (universelle Kalibrierung): 1,9.

T<sub>g</sub>: 122 °C

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 9.84 (br.s, 1H, H-2); 8.03 (br.s, 1H, H-4); 7.52-7.05 (br.m, 11H, H-5, H-7, H-2'/6', H-3'/5', H-2''/6'', H-3''/5'', H-4''); 5.81 (br.s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 3.55 (s, 30H, CH<sub>3</sub>-O); 1.95-1.33 (br.m, 23H, CH<sub>2</sub> (HK), CH (HK)); 1.19-0.79 (m, 30H, CH<sub>3</sub> (HK)).

IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 2949 (C-H), 1729 (C=O), 1488 (C=C, C=N), 1151 (C-O), 847 (P-F), 1245, 1195.

#### 4.6.12 Poly-[*N*-(*p*-vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat -*c*o-methylmethacrylat] 1:10 (44g)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 100 mg (0.19 mmol, 1 äq.) *N*-(*p*-Vinylbenzyl)-6-benzoyloxybenzothiazoliumhexafluorophosphat, 194 mg (1.91 mmol, 10 äq.) MMA, 14.4 mg (0.095 mmol, 0.5 äq.) Lithiumhexafluorophosphat und 13.7 mg (0.08 mmol, 4 mol %) AIBN in 690 mg Acetonitril (Lösung 30 % w/w bzgl. Monomereinwaage) wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 150 ml Methanol gefällt, abfiltriert, mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 213 mg (72 %) farbloses Pulver.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (log ε<sub>max</sub>) = 235 (4,4); 385 (3.8).

M<sub>n</sub> (GPC, DMF): 4800 g/mol.

M<sub>w</sub> (GPC, DMF): 16500 g/mol.

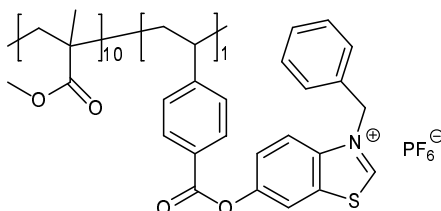
D: 3,4.

T<sub>g</sub>: 130 °C

400 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.79, 10.73, 10.66 (3s, 1H, 0.25 syn / 0.50 het / 0.25 iso, H-2); 8.46 (s, 1H, H-7); 8.36 (s, 1H, H-4); 8.15 (s, 2H, H-2''/6''); 7.86 (s, 1H, H-5); 7.79 (s, H-4''); 7.63 (s, 2H, H-3''/5''); 7.37 (s, 2H, H-2'/6'); 7.06 (s, 2H, H-3'/5'); 6.07 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 3.53 (s, 30H,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ); 1.72-1.15 (m, 23H,  $\text{CH}_2$  (Hk),  $\text{CH}$  (Hk)); 1.11-0.46 (m, 30H,  $\text{CH}_3$  (Hk)).

IR:  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2993, 2949 (C-H), 1731 (C=O), 1598, 1461 (C=C, C=N), 1151 (C-O), 844 (P-F), 1272, 1250.

#### 4.6.13 Poly-[*N*-Benzyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*c*o-methylmethacrylat] 1:10 (49h)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 200 mg (0.39 mmol, 1 äq.) *N*-Benzyl-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat, 388 mg (3.86 mmol, 10 äq.) MMA, 29.4 mg (0.19 mmol, 0.5 äq.) Lithiumhexafluorophosphat und 27.9 mg (0.17 mmol, 4 mol %) AIBN in 1.37 g Acetonitril (Lösung 30 % w/w bzgl. Monomereinwaage) wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in 200 ml Methanol gefällt, abfiltriert, mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 469 mg (80 %) farbloses Pulver.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon_{\text{max}}$ ) = 249 (4,3); 286 (3,9).

$M_n$  (GPC, DMF): 2800 g/mol.

$M_w$  (GPC, DMF): 11400 g/mol.

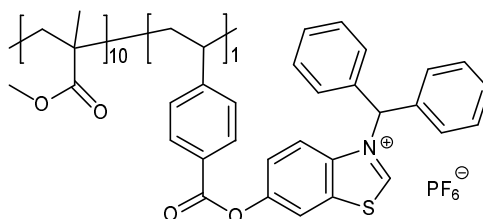
D: 4,1.

$T_g$ : 130 °C

400 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 10.70 (s, 1H, H-2); 8.45 (s, 1H, H-7); 8.39-8.36 (m, 1H, H-4); 8.01 (br. s, 2H, H-2''/6''); 7.88 (s, 1H, H-5); 7.54-7.42 (m, 5H, H-2'/6', H-3'/5', H-4'); 7.26 (br. s, 2H, H-3''/H-5''); 6.12 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 3.54 (s, 30H,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ); 1.74-1.13 (m, 23H,  $\text{CH}_2$  (Hk),  $\text{CH}$  (Hk)); 1.11-0.48 (m, 30H,  $\text{CH}_3$  (Hk)).

IR:  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2994, 2950 (C-H), 1731 (C=O), 1456 (C=C, C=N), 1152 (C-O), 1080 (C-O), 828 (P-F).

#### 4.6.14 Poly-[*N*-(Diphenylmethyl)-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat-*c*o-methylmethacrylat] 1:10 (50h)



Eine unter Kühlung mit einem Eisbad hergestellte Lösung von 0.200 g (0.34 mmol) *N*-(Diphenylmethyl)-6-(*p*-vinylbenzoyloxy)-benzothiazoliumhexafluorophosphat, 0.332 g (3.4 mmol)

Methylmethacrylat, 26 mg (0.17 mmol) Lithiumhexafluorophosphat und 30.4 mg (5 mol%, 0.18 mmol) AIBN in 2.5 ml Acetonitril (30% Lsg. w/w) wurde unter Kühlung 15 min mit einem langsamen Stickstoffstrom durchspült. Das Polymerisationsgefäß wurde sodann verschlossen und in ein auf 65 °C temperiertes Ölbad eingestellt. Nach 24 h wurde das entstandene Polymere durch Eintropfen der Lösung in 150 ml Methanol gefällt, abfiltriert, mit VE-Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum-trockenschrank bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 420 mg (79%) leicht lachsfarbener Feststoff.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\log \epsilon_{\max}$ ) = 222 (4,5); 250 (4,6); 293 (4,1).

M<sub>n</sub> (GPC, DMF): 6900 g/mol.

M<sub>w</sub> (GPC, DMF): 17000 g/mol.

D: 2,5.

T<sub>g</sub>: 135 °C.

200 MHz <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 9.41 (s, 1H, H-2), 8.97 (s, 1H, H-7), 8.10 (br. s, 3H, H-4, H-2''/6''), 7.81 (s, 1H, H-5), 7.37 (br. s, 12H, H-2'/6', H-3'/5', H-4', H-3''/5''), 3.57 (s, 30H, CH<sub>3</sub>-O), 1.86-1.20 (m, 23H, CH<sub>2</sub> (Hk), CH (Hk)); 1.05-0.51 (m, 30H, CH<sub>3</sub>).

IR:  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 2993, 2949 (C-H), 1731 (C=O), 1608, 1450 (C=C, C=N), 1151 (C-O), 1074 (C-O), 847 (P-F), 1249, 1178.

## 5 Literaturverzeichnis

- 1) J. V. Crivello, *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4241 (1999).
- 2) J. Calvert, J. N. Pitts: *Photochemistry*, Wiley, New York, **1966**, S. 473.
- 3) J. J. Licari, W. Crepeau, P. C. Crepeau, US **3205157** (1965).
- 4) S. I. Schlessinger, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 387 (1974).
- 5) S. I. Schlessinger, *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 513 (1974).
- 6) A. Schönberg: *Preparative Organic Photochemistry*, Springer Verlag, New York, **1968**, S. 456.
- 7) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **56**, 383 (1976).
- 8) G. E. Green, B. P. Stark, S. A. Zahir, *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.* **C21**, 187 (1981-82).
- 9) H.-J. Timpe, H. Baumann: *Photopolymere - Prinzipien und Anwendungen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, **1988**, S. 97.
- 10) H. Z. Lohse in K. Dusek: *Advances in Polymer Science, Epoxy Resins and Composites III*, Vol. 78, Springer Verlag Berlin, **1986**, S. 61.
- 11) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **16**, 563 (1978).
- 12) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **17**, 977 (1979).
- 13) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **17**, 1047 (1979).
- 14) H. M. Pitt, US **2807648** (1955).
- 15) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **18**, 2677 (1980).
- 16) K. K. Dietliker in P. K. T. Oldring: *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, Vol. 3, SITA Technology London **1991**.
- 17) E. W. Nelson, T. P. Carter, A. B. Scranton, *Macromolecules* **27**, 1013 (1994).
- 18) J. P. Fouassier: *Photoinitiator, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser New York, **1995**.
- 19) V. Strehmel in H. S. Nalwa: *Handbook of Photochemistry and Photobiology, Volume 2: Organic Photochemistry*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch USA **2005**, chapter 1.
- 20) H. Bayer, B. Lehner in C. E. Hoyle, J. F. Kinstle: *Radiation Curing of Polymeric Materials*, American Chemical Society Washington DC, **1990**, S. 412.
- 21) A. B. Scranton, C. N. Bowman, R. W. Pfeiffer: *Photopolymerization Fundamentals and Applications*, American Chemical Society Washington DC, **1997**, S. 1.
- 22) A. B. Scranton, C. N. Bowman, R. W. Pfeiffer: *Photopolymerization Fundamentals and Applications*, American Chemical Society Washington DC, **1997**, S. 219.
- 23) S. G. Wu, M. D. Soucek, *J. Coat. Technol.* **70**, 53 (1998).
- 24) D. Kotnarowska, *Prog. Org. Coat.* **37**, 149 (1999).
- 25) G. K. Noren, *J. Coat. Technol.* **72**, 53 (2000).
- 26) H. Amano, Japanese Patent **10017843** (1998).
- 27) P. S. Willett, J. Robins, K. S. Tarbutton, M. A. Kropp, World Patent **9315125** (1993).

- 28) H. Wolf, R. Maertin, E. Riesenber, E. Klemm, W. Freitag, W. Safert, W. Lohs, DD **247018** (1987).
- 29) M. Mills, R. T. Lucas, World Patent **9109068** (1991).
- 30) Y. Uemoto, K. Ono, S. Makino, T. Kayama, Japanese Patent **01038413** (1989).
- 31) J. V. Crivello, J. L. Lee, D. A. Colon, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **13/14**, 145 (1988).
- 32) T. Studt, *R & D Magazine* **38**, 14 (1996).
- 33) P. K. Dhal, M. G. Horner, R. T. Ingwall, E. S. Kolb, P. G. Mehta, R. A. Minns, H. G. Schild, D. A. Waldman, US **5759721** (1998).
- 34) K. D. Belfield, K. J. Schafer, Y. Liu, J. Liu, X. Ren, E. W. van Stryland, *J. Phys. Org. Chem.* **13**, 837 (2000).
- 35) K. D. Belfield, J. Liu, K. J. Schafer, S. J. Andrasik, *Polym. Preprints* **42**, 713 (2001).
- 36) B. H. Cumpston et al, *Nature* **398**, 51 (1999).
- 37) P. J. Mukesh, H. E. Pudavar, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 170 (1999).
- 38) C. J. Chang, W. T. Whang, K. Y. Hsu, M. L. Hsieh, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **37**, 1057 (1999).
- 39) R. A. Vaia, C. L. Dennis, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, D. W. Tomlin, T. J. Bunning, *Adv. Polym. Sci.* **13**, 1570 (2001).
- 40) T. J. Trentler, J. E. Boyd, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **12**, 1431 (2000).
- 41) W.-J. Joo, N.-J. Kim, H. Chun, I. K. Moon, N. Kim, *Polymer* **42**, 9863 (2001).
- 42) W. S. Colburn, *J. Imaging Sci. Technol.* **41**, 443 (1997).
- 43) A. A. Smets, J. van Eurum, *Polym. J.* **12**, 539 (1980).
- 44) S. I. Schlesinger, *Polym. Eng. Sci.* **14**, 513 (1974).
- 45) U. Müller, *Polym. Preprints* **42**, 777 (2001).
- 46) R. J. de Voe, M. R. V. Sahyun, N. Serpone, D. K. Sharma, *Can. J. Chem.* **65**, 2342 (1987).
- 47) F. Castellanos, J. P. Fouassier, C. Priou, J. Cavezzan, *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 705 (1996).
- 48) J. V. Crivello, S. Q. Kong, *Macromolecules* **33**, 833 (2000).
- 49) H. Gu, W. Zhang, K. Feng, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **65**, 3484 (2000).
- 50) A. Hartwig, A. Harder, A. Lühring, H. Schröder, *Eur. Polym. J.* **37**, 1449 (2001).
- 51) N. P. Hacker, J. L. Dektar in C. E. Hoyle, J. F. Kinstle: *Radiation Curing of Polymeric Materials*, ACS Symp. Ser. **1990**, S. 82.
- 52) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Org. Chem.* **43**, 3055 (1978).
- 53) S. R. Akhtar, J. V. Crivello, J. L. Lee, *J. Org. Chem.* **55**, 4222 (1990).
- 54) N. Egger, K. Schmidt-Rohr, B. Bluemich, W. D. Domke, B. Stapp, *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 289 (1992).
- 55) S. Kong, J. V. Crivello, *Polym. Prepr.* **40**, 569 (1999).
- 56) J. V. Crivello, S. Q. Kong, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38**, 1433 (2000).
- 57) J. V. Crivello, S. Kong, *Macromolecules* **33**, 825 (2000).
- 58) K. Meier, H. Zweifel, *J. Imaging Sci.* **30**, 174 (1986).

- 59) A. Roloff, K. Meier, M. Riedicker, *Pure Appl. Chem.* **9**, 1267 (1986).
- 60) F. Lohse, H. Zweifel, *Adv. Polym. Sci.* **78**, 61 (1986).
- 61) Y. Yagci, I. Reetz, *Prog. Polym. Sci.* **23**, 1485 (1998).
- 62) I. I. Abu-Abdoun, Aale-Ali, *Eur. Polym. J.* **28**, 73 (1992).
- 63) K. Takuma, T. Takata, T. Endo, *J. Photopol. Sci. Technol.* **6**, 67 (1993).
- 64) Y. Yagci, A. Kornowski, W. Schnabel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **30**, 1987 (1992).
- 65) Y. Toba, M. Saito, Y. Usui, *Macromolecules* **32**, 3209 (1999).
- 66) E. Takahashi, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **40**, 1037 (2002).
- 67) E. Y. Komarova, K. Ren, D. C. Neckers, *Polym. Prepr.* **42**, 737 (2001).
- 68) R. P. Eckbert, K. D. Riding, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **60**, 222 (1989).
- 69) C. Priou, A. Soldat, J. P. Fouassier, F. Castellanos, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **72**, 417 (1995).
- 70) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Symp. No.* **56**, 383 (1976).
- 71) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *Macromolecules* **10**, 1307 (1977).
- 72) T. Takata, K. Takuma, T. Endo, *Macromol. Rapid Commun.* **14**, 203 (1993).
- 73) J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Org. Chem.* **55**, 639 (1990).
- 74) J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Org. Chem.* **56**, 1838 (1991).
- 75) R. J. de Voe, M. R. V. Sahyun, E. Schmidt, N. Serpone, D. K. Sharma, *Can. J. Chem.* **66**, 319 (1988).
- 76) S. P. Pappas, B. C. Pappas, L. R. Gatechair, J. H. Jilek, W. Schnabel, *Polym. Photochem.* **5**, 1 (1984)
- 77) J. W. Knapczyk, W. E. McEwen, *J. Org. Chem.* **35**, 2539 (1970).
- 78) J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1591 (1987).
- 79) N. P. Hacker, J. L. Dektar, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **61**, 76 (1989).
- 80) D. C. Deckers, I. I. Abu-Abdoun, *Macromolecules* **17**, 2468 (1984).
- 81) K. Takuma, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **26**, 862 (1993).
- 82) H. Uno, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **26**, 453 (1988).
- 83) Y. Yagci, W. Schnabel, *Macromol. Symp.* **85**, 115 (1994).
- 84) Y. Yagci, W. Schnabel, *Macromol. Repr.* **A30**, 175 (1993).
- 85) S.-B. Lee, T. Takata, T. Endo, *Chem. Lett.* **1989**, 1861.
- 86) S.-B. Lee, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **23**, 431 (1990).
- 87) S.-B. Lee, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **24**, 2689 (1991).
- 88) S. Nakano, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **33**, 505 (1995).
- 89) S.-B. Lee, K.-W. Lee, T. Takata, T. Endo, *Chem. Lett.* **1996**, 983.
- 90) H. Uno, T. Takata, *Chem Lett.* **1988**, 935.
- 91) R. B. Frings, DIC Berlin GmbH, private Mitteilung.
- 92) J. P. Fouassier, D. Ruhlmann, B. Graff, F. Morlet-Savary, F. Wieder, *Prog. Org. Coat.* **25**, 235 (1995)

- 93) J. P. Fouassier, D. Burr, J. V. Crivello, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **A31**, 677 (1994).
- 94) S. L. Murov, C. Ian, G. L. Hug : *Handbook of Photochemistry*, Dekker New York, 2. Aufl. **1993**.
- 95) H. J. Timpe, A. G. Rajendran, *Eur. Polym. J.* **27**, 77 (1991).
- 96) H. J. Timpe, *Pure Appl. Chem.* **60**, 1033 (1988).
- 97) H. J. Timpe, *Top. Curr. Chem.* **156**, 167 (1990).
- 98) H. J. Timpe, K.-P. Kronfeld, R. Mahlow, *Eur. Polym. J.* **27**, 69 (1991).
- 99) M. Franzke, H.-J. Lorkowski, H. J. Timpe, L. Wigant, *Acta Polym.* **39**, 239 (1988).
- 100) P. G. Garratt: *Strahlenhärtung*, Vincentz Verlag Hannover **1996**, S. 39.
- 101) H. G. Elias: *Makromoleküle, Bd. 1: Struktur, Synthese, Eigenschaften*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, 5. Auflage, **1990**, S.715 ff.
- 102) H. Dautzenberg et al.: *Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application* , Hanser-Verlag München **1994**, S 13 ff.
- 103) Molyneux: *Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior*, CRC Press Inc. **1985**, Vol. 2, S.49.
- 104) J. V. Crivello, J. L. Lee, *Polym. Bull.* **16**, 243 (1986).
- 105) H. S. Chao, EU **310882** (1987).
- 106) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **17**, 3845 (1979).
- 107) J. V. Crivello, J. L. Lee, D. A. Conlon, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **25**, 3293 (1987).
- 108) G. Hizal, Y. Yagci, W. Schnabel, *Polymer* **35**, 4443 (1994).
- 109) G. Hizal, A. Sarman, Y. Yagci, *Polym. Bull.* **35**, 567 (1995).
- 110) S. Denizligil, A. Baskan, Y. Yagci, *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 387 (1995).
- 111) O. Karal, A. Önen, Y. Yagci, *Polymer* **35**, 4694 (1994).
- 112) L. N. Price, *J. Coat. Tech.* **67**, 27 (1995).
- 113) H. Uno, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **27**, 1675 (1989).
- 114) H. Uno, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **22**, 2502 (1989).
- 115) V. Görtz: *Synthese und Photochemie polymergebundener Oxypyridinium- und Oxybenzopyridiniumverbindungen*, Diplomarbeit, Universität Mainz, **1999**.
- 116) V. Görtz, H. Ritter, *Macromolecules* **35**, 4258 (2002).
- 117) D. Barton, W. D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon Press Oxford, 1. Aufl. **1975**, Vol. 4, S. 976ff.
- 118) J. V. Metzger in Katritzky-Rees: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press Oxford, **1984**, Vol. 6, S. 321ff.
- 119) J. A. Joule & K. Mills: *Heterocyclic Chemistry*, Blackwell Science Oxford, 4. Aufl. **2002**, S. 449ff.
- 120) J. Wassen in: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie Weinheim, 4. Aufl. **1983**, Bd. 23, S. 146ff.
- 121) T. L. Gilchrist: *Heterocyclenchemie*, VCH Weinheim **1994**, S. 319ff.



- 122) H. Quast, E. Schmitt, *Chem. Ber.* **102**, 568 (1969).
- 123) A. R. Katritzky: *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press Oxford **1985**, S. 468f.
- 124) D. Villemin, M. Hammadi, B. Martin, *Synth. Commun.* **26**, 2895 (1996).
- 125) P. A. Koutentis, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 315.
- 126) W. K. Warburton, *Chem. Rev.* **57**, 1011 (1957).
- 127) B. L. Chenard, *J. Org. Chem.* **49**, 1224 (1984).
- 128) R. Herz, DE **360690** (1914), US **1637023** (1928), US **1699432** (1929).
- 129) A. Roe, W. P. Tucker, *J. Heterocycl. Chem.* **2**, 148 (1965).
- 130) B. A. Dreikorn, P. Unger, *J. Heterocycl. Chem.* **26**, 1735 (1989).
- 131) N. B. Ambati, V. Anand, P. Hanumanthu, *Synth. Commun.* **27**, 1487 (1997).
- 132) R. Schubart, H. Kropf, F. Wöhrle in: *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart **1994**, Bd E8b, S. 868ff.
- 133) M. Yamada et al., *Chem. Pharm. Bull.* **46**, 445 (1998).
- 134) T. Eicher, S. Hauptmann: *Chemie der Heterocyclen*, Thieme Verlag Stuttgart **1994**, S. 155ff.
- 135) M. Fiorentino, L. Testaferri, M. Tiecco, L. Troisi, *J. Chem. Soc. Chem Comm.* **1977**, 317 und darin zitierte Literatur.
- 136) P. T. Gallagher, B. Iddon, H. Suschitzki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 2358.
- 137) E. R. Ward, W. H. Poesche, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2825.
- 138) D. C. Owsley, J. J. Bloomfield, *Synthesis* **1977**, 118.
- 139) W. A. Boggust, W. Cocker, *J. Chem. Soc.* **1949**, 355 und darin zitierte Literatur.
- 140) M. D. Friedmann, P. L. Stotter, T. H. Porter, K. Folkers, *J. Med. Chem.* **16**, 1314 (1973).
- 141) P. Ramlall, R. A. McClelland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 225.
- 142) L. D. Huestis, M. L. Walsh, N. Hahn, *J. Org. Chem.* **30**, 2763 (1965).
- 143) P. Hope, L. A. Wiles, *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 1642.
- 144) G. Brufola et al., *Heterocycles* **43**, 1257 (1996).
- 145) A. I. Kiprianov, A. Ya Il'chenko, *J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)* **33**, 3553 (1963).
- 146) Y.-T. Chen, F. Jordan, *J. Org. Chem.* **56**, 5029 (1991).
- 147) T. Kataoka et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 629.
- 148) H.-W. Wanzlick et al., *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 155 (1967).
- 149) J. E. Baldwin et al., *J. Org. Chem.* **42**, 4142 (1977).
- 150) A. R. Katritzky, N. E. Grzeskowiak, J. Alvarez-Builla, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 1180.
- 151) F. Lopez-Calahorra et al., *Tetrahedron Letters* **34**, 517 (1993).
- 152) H.-J. Federsel et al., *J. Org. Chem.* **60**, 2597 (1995).
- 153) J. H. Teles et al., *Helv. Chim. Acta* **79**, 61 (1996).
- 154) M. Sola et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **113**, 2873 (1991).
- 155) S. Shaik, A. Ioffe, A. C. Reddy, A. Pross, *J. Amer. Chem. Soc.* **116**, 262 (1994).

- 156) H. Yoshida, S. Itsuno, K. Ito, *Can. J. Chem.* **73**, 1757 (1995).
- 157) R. G. Cookes, P. Sykes, *J. Chem. Soc.* **1968**, 2864.
- 158) W. Friedrich et al., *Chem. Ber.* **98**, 3808 (1965).
- 159) E. Kelloe, V. Kettman, S. Miertus, V. Vrabel, V. Konecny, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **51**, 1864 (1986).
- 160) A. Önen, Y. Yagci, *Macromolecules* **34**, 7608 (2001).
- 161) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, 3. Auflage **1987**, Kap. 3: Kernresonanz-Spektren.
- 162) P. Dziezok, S. S. Sheiko, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2812 (1997).
- 163) B. Guillaume, Dissertation, TH Karlsruhe 2001.
- 164) T. Takata, K. Takuma, T. Endo, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **14**, 203 (1993).
- 165) M. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier: *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, 3. Auflage 2003.
- 166) H. H. Fox, M. T. Bogert, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2013 (1939).
- 167) L. Fieser, M. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley New York **1967**, S. 4.
- 168) V. Dryanska, *Synthetic Commun.* **17**, 203 (1987).
- 169) S. N. Kovalenko et al., *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **34**, 1412 (1998).