

Betrachtung der Tishchenko- Reaktion an Vanillinderivaten für die Synthese von Polyestern

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie

vorgelegt von
Claudia Schwolow
aus Berlin

Universität Hamburg
April 2013

Diese Arbeit wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. G. A. Luinstra in der Zeit von Dezember 2009 bis März 2013 durchgeführt.

1. Gutachter:	Prof. Dr. G. A. Luinstra
2. Gutachter:	Priv. Doz. Dr. C. Wutz

Tag der Disputation: 31.05.2013

Prüfungsvorsitz:	Prof. Dr. G. A. Luinstra
2. Prüfer:	Prof. Dr. W. Maison
3. Prüfer:	PD Dr. M. Steiger

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Vanillin	2
1.1.1	Gewinnung von Vanillin aus Lignin	2
1.1.2	Chemische Eigenschaften und Verwendung von Vanillin	4
1.1.3	Synthese von Polyestern aus Vanillin	5
1.2	Polyester	6
2	Motivation	9
3	Tishchenko-Reaktion	11
3.1	Stand des Wissens	11
3.1.1	Entwicklung und Mechanismen	11
3.1.2	Katalysatoren	13
	Lanthanoid-Komplexe	13
	Brommagnesiumthiolat	15
3.2	Betrachtung verschiedener Katalysatorsysteme	17
3.2.1	Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III)	17
3.2.2	Brommagnesiumthiolat	19
	Betrachtung der Reaktionsparameter	22
	Reaktionskinetik	30
	Reaktionsmechanismus	31
3.2.3	Lanthanthiolat	33
	Variation der Reaktionsparameter in Toluol	35
3.2.4	Vergleich der Katalysatorsysteme	41
3.3	Betrachtung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion	44
3.3.1	Benzaldehyd und 3-Nitrobenzaldehyd	44
3.3.2	Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd	50
3.3.3	3-Nitrobenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd	53
3.3.4	Mechanistische Schlussfolgerung	54

4	Polyester auf Basis von Vanillin	57
4.1	Synthese der Dialdehyde	57
4.1.1	Dimerisierung von Vanillin über die phenolische Funktion	58
4.1.2	Oxidative Kupplung von Vanillin	60
4.2	Synthese der Polyester	64
4.2.1	Wissensstand der Poly-Tishchenko-Reaktion	64
4.2.2	Polymerisationen mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III)	67
	Polymerisation von Terephthaldialdehyd	67
	Polymerisation der Vanillin basierten Dialdehyde	68
4.2.3	Polymerisationen mit Lanthanthiolat	70
4.2.4	Polymerisationen mit Brommagnesiumthiolat	71
	Polymerisation von Terephthaldialdehyd	71
	Polymerisation der Vanillin basierenden Dialdehyde	74
4.2.5	Copolymerisation der Dialdehyde auf Basis von Vanillin und Te-	
	rephthaldialdehyd	83
	Copolymer aus Divanillinhexylether und Terephthaldialdehyd . . .	84
	Copolymere aus Divanillinbutylether und Terephthaldialdehyd . .	85
4.2.6	Untersuchung einer Vernetzung der Polyester	86
5	Zusammenfassung	91
6	Abstract	93
7	Experimenteller Teil	95
7.1	Analytische Methoden	95
7.2	Estersynthesen mittels Tishchenko-Reaktion	98
7.2.1	Tishchenko-Reaktion mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-	
	lanthan(III)	98
7.2.2	Tishchenko-Reaktion mit Brommagnesiumthiolat	98
7.2.3	Tishchenko-Reaktion mit Lanthanthiolat	99
7.2.4	Benzylbenzoat	100
7.2.5	3-Methoxybenzyl-3-methoxybenzoat	100
7.2.6	4-Methoxybenzyl-4-methoxybenzoat	101
7.2.7	[3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-propyl-2-propenyl]-3-(3,4-dimethoxy-	
	phenyl)-2-propyl-2-propenylsäureester	101
7.2.8	3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat	102

7.3	Kreuz-Tishchenko-Synthesen	107
7.3.1	Kreuz-Tishchenko-Reaktion mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-lanthan(III)	107
7.3.2	Kreuz-Tishchenko-Reaktion mit Brommagnesiumthiolat	107
7.3.3	Kreuz-Tishchenko-Reaktion mit Lanthanthiolat	107
7.3.4	3-Nitrobenzaldehyd und Benzaldehyd	108
7.3.5	Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd	109
7.3.6	3-Nitrobenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd	109
7.4	Synthese der Dialdehyde	110
7.4.1	Synthese von α , ω -Divanillinalkylether	110
7.4.2	Synthese von Divanillinethylenglycolether	112
7.4.3	Synthese von 6,6'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl-3,3'-dicarbaldehyd	114
7.4.4	Synthese von 5,5'-Dimethoxy-6,6'-bis(alkoxy)biphenyl-3,3'-dicarbaldehyde	114
7.5	Synthese der Polyester	117
7.5.1	Poly-Tishchenko-Reaktion mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-lanthan(III)	117
7.5.2	Poly-Tishchenko-Reaktion mit Lanthanthiolat	117
7.5.3	Poly-Tishchenko-Reaktion mit Brommagnesiumthiolat	118
7.5.4	Polyester aus Terephthaldialdehyd	121
7.5.5	Polyester aus Dialdehyden basierend auf Vanillin	121
	Polyester aus Divanillinalkylether	121
	Polyester aus Bisvanillin-Derivaten	123

8 Sicherheit und Entsorgung **125**

Literaturverzeichnis **129**

Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen

DC	Dünnschichtchromatographie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
IR	Infrarot
Kat.	Katalysator
KPG-Rührer	Überkopfrührer
Lsg.	Lösung
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PBT	Polybutylenterephthalat
PDI	Polydispersität
PET	Polyethylenterephthalat
Smp.	Schmelzpunkt
TGA	Thermogravimetrische Analyse

Chemikalien und Reaktionsführung

ACN	Acetonitril
CDCl_3	deutertes Chloroform
c_{Aldehyd}	Aldehydkonzentration
$c_{\text{Katalysator}}$	Katalysatorkonzentration
c_{Monomer}	Monomerkonzentration
δ	chemische Verschiebung
DMAP	4-N,N-Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
γ	Deformation
G^*	komplexes Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
La-Kat	Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III)
$\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III)
La-Thiolat	$\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und <i>tert</i> -Butylbenzylmercaptan

Mg-Thiolat	Brommagnesiumthiolat
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
η^*	relative Viskosität
P_{nm}	Polymerisationsgrad
PhMgBr	Phenylmagnesiumbromid
R_f	Ratio of Fronts
RF	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
σ_{21}	Schubspannung
T	Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
$\tan \delta$	Verlustfaktor
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBAC	Tetrabutylammoniumchlorid
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
<i>tert</i> -BuPhCH ₂ SH	<i>tert</i> -Butylbenzylmercaptan
THF	Tetrahydrofuran
V	Volumen
ω	Kreisfrequenz

1 Einleitung

Kunststoffe sind in der heutigen Gesellschaft allgegenwärtig. Sie sind in vielen Lebensbereichen angesichts ihrer vielseitigen Materialeigenschaften vertreten und werden in verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt, wie in der Verpackungsindustrie, dem Bau- und Transportwesen sowie in der modernen Medizin und der Luftfahrt. Sie sind unter anderem belastbar, korrosionsbeständig, thermisch und elektrisch isolierend sowie formbar. Kunststoffe sind essentiell für das tägliche Leben und ermöglichen den Komfort der heutigen Gesellschaft.^[1]

Derzeit werden Kunststoffe hauptsächlich aus Erdöl hergestellt. Der Rohstoff Erdöl ist die Grundlage für viele Chemikalien. Die erschließbaren Erdölvorkommen auf der Welt sind begrenzt und die weltweite Nachfrage steigt hauptsächlich bedingt durch die Industrialisierung der dritten Welt. Dies wird in den nächsten Jahrzehnten zu verstärktem Wettbewerb um diesen Rohstoff führen. Die resultierende Prognose ist ein steigender Erdölpreis sowie steigende Preise für die Erzeugnisse aus Erdöl.^[2]

Die stoffliche Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen ist angesichts der Ressourcenverknappung und dem Streben nach nachhaltiger Entwicklung in der Industrie und Forschung von wirtschaftlichem Interesse. Es existieren bereits Verfahren zu deren Nutzbarmachung, die sich aufgrund hoher Kosten bisher nicht durchsetzen.^[1]

Die Fortführung der Forschungsansätze legitimiert sich derzeit angesichts des hohen Potentials der nachwachsenden Rohstoffe hinsichtlich der Nachhaltigkeit. Die technische Synthese von komplexeren chemischen Bausteinen aus Grundchemikalien ist aufwändig im Vergleich zu der Isolierung und Reinigung aus regenerativen Ressourcen. Die Gewinnung von Monomeren für die Polymersynthese aus erneuerbaren Rohstoffquellen ist eine Alternative zur Herstellung von Polymeren aus Erdöl.^[3]

Eine Vielzahl chemischer Bausteine mit mehreren funktionellen Gruppen ist in natürlichen Rohstoffquellen vorhanden. Als Beispiel kann das im Holz enthaltene Lignin genannt werden, welches als nachwachsender Rohstoff in großen Mengen und preisgünstig verfügbar ist. Lignin umfasst 30% der in der Natur vorkommenden nachwachsenden Rohstoffe.^[4] Es ist eine Aromatenquelle, welche das Potential hat mit den fossilen und petrochemischen Rohstoffquellen hinsichtlich der hohen Bioverfügbarkeit zu konkurrieren. Die Struktur des Lignins ist komplex und variiert in Abhängigkeit von den natürlichen Vorkommen.

Lignin hat eine strukturelle Vielfalt infolge der Vielzahl der natürlichen Quellen und der verschiedenen Aufarbeitungsmethoden.^[4]

Ein Abbauprodukt ist Vanillin. Diese Verbindung wird aus Lignin gewonnen (3 kg Vanillin pro Tonne Holz).^[4] Die Synthese von Polyestern ausgehend von Vanillin ist nicht unbekannt.^[5] Die Nutzung und Entwicklung neuer Wege wird angestrebt.

1.1 Vanillin

Vanillin bildet das Basismolekül aufgrund der hohen und kostengünstigen Verfügbarkeit. Die Monomersynthese sowie die anschließende Polymerisation ausgehend von Vanillin ist für die Entwicklung nachhaltigen Polyestersynthese vielversprechend.

1.1.1 Gewinnung von Vanillin aus Lignin

Die Feststoffanteile von Holz bestehen je nach Baumart aus 42-60% Cellulose, 23-29% Lignin, 14-32% Holz-Polyosen und 0.3-3% mineralischen Stoffen.^[6] Lignin bewirkt die Verholzung der Pflanze und eine Steigerung der Druckfestigkeit. Es ist ein dreidimensionales aromatisches Polymer (Abb. 1.1), welches eine statistische Zusammensetzung aufweist. Im Vergleich zu anderen natürlichen Makromolekülen, wie Cellulose oder DNS, hat es keinen regelmäßigen Aufbau aus sich wiederholenden Einheiten. Lignin kommt in der Zellwand von verholzten Pflanzen, wie Sträuchern oder Bäumen, vor und enthält eine Vielzahl von aromatischen C₆-Ringen.^[7]

Jährlich entstehen bei der Zellstoffherzeugung mehr als 50 Millionen Tonnen Lignin in den Ablaugen der Produktionsanlagen.^[7] Die meisten Anlagen sind so konzipiert, dass die Ablaugen und folglich das Lignin getrocknet und verbrannt werden. Die erhaltene Energie liefert mehr Energie als für die Deckung des Energiebedarfs der Anlage sowie der Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien benötigt wird.^[7] Die stoffliche Nutzung des Lignins erscheint aufgrund der Verfügbarkeit und des geringen Preises als sinnvoll.

Die folgende Tabelle 1.1 zeigt einen Überblick der Aufschlussverfahren zur Gewinnung von Lignin in Deutschland und verdeutlicht die prozentualen Anteile der aktuellen sowie der theoretisch möglichen Nutzungsgrade. Daraus ist ersichtlich, dass das Potential der Ligningewinnung über allen Verfahren noch nicht ausgeschöpft wird. Die größten Fortschritte zeigt die Gewinnung aus den Ablaugen des Sulfatverfahrens. Das größere Potential bezüglich der Produktionsmenge hat das Sulfatverfahren.^[7]

Tabelle 1.1 Aufschlussverfahren zur Gewinnung von Lignin in Deutschland. [7]

	Sulfat- verfahren	Sulfit- verfahren	Soda- verfahren	Alkohol-Wasser- Verfahren
Menge(Anteil an der Gesamtzell- stoffproduktion)	85%	6%	9%	0%
Lignintyp	Kraftlignin	Lignosulfonat	Soda Lignin	schwefelfreies Lignin
Nutzungsgrad IST	ca. 0,25%	ca. 25%	gering	60-90%
KANN	bis 10%	bis 90%	bis 90%	

Das mengenmäßig wichtigste kommerzielle Lignin ist das Ligninsulfonat mit über einer Million Tonnen Jahresproduktion. Die Produktion von Kraftlignin ist kleiner als 0.1 Millionen Tonnen pro Jahr. [7] Ligninsulfonat wird als Dispergiermittel für Zement oder als Bindemittel verwendet oder zur Herstellung von Chemikalien eingesetzt. Kraftlignin dient als Trägermaterial, UV-Adsorber und Modifier rheologischer Eigenschaften. Außerdem eignet es sich zur Herstellung von Aktivkohle und als Füllstoff für Reifen und Gummis. [7]

Ein wirtschaftliches Interesse bezüglich der Nutzung regenerativer Ressourcen besteht an einer intensiveren stofflichen Nutzung des Lignins. Diese würde durch die chemische Weiterverarbeitung (z.B. Pyrolyse, Hydrolyse und hydrierende Spaltung) ermöglicht werden. Die Pyrolyse führt zu Phenolen, Benzol, Aktivkohle sowie zu Heiz- und Synthesegasen. Syringaaldehyd, Vanillin und Vanillinsäure können durch die alkalische Hydrolyse gewonnen werden. [8] Ein oxidativer Abbau macht hydroxylierte und methoxylierte Benzaldehyde, wie Vanillin und Syringaaldehyd, zugänglich. Diese letztgenannten Verbindungen können zu weiteren Feinchemikalien und Polymeren verarbeitet werden. In Abbildung 1.1 ist ein Strukturausschnitt von Lignin und die durch Oxidation erhaltenen Abbauprodukte gezeigt. [9]

Vanillin wurde erstmals 1875 aus den Sulfitablaugen der Papierherstellung gewonnen. Es gibt zwei prinzipielle Verfahren um Vanillin aus den Sulfitablaugen herzustellen. Der Aufschluss der Sulfitablaugen mit Natronlauge (Natronzellstoff) liefert wasserlösliche Phenolate des Lignins. Der Aufschluss mit Calciumhydrogensulfit (Sulfitzellstoff) führt zu Benzylsulfonsäuren des Lignins. Eine Darstellung von Vanillin aus Benzylsulfonsäuren ist die alkalische Druckoxidation mit Luftsauerstoff. Diese wurde von Kürschner 1928

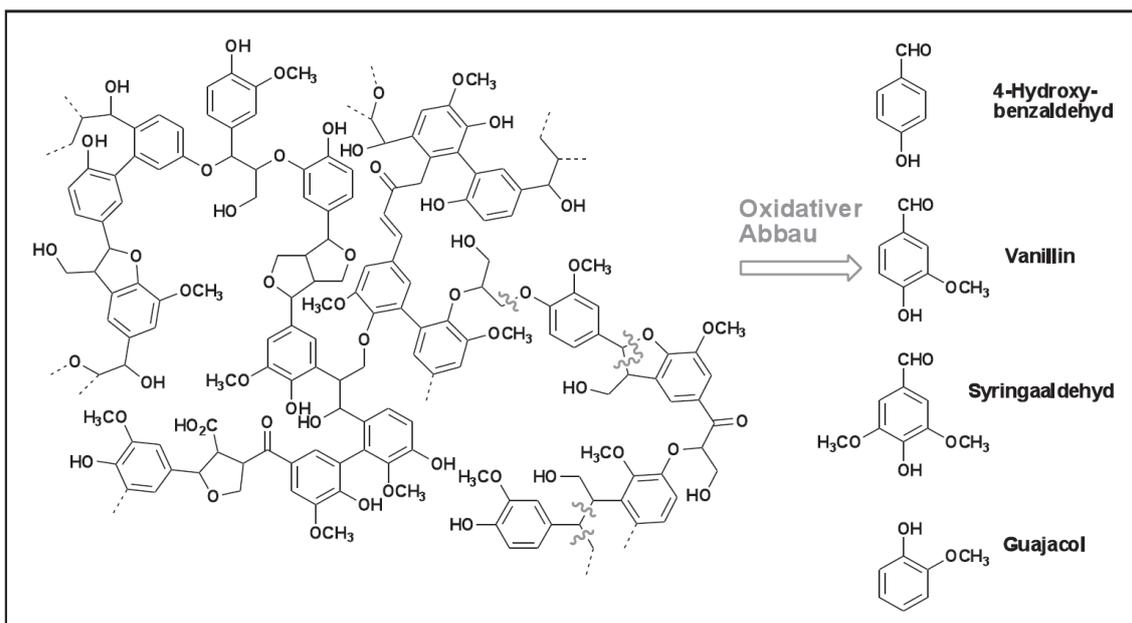


Abbildung 1.1 Strukturausschnitt des Lignins und die oxidativen Abbauprodukte.^[9]

entwickelt. Die Benzylsulfonsäuren werden mittels Kupfersalzen (oder Cer-, Cobaltsalze) als Katalysatoren und Luftsauerstoff zu Vanillin oxidiert. Die Vanillinausbeuten betragen 4-6% mit einer Reinheit des Rohvanillins von 90%.^{[5][10]} Die Entfernung von nicht-aldehydischen Verunreinigungen werden durch Vakuumdestillation oder Kristallisation des Vanillins erreicht. Vanillin kann in einer technischen Qualität mit einem Vanillingehalt von 97% und einer Lebensmittelqualität mit einem Vanillingehalt von 99.8% aus dem Rohvanillin erhalten werden.^[11] Die alkalische Hydrolyse und Oxidation von Lignin zur Gewinnung von Vanillin wird großtechnisch in Norwegen unter analogen Reaktionsbedingungen verwirklicht. Es werden 3 kg Vanillin pro einer Tonne Holz erhalten.^[4]

1.1.2 Chemische Eigenschaften und Verwendung von Vanillin

Vanillin bzw. 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd hat drei funktionelle Gruppen: eine Aldehydfunktion, eine Methoxyfunktion und eine Hydroxyfunktion (Abb. 1.2). Es gehört zu einer Gruppe von Aromasubstanzen, die sich in ihren Strukturen nur geringfügig unterscheiden. Der Vanilleduft ist für den farblosen Feststoff charakteristisch. Die natürlichen Vorkommen von Vanillin sind in der Vanilleschote, in Nelkenöl, in der Blüte der Schwarzwurzel und in Harzen, wie Styrax.^[11]

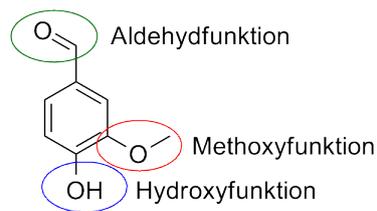


Abbildung 1.2 Vanillin.

Vanillin und dessen Derivate finden im Nahrungs- und Kosmetikbereich und zum kleinen Teil in der pharmazeutischen Präparation Verwendung. Der Einsatz als Monomer in der Kunststoffherstellung ist eher ein Forschungsgebiet. Bisher wurde Vanillinsäure zur Herstellung von Vanillinsäureethylester und Vanillinsäurediethylamid, sowie linearer Polyester in Betracht gezogen. Die linearen aromatisch-aliphatischen Polyester werden als Polyesterfasern in der Bekleidungsindustrie aufgrund ihrer Materialeigenschaften verwendet.^[5]

1.1.3 Synthese von Polyestern aus Vanillin

Die Herstellung linearer Polyester aus Vanillin bzw. Vanillinsäure wurde erstmals von *Bock* (1953) beschrieben. In dem Verfahren A (Abb. 1.3) wurde Vanillinsäure mit Alkylhalogeniden über die phenolische Hydroxygruppe verethert und anschließend die entstandene Dicarbonsäure mit Ethylenglycol zu Polyestern umgesetzt.^[12] Eine weitere Möglich-

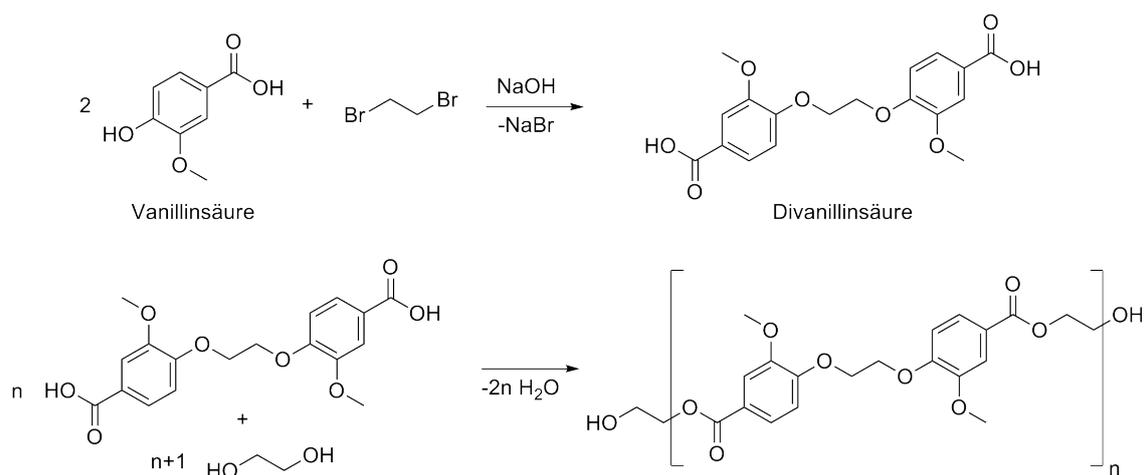


Abbildung 1.3 Polyestersynthese nach dem Verfahren A.

keit ist die Umsetzung von Vanillin mit Dibromethan und der anschließenden Oxidation des Dialdehyds zur Dicarbonsäure, welche analog zum Verfahren A mit Ethylenglycol polymerisiert werden kann.^[13] Zudem entwickelte *Bock* das Verfahren B (Abb. 1.4),

in dem das Natriumsalz der Vanillinsäure mit Ethylenoxid zu einer Hydroxymonocarbonsäure mit einer aliphatischen Hydroxygruppe reagiert. Der Polyester wird anschließend durch Selbstkondensation dieser Hydroxycarbonsäure erhalten.^[14] In allen Verfahren führte Bock zunächst eine Veretherung der reaktiven phenolischen Hydroxygruppe des Vanillins bzw. der Vanillinsäure durch und setzte anschließend die erhaltenen Monomere zur Synthese von Polyestern ein.

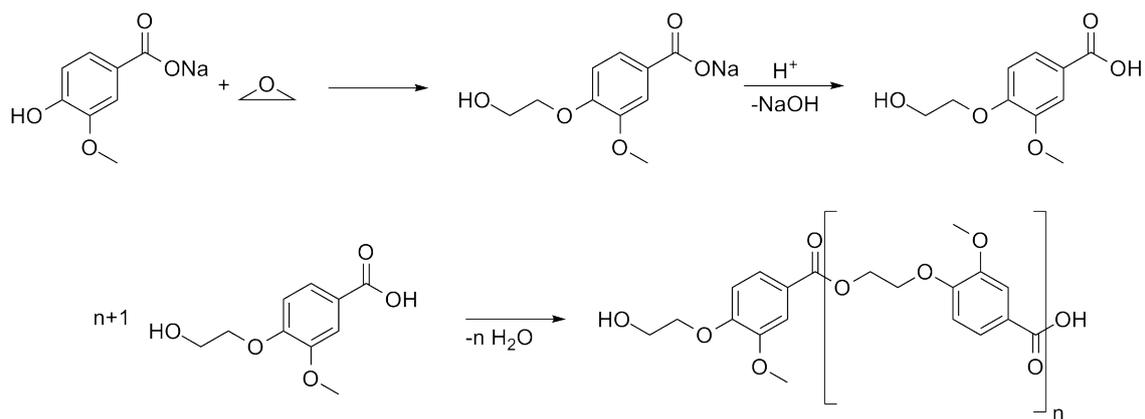


Abbildung 1.4 Polyestersynthese nach dem Verfahren B.

1.2 Polyester

Polyester sind durch Esterfunktionen verknüpfte Monomere. Die klassische Veresterung ist die Polykondensation. Diese Reaktion benötigt Monomere mit mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Monomer. Es werden zwei Systeme unterschieden: Bei einem AA/BB-System werden Dicarbonsäuren und Dialkohole zu Polyestern umgesetzt (wie in Verfahren A in Abbildung 1.3). Bei einem AB-System werden Hydroxycarbonsäuren als Monomer in einer Selbstkondensation eingesetzt (wie in Verfahren B in Abbildung 1.4). Eine weitere industriell angewandte Polyreaktion ist die Polyaddition. Der Vorteil einer Polyaddition im Vergleich zu einer Polykondensation besteht darin, dass keine zu entfernenden Spaltprodukte entstehen. Ein Beispiel für eine Polyaddition ist die Poly-Tishchenko-Reaktion. Diese ist hinsichtlich der Atomeffizienz von wirtschaftlichem Interesse. Wirtschaftlich relevante Ester wie Ethylacetat werden mittels der Tishchenko-Reaktion hergestellt. Ethylacetat wird seit einigen Jahren in Deutschland aus Acetaldehyd in industriell großem Maßstab auf diesem Wege produziert.^[15] Die Synthese von Polyestern mit der Poly-Tishchenko-Reaktion von Dialdehyden ist ein neues Verfahren und bisher Forschungsgegenstand.

Polyester haben vielseitigen Eigenschaften infolge derer verschiedene Verwendungsmöglichkeiten in Abhängigkeit vom Monomer resultieren. Sie werden nach ihrer Zusammensetzung in aliphatische, aliphatisch-aromatische und aromatische Polyester unterteilt.

Die Polyglycolsäure ist einer der einfachsten linearen aliphatischen Polyester, welche als biologisch abbaubares Polymer für chirurgisches Nahtmaterial in der Medizin von Bedeutung ist. Ein weiteres Beispiel für ein kommerziellen aliphatischen Polyester ist Poly- ϵ -caprolacton. Es wird als Schmelzkleber und ebenfalls als absorbierbares chirurgisches Nahtmaterial verwendet. Eine weitere Anwendung ist der Einsatz als polymerer Weichmacher und als Zusatz zur Verbesserung von Eigenschaften wie Schlagfestigkeit und Färbbarkeit anderer Polymere.^[16]

Ein wirtschaftlich wichtiger Vertreter der aliphatisch-aromatischen Polyester ist das Polyethylenterephthalat (PET), welches aufgrund der hohen Festigkeit und Elastizität zur Herstellung von Textilfasern und Plastik-Getränkeflaschen eingesetzt wird. Das Polybutylenterephthalat (PBT) verfügt über eine gute Steifigkeit, Schlagfestigkeit, Härte und Formbeständigkeit unter hohen Temperaturen. Es eignet sich als Formmasse für Anwendungen in der Elektroindustrie und im Fahrzeugbau.^[16]

Lineare aromatische Polyester oder Polyarylate sind thermoplastische Polymere mit einer hohen Festigkeit, Steifheit, Härte und Wärmeformbeständigkeit (bis 175 °C) und zählen zu den Hochleistungskunststoffen. Poly-*p*-hydroxybenzoat wird z.B. für hochtemperaturbeständige Bauteile in der Elektronik verwendet.^[16]

2 Motivation

Die Entwicklung neuer Verfahren und Nutzung von regenerativen Rohstoffen für die Kunststoffsynthese ist hinsichtlich der Nachhaltigkeit von industriellem und akademischen Interesse. Lignin ist angesichts der hohen Bioverfügbarkeit eine Alternative zu fossilen und petrochemischen Rohstoffen. Vanillin als Abbauprodukt aus Lignin kann als Basismolekül für Polymerisationen aufgrund der reaktiven funktionellen Gruppen verwendet werden. Vanillin ist ein Aldehyd und kann über verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten zu Dialdehyden umgesetzt werden. Die Kombination der Tishchenko-Reaktion und Vanillin ist hinsichtlich der Atomeffizienz der Dimerisierung und der Nutzung nachwachsender Rohstoffe von wirtschaftlichem Interesse. Die Umsetzung von Vanillindialdehyden in einer Poly-Tishchenko-Reaktion ermöglicht die Synthese von Polyestern und stellt ein neues innovatives Verfahren zur Polyestersynthese dar. In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung der Herstellung von Polyestern basierend auf Vanillin gezeigt.

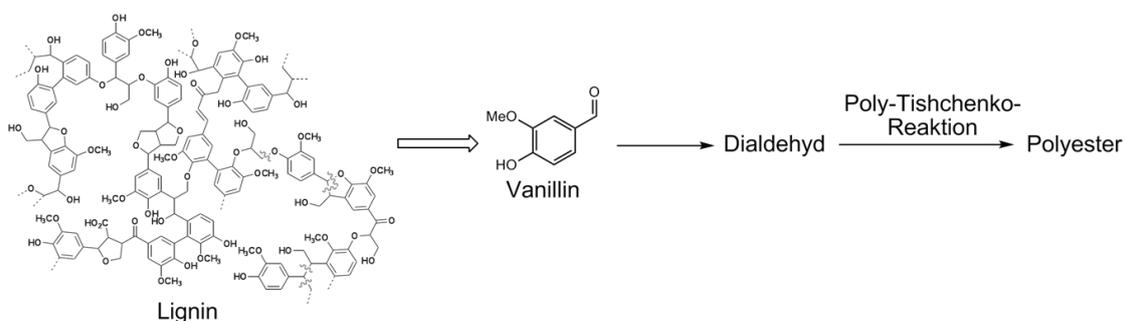


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der Herstellung von Polyestern auf Basis des nachwachsenden Rohstoffs Lignin.

Eine Herausforderung dieser Arbeit ist die Ermöglichung der Tishchenko-Reaktion von elektronenreichen aromatischen Aldehyden für die Synthese von Vanillin basierten Polyestern. Vanillin und dessen Derivate sind elektronenreiche aromatische Aldehyde und anspruchsvolle Substrate für die Tishchenko-Reaktion. Eingehende Untersuchungen der Dimerisierung unter Verwendung verschiedener Katalysatoren sind hinsichtlich des mechanistischen Verständnisses und der Realisierung der Poly-Tishchenko-Reaktion notwen-

dig. Die Erweiterung der Kenntnisse wurde bezüglich des Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik des jeweiligen Katalysatorsystems angestrebt.

Eine Voraussetzung für die Polyestersynthese ist die Realisierung der Synthese der Vanillindialdehyde in wenigen und effektiven Reaktionsschritten in einer hohen Reinheit. Die Übertragung der gewonnenen Kenntnisse der Tishchenko-Reaktion auf eine Poly-Tishchenko-Reaktion von Dialdehyden aus Vanillin wurde angestrebt und ermöglicht die Synthese von neuen Polyestern über ein fortschrittliches Verfahren.

3 Tishchenko-Reaktion

Die Verwendung der Tishchenko-Reaktion für die Synthese von Polyestern basierend auf Vanillin ist Ziel dieser Arbeit. Die Tishchenko-Reaktion von elektronenreichen aromatischen Aldehyden unter den bisher beschriebenen Bedingungen bzw. Katalysatoren ist nach dem Stand der Technik langsam und anspruchsvoll. Katalysatorsysteme für derartige Substrate werden im folgenden Kapitel vorgestellt und hinsichtlich des Einsatzes für Vanillin und dessen Derivate untersucht.

3.1 Stand des Wissens

Die Tishchenko-Reaktion ist die Dimerisierung von Aldehyden zum Ester. Zwei Aldehydfunktionen werden in dieser mehrstufigen Reaktion mit Hilfe eines Katalysators zu einer Esterfunktion verknüpft (Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1 Darstellung von Estern mittels der Tishchenko-Reaktion.

3.1.1 Entwicklung und Mechanismen

Die Tishchenko-Reaktion wurde von *L. Claisen* 1887 entdeckt. Er beschrieb die Umsetzung von Benzaldehyd mit Natriumethanolat in Ethanol. Das Hauptprodukt dieser Reaktion war Benzylbenzoat.^[17] Diese Reaktion war unter den Bedingungen auf nicht enolisierbare Aldehyde beschränkt. Natriumalkoxide bewirken aufgrund ihrer Basizität eine schnellere Aldolkondensation.

W. Tishchenko entwickelte diese Reaktion bis 1906 durch die Katalyse mit Aluminiumalkoxiden weiter. Diese neuen Katalysatoren haben eine geringere Basizität und höhere

3 Tishchenko-Reaktion

Lewis-Acidität im Vergleich zu Natriumalkoxiden. Eine Deprotonierung konnte verhindert und der Sauerstoff der Aldehydfunktion durch Koordination an das Aluminiumatom aktiviert werden.^[18] Erst durch diese Methode erhielt die Tishchenko-Reaktion eine synthetische Bedeutung.

Ein erster Vorschlag für den Mechanismus der Tishchenko-Reaktion wurde von *W. F. Luder* und *S. Zuffanti* in *Chemical Reviews* 1944 publiziert. Der postulierte Mechanismus basierte auf der Lewis-Säure und Lewis-Base Theorie.^[19] Dieser Mechanismus wurde experimentell widerlegt.

Y. Ogata und *A. Kawasaki* berichteten in *Tetrahedron* 1967 über die Untersuchungen der Tishchenko-Reaktion unter Verwendung von Aluminiumalkoxiden als Katalysatoren und formulierten einen neuen Mechanismus. Der alternative Mechanismus beschreibt die

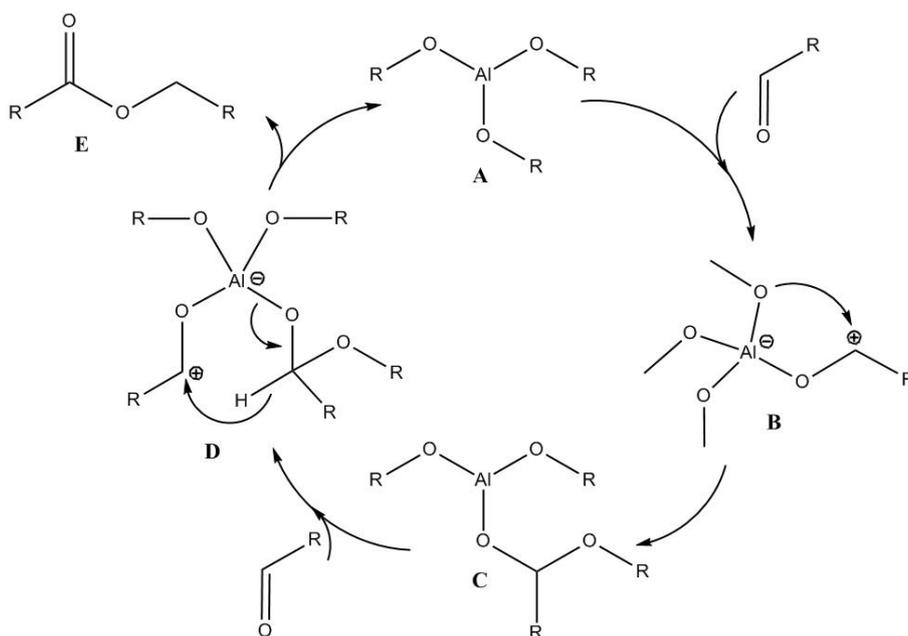


Abbildung 3.2 Vorgeschlagener Mechanismus von *Y. Ogata* und *A. Kawasaki*.

Bildung des Esters durch eine nukleophile Übertragung eines Alkoxidions auf ein Carbonylkohlenstoffatom (Abbildung 3.2).^[20]

Das Aluminiumalkoxid (A) koordiniert an den Sauerstoff eines Aldehyds und am Carbonylkohlenstoff wird eine positive Partiaalladung erzeugt (B). Ein weiterer Aldehyd kann an das Carbonylkohlenstoff (C) nach der Übertragung des Alkoxidions koordinieren. Eine Hydridübertragung auf das positive Carbonylkohlenstoff durchläuft vermutlich einen sechsgliedrigen Übergangszustand (D) und im letzten Schritt erfolgt die Freisetzung des Esters (E) sowie des Katalysators.^[20]

Die Kinetik der Reaktion wurde untersucht mit dem Ziel den Mechanismus zu belegen.

Sie veröffentlichten 1969 einen Artikel mit näheren Betrachtungen zu der Alkoxid- und Hydridübertragung bei Kreuz-Tishchenko-Reaktion. Die Übertragung des Alkoxidions auf das Carbonylkohlenstoffatom (B) wurde als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt ermittelt mit einer Reaktionsordnung von zwei bezüglich der Aldehydkonzentration.^[21]

3.1.2 Katalysatoren

Neue und leistungsstärkere Katalysatoren wurden nach der Entdeckung der Tishchenko-Reaktion kontinuierlich entwickelt. Es gibt gegenwärtig eine Vielzahl von Katalysatoren, die für die Bildung von Estern mittels der Tishchenko-Reaktion eingesetzt werden können und sehr gute Umsätze zeigen.^{[15][22]} Die Verknüpfung aromatischer elektronenreicher Aldehyde ist davon ausgenommen und die Wahl eines Katalysators eingeschränkt. Im folgenden Abschnitt werden Katalysatorsysteme für derartige Substrate vorgestellt.

Lanthanoid-Komplexe

Die Arbeitsgruppe von Professor *Roesky* veröffentlichte 1998 in *Angewandte Chemie International Edition* einen Artikel über homoleptische Bis(trimethylsilyl)amide der 3. Gruppe (Sc oder Y) und der Lanthanoide (Ln) als Katalysatoren für aromatische Aldehyde. Die Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd mit dem Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)-amid]-Lanthan(III)-Komplex ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) erreichte einen Umsatz von 98%. Die Reaktion wurde mittels der Umsetzung von Benzaldehyd zu Benzylbenzoat bei Raumtemperatur mit einer Katalysatorkonzentration von 1 mol% untersucht. In Abbildung 3.3 sind die Reaktionsbedingungen und die Struktur des Lanthan-Katalysators dargestellt.^[23]

Die Tishchenko-Reaktion von 4-Methoxybenzaldehyd unter Verwendung des Lanthan-

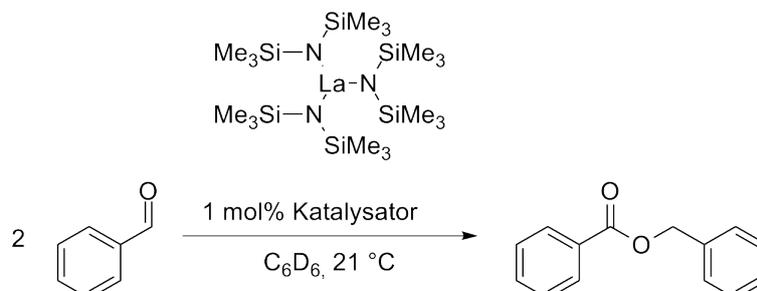


Abbildung 3.3 Reaktionsbedingungen für die Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd unter der Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)-amid]-Lanthan(III).^[23]

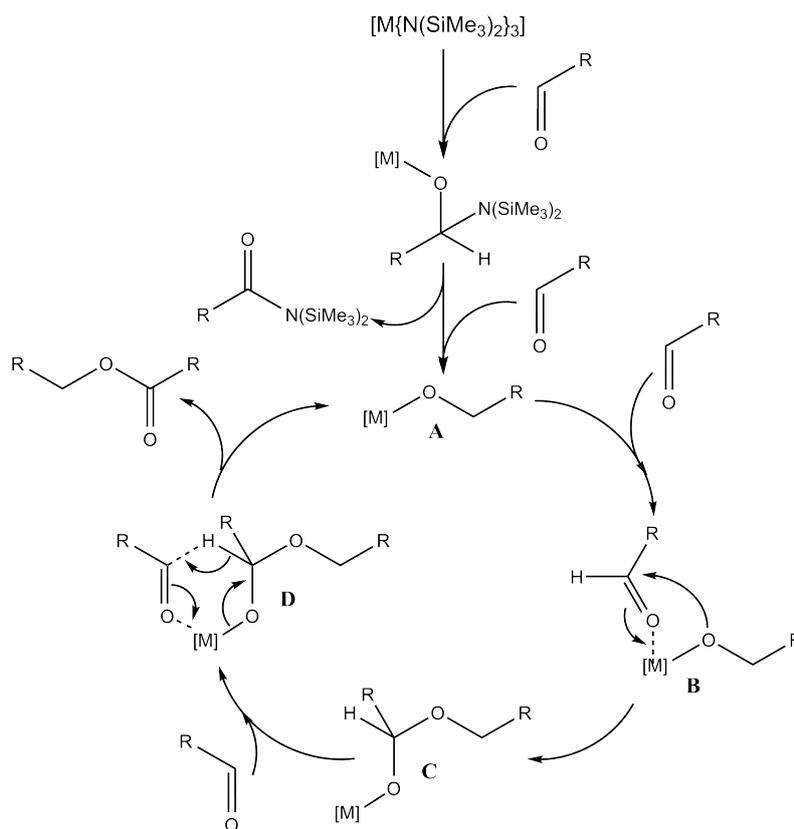


Abbildung 3.4 Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus nach P. W. Roesky.

Komplexes wurde 2001 mit einem quantitativen Umsatz beschrieben. Die Reaktion wurde mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% und bei einer Reaktionstemperatur von 21 °C durchgeführt. Die isolierte Ausbeute des Esters betrug 86%.^[24]

P. W. Roesky beschrieb den Mechanismus der Tishchenko-Reaktion mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)-amid]-Metall-Komplexen (Abbildung 3.4) analog zu Y. Ogata und A. Kawasaki (Abschnitt 3.1.1). Der Katalysator $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ koordiniert an das Sauerstoffatom eines Aldehyds und bildet die reaktive Spezies (A) unter Abspaltung eines Carbon säureamids. Die reaktive Spezies (A) reagiert unter Alkoxid- sowie Hydridübertragung, wie im Ogata-Kawasaki-Mechanismus, und wird nach Freisetzung des Esters zurückerhalten.^{[23] [24]}

Der Lanthan-Komplex ist aufgrund der hohen Lewis-Acidität und der leichten Substitution der Liganden reaktiv sowie beständig. Dieser Katalysator ist hinsichtlich der kostengünstigen Zugänglichkeit und der quantitativen Umsätze zum Ester für die Anwendung in der Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten interessant.

Brommagnesiumthiolat

Die Arbeitsgruppe von Professor *Connon* beschrieb 2010 ein Katalysatorsystem bestehend aus einer Grignardkomponente und einer Thiolkomponente für die Tishchenko-Reaktion. Sie berichten, dass das Enzym Glyceraldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase (G3PDHase) die Oxidation von Aldehyden durch die basenkatalysierte Addition eines Cystein-Restes an ein Aldehyd-Substrat unter Bildung eines Thioacetals katalysiert. Das Katalysatorsystem beschleunigt die Umsetzung von Aldehyden zum Ester über eine gleichartige Thioverbindung, ein Thioacetal. Es wurden verschiedene Thiole und die Grignardverbindung Phenylmagnesiumbromid als Katalysatorkomponenten verwendet. In der folgenden Abbildung 3.5 ist die Brommagnesiumthiolat katalysierte Reaktion mit dem postulierten Reaktionsmechanismus dargestellt. [26] [27]

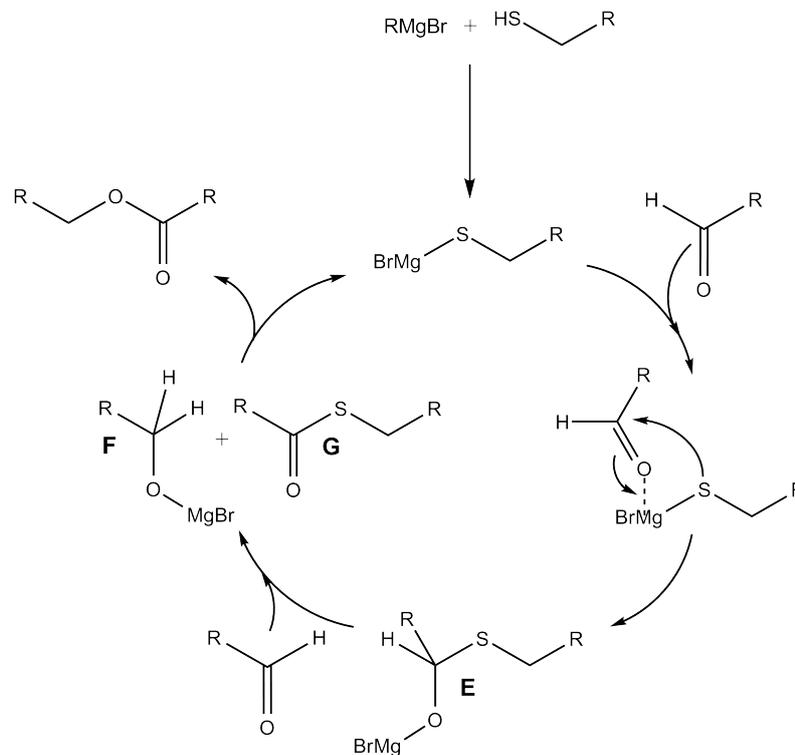


Abbildung 3.5 Brommagnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion.

Diese Arbeitsgruppe beschreibt die Bildung eines Metallthioacetals (**E**) durch eine 1,2-Addition aus Benzaldehyd und dem Katalysator Brommagnesiumthiolat. Ein Hydrid von diesem Metallthioacetal (**E**) wird auf das Carbonylkohlenstoff eines weiteren Aldehyds übertragen. Die entstandenen Zwischenprodukte Magnesiumalkoxid (**F**) und ein Thioester (**G**) reagieren durch eine Umesterung zu Benzylbenzoat unter Regeneration des Thiolat-Katalysators. [27]

Es konnten quantitative Umsätze für die Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd erzielt werden.^[26] Die Tishchenko-Reaktion von 4-Methoxybenzaldehyd unter Verwendung von Benzylmercaptan und Phenylmagnesiumbromid als Katalysator war Teil dieser Studie. Der Umsatz zum Ester betrug 92% nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden.^[26] Aufgrund der einfachen und kostengünstigen Zugänglichkeit der Katalysatorkomponenten und der Umsätze zum Ester besteht ein Interesse bezüglich der Anwendung für Vanillin-derivate an diesem Katalysatorsystem.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es moderne Katalysatoren gibt, die die Tishchenko-Reaktion beschleunigen und sehr gute Umsätze erzielen. Aromatische elektronenreiche Aldehyde sind anspruchsvolle Substrate. Die vorgestellten Katalysatorsysteme Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]Lanthan(III) und Brommagnesiumthiolat erzielen für aromatische Aldehyde gute Umsätze und zeigen Potential für erfolgreiche Reaktionen von elektronenreichen Benzaldehyden.

3.2 Betrachtung verschiedener Katalysatorsysteme

Die Komplexe Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) und Brommagnesiumthiolat wurden bezüglich der Beschleunigung der Tishchenko-Reaktion von elektronenreichen aromatischen Aldehyden untersucht. Außerdem wurde ein abgeleitetes System, die Kombination des Lanthan-Komplexes und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan, hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung geprüft. Das Erlangen eines tieferen mechanistischen Verständnisses und eines Einblicks in die Kinetik der Tishchenko-Katalyse wurde angestrebt. 3,4-Dimethoxybenzaldehyd wurde als Modellverbindung für die Untersuchung der Tishchenko-Reaktion eingesetzt. Dieser elektronenreiche aromatische Aldehyd ist ein Vanillinderivat und hat vergleichbare elektronische Eigenschaften.

3.2.1 Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III)

Die Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) ist optimalerweise in Masse durchzuführen. Der Lanthan-Komplex zeigte ausschließlich in unpolaren Lösungsmitteln eine katalytische Aktivität. Die katalytische Wirkung des Katalysators ist von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Dies wurde auf eine Aduktbildung in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran zurückgeführt.^[28]

Die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd ergab einen Anteil des Ester von maximal 70% für die Reaktion in Masse nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden. Die Dimerisierung wurde analog zu den von *P.W. Roesky* beschriebenen Bedingungen unter Argon als Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen dieser Reaktion sind Abbildung 3.6 zu entnehmen.

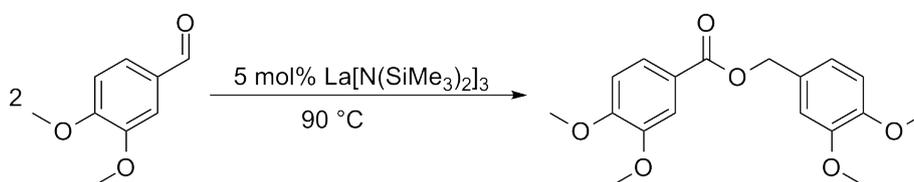


Abbildung 3.6 Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd katalysiert von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III).

Der Esteranteil konnte in Lösungsmittelgemischen (Tetrahydrofuran-Pentan, Tetrahydrofuran-Toluol, Dichlormethan-Pentan) nicht über 70% gesteigert werden. Lösungsmittelgemische wurden eingesetzt um die Polarität des Reaktionsmediums zu variieren.

Die Verfolgung der Lanthan katalysierten Dimerisierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd mittels NMR-Analyse zeigte eine Stagnation der Reaktion nach 40 Stunden. Das Einschlafen der Reaktion findet nach einem Gesamtumsatz des Aldehyds von 82% statt. Es wird eine Desaktivierung des Katalysators vermutet. Dies könnte verschiedene Ursachen haben, wie z.B. Produktinhibierung oder Zersetzung. Eine Zersetzung bzw. Vergiftung scheint wahrscheinlich und hängt vermutlich mit der Probenahmetechnik zusammen. Der Lanthan-Komplex ist reaktiv gegenüber Feuchtigkeit, welche ungewollt eingeschleust werden könnte. Die Zugabe von weiteren 2 mol% Katalysator nach 64 Stunden zeigte eine Umsatzerhöhung von 15% auf 97% (vgl. Abbildung 3.7). Diese Beobachtung lässt auf eine Desaktivierung des Katalysators schließen.

Die Untersuchung zeigte eine Zunahme des Anteils von 3,4-Dimethoxybenzylat nach der Katalysatorzugabe. Dieses Alkoholat ist ein Nebenprodukt der Lanthan katalysierten Tishchenko-Reaktion. In Anwesenheit von Wasser wird das Alkoholat zu 3,4-Dimethoxybenzylalkohol hydrolysiert. Die Bildung des Alkohols und die Zunahme des Alkoholatanteils bestätigt die vermutete Vergiftung des Katalysators durch die eingebrachte Feuchtigkeit aufgrund der Probenahmetechnik. Die Desaktivierung des Katalysators wird angesichts des gleichbleibenden Esteranteils von 50% nach der Katalysatorzugabe bestätigt. Die Lanthan katalysierten Tishchenko-Reaktionen von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd wurde unter analogen Reaktionsbedingungen (Abbildung 3.6) durchgeführt und über 72 Stunden mittels Probenahme verfolgt. In Abbildung 3.7 ist der Gesamtumsatz des Aldehyds

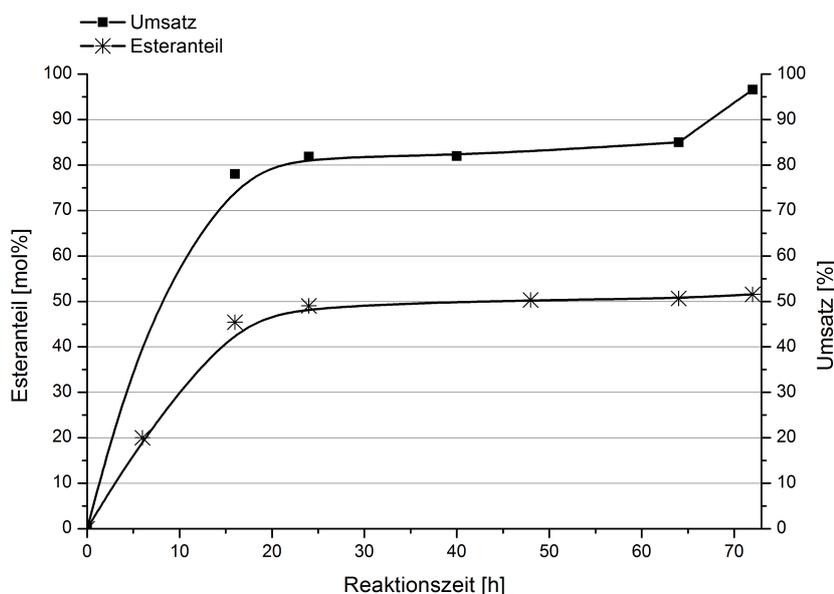


Abbildung 3.7 Gesamtumsatz des Aldehyds (Umsatz) und des Esteranteils der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung von 5 mol% des $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ -Katalysators in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

und der Esteranteil in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd dargestellt.

3.2.2 Brommagnesiumthiolat

Ein Katalysatorsystem für die Tishchenko-Reaktion bestehend aus einer Grignardkomponente und einer Thiolkomponente beschleunigt die Tishchenko-Reaktion von elektronenreichen aromatischen Aldehyden. Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte einen quantitativen Umsatz des Aldehyds nach 24 Stunden. Die Dimerisierung wurde mit Benzylmercaptan (Thiol) und Phenylmagnesiumbromid (PhMgBr) als Grignardkomponente unter Argon als Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind Abbildung 3.8 zu entnehmen.

Die Untersuchung der Dimerisierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Tetrahydrofuran zeigte zwei Zwischenprodukte. Es handelt sich um 4-*tert*-Butylbenzyl-3,4-dimethoxybenzylthiolat (Thioester) und 3,4-Dimethoxybenzylat (Alkoholat) (vgl. Abbildung 3.8). Der Esteranteil der oben beschriebenen Reaktion betrug 78%. Es wurden 22% der Zwischenprodukte beobachtet. Die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat wurde hinsichtlich des Esteranteils näher untersucht.

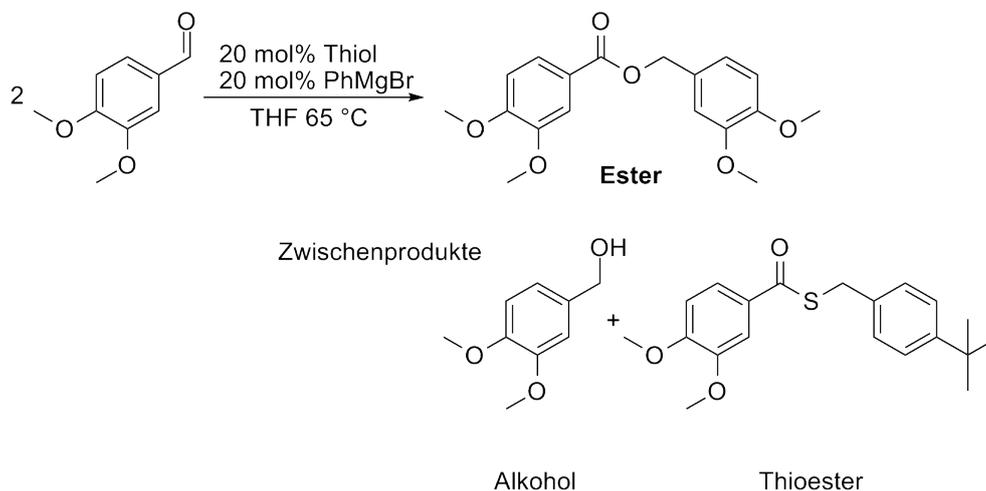


Abbildung 3.8 Reaktionsbedingungen die beobachteten Zwischenprodukte der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion.

Die Dimerisierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte unter der Verwendung von 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan als Thiolkomponente einen höheren Esteranteil im Vergleich zu Benzylmercaptan. Der Anteil des Esters 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat

für die Dimerisierung mit 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan als Thiolkomponente betrug 89%. Die Tishchenko-Reaktion mit Benzylmercaptan erzielte einen Esteranteil von 78%. Die Dimerisierungen von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd wurde analog zu den beschriebenen Bedingungen unter Verwendung von 20 mol% Brommagnesiumthiolat in Tetrahydrofuran unter Rückfluss bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden durchgeführt. 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan wurde für alle weiteren Reaktionen als Thiolkomponente aufgrund der geringeren Gefährdung und des höheren Esteranteils im Produktgemisch verwendet.

Die Tishchenko-Reaktion von Vanillin mit Brommagnesiumthiolat als Katalysator findet nicht statt. Es wird eine Säure-Base-Reaktion des Vanillins an den Katalysator vermutet. Die phenolische Funktion des Vanillins ist reaktiv und kann deprotoniert werden. Eine Bindung des Vanillins über die phenolische Funktion an den Lanthan-Komplex könnte zur Desaktivierung des Katalysators führen. Diese Tishchenko-Reaktion und die folgenden Reaktionen wurden unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen (Abbildung 3.8) durchgeführt. Die Umsätze und Esteranteile wurden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ermittelt.

Die Magnesiumthiolat katalysierte Dimerisierung von Benzaldehyd zeigte einen Esteranteil von 85%. Elektronenreiche Benzaldehyde können mit Brommagnesiumthiolat in der Tishchenko-Reaktion zum entsprechenden Ester mit Umsätzen zwischen 89-97% umgesetzt werden. 3-Methoxybenzaldehyd zeigte einen Esteranteil von 97%. 4-Methoxybenzaldehyd wurde mit einem Esteranteil von 89% dimerisiert.

Die Reaktivität von 3-Methoxybenzaldehyd ist in einer Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion höher als 4-Methoxybenzaldehyd. Die *meta*-Position des Methoxysubstituenten bewirkt eine Verringerung der Elektronendichte am Reaktionszentrum. Ein Methoxysubstituent in *para*-Position führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Reaktionszentrum. Diese Reihenfolge der Reaktivität deutet auf eine negative Polarisierung im Übergangszustand hin. Dies steht mit der Hammett-Gleichung im Einklang. Die Hammett-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Struktur der Reaktanden und der Reaktivität.^[32]

Die Magnesiumthiolat katalysierte Dimerisierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte einen Esteranteil von 89%. Die Reaktivität wird vom Methoxysubstituenten in *para*-Position bestimmt. Es wurde der gleiche Esteranteil für 4-Methoxybenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd erhalten.

Die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd bei Verwendung von 25 mol% Magnesiumthiolat zeigte einen Esteranteil von 94%. Dieser Esteranteil zeigt die An-

wendbarkeit des Brommagnesiumthiolats als Katalysator für die Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten.

Die Magnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion eines Zimtaldehyd-Derivates zeigte keine Anwendbarkeit des Katalysatorsystems für konjugierte aliphatische Aldehyde. Die Tishchenko-Reaktion von α -Propyl-3,4-dimethoxyzimtaldehyd ergab einen Umsatz zum Ester von 5%. Dies ist auf die Doppelbindung in α -Position zum Aldehyd zurückzuführen. Die Doppelbindung begünstigt vermutlich die konkurrierende Aldolreaktion. Die NMR-Analyse zeigte ein Produktgemisch aus dem Ester, dem Aldolprodukt und nicht umgesetztem Edukt. Die Reaktion wurde unter analogen Reaktionsbedingungen mit einer Katalysatorkonzentration von 25 mol% durchgeführt. Die Ergebnisse der Tishchenko-Reaktion der untersuchten Aldehyde mit Brommagnesiumthiolat als Katalysator sind in Tabelle 3.1 dargestellt.^[33]

Tabelle 3.1 Ergebnisse der Tishchenko-Reaktion substituierter aromatischer Aldehyde.

Aldehyd	Katalysatormenge	Esteranteil
Vanillin	20 mol%	0%
Benzaldehyd	20 mol%	85%
3-Methoxybenzaldehyd	20 mol%	97%
4-Methoxybenzaldehyd	20 mol%	89%
3,4-Dimethoxybenzaldehyd	20 mol%	89%
3,4-Dimethoxybenzaldehyd	25 mol%	94%
α -Propyl-3,4-dimethoxyzimtaldehyd	25 mol%	5%

Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten in Tetrahydrofuran bei 65 °C zeigte einen Umsatz zum Ester von maximal 94% und einen Gesamtumsatz zum Aldehyd von 98% nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden. Die Löslichkeit der Vanillinderivate ist in Tetrahydrofuran begrenzt. Die Vanillindialdehyde zeigten eine höhere Löslichkeit in 1,4-Dioxan als in Tetrahydrofuran (vgl. Tabelle 4.1). Die Verwendung von 1,4-Dioxan ermöglicht die Erhöhung der Aldehydkonzentration. Weiterhin hat 1,4-Dioxan einen höheren Siedepunkt im Vergleich zu Tetrahydrofuran. Die Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel ermöglicht die Reaktionstemperatur auf 102 °C unter Normaldruck zu erhöhen und kann die Tishchenko-Reaktion beschleunigen. Die Eignung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel für die Brommagnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion wurde geprüft.

Die Bildung eines aktiven Katalysators findet in 1,4-Dioxan nicht statt. Es wurde keine Reaktion zum Ester für die Tishchenko-Reaktion beobachtet. Dies kann auf das Schlenk-Gleichgewicht zurückgeführt werden. Das Schlenk-Gleichgewicht beschreibt wie

Alkylmagnesiumbromid (A) sich im Gleichgewicht mit Dialkylmagnesium und Magnesiumbromid (C) befindet (siehe Abb 3.9). Das Lösungsmittel Diethylether stabilisiert

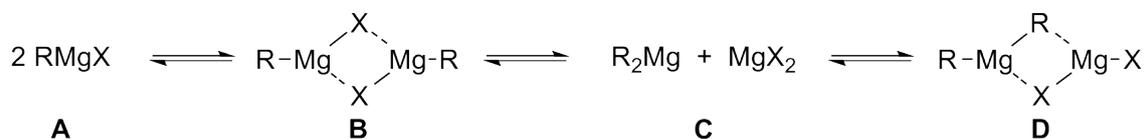


Abbildung 3.9 Struktur des Grignard-Reagenz - Schlenk-Gleichgewicht. ^[34]

in geringen Konzentrationen das Alkylmagnesiumbromid in der Form A. Die Form B liegt bevorzugt in Tetrahydrofuran vor und die Form C (in hohen Konzentrationen) in Triethylamin sowie 1,4-Dioxan. Magnesiumbromid ist in 1,4-Dioxan unlöslich, so dass es ausfällt und das reine Dialkylmagnesium in Lösung bleibt. ^[34]

Ein aktiver Katalysator für die Tishchenko-Reaktion in 1,4-Dioxan wurde mit Hilfe der Synthese des Katalysators in Tetrahydrofuran und der Isolierung des Katalysators erhalten. Der Katalysator wurde aus 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan und Phenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gebildet. Tetrahydrofuran wurde anschließend entfernt und der Katalysator isoliert. Die Tishchenko-Reaktion wurde durch die Zugabe des Aldehyds in 1,4-Dioxan zum Katalysator durchgeführt. Der nach dieser Verfahrensweise synthetisierte Katalysator zeigte in der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan einen Gesamtumsatz des Aldehyds von 98% nach 24 Stunden. Die Tishchenko-Reaktion wurde mit einer Katalysatorkonzentration von 25 mol% und bei einer Temperatur von 102 °C durchgeführt. Der Katalysator wurde für alle weiteren Tishchenko-Reaktion analog zu dieser Verfahrensweise hergestellt.

Ein Gesamtumsatz des Aldehyds von 98% der Magnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan entspricht dem gleichen Umsatz in Tetrahydrofuran nach der gleichen Reaktionszeit von 24 Stunden. Die Untersuchung der Dimerisierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan zeigte als Zwischenprodukte den Thioester und das Alkoholat (vgl. Abbildung 3.8). In Abbildung 3.10 sind die Reaktionsbedingungen der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat als Katalysator dargestellt.

Betrachtung der Reaktionsparameter

Die Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan zeigte die Bildung von 80 mol% Ester und 18 mol% Zwischenpro-

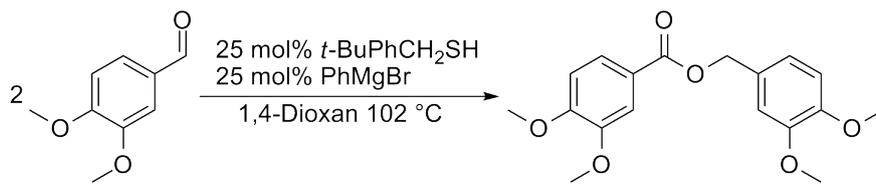


Abbildung 3.10 Reaktionsbedingungen der Magnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan.

dukten nach 24 Stunden. Der Gesamtumsatz und der Esteranteil sowie die Bildung der Zwischenprodukte wurden in Abhängigkeit von der Aldehydkonzentration, der Katalysatorkonzentration und dem Katalysatorkomponentenverhältnis untersucht.

Aldehydkonzentration

Die Betrachtung der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte eine Unabhängigkeit der Gesamtumsatzes des Aldehyds von der Aldehydkonzentration. Der Gesamtumsatz ist annähernd konstant und liegt zwischen 96 und 99%.

Der Anteil der Zwischenprodukte nimmt mit zunehmender Aldehydkonzentration von 15 mol% auf 5 mol% ab. Eine Erhöhung der Konzentration des Aldehyds entspricht einer Erniedrigung der Verdünnung der Reaktionslösung. Die Reaktion ist erwartungsgemäß in konzentrierter Reaktionslösung schneller im Vergleich zu einer verdünnten Reaktionslösung.

Die Esterbildung steigt mit zunehmender Aldehydkonzentration von 66 mol% auf 87 mol%. Diese Beobachtung bestätigt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit in einer konzentrierten Reaktionslösung. Der Zwischenproduktanteil hängt umgekehrt proportional mit dem Esteranteil zusammen. Die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Aldehydkonzentration be-

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Aldehydkonzentration	0.2 - 1.6 mol/L
Katalysatorkonzentration	25 mol%
Katalysatorkomponentenverhältnis Grignard-Thiol	1-1

zieht sich auf die Stoffmenge des Aldehyds 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zum eingesetzten Volumen des Lösungsmittels 1,4-Dioxan. In Abbildung 3.11 ist die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Aldehydkonzentration für die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen dargestellt.

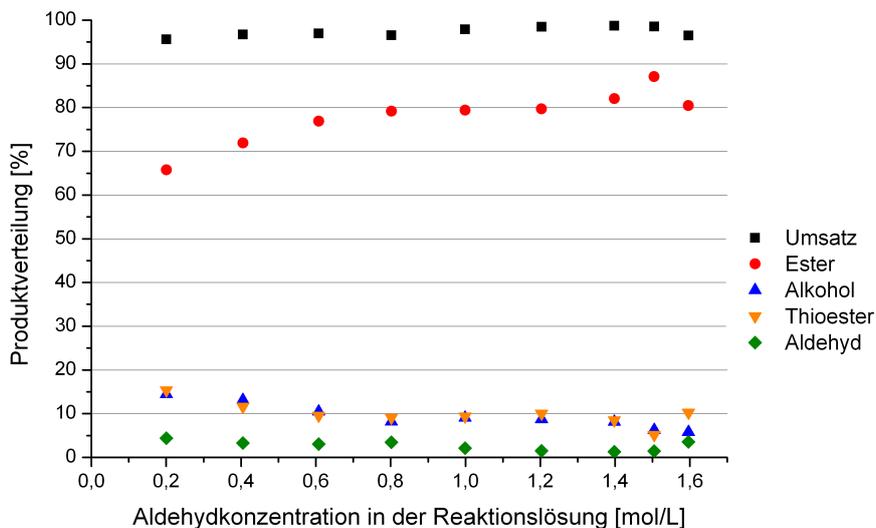


Abbildung 3.11 Abhängigkeit der Produktverteilung von der Aldehydkonzentration für die Brommagnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd.

Katalysatorkonzentration

Die Betrachtung der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte eine Zunahme des Gesamtumsatzes des Aldehyds mit zunehmender Katalysatorkonzentration. Der Gesamtumsatz betrug bei einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% 94% und steigt mit zunehmender Konzentration des Katalysators auf 98%. Die Erhöhung des Gesamtumsatzes ist mit der höheren Konzentration der aktiven Katalysatorspezies zu begründen.

Der Anteil der Zwischenprodukte nimmt mit zunehmender Katalysatorkonzentration von 3 mol% bis 13 mol% zu. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration bedeutet die Erhöhung der Stoffmenge der Katalysatorkomponenten. Die Stoffmenge der Katalysatorkomponenten ist annähernd proportional zu der Stoffmenge der Zwischenprodukte nach 24 Stunden. Diese Beobachtung ist mit der Lage des Gleichgewichtes der Umesterung zu erklären. Die Umesterung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Zwischenprodukte reagieren in einer Umesterung zum Ester und regenerieren die aktive Katalysatorspezies. Die aktive Katalysatorspezies wird während der Reaktion dem Gleichgewicht entzogen und reagiert mit dem Aldehyd in einer 1,2-Addition. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite des Esters und die Umesterung findet statt. Im Laufe der Reaktion sinkt die Konzentration des Aldehyds bis dieser verbraucht ist. Das Gleichgewicht liegt ab diesem Zeitpunkt vermutlich auf der Seite der Zwischenprodukte. Die Umesterung findet nicht statt und dies führt zu den beobachteten annähernd gleichen Stoffmengenanteilen der Katalysatorkomponenten und der Zwischenprodukte.

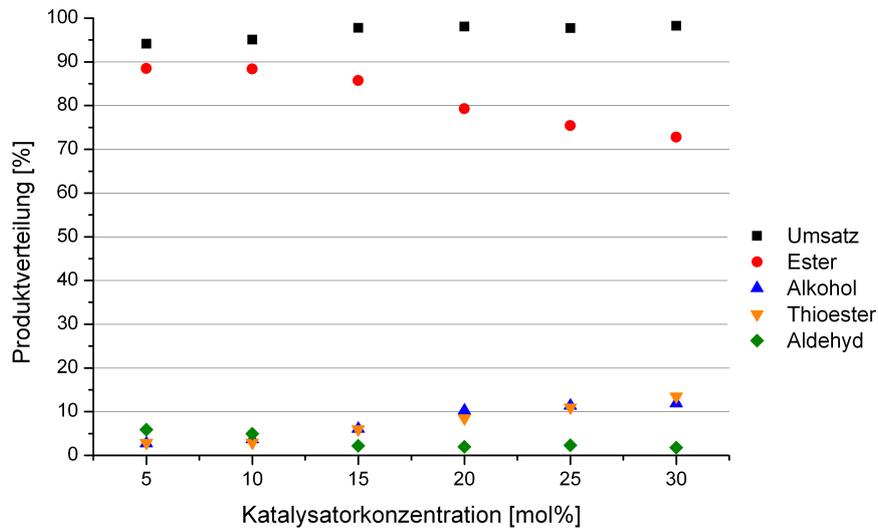


Abbildung 3.12 Abhängigkeit der Produktverteilung von der Katalysatorkonzentration für die Brommagnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd.

Der Produktanteil des Esters nimmt mit zunehmender Katalysatorkonzentration ab. Der geringere Esteranteil bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration bestätigt die vorherige Vermutung der Gleichgewichtslage der Umesterung auf der Seite der Zwischenprodukte. Ein Umsatz zum Ester von maximal 88% ist für eine Katalysatorkonzentration von 5 mol% und 10 mol% zu beobachten. Die Tishchenko-Reaktion wurde unter den folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Katalysatorkonzentration wurde stufen-

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Aldehydkonzentration	1.12-1.16 mol/L
Katalysatorkonzentration	5-30 mol%
Katalysatorkomponentenverhältnis Grignard-Thiol	1-1

weise bezüglich der Stoffmenge des eingesetzten Aldehyds variiert. Die Abhängigkeit der Produktverteilung von der eingesetzten Katalysatormenge für die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan ist in Abbildung 3.12 graphisch veranschaulicht.

Katalysatorkomponentenverhältnis

Die Untersuchung der Magnesiumthiolat katalysierten Dimerisierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte eine Zunahme des Gesamtumsatz des Aldehyds mit zunehmendem Stoffmengenanteil der Grignardkomponente. Der Gesamtumsatz steigt von 15% auf 94%

mit zunehmender Stoffmenge des Phenylmagnesiumbromids bis zu einem Komponentenverhältnis von eins zu eins. Das Katalysatorkomponentenverhältnis von Phenylmagnesiumbromid (Grignard) zu 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan (Thiol) wurde bezüglich der Stoffmengenverhältnisse der Komponenten variiert. Der aktive Katalysator wird aus beiden Komponenten gebildet und besteht aus beiden Katalysatorkomponenten zu gleichen Stoffmengenanteilen. Die Stoffmenge des Katalysators entspricht der geringeren Stoffmenge einer Komponente. Die größte Stoffmenge wurde bei einem Komponentenverhältnis von eins zu eins eingesetzt. Der Gesamtumsatz des Aldehyds wurde mit maximal 94% bei einem Komponentenverhältnis von eins zu eins bestimmt.

Der Esteranteil nimmt mit zunehmenden Stoffmengenanteil des Phenylmagnesiumbromids zu. Ein Anteil des Esters von maximal 88% wurde für ein Komponentenverhältnis von eins zu eins erreicht. Diese Beobachtung bestätigt die Katalysatorbildung aus beiden Komponenten zu gleichen Stoffmengenanteilen. Der Esteranteil ist mit einer maximal eingesetzten Katalysatormenge (Thiol - Grignard 1 - 1) am höchsten.

Die Bildung der Zwischenprodukte ist unabhängig vom Katalysatorkomponentenverhältnis. Die Summe der prozentualen Anteile der Zwischenprodukte lagen bei 5 mol%. Dieser Wert entspricht der eingesetzten Stoffmenge der Thiolkomponente, welche konstant gehalten wurde. Der Anteil der gebildeten Zwischenprodukte ist proportional zur Stoffmenge des Katalysators. Die Tishchenko-Reaktion wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan sind in Abbildung 3.13 veranschaulicht.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Aldehydkonzentration	1.1 mol/L
Katalysatorkonzentration	5 mol%
Katalysatorkomponentenverhältnis Grignard-Thiol	2-5, 3-5, 4-5, 1-1

Ein Stoffmengenüberschuss der Grignardkomponente in der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte eine bevorzugte Bildung des 3,4-Dimethoxybenzylalkoholats. Der Produktanteil des Alkohols steigt aufgrund der bevorzugten Reaktion des Grignards mit 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zu 3,4-Dimethoxybenzylat auf 6% (vgl. Tabelle 3.2).

Der Gesamtumsatz des Aldehyds ist unabhängig vom Stoffmengenüberschuss der Grignardkomponente und betrug 94%. Es wurde ein Esteranteil von 86 mol% mit einem Überschuss der Grignardkomponente beobachtet. Dieser Esteranteil ist um 2 mol% gerin-

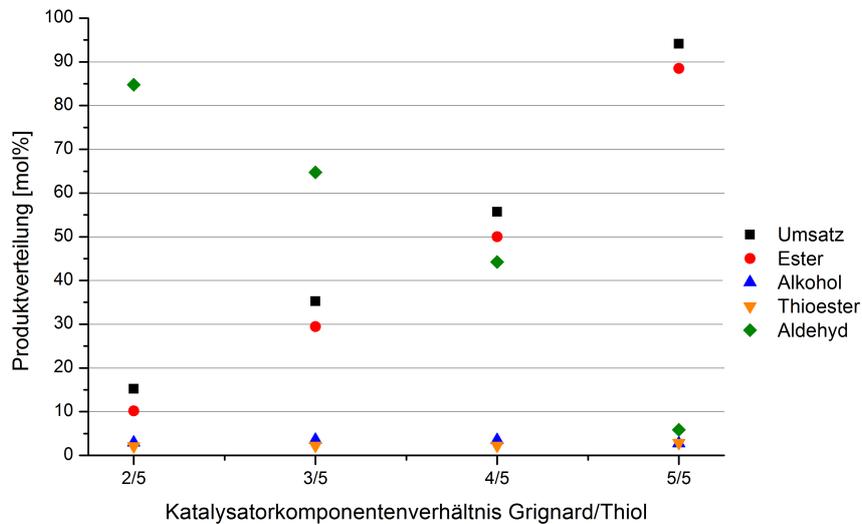


Abbildung 3.13 Abhängigkeit der Produktverteilung vom Katalysatorkomponentenverhältnis der Brommagnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd.

ger im Vergleich zu äquimolare Stoffmengen der Katalysatorkomponenten (vgl. Tabelle 3.2). Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd mit einem Überschuss der Grignardkomponente wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen der vorherigen Experimente durchgeführt.

Die Variation der Reaktionsparameter ergab folgende optimale Reaktionsbedingungen für die Magnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan:

Aldehydkonzentration	1.5 mol/L
Katalysatorkonzentration	5 mol%
Katalysatorkomponentenverhältnis Grignard-Thiol	1-1

Die Dimerisierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung dieser Bedingungen erzielte einen Gesamtumsatz des Aldehyds von 81%. Der Anteil von 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat betrug 78 mol%. Es wurde keine Umsatzsteigerung erhalten. Der Esteranteil ist im Vergleich zu der Tishchenko-Reaktion mit der gleichen Katalysatorkonzentration und einer Aldehydkonzentration von 1.1 mol/L um 10% geringer. In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse der zuletzt beschriebenen Tishchenko-Reaktionen von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan zusammengefasst.

3 Tishchenko-Reaktion

Tabelle 3.2 Ergebnisse der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan.

Katalysator- konzentration [mol%]	Aldehyd- konzentration [mol/L]	Gesamt- umsatz [%]	Ester- anteil [%]	Alkohol- anteil [%]	Thioester- anteil [%]
5*	1.14	94	86	6	2
5	1.14	94	88	3	3
5	1.51	81	78	2	2
10	1.16	95	88	4	3

*Überschuss der Grignardkomponente

Ein Esteranteil von maximal 88 mol% wurde für die Magnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan unter den Reaktionsbedingungen in Tabelle 3.3 erreicht.

Tabelle 3.3 Optimierte Reaktionsbedingungen der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Aldehydkonzentration	1.1 mol/L
Katalysatorkonzentration	5-10 mol%
Katalysatorkomponentenverhältnis Grignard-Thiol	1-1

Reaktionsverfolgung

Die Verfolgung der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan zeigte eine Stagnation der Reaktion nach vier Stunden unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 10 mol%. Die Reaktion stagniert ab einem Gesamtumsatz des Aldehyds von 97%. Eine Desaktivierung des Katalysators kann aufgrund einer Produktinhibierung oder Zersetzung vermutet werden. Eine Zersetzung bzw. Vergiftung des Katalysators ist analog zum Lanthan-Komplex wahrscheinlich auf die Probenahmetechnik zurückzuführen (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Zugabe von 5 mol% Katalysator nach 48 Stunden gab keinen Aufschluss über eine Katalysatorvergiftung. Die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd wurde für die Katalysatorkonzentration von 5 und 10 mol% unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen in Tabelle 3.3 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

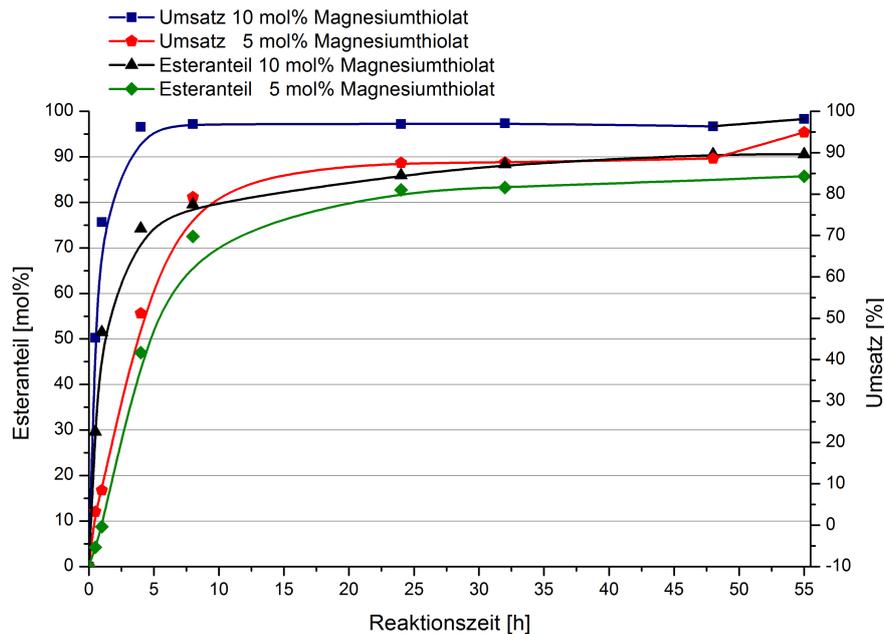


Abbildung 3.14 Gesamtumsatz des Aldehyds und Esteranteils in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd mit 5 und 10 mol% Brommagnesiumthiolat in 1,4-Dioxan.

Die Dimerisierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% zeigte eine Stagnation der Reaktion nach 24 Stunden. Es wurde ein Gesamtumsatz des Aldehyds von 90% nach 24 Stunden erreicht. Die Stagnation wurde auf eine Desaktivierung des Katalysators zurückgeführt. Die Zugabe von 5 mol% Katalysator nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden zeigte eine Erhöhung des Gesamtumsatzes um 5%. Die Erhöhung des Gesamtumsatzes ist mit der Zunahme der Anteile der Zwischenprodukte um 5% zu begründen. Der Esteranteil bleibt nach der Katalysatorzugabe unverändert. Die Bildung der Zwischenprodukte mit Katalysatorzugabe ohne Esterbildung führt zu der Vermutung der Inhibierung der Umesterung durch die eingebrachte Feuchtigkeit angesichts der Probennahme oder Produktinhibierung. Das Experiment gab über diese Vermutungen keinen Aufschluss.

Die zeitabhängige Verfolgung der Reaktionsprodukte dieser Dimerisierungen deutet auf die Umesterung als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt der Magnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion hin. Die Zwischenprodukte reagieren im letzten Reaktionsschritt zum Ester (vgl. Abbildung 3.18). Der Anteil der Zwischenprodukte nimmt in der Tishchenko-Reaktion mit einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% ab einer Reaktionszeit von einer Stunde kontinuierlich ab. Der Esteranteil steigt bis zu einer Reaktionszeit von 48 Stunden und erreicht einen Wert von 91 mol% nach dieser Reaktionszeit. Die Beobachtung der Zwischenprodukte und die Abnahme dieser bestätigen die Umesterung als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt.

Die Tishchenko-Reaktion mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% zeigt eine kontinuierliche Abnahme der Zwischenprodukte ab einer Reaktionszeit von acht Stunden analog zum ersten Experiment. Der Esteranteil steigt bis zu einer Reaktionszeit von 48 Stunden auf 86 mol%.

Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Dimerisierung mit einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% zeigte eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu 5 mol% Katalysator. Der Gesamtumsatz des Aldehyds der Tishchenko-Reaktion mit 10 mol% Katalysator betrug 91%. Der Gesamtumsatz mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% unterscheidet sich nach 48 Stunden um 7%. Der Anteil des Esters der Dimerisierung mit 10 mol% ist um 5% nach 48 Stunden höher. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit ist auf die höheren Konzentration des Katalysators zurückzuführen. Eine höhere Katalysatorkonzentration bedeutet eine höhere Konzentration der aktiven Spezies und eine Beschleunigung der Reaktion.

Eine Verlängerung der Reaktionszeit für die Tishchenko-Reaktion mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% zeigte keine Erhöhung des Gesamtumsatzes.

Reaktionskinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd sinkt im Laufe der Reaktion zum Ester. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Aldehyd- und der Katalysatorkonzentration abhängig. Es kann folgendes allgemeines Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden:

$$v = k \cdot [Ald]^a \cdot [Kat]^b. \quad (3.1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit zunehmendem Umsatz zum Ester. Die Aldehydkonzentration nimmt exponentiell mit zunehmendem Umsatz ab. Für die Reaktionsgeschwindigkeit des Aldehydverbrauchs nach 1. Ordnung gilt:

$$\frac{d[Ald]}{dt} = -k \cdot [Ald]. \quad (3.2)$$

Die Lösung der Gleichung 3.2 ergibt:

$$[Ald] = [Ald]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \Leftrightarrow \ln \left(\frac{[Ald]}{[Ald]_0} \right) = -k \cdot t. \quad (3.3)$$

Die Aldehydkonzentration zu Beginn der Reaktion ist $[Ald]_0$ und zu einem beliebigen

Zeitpunkt $[Ald]$. Die Auftragung von $\ln([Ald]/[Ald]_0)$ gegen die Reaktionszeit ist für eine Reaktion 1. Ordnung eine Gerade mit der Steigung k . k ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. In Abbildung 3.15 ist diese Auftragung für eine Katalysatorkonzentra-

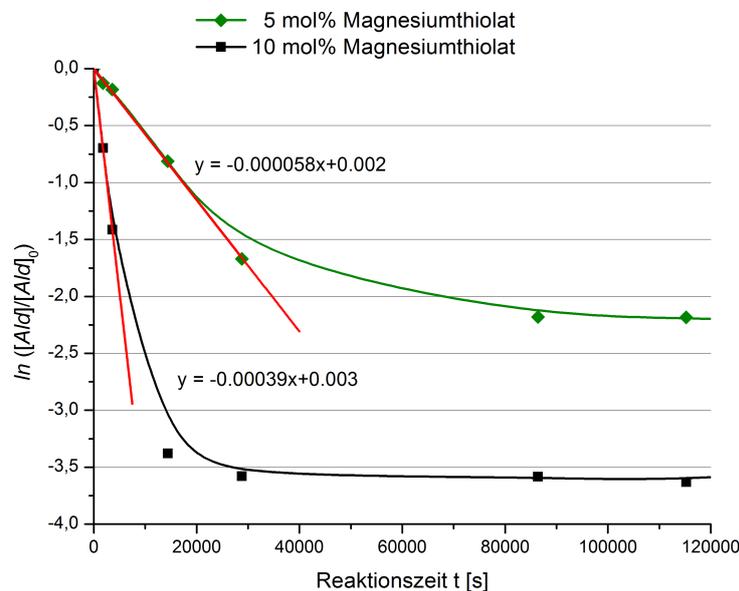


Abbildung 3.15 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k für eine Reaktion 1. Ordnung.

tion von 5 und 10 mol% gezeigt.

Die Tishchenko-Reaktion mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% folgt bezüglich der Verbrauchsgeschwindigkeit des Aldehyds einer Reaktion 1. Ordnung bis zu einer Reaktionszeit von vier Stunden und einem Umsatz zum Ester von 47%. Die Tishchenko-Reaktion mit einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% folgt einer Reaktion 1. Ordnung bis zu einer Reaktionszeit von einer Stunde und einem Umsatz zum Ester von 51%.

Es gilt für die Brommagnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd bis zu einem Umsatz zum Ester von 50%:

$$v = -\frac{d[Ald]}{dt} = -k \cdot [Ald]^1. \quad (3.4)$$

Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus der Tishchenko-Reaktion mit Brommagnesiumthiolat als Katalysator kann anhand der experimentellen und kinetischen Betrachtung ergänzt werden. Die Tishchenko-Reaktion kann in mehrere Reaktionsschritte zerlegt werden (vgl. Abschnitt 3.1.2). In Abbildung 3.16 ist der erste Reaktionsschritt dargestellt.

3 Tishchenko-Reaktion

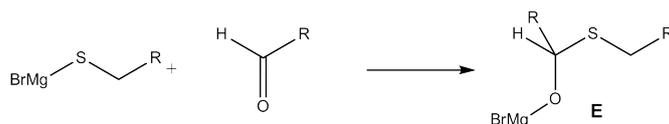


Abbildung 3.16 1,2-Addition der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion.

Der erste Reaktionsschritt ist eine 1,2-Addition des Brommagnesiumthiolats und eines Aldehyds zum Metallthioacetal (E). Die 1,2-Addition ist eine Thiolatübertragung für die Tishchenko-Reaktion mit Brommagnesiumthiolat. Die 1,2-Addition ist eine Alkoxidübertragung für die Verwendung von Katalysatoren mit einem Metallalkoxid als aktive Spezies (vgl. Mechanismus Abbildung 3.4). Diese Übertragung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für Metallalkoxide.^{[23][24]} Ein Thiolat ist eine schwächere Base als ein Alkoxid und wird schwächer am Metall gebunden. Das Thiolat ist somit ein stärkeres Nukleophil im Magnesiumthiolat im Vergleich zum Alkoholat im Magnesiumalkoholat. Das Hydrid wird vermutlich über einen sechsgliedrigen Übergangszustand übertragen. Die Hydridübertragung mit Brommagnesiumthiolat als Katalysator ist schneller im Vergleich zum Metallalkoxid infolge des elektronenreichen Acetalkohlenstoffatoms. Die Beschleunigung der Übertragung steht mit dem vermutetem negativ polarisierten Übergangszustand im Einklang. In Abbildung 3.17 ist die Hydridübertragung mit einem Magnesiumthiolat gezeigt.

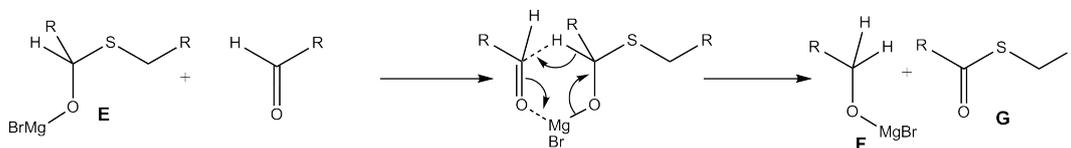


Abbildung 3.17 Hydridübertragung der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion.

Die Zwischenprodukte Magnesiumalkoxid (F) und Thioester (G) reagieren in einer Umesterung zum Ester unter Regeneration des Magnesiumthiolat-Katalysators (Abbildung 3.18).



Abbildung 3.18 Umesterung der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion.

Die Umesterung unter Verwendung des Magnesiumthiolats wird als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Tishchenko-Reaktion angenommen. Die Konzentration der Zwischenprodukte (Magnesiumalkoxid F und Thioester G) nimmt bis zu einer Reaktionszeit

von vier Stunden zu und sinkt ab diesem Zeitpunkt kontinuierlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Aldehydverbrauchs sinkt ab einer Reaktionszeit von acht Stunden auf annähernd Null. Ab diesem Zeitpunkt ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Tishchenko-Reaktion von der Konzentration der Zwischenprodukte abhängig. Es findet ausschließlich die Umesterung statt. Dies steht im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen der Zwischenproduktanteile im Reaktionsgemisch.

Die Umesterung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Das Gleichgewicht liegt vermutlich auf der Seite der Zwischenprodukte. Nach dem Verbrauch des Aldehyds stellt sich das Gleichgewicht ein. Der Anteil der Zwischenprodukte bleibt unverändert und die Umesterung findet nicht statt. Dies wird durch die Beobachtung der Proportionalität der Stoffmengenanteile der Katalysatorkomponenten und der Zwischenprodukte bestätigt (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Die Ergebnisse der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigen die Anwendbarkeit des Katalysators für elektronenreiche aromatische Aldehyde und bilden die Grundlage für die Synthese von Polyestern aus Vanillinaldehyden.

3.2.3 Lanthanthiolat

Die Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan kann als Katalysator für die Tishchenko-Reaktion von aromatischen Aldehyden verwendet werden. Der reine Lanthan-Komplex ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) beschleunigt die Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten. 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan und Phenylmagnesiumbromid bilden den aktiven Katalysator Brommagnesiumthiolat für die Dimerisierung von elektronenreichen Benzaldehyden. Es wurde vermutet, dass die Kombination des Lanthan-Komplexes ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan die Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten katalysiert. Die Untersuchung des abgeleiteten Katalysatorsystems in der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte einen Gesamtumsatz von 97% nach 24 Stunden. Die Reaktion wurde in Masse bei einer Reaktionstemperatur von 102 °C und einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% durchgeführt.

Die beschriebene Tishchenko-Reaktion mit Lanthanthiolat ergab einen Anteil des Esters 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat von 41%. Es wurde 3,4-Dimethoxybenzylalkohol als Nebenprodukt mit 56% beobachtet. Dieser Nebenproduktanteil ist vermutlich auf Feuchtigkeit im Reaktionsgemisch zurückzuführen. Der Lanthan-Katalysator

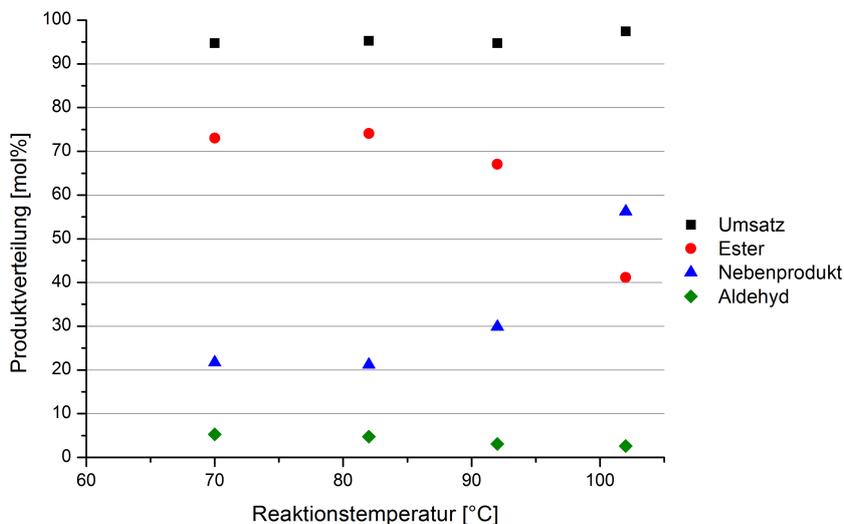


Abbildung 3.19 Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionstemperatur in der Schmelze für die Lanthanthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd.

ist reaktiv gegenüber Feuchtigkeit, welche ungewollt eingeschleust werden könnte. Das gebildete Zwischenprodukt Lanthanalkoholat (vgl. Mechanismus Abbildung 3.5) reagiert mit Wasser zum Alkohol und würde den Anteil des Alkohols erklären. Die Produktverteilung der Tishchenko-Reaktion unter Verwendung von Lanthanthiolat wurde mittels der Variation der Reaktionsparameter untersucht.

Die Untersuchung der Produktverteilung der Lanthanthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in der Schmelze zeigte eine Unabhängigkeit des Gesamtumsatzes des Aldehyds von der Reaktionstemperatur. Der Gesamtumsatz ist annähernd konstant und lag zwischen 95 und 97%.

Der Anteil des Esters nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur ab. Es wurde eine Zunahme des Esteranteils aufgrund einer Beschleunigung der Reaktion mit zunehmender Temperatur erwartet. Die Beobachtung führt zu der Vermutung, dass die Esterbildung und die Rückreaktion, die Bildung der Zwischenprodukte, im Gleichgewicht stehen. Die Umesterung ist exotherm und wird bei niedrigen Temperaturen begünstigt. Die Bildung der Zwischenprodukte ist endotherm. Ein maximaler Esteranteil von 74% wurde bei einer Reaktionstemperatur von 72 °C erhalten.

Der Nebenproduktanteil steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur. Dies steht mit der vorherigen Beobachtung im Einklang. Die Ergebnisse der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan als Katalysator sind in Abbildung 3.19 gezeigt.^[35] Die Dimerisierung wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen durchge-

führt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	70, 82, 92, 102 °C
Katalysatorkonzentration	10 mol%
Katalysatorkomponentenverhältnis Lanthan-Thiol	1-1

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen der Lanthanthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion in Masse auf eine Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten ist hinsichtlich der Reaktionstemperatur von 70 °C nicht realisierbar. Die Untersuchung der Dimerisierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd mit Lanthanthiolat in Toluol zeigte einen Gesamtumsatz des Aldehyds von 58%. Die Reaktionsbedingungen dieser Dimerisierung sind der Abbildung 3.20 zu entnehmen. Die Lanthanthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion in Toluol wurde näher betrachtet.

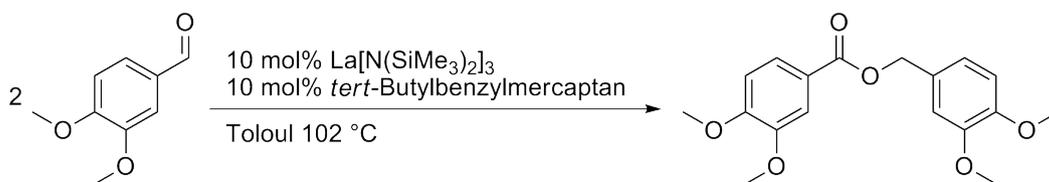


Abbildung 3.20 Reaktionsbedingungen für die Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan als Katalysator für die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Toluol.

Variation der Reaktionsparameter in Toluol

Die Untersuchung der Produktverteilung für die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Toluol zeigten keinen Trend bezüglich einer Abhängigkeit des Gesamtumsatzes des Aldehyds von der Reaktionstemperatur. Der Gesamtumsatz lag im Bereich von 51 bis 58%. Ein Umsatz von maximal 58% wurde bei einer Reaktionstemperatur von 102 °C erhalten.

Der Anteil des Esters schwankt im Bereich von 33 bis 49%. Ein maximaler Esteranteil von 49% wurde für eine Reaktionstemperatur von 102 °C beobachtet. Die Tishchenko-Reaktionen von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Toluol wurden unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Die Betrachtung der Produktverteilung der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Toluol zeigte eine Zunahme des Gesamtumsatzes des Aldehyds mit zunehmender Aldehydkonzentration. Der Gesamtumsatz steigt kontinuierlich von 58 auf 98%. Diese

3 Tishchenko-Reaktion

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	65, 75, 85, 102 °C
Katalysatorkonzentration	10 mol%
Aldehydkonzentration	1.0 mol/L
Katalysatorkomponentenverhältnis Lanthan-Thiol	1-1

Beobachtung ist mit dem zunehmenden Anteil des Nebenproduktes zu begründen. Der Anteil des Nebenproduktes nimmt mit zunehmender Aldehydkonzentration von 10 auf 55 mol% zu. Eine hohe Konzentration in der Reaktionslösung begünstigt die Bildung des Alkoholats.

Der Esteranteil nimmt mit der Aldehydkonzentration ab. Der Esteranteil sinkt mit zunehmender Aldehydkonzentration von 49 auf 43 mol%. Die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Katalysatorkonzentration	10 mol%
Aldehydkonzentration	1.0, 1.2, 1.4, 1.6 mol/L
Katalysatorkomponentenverhältnis Lanthan-Thiol	1-1

Die Ergebnisse der stufenweisen Erhöhung der Aldehydkonzentration bezogen auf die Stoffmenge von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd und das Volumen des Toluols sind in Abbildung 3.21 graphisch dargestellt.

Die Untersuchung der Produktverteilung der Lanthanthiolat katalysierten Dimerisierung zeigte eine Abnahme des Gesamtumsatzes mit zunehmender Stoffmenge der Thiolkomponente 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan. Der Gesamtumsatz sinkt von 98% auf 76%. Diese Beobachtung ist mit dem sinkenden Nebenproduktanteil zu begründen.

Der Anteil des Alkoholats nimmt mit zunehmender Stoffmenge der Thiolkomponente von 55 mol% auf 15 mol% ab. Das Katalysatorkomponentenverhältnis wird aus der Stoffmenge von Lanthan-Komplexes (Lanthan) zu 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan (Thiol) erhalten. Lanthanthiolat ist reaktiver im Vergleich zu der aktiven Katalysatorspezies Lanthanalkoxid, welche aus dem reinen Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) mit einem Aldehyd gebildet wird (vgl. Abbildung 3.4). Eine höhere Konzentration der Thiolkomponente bewirkt eine höhere Konzentration des Lanthanthiolats und führt zu einer Beschleunigung der Reaktion. Das Lanthanatom hat im Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III)-Komplex drei Koordinationsstellen. Die Trimethylsilylamido-Liganden

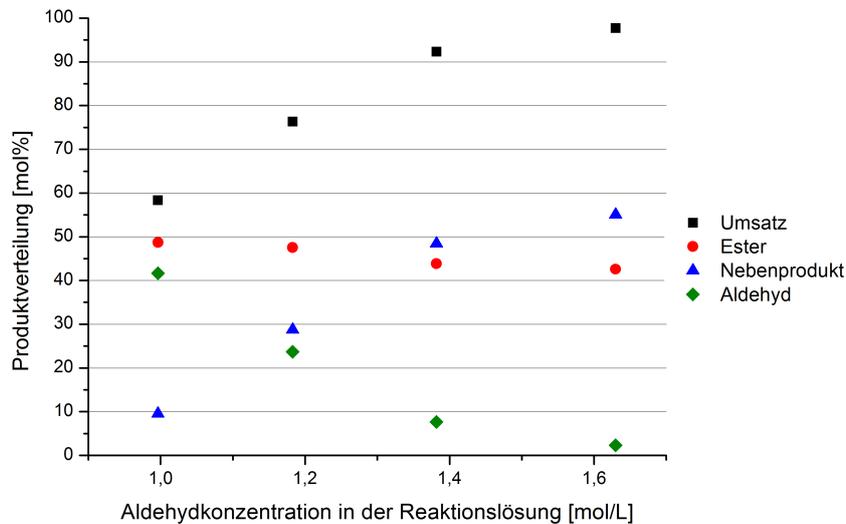


Abbildung 3.21 Abhängigkeit der Produktverteilung von der Aldehydkonzentration für die Lanthanthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd.

am Lanthanatom können aufgrund des Überschusses der Thiolkomponente substituiert werden.

Der Anteil des Esters nimmt mit zunehmender Stoffmenge der Thiolkomponente von 43 mol% auf 63 mol% zu. Ein maximaler Esteranteil von 63 mol% wurde für ein Komponentenverhältnis Lanthan zu Thiol von eins zu zwei beobachtet.

Die Ergebnisse der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd sind in Abbildung 3.22 dargestellt und wurden unter den folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Katalysatorkonzentration	10 mol%
Aldehydkonzentration	1.6 mol/L
Katalysatorkomponentenverhältnis Lanthan-Thiol	1-1, 1-2, 1-3

Die Betrachtung der Produktverteilung der Lanthanthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion zeigte eine Zunahme des Gesamtumsatzes des Aldehyds mit zunehmender Katalysatorkonzentration. Der Gesamtumsatz steigt kontinuierlich von 47% auf 84%. Die Zunahme des Gesamtumsatzes ist mit der höheren Konzentration der aktiven Katalysatorspezies zu begründen.

Die Bildung des Nebenproduktes kann unter Minderung des Gesamtumsatzes durch Verwendung einer niedrigen Katalysatorkonzentration unterdrückt werden. Der Anteil des

3 Tishchenko-Reaktion

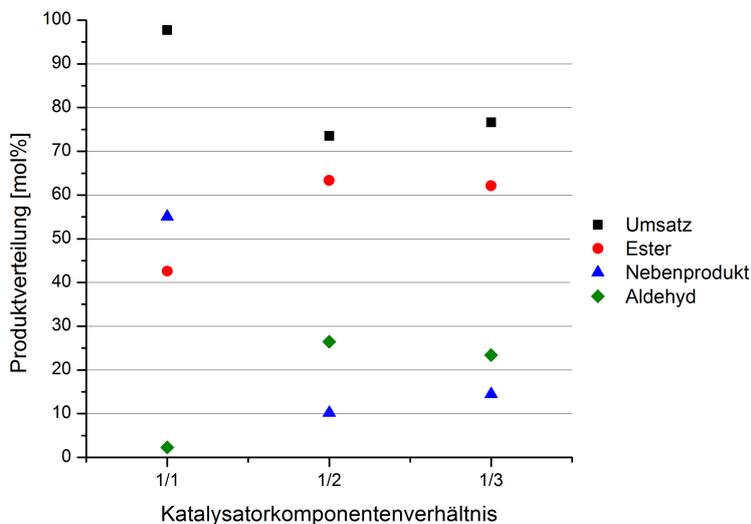


Abbildung 3.22 Abhängigkeit der Produktverteilung vom Katalysatorkomponentenverhältnis für die Lanthan-thiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd.

Nebenproduktes ist mit dem eingesetzten Stoffmengenanteil der Thiolkomponente konsistent und steigt von 6 mol% auf 20 mol%.

Der Esteranteil nimmt mit zunehmender Katalysatorkonzentration von 41 mol% auf 63 mol% zu. Es wurde ein Anteil des Esters von maximal 63 mol% unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% beobachtet. Die Reaktionen wurden unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Katalysatorkonzentration	3, 5, 8, 10 mol%
Aldehydkonzentration	1.0 mol/L
Katalysatorkomponentenverhältnis Lanthan-Thiol	1-2

In Abbildung 3.23 sind die Ergebnisse der Tishchenko-Reaktion mit der Erhöhung der Katalysatorkonzentration von 3 bis 10 mol % (bezüglich der Lanthan-Komponente) gezeigt.

Der Esteranteil für die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd wurde mit Hilfe der Einstellung der Reaktionsparameter auf 63 mol% erhöht. Der Anteil des Nebenproduktes (3,4-Dimethoxybenzylalkohol) wurde auf 20 mol% gesenkt. Die optimierten Reaktionsbedingungen für die Reaktion in Toluol sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

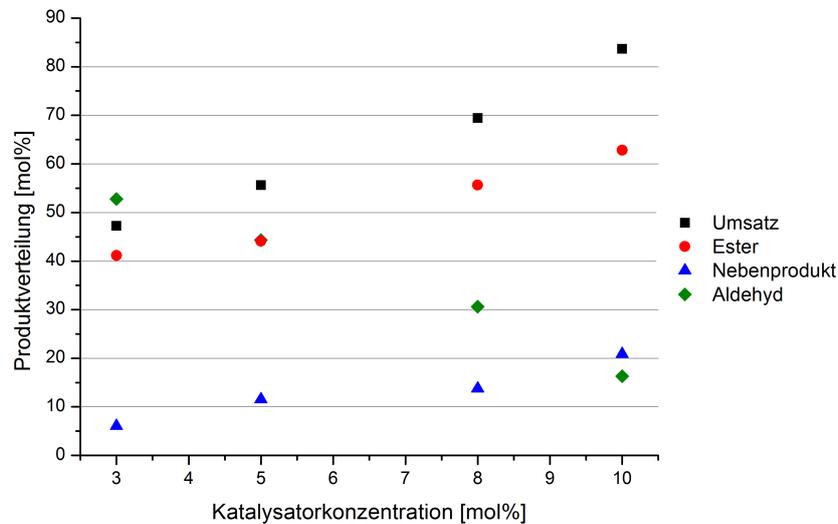


Abbildung 3.23 Abhängigkeit der Produktverteilung von der Katalysatorkonzentration für die Lanthan-thiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd.

Tabelle 3.4 Reaktionsbedingungen der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung von Lanthan-thiolat in Toluol.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Katalysatorkonzentration	10 mol%
Aldehydkonzentration	1.0 mol/L
Katalysatorkomponentenverhältnis Lanthan-Thiol	1-2

Reaktionsverfolgung

Die zeitabhängige Beobachtung der Lanthan-thiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in der Schmelze zeigte einen Anstieg des Gesamtumsatzes des Aldehyds bis 24 Stunden. Die Reaktion erreichte einen Umsatz von 96%. Die homogene Durchmischung der Reaktionsschmelze ist nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden nicht möglich. Die Reaktionsschmelze erstarrt nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden. Ein quantitativer Umsatz konnte aufgrund dessen nicht erreicht werden.

Es wurde eine Esteranteil von 90 mol% nach 24 Stunden erhalten. Die Dimerisierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in der Schmelze wurde analog zu den optimierten Bedingungen ohne Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C durchgeführt. Der Gesamtumsatz des Aldehyds und der Esteranteil der Lanthan-thiolat katalysierten Tishchenko-Reaktionen von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in der Schmelze ist in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Abbildung 3.24 dargestellt.

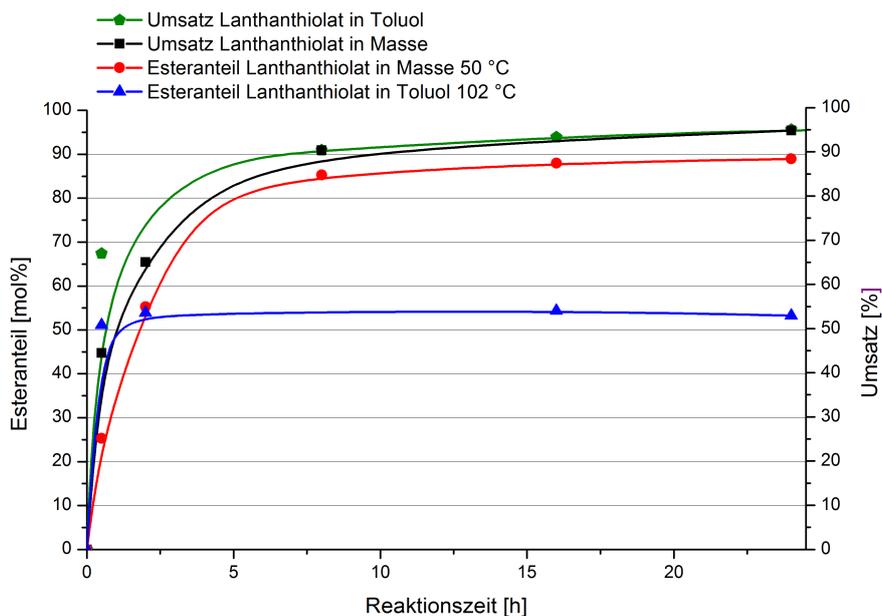


Abbildung 3.24 Umsatz zum Ester in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der Lanthanthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd.

Die zeitabhängige Beobachtung der Lanthanthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Toluol zeigte einen Anstieg des Gesamtumsatzes des Aldehyds bis 24 Stunden. Die Reaktion erreichte einen Umsatz von 96%.

Die Dimerisierung zeigte einen Esteranteil von 54 mol% nach 24 Stunden. Die Esterbildung steigt parallel zum Gesamtumsatz bis zu einer Reaktionszeit von 30 Minuten. Der Abbruch der Esterbildung hängt vermutlich mit der Probenahmentchnik zusammen. Der Lanthan-Komplex ist reaktiv gegenüber Feuchtigkeit, welche ungewollt eingeschleust werden könnte. Die erste Probennahme erfolgte nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten. Der Anteil des Esters betrug zu diesem Zeitpunkt 51 mol%. Es wurde nach einer Stunde ein Esteranteil von 54 mol% beobachtet. Der Esteranteil bleibt ab diesem Zeitpunkt konstant. Es keine weitere Esterbildung zu beobachten.

Das Lanthanalkoholat ist ein Zwischenprodukt der Tishchenko-Reaktion unter Verwendung von Lanthanthiolat. Das Alkoholat wird in Anwesenheit von Wasser zum Alkohol hydrolysiert. Der Anteil des Alkohols steigt mit zunehmender Reaktionszeit. Die zunehmende Bildung des Alkohols ist vermutlich durch Hydrolyse des Zwischenproduktes bedingt. Die Hydrolyse kann auf die eingebrachte Feuchtigkeit aufgrund der Probenahmentchnik zurückgeführt werden. Die Reaktionsbedingungen der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Toluol sind Tabelle 3.4 zu entnehmen.

3.2.4 Vergleich der Katalysatorsysteme

Die Darstellung des zeitabhängigen Gesamtumsatzes des Aldehyds als Funktion des Katalysators ermöglicht den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten in Abhängigkeit vom Katalysator. Die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd ist unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III), Brommagnesiumthiolat und der Kombination des Lanthan-Komplexes und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan (Lanthanthiolat) möglich. Es wurden Gesamtumsätze im Bereich von 82% bis 97% nach 24 Stunden erhalten. Die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung von 10 mol% Magnesiumthiolat zeigte den höchsten Gesamtumsatz des Aldehyds von 97%. Die Dimerisierung mit Lanthanthiolat ergab unabhängig von der Reaktionsführung einen Gesamtumsatz von 96%. Die Reaktion mit Magnesiumthiolat in einer Konzentration von 5 mol% erreichte einen Gesamtumsatz von 89%. Der niedrigste Umsatz von 82% wurde in der Dimerisierung mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) erhalten. Der Gesamtumsatz der Tishchenko-Reaktionen von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung der betrachteten Katalysatorsysteme in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist in Abbildung 3.26 zusammengefasst. Die Tishchenko-Reaktionen wurden, wie in den einzelnen Abschnitten beschriebenen, für

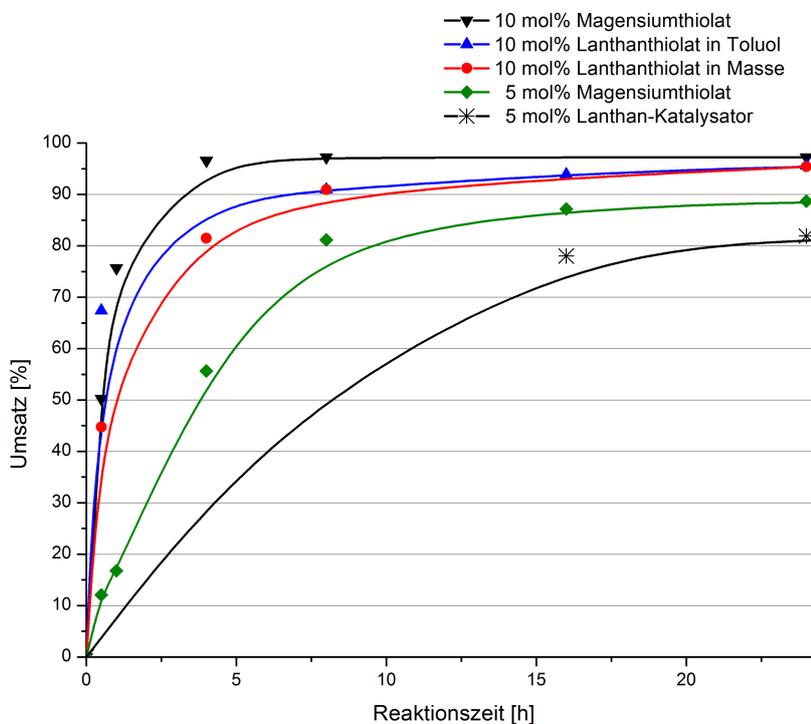


Abbildung 3.25 Darstellung des Esteranteils mit zunehmender Reaktionszeit und Vergleich der Aktivitäten der betrachteten Katalysatorsysteme für die Tishchenko-Reaktion.

eine Reaktionszeit von 24 Stunden verfolgt.

Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit für die Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten zeigte Magnesiumthiolat. Die Dimerisierung mit 10 mol% Magnesiumthiolat ergab einen Gesamtumsatz von 97% nach einer Reaktionszeit von vier Stunden. Die Tishchenko-Reaktion mit Lanthanthiolat zeigte ähnlich Umsätze von 96% nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden.

Lanthanthiolat ist hydrolyseempfindlicher im Vergleich zu Magnesiumthiolat aufgrund der Reaktivität des Lanthan-Komplex gegenüber Feuchtigkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Tishchenko-Reaktion mit Magnesiumthiolat und Lanthanthiolat ist zu Beginn der Reaktion vergleichbar. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Lanthanthiolat katalysierten Dimerisierung sinkt nach der ersten Probenahme. Das Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit ist auf die eingebrachte Feuchtigkeit infolge der Probenahmetechnik zurückzuführen. Der Katalysator Lanthanthiolat wird deaktiviert (vgl. Abschnitt 3.2.3).

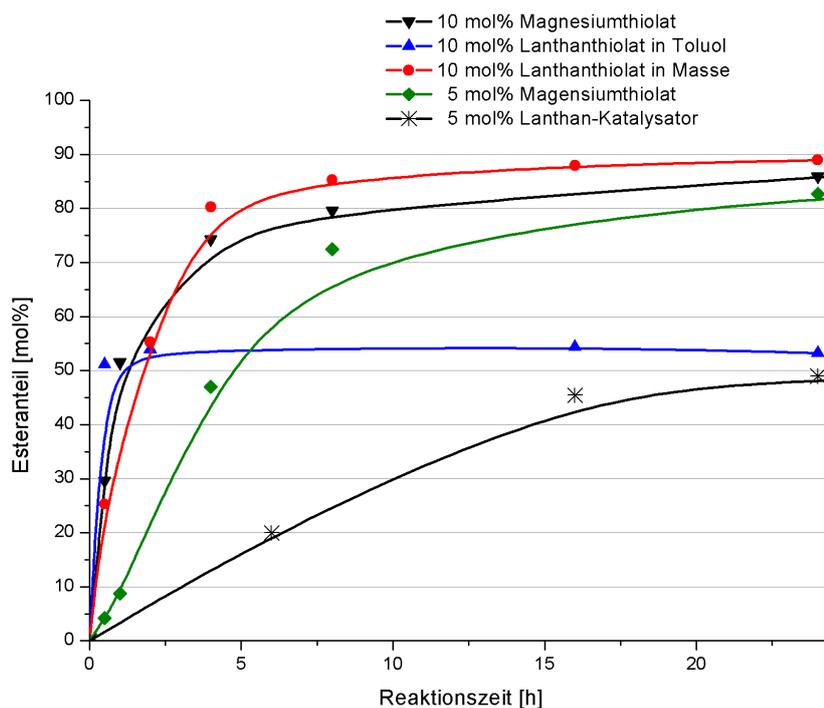


Abbildung 3.26 Darstellung des Esteranteils mit zunehmender Reaktionszeit und Vergleich der Aktivitäten der betrachteten Katalysatorsysteme für die Tishchenko-Reaktion.

Die beschriebenen Tishchenko-Reaktionen von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigten Esteranteil im Bereich von 49 bis 90 mol%. In Abbildung 3.26 ist der Esteranteil der Tishchenko-Reaktionen von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung der betrachteten Katalysatorsysteme in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zusammengefasst. Die

Dimerisierung unter Verwendung von 10 mol% Lanthanthiolat in Masse zeigte den höchsten Esteranteil von 90 mol% nach 24 Stunden. Die Reaktion mit Magnesiumthiolat ergab für eine Katalysatorkonzentration von 10 mol% einen Esteranteil von 86 mol%. Die Tishchenko-Reaktion mit 5 mol% Magnesiumthiolat zeigte einen Umsatz zum Ester von 83 mol%. Die Reaktion mit Lanthanthiolat in Toluol zeigte einen Esteranteil von 50 mol%. Der niedrigste Esteranteil von 49 mol% wurde unter Verwendung des reinen Lanthan-Komplexes erhalten.

Magnesiumthiolat zeigte als Katalysator für die Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten das größte Potential hinsichtlich der hohen Reaktionsgeschwindigkeit und der Unempfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit. Dieser Katalysator führt zu einem Gesamtumsatz von 97% sowie einem Esteranteil von 91 mol% nach 48 Stunden und ist unkompliziert handhabbar.

3.3 Betrachtung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion

Die Untersuchung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion ist für die Analyse des Reaktionsmechanismus der verwendeten Katalysatoren aufschlussreich. Bei der Kreuz-Tishchenko-Reaktion zweier verschiedener Aldehyde können vier Produkte, zwei Kreuzprodukte und zwei Homodimere, in Abhängigkeit der Reaktionsreihenfolge entstehen (Abbildung 3.27). Ein Vergleich der Reaktivitäten der Aldehyde ist aus dem Verhältnis der Produkte möglich. Das Ziel ist die Erweiterung der Kenntnisse des Reaktionsmechanismus bzw. der Reaktionskinetik der Tishchenko-Reaktion als Funktion des Katalysators. Die Komplexe

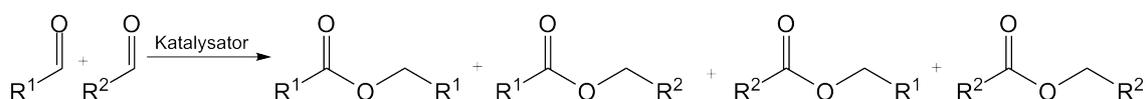


Abbildung 3.27 Darstellung der möglichen Reaktionsprodukte der Kreuz-Tishchenko-Reaktion.

Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III), Brommagnesiumthiolat und Lanthanthiolat wurden in der Kreuz-Tishchenko-Reaktion untersucht. Es wurden 3-Nitrobenzaldehyd, Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in einer Kreuzreaktion eingesetzt und die Produktverteilung mittels NMR-Analyse bestimmt.

Der Gesamtumsatz ist für die Auswertung der prozentualen Anteile der Produkte gering zu halten, um eine Aussage über die Reaktivitäten zu gewährleisten. Mit dem Fortschreiten der Reaktion verändern sich die Anteile der Aldehyde im Reaktionsgemisch und können von dem Ausgangsverhältnis der Edukte abweichen. Dies führt zu einer Verfälschung des Verhältnisses der Reaktionsprodukte und der resultierenden Schlussfolgerungen.

3.3.1 Benzaldehyd und 3-Nitrobenzaldehyd

Die Betrachtung der Kreuz-Tishchenko-Reaktionen von Benzaldehyd und 3-Nitrobenzaldehyd zeigten jeweils die zwei möglichen Kreuzprodukte und die Homodimere (Abbildung 3.27). Die Kreuz-Tishchenko-Reaktion unter Verwendung des reinen Lanthan-Komplexes ($La[N(SiMe_3)_2]_3$) bevorzugt die Umsetzung des elektronenarmen Benzaldehyds, 3-Nitrobenzaldehyd. 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoat wurde mit einem Anteil von 80% gebildet. Die Kreuzprodukte Benzyl-3-nitrobenzoat und 3-Nitrobenzylbenzoat entstanden zu 12% und 7%. Das Homodimer Benzylbenzoat wurde mit einem Anteil von 1% beobachtet. Die Lanthan katalysierte Tishchenko-Reaktion von elektronenarmen Benzaldehyden ist schneller im Vergleich zu elektronenreichen Benzaldehyden.^{[29][30]} Die Selektivität der Tishchenko-Reaktion wird durch die Übergangszustände der 1,2-Addition

und der Hydridübertragung bestimmt. Die bevorzugte Umsetzung des elektronenärmeren Aldehyds deutet auf negativ polarisierte Übergangszustände der Lanthan katalysierten Dimerisierung hin. Die Übergangszustände der 1,2-Addition und der Hydridübertragung werden durch einen elektronenarmen Benzaldehyd früher erreicht. Die Alkoxid- (1,2-Addition) bzw. die Hydridübertragung wird beschleunigt und das Produkt des elektronenärmeren Benzaldehyds bevorzugt gebildet. Die Kreuz-Reaktion in äquimolaren Stoffmengen der Aldehyde wurden mit 3 mol% des Katalysators in Masse bei der Schmelztemperatur von 3-Nitrobenzaldehyd (57 °C) und einer Reaktionszeit von einer Stunde durchgeführt. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 14%. Die Katalysatormengen für alle Kreuz-Tishchenko-Reaktionen wurden bezüglich der Gesamtstoffmenge der Aldehyde eingesetzt.

Die Auswertung und die Bestimmung der Verhältnisse der Produkte erfolgte mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Protonensignale der Methylengruppen der vier möglichen Produkte sind in Abbildung 3.28 als Ausschnitt aus einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gezeigt. Es sind die Protonensignale der Methylengruppe des reinen 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoats und des Benzylbenzoats dargestellt, welche zur eindeutigen Zuordnung dienen. Die chemische Verschiebung der Methylengruppen und deren Reihenfolge wer-

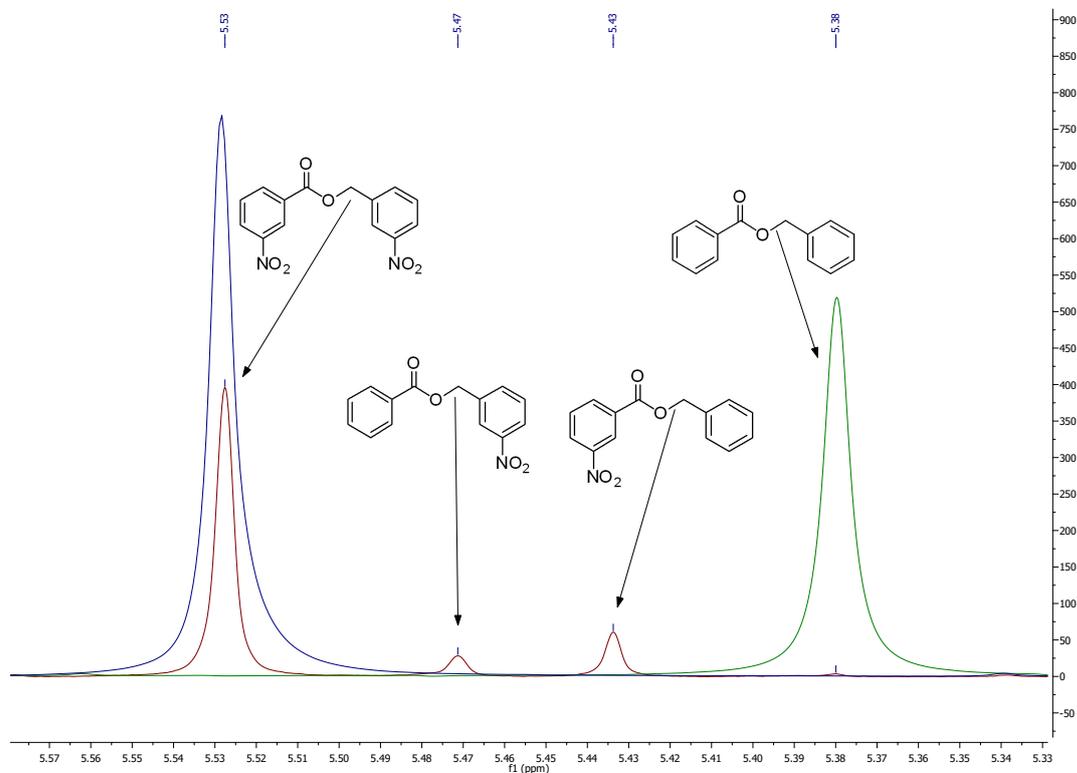


Abbildung 3.28 Ausschnitt aus einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von 3-Nitrobenzaldehyd und Benzaldehyd (rot) sowie der Tishchenko-Reaktion von 3-Nitrobenzaldehyd (blau) und Benzaldehyd (grün).

den durch die elektronenziehende Nitrogruppe bestimmt.^[31]

Die Tishchenko-Reaktion mit Brommagnesiumthiolat als Katalysator begünstigt die Bildung des Kreuzproduktes Benzyl-3-nitrobenzoat mit einem Anteil von 40%. Die drei weiteren Produkte wurden zu annähernd gleichen prozentualen Anteilen beobachtet. Das Kreuzprodukt 3-Nitrobenzylbenzoat wurde mit einem Anteil von 21% sowie die Homodimere 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoat mit 17% und Benzylbenzoat mit 22% gebildet. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug nach 30 Minuten 99%. Die Magnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion ist schneller im Vergleich zur Lanthan katalysierten Dimerisierung. Die 1,2-Addition und die Hydridübertragung sind nicht geschwindigkeitsbestimmend (vgl. Abschnitt 3.2.2). Es ist eine geringe Produktselektivität aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten.

Die Untersuchung der Produktverteilung zeigte eine begünstigte Bildung von Benzyl-3-nitrobenzoat. Der Thioester mit einem elektronenarmen aromatischen Rest beschleunigt die Thiolat- bzw. Hydridübertragung. Diese Beobachtung bestätigt die Vermutung der negativ polarisierten Übergangszustände in der 1,2-Addition und der Hydridübertragung analog zum Lanthan-Komplex. Die Kreuzreaktionen unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat als Katalysator wurde mit 20 mol% des Katalysators in Tetrahydrofuran und unter Rückfluss durchgeführt.

Die Kreuzreaktion von Benzaldehyd und 3-Nitrobenzaldehyd mit dem kombinierten Katalysatorsystem aus Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan zeigte eine bevorzugte Umsetzung des elektronenarmen 3-Nitrobenzaldehyds. 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoat wurde mit 61% als Hauptprodukt erhalten. Die Kreuzprodukte Benzyl-3-nitrobenzoat und 3-Nitrobenzylbenzoat entstanden zu 24% und 5%. Das zweite Homodimer Benzylbenzoat wurde mit einem Anteil von 9% beobachtet. Diese Produktverteilung ist analog zum reinen Lanthan-Katalysator mechanistisch auf die Stabilisierung der Übergangszustände zurückzuführen und bestätigt eine negative Polarisierung der Übergangszustände. Die Reaktion von Benzaldehyd und 3-Nitrobenzaldehyd in äquimolaren Stoffmengen wurden analog zu dem reinen Lanthan-Katalysator mit einer Katalysatorkonzentration von 3 mol% in Masse bei der Schmelztemperatur von 3-Nitrobenzaldehyd (57 °C) und einer Reaktionszeit von vier Stunden durchgeführt. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 1%. In Abbildung 3.29 sind die Ergebnisse der Kreuz-Tishchenko-Reaktionen von 3-Nitrobenzaldehyd und Benzaldehyd für die drei Katalysatorsysteme unter Verwendung von äquimolaren Stoffmengen der Aldehyde veranschaulicht.

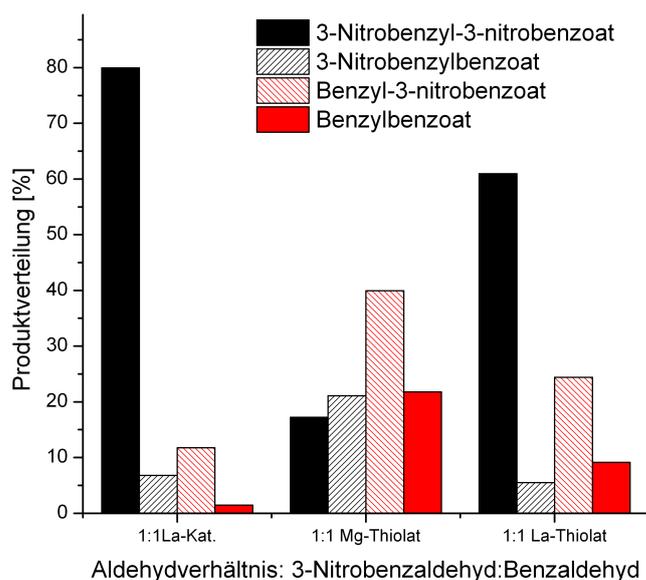


Abbildung 3.29 Graphische Darstellung der Produktverteilung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd und 3-Nitrobenzaldehyd unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) (La-Kat.), Brommagnesiumthiolat (Mg-Thiolat) und der Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan (La-Thiolat).

Die Produktverteilung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion unter Verwendung eines Überschusses eines Aldehyds gibt Aufschluss über die Selektivität des Katalysators. Benzaldehyd wurde zu 3-Nitrobenzaldehyd im Verhältnis von zwei zu eins eingesetzt. Es wurden für den entsprechenden Katalysator die oben beschriebenen Reaktionsbedingungen verwendet.

Die Kreuz-Tishchenko-Reaktion unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) zeigte eine bevorzugte Umsetzung des elektronenarmen Aldehyds für einen Überschuss an Benzaldehyd. Zwei Äquivalente Benzaldehyd zu einem Äquivalent 3-Nitrobenzaldehyd ergaben einen Gesamtumsatz der Aldehyde von 1%. Der Anteil von 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoat betrug 58%. Das Kreuzprodukt Benzyl-3-nitrobenzoat wurde in Anteilen von 23% erhalten. Die Anteile von Benzylbenzoat und 3-Nitrobenzoat lagen unter 10%. Die Selektivität der Umsetzung von 3-Nitrobenzaldehyd in der Lanthan katalysierten Kreuz-Tishchenko-Reaktion ist um 22% geringer im Vergleich zu äquimolaren Aldehydstoffmengen. Die Selektivität ist zu gunsten des Kreuzproduktes Benzyl-3-nitrobenzoat gesunken. Die begünstigte Bildung des Kreuzproduktes Benzyl-3-nitrobenzoat bestätigt die Annahme, dass der Übergangszustand der Alkoxid- und der Hydridübertragung negativ polarisiert sind. Ein elektronenarmen aromatischen Rest beschleunigt die Alkoxid- bzw. Hydridübertragung.

Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Kreuzreaktion zeigte die bevorzugte Bildung des

Homodimers des überschüssigen Aldehyds und des Kreuzproduktes Benzyl-3-nitrobenzoat. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 95% nach vier Stunden. Die Kreuzreaktion von zwei Äquivalenten Benzaldehyd zu einem Äquivalent 3-Nitrobenzaldehyd ergab Benzyl-3-nitrobenzoat mit 39% und Benzylbenzoat mit 42%. Das zweite Kreuzprodukt 3-Nitrobenzylbenzoat entstand zu 13% und 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoat zu 6%. Diese Produktverteilung bestätigt die Vermutung der beschleunigten Reaktion des Thioesters mit einem elektronenarmen aromatischen Restes aufgrund eines negativ polarisierten Übergangszustandes. Benzalbenzoat entsteht aufgrund des im Überschuss vorliegenden Aldehyds Benzaldehyd. Die Selektivität wird durch die Überschusskomponente bestimmt. Die Untersuchung der Produktverteilung der Lanthanthiolat katalysierten Kreuzreaktionen von zwei Äquivalenten Benzaldehyd zu einem Äquivalent 3-Nitrobenzaldehyd zeigte die bevorzugte Bildung von Benzylbenzoat mit einem Anteil von 64%. Das Kreuzprodukt Benzyl-3-nitrobenzoat wurde mit einen Anteil von 20% und die beiden weiteren Produkte von unter 10% erhalten. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 1%. Die Selektivität der Kreuz-Tishchenko-Reaktion wird durch den überschüssigen Aldehyd bestimmt. Die 1,2-Addition und die Hydridübertragung sind, wie in der Magnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion, schneller im Vergleich zur Lanthan katalysierten Dimerisierung. Sie bestimmen nicht die Selektivität. Die Ergebnisse der Kreuz-Tishchenko-Reaktionen mit einem Überschuss an Benzaldehyd sind in Abbildung 3.30 dargestellt.

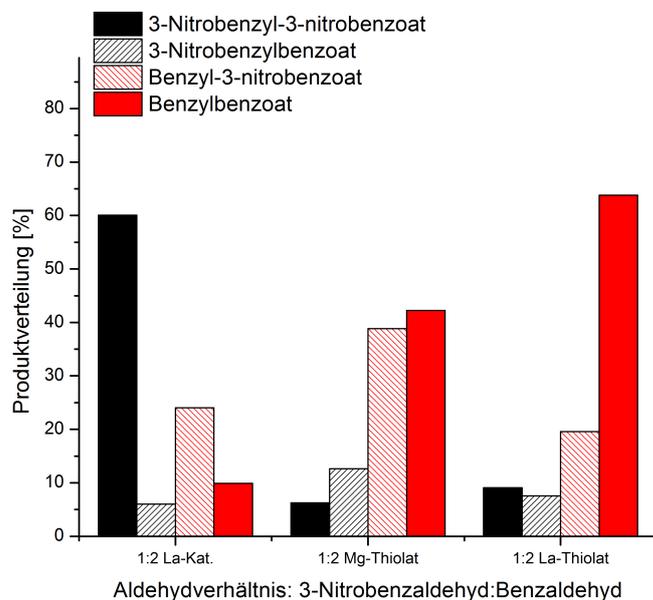


Abbildung 3.30 Graphische Darstellung der Produktverteilung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd und 3-Nitrobenzaldehyd im Stoffmengenverhältnissen von zwei zu eins unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) (La-Kat.), Brommagnesiumthiolat (Mg-Thiolat) und der Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan (La-Thiolat).

Die Lanthan katalysierte Kreuzreaktion mit einem Überschuss an 3-Nitrobenzaldehyd zeigte die ausschließliche Bildung des 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoats. Diese Beobachtung entspricht auf Grundlage der bevorzugten Umsetzung von 3-Nitrobenzaldehyd der Erwartung. Das Experiment wurde nach einer Stunde bei einem Gesamtumsatz von 73% abgebrochen. Die Aldehyde wurden im Stoffmengenverhältnis 3-Nitrobenzaldehyd zu Benzaldehyd von zwei zu eins eingesetzt und analog zu den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen des jeweiligen Katalysators durchgeführt. Die Ergebnisse der Kreuz-Tishchenko-Reaktionen mit einem Überschuss an 3-Nitrobenzaldehyd sind in Abbildung 3.31 dargestellt.

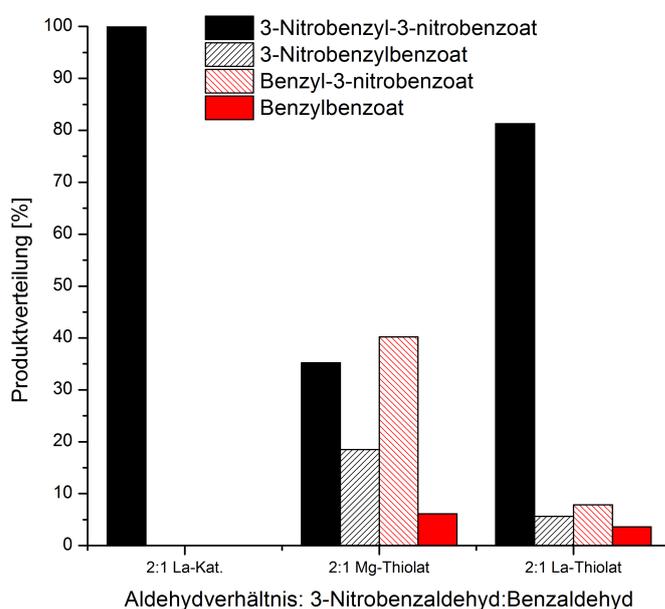


Abbildung 3.31 Graphische Darstellung der Produktverteilung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd und 3-Nitrobenzaldehyd im Stoffmengenverhältnissen von eins zu zwei unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) (La-Kat.), Brommagnesiumthiolat (Mg-Thiolat) und der Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan (La-Thiolat).

Die Kreuzreaktion mit Magnesiumthiolat und einem Überschuss an 3-Nitrobenzaldehyd zeigte Benzyl-3-nitrobenzoat mit einem Anteil von 40% und 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoat mit einem Anteil von 35% als Hauptprodukte. 3-Nitrobenzylbenzoat wurde mit einem Anteil von 18% und Benzylbenzoat von 6% beobachtet. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 96%. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den negativ polarisierten Übergangszustände sowie der Bestimmung der Selektivität durch die Überschuskomponente.

Die Lanthanthiolat katalysierte Kreuz-Tishchenko-Reaktion mit einem Überschuss an 3-Nitrobenzaldehyd zeigte die begünstigte Bildung von 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoat mit 83%. Die Kreuzprodukte Benzyl-3-nitrobenzoat wurden anteilig mit 8% und 3-Nitro-

benzylbenzoat mit 6% sowie das Homodimer Benzylbenzoat mit 4% beobachtet. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 79%. Der elektronenarme Aldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, wird bevorzugt umgesetzt. Die Reaktion ist mit einem elektronenarmen Aldehyd schnell im Vergleich zu Benzaldehyd, dies bestätigt der Gesamtumsatz nach vier Stunden. Die Selektivität der Kreuz-Tishchenko-Reaktion wird von der Überschuskomponente bestimmt.

3.3.2 Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd

Die Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd mit dem Lanthan-Katalysator ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) zeigte eine begünstigte Umsetzung des elektronenärmeren Aldehyds. Benzylbenzoat wurde mit einem Anteil von 58% erhalten. Die Kreuzprodukte 3,4-Dimethoxybenzylbenzoat und Benzyl-3,4-dimethoxybenzoat entstanden zu 24% und 8%. Das Homodimer 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat wurde mit einem Anteil von 10% beobachtet. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 2%. Die begünstigte Reaktion des elektronenärmeren Aldehyds steht im Einklang mit einem negativ polarisiertem Übergangszustand. Die Selektivität ist im Vergleich zur Kreuz-Tishchenko-Reaktion von 3-Nitrobenzaldehyd und Benzaldehyd geringer. Benzaldehyd hat eine höhere Elektronendichte am Reaktionszentrum im Vergleich zu 3-Nitrobenzaldehyd. Der Übergangszustand ist später im Vergleich zu 3-Nitrobenzaldehyd. Die Selektivität der 1,2-Addition und die Hydridübertragung ist geringer. Die Kreuz-Reaktion mit äquimolaren Stoffmengen der Aldehyde wurden mit einer Katalysatorkonzentration von 3 mol% in Masse bei der Schmelztemperatur von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (45 °C) und einer Reaktionszeit von 24 Stunden durchgeführt.

Die Kreuzreaktionen von Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat als Katalysator zeigte eine Produktverteilung zu annähernd gleichen Anteilen. Die Kreuzprodukte 3,4-Dimethoxybenzylbenzoat und Benzyl-3-nitrobenzoat wurden zu 28% und 22% gebildet. Die Homodimere Benzylbenzoat und 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat wurden zu 26% und 23% erhalten. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 99%. Die beobachtete Produktverteilung ist mit der Reaktionsgeschwindigkeit analog zur Kreuz-Tishchenko-Reaktion von 3-Nitrobenzaldehyd und Benzaldehyd zu begründen. Es ist keine Produktselektivität zu beobachten. Die Kreuzreaktion in äquimolaren Stoffmengen wurde analog mit 20 mol% des Katalysators in Tetrahydrofuran unter Rückfluss und einer Reaktionszeit von vier Stunden durchgeführt.

Die Lanthanthiolat katalysierte Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte die fast ausschließliche Umsetzung des elektronenärmeren

Aldehyds. Benzylbenzoat wurde mit einem Anteil von 99% erhalten. Es wurde das Kreuzprodukt 3,4-Dimethoxybenzylbenzoat mit weniger als 1% beobachtet. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 1%. Der Übergangszustand der 1,2-Addition und der Hydridübertragung wird vom Aldehyd bestimmt. Die Übergangszustände mit einem elektronenreichen aromatischen Rest (3,4-Dimethoxybenzaldehyd) sind späte Übergangszustände und werden nahezu nicht gebildet. Es wird der elektronenärmere Aldehyd, Benzaldehyd, bevorzugt umgesetzt. Die Reaktionen mit Lanthanthiolat wurden analog zum reinen Lanthan-Katalysator durchgeführt. Die Ergebnisse der Kreuz-Tishchenko-Reaktionen für die drei Katalysatorsysteme unter Verwendung von äquimolaren Stoffmengen der eingesetzten Aldehyde sind in Abbildung 3.32 graphisch dargestellt.

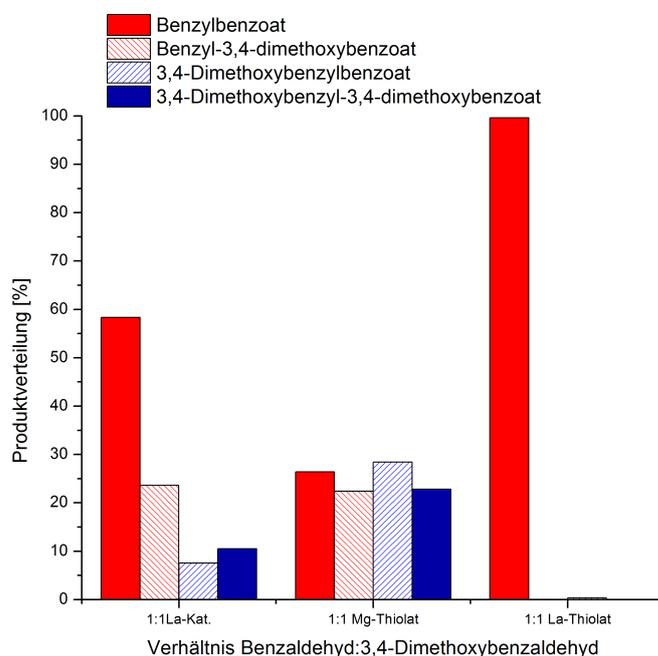


Abbildung 3.32 Graphische Darstellung der Produktverteilung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung des angegebenen Katalysatorsystems.

Die Kreuz-Tishchenko-Reaktion katalysiert mit dem Lanthan-Komplex und einem Überschuss an 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte eine bevorzugte Bildung des Kreuzproduktes 3,4-Dimethoxybenzylbenzoat mit einem Anteil von 55%. Die Homodimere 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat und Benzylbenzoat entstanden zu 38% und 3% sowie das Kreuzprodukt Benzyl-3-nitrobenzoat zu 4%. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 1%. Benzaldehyd hat eine höhere Elektronendichte am Reaktionszentrum im Vergleich zu 3-Nitrobenzaldehyd. Die Selektivität der 1,2-Addition und die Hydridübertragung ist geringer analog zu äquimolaren Stoffmengen der Aldehyde. Die Produktselektivität

verlagert sich zu Gunsten von 3,4-Dimethoxybenzylbenzoat und des Homodimeres der Überschusskomponente. Die Kreuzreaktionen wurden analog zu den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen des jeweiligen Katalysatorsystems unter Einsatz von einem Äquivalent Benzaldehyd zu zwei Äquivalenten 3,4-Dimethoxybenzaldehyd durchgeführt.

Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Reaktion bevorzugte die Bildung des Homodimers 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoats mit einem Anteil von 41%. Die Kreuzprodukte 3,4-Dimethoxybenzylbenzoat und Benzyl-3-nitrobenzoat wurden mit Anteilen von 29% und 18% sowie für Benzylbenzoat 12% erhalten. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 97%. Die Selektivität der Kreuz-Tishchenko-Reaktion wird durch den überschüssigen Aldehyd bestimmt.

Die Lanthanthiolat katalysierte Kreuzreaktion von einem Äquivalent Benzaldehyd zu zwei Äquivalenten 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte Benzylbenzoat als Hauptprodukt mit 79%. Benzyl-3-nitrobenzoat wurde mit einem Anteil von 13%, 3,4-Dimethoxybenzylbenzoat mit 7% und das Homodimer 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat mit 1% beobachtet. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 2%. Diese Produktverteilung steht im Einklang mit der Bestimmung der Selektivität der Lanthanthiolat katalysierten Kreuz-Tishchenko-Reaktion durch Benzaldehyd analog zu äquimolaren Aldehydstoffmengen. Die Ergebnisse der Kreuz-Tishchenko-Reaktionen für die drei Katalysatorsysteme unter Verwendung eines Überschusses an 3,4-Dimethoxybenzaldehyd sind in Abbildung 3.33 graphisch dargestellt.

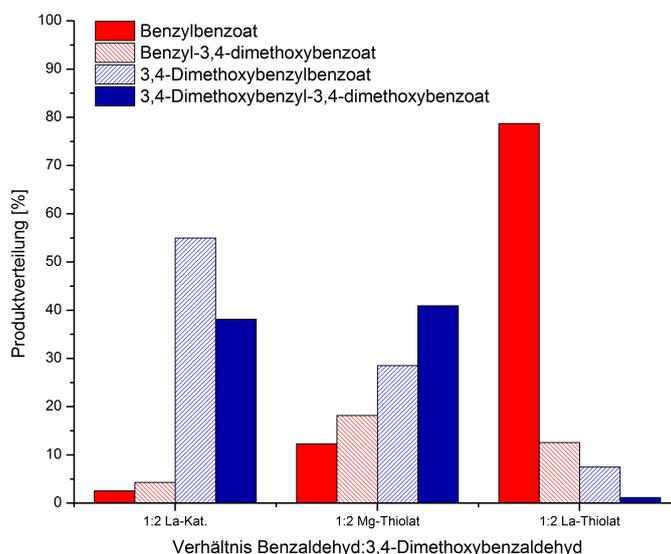


Abbildung 3.33 Graphische Darstellung der Produktverteilung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd im Stoffmengenverhältnis von eins zu zwei unter Verwendung des angegebenen Katalysatorsystems.

3.3.3 3-Nitrobenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd

Die Kreuz-Tishchenko-Reaktion von 3-Nitrobenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd mit dem Lanthan-Katalysator ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) zeigte eine bevorzugte Bildung des 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoats mit einem Anteil von 77%. Die Kreuzprodukte 3,4-Dimethoxybenzyl-3-nitrobenzoat und 3-Nitrobenzyl-3,4-dimethoxybenzoat entstanden zu 18% und 4%. Das Homodimer 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat wurde mit einem Anteil von 1% beobachtet. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 29%. Diese Beobachtung entspricht der bevorzugten Umsetzung von 3-Nitrobenzaldehyd infolge der negativ polarisierten Übergangszustände der 1,2-Addition und der Hydridübertragung. Die Reaktionen wurden mit 3 mol% des Katalysators in Masse bei der Schmelztemperatur von 3-Nitrobenzaldehyd (57 °C) und einer Reaktionszeit von vier Stunden durchgeführt.

Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Kreuzreaktionen von 3-Nitrobenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd zeigte eine Begünstigung der Bildung des Kreuzproduktes 3,4-Dimethoxybenzyl-3-nitrobenzoat. Das Kreuzprodukt 3,4-Dimethoxybenzyl-3-nitrobenzoat wurde mit einem Anteil von 37% und das zweite Kreuzprodukt 3-Nitrobenzyl-3,4-dimethoxybenzoat mit 26% erhalten. Die Homodimere 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoat wurden mit 20% und 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat mit 16% gebildet. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 88%. Diese Produktverteilung ist auf die Beschleunigung der 1,2-Addition und der Hydridübertragung analog zur Magnesiumthiolat katalysierten Kreuz-Tishchenko-Reaktion von 3-Nitrobenzaldehyd und Benzaldehyd und den negativ polarisierten Übergangszuständen zurückzuführen. Die Kreuzreaktionen wurden mit 20 mol% des Katalysators in Tetrahydrofuran unter Rückfluss und einer Reaktionszeit von 24 Stunden durchgeführt.

Die Kreuzreaktion mit Lanthanthiolat zeigte eine begünstigte Umsetzung des elektronenarmen Aldehyds 3-Nitrobenzaldehyd. Das Homodimer 3-Nitrobenzyl-3-nitrobenzoats wurde als Hauptprodukt mit 61% beobachtet. 3,4-Dimethoxybenzyl-3-nitrobenzoat wurde mit 30% sowie 3-Nitrobenzyl-3,4-dimethoxybenzoat mit 7% erhalten. Das Homodimer 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat entstand zu 2%. Der Gesamtumsatz der Aldehyde betrug 32%. Diese Beobachtung steht mit der bevorzugten Umsetzung von 3-Nitrobenzaldehyd infolge der negativ polarisierten Übergangszustände im Einklang. Die Kreuzreaktionen mit Lanthanthiolat wurden analog zum reinen Lanthan-Katalysator mit einer Reaktionszeit von 24 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse der Kreuz-Tishchenko-Reaktionen für die drei Katalysatorsysteme unter Verwendung von äquimolaren Stoffmengen der Aldehyde sind in Abbildung 3.34 veranschaulicht.

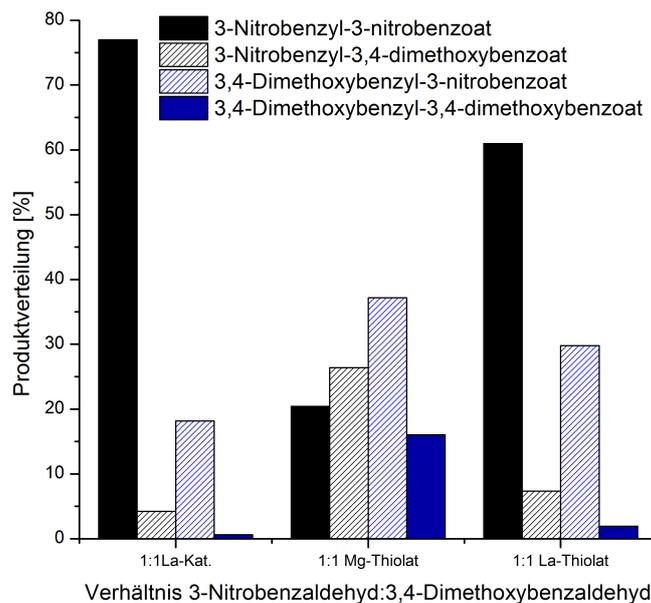


Abbildung 3.34 Graphische Darstellung der Produktverteilung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von 3-Nitrobenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung des angegebenen Katalysatorsystems.

3.3.4 Mechanistische Schlussfolgerung

Die Selektivität der Kreuz-Tishchenko-Reaktion ist mechanistisch auf die Übergangszustände der 1,2-Addition und der Hydridübertragung zurückzuführen. Die Kreuzreaktion unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) bevorzugt die Umsetzung des elektronenärmeren Aldehyds. Die erhaltenen Ergebnisse lassen auf negativ polarisierte Übergangszustände in der 1,2-Addition und der Hydridübertragung aufgrund der bevorzugten Reaktion des elektronenärmeren Aldehyds schließen.

Die Magnesiumthiolat katalysierte Kreuz-Tishchenko-Reaktion zeigte eine geringe Produktselektivität. Diese Beobachtung ist vermutlich auf die höhere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum reinen Lanthan-Komplex und Lanthanthiolat bzw. auf die Umesterung als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt zurückzuführen. Die Gesamtsätze der Kreuzreaktionen mit Magnesiumthiolat lagen im Bereich von 80% bis 99% nach einer Reaktionszeit von vier Stunden. Die Untersuchung der Produktverteilung zeigte die begünstigte Bildung des Kreuzproduktes mit dem elektronenärmeren Aldehyd als Säurerest für die Magnesiumthiolat katalysierte Kreuzreaktion. Die Reaktionsreihenfolge der aromatischen Aldehyde bestätigt eine negative Polarisierung der Übergangszustände der 1,2-Addition und der Hydridübertragung.

Die Kreuz-Tishchenko-Reaktion mit der Kombination des reinen Lanthan-Komplexes und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan (Lanthanthiolat) begünstigt die Umsetzung des elektronenärmeren Aldehyds in einer geringeren Selektivität im Vergleich zum reinen Lanthan-

Komplex. Die 1,2-Addition und die Hydridübertragung werden beschleunigt und die Umesterung ist analog zum Magnesiumthiolat der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt. Die Produktselektivität sinkt vermutlich aufgrund des Reaktionsschrittes der Umesterung. Die Produktverteilung der Kreuzreaktion von verschiedenen substituierten aromatischen Aldehyden bestätigt negativ polarisierte Übergangszustände der 1,2-Addition und der Hydridübertragung analog zum reinen Lanthan-Komplex.

4 Polyester auf Basis von Vanillin

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillinderivaten für die Synthese von Vanillin basierten Polyestern. In diesem Kapitel werden die Synthesen der Dialdehyde aus Vanillin vorgestellt sowie die Synthesen der Polyester unter Verwendung der betrachteten Katalysatoren und die Charakterisierung der Produkte beschrieben.

4.1 Synthese der Dialdehyde

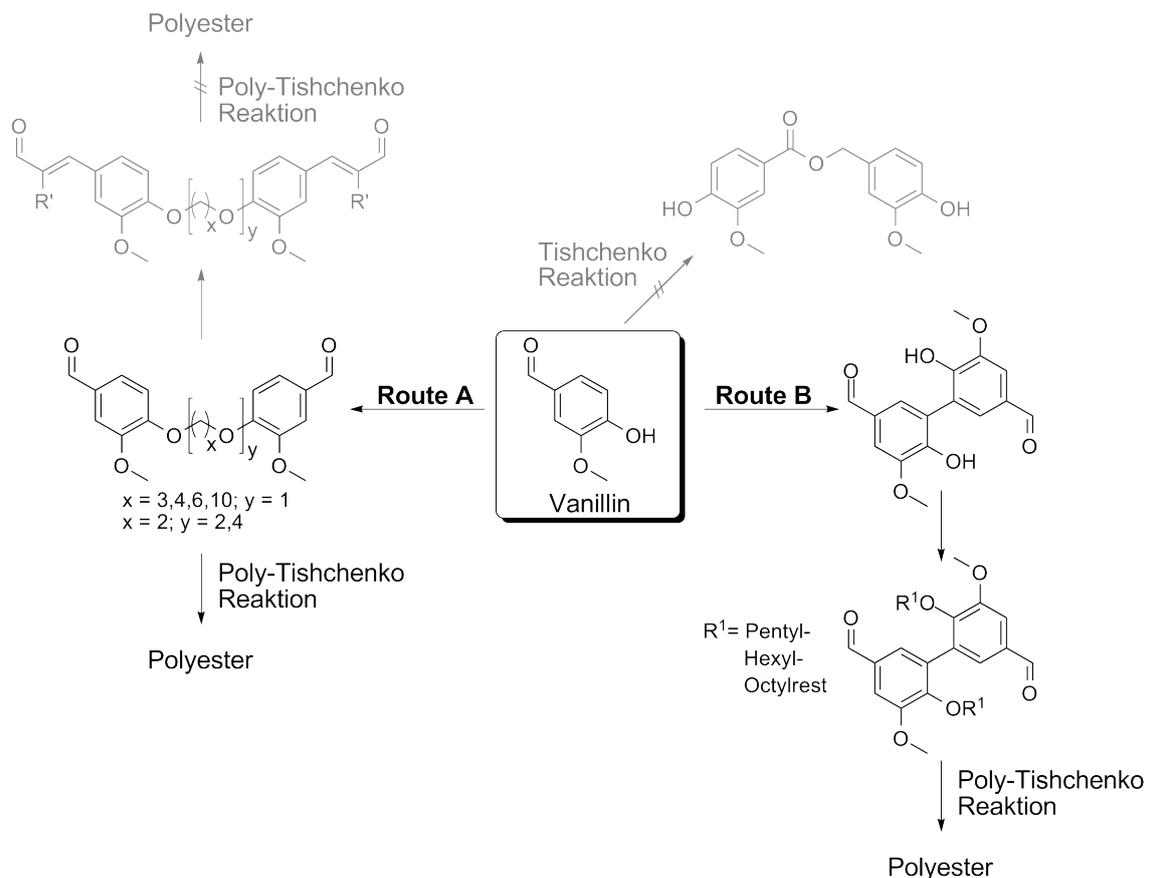


Abbildung 4.1 Synthesepfad für die Herstellung von Vanillin basierten Polyestern.

Das Ziel ist Vanillin auf möglichst einfachem und effizientem Weg zu Dialdehyden zu modifizieren bzw. verknüpfen, um geeignete Monomere für die Poly-Tishchenko-Reaktion zu erhalten. Eine Möglichkeit ist die Bildung von Dialdehyden, indem zwei Vanillinmoleküle über die phenolische Funktion verbrückt werden (Abb.4.1 Route A). Eine weitere Methode ist die direkte Verknüpfung von zwei Vanillinmolekülen mit Hilfe einer oxidativen Kupplung (Abb.4.1 Route B). Über beide Verfahren konnten Dialdehyde hergestellt und Monomere aus Vanillin für die Poly-Tishchenko-Reaktion generiert werden. In Abbildung 4.1 ist ein Synthesepfad für die Vanillin basierenden Monomere gezeigt. Es wurde eine hohe Reinheit der Monomere angestrebt, um für die Poly-Tishchenko-Reaktion einen hohen Umsatz zu gewährleisten und Nebenreaktionen zu vermeiden.

4.1.1 Dimerisierung von Vanillin über die phenolische Funktion

Die Verknüpfung zweier Vanillinmoleküle über die phenolische Funktion kann u.a. mittels einer Alkylkette oder einer Ethylenglycolkette erfolgen. In beiden Fällen bleibt der elektronenschiebende Effekt des *para*-Substituenten erhalten und die elektronischen Verhältnisse im aromatischen Aldehyd ändern sich nur geringfügig. Die Hydroxyfunktion wird zu einer Etherfunktion überführt und kann die Tishchenko-Reaktionen durch Deprotonierung und durch mögliche Desaktivierung des Katalysators nicht beeinflussen.

Vanillin wurde mit Kaliumcarbonat und α, ω -Dibromalkanen in Acetonitril unter Rückfluss für die Synthese von α, ω -Divanillinalkylether erhitzt.^[36] Das Produkt fiel als farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung aus und konnte mittels Filtration isoliert werden. Ethernverbrückte Dialdehyde konnten als farblose Feststoffe in Ausbeuten zwischen 85% und 98% erhalten werden. In der folgenden Abbildung 4.2 sind die Reaktionsbedingungen sowie die Ausbeuten der einzelnen Monomere dargestellt.

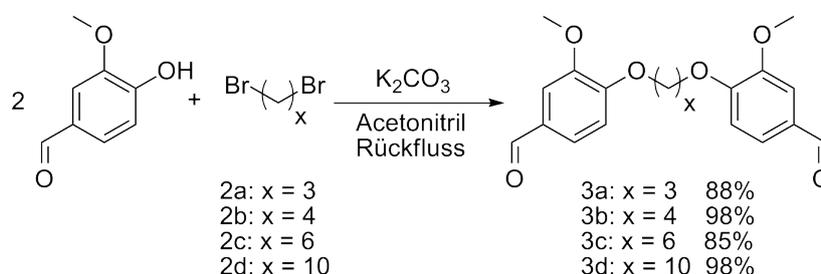


Abbildung 4.2 Reaktionsbedingungen für die Synthese von α, ω -Divanillinalkylether.

Eine Verlängerung der Alkylkette zwischen zwei etherverbrückten Vanillinmolekülen führt zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes. Divanillinhexyl- und Divanillindecylether wei-

sen niedrigere Schmelzpunkte im Vergleich zum Monomer Divanillinbutylether auf. Die Löslichkeit der Dialdehyde in polaren Lösungsmitteln nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge zwischen den Vanillinmolekülen zu. Eine erwartete bessere Löslichkeit der alkyletherverbrückte Derivate mit langen Alkylketten in unpolaren Lösungsmitteln konnte nicht beobachtet werden. In Tabelle 4.1 sind die Schmelztemperaturen sowie die Löslichkeiten der α , ω -Divanillinalkylether dargestellt.

Tabelle 4.1 Schmelztemperaturen und Löslichkeiten der α , ω -Divanillinalkylether.

Monomer	Schmelztemperatur	Löslichkeit [mg/mL]			
		Toluol	THF	Dioxan	Dioxan ΔT
Divanillinpropylether	141 °C	-	80	50	330
Divanillinbutylether	156 °C	-	80	70	375
Divanillinhexylether	143 °C	-	205	215	455
Divanillindecylether	115 °C	-	125	115	880

- nicht löslich

Die Verknüpfung zweier Vanillinmoleküle mit Hilfe von Ethylenglycol-Einheiten ist eine weitere Option zur Synthese von Dialdehyden. Die Reaktion wurde unter analogen Bedingungen zur ersten beschriebenen Monomersynthese mit Kaliumcarbonat in Acetonitril unter Rückfluss durchgeführt. Es wurden Diethylenglycolditosylat und Tetraethylenglycoldichlorid als Verknüpfungsreagenzien eingesetzt. In Abbildung 4.3 sind die Reaktionsbedingungen sowie die Ausbeute für Divanillindiethylenglycolether dargestellt. Der Dialdehyd Divanillindiethylenglycolether wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 58% erhalten.

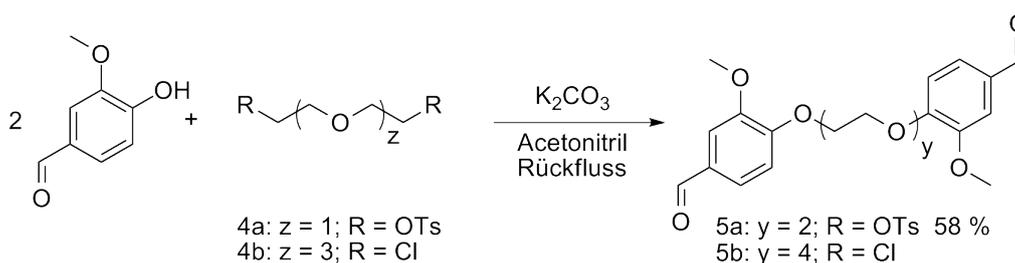


Abbildung 4.3 Reaktionsbedingungen für die Synthese von Divanillinethylen glycolether.

Die Reaktion von Vanillin mit Tetraethylenglycoldichlorid zeigte unter diesen Bedingungen Umsätze unter 10%. Eine Umsatzsteigerung konnte mittels Lösungsmittelvariation erzielt werden. Nach der Optimierung dieser Reaktion wurde mit Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Base eine Rohausbeute von 84% erreicht. In Tabelle

4.2 sind die Ergebnisse der Reaktionsoptimierung sowie die eingesetzten Lösungsmittel und Basen zusammengefasst. Die Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Der Dialdehyd Divanillintetraethylenglycolether wurde als gelbes viskoses Öl in einer Ausbeute von 52% erhalten.

Tabelle 4.2 Ergebnisse der Reaktionsoptimierung der Synthese von Divanillintetraethylenglycolether.

Reaktion	Lösungsmittel	Reaktions- temperatur	Base	Ergebnis
A	Acetonitril	82 °C	Kaliumcarbonat	Produktgemisch
B	Dichlormethan	25 °C	DMAP + KI	kein Produkt
C	Tetrahydrofuran	65 °C	DMAP + KI	Produktgemisch
D	Dimethylsulfoxid	85 °C	Kaliumcarbonat	Rohausbeute 84%

DMAP - 4-(Dimethylamino)-pyridin; KI - Kaliumiodid

Die erhaltenen Produkte wurden nach der Extraktion aus der Reaktionslösung und der säulenchromatographischen Reinigung rein isoliert. Die Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie hatte einen Ausbeuteverlust zur Folge.

Die Verknüpfung von Vanillin mit Ethylenglycol-Einheiten kann zu der Erniedrigung des Schmelzpunktes führen. Die Erniedrigung der Schmelzpunkte konnte für Divanillintetraethylenglycolether erreicht werden. Der Schmelzpunkt lag unterhalb der Raumtemperatur. Der Schmelzpunkt von Divanillindiethylenglycolether konnte nicht bestimmt werden infolge der Zersetzung des Monomeres ab 250 °C.

Die Einführung von Ethylenglycol-Einheiten konnte keine Verbesserung der Löslichkeit dieser Monomere ermöglichen. Sie zeigten keine verbesserte Löslichkeit in unpolaren oder polaren Lösungsmitteln im Vergleich zu den α , ω -alkylveretherten Divanillin-Derivaten.

4.1.2 Oxidative Kupplung von Vanillin

Eine weitere Möglichkeit Dialdehyde aus Vanillin zu gewinnen ist die Umsetzung von Vanillin in einer oxidativen Kupplung zu 5,5'-Bisvanillin. Diese Reaktion wurde zunächst analog zu der von *D.R. Kelly* beschriebenen Synthese durchgeführt.^[37] Vanillin wurde mit Dikaliumperoxodisulfat und Eisen(II)-sulfat in einem Aceton-Wasser-Gemisch bei 50 °C zur Reaktion gebracht. 5,5'-Bisvanillin wurde in einer Ausbeute von 62% nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen erhalten. Es wurde die Aldolreaktion von Vanillin und Aceton als Nebenreaktion beobachtet.

Die Ausbeute konnte mittels der Verwendung von reinem Wasser als Lösungsmittel auf 85% erhöht werden. Die Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Das Produkt 5,5'-Bisvanillin fiel als brauner Feststoff aus der Reaktionslösung aus und konnte nach weiterer Reinigung rein isoliert werden.

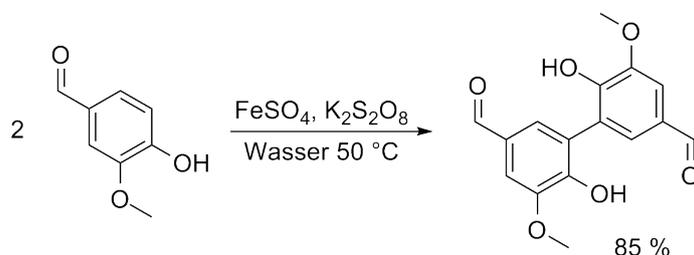


Abbildung 4.4 Reaktionsbedingungen für die Synthese von 5,5'-Bisvanillin.

Die Raum-Zeitausbeute kann anhand einer Temperatur- und Reaktionszeitvariation erhöht werden. 5,5'-Bisvanillin wurde nach einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 65 °C in einer Ausbeute von 88% erhalten.

Die oxidative Kupplung benötigt eine Reaktionszeit von sechs Tagen. Die Temperaturerhöhung zeigte keinen Einfluss auf die Reaktionszeit. Der Umsatz des Eduktes wurde während der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der oxidativen Kupplung von Vanillin bei den oben beschriebenen Bedingungen gezeigt.

Tabelle 4.3 Ergebnisse der Temperaturerhöhung zur Optimierung der Synthese von 5,5'-Bisvanillin.

Reaktion	Temperatur	Ausbeute in [%]
A	50 °C	85
B	65 °C	88
C	70 °C	85
D	80 °C	82
E	100 °C	79

Die Tishchenko-Reaktionen von Phenolen bzw. Vanillin findet mit den verwendeten Katalysatoren nicht statt aufgrund der Deprotonierung der Hydroxyfunktion und einer vermuteten Desaktivierung des Katalysators (vgl. Abschnitt 3.2.2). Die Hydroxyfunktionen des 5,5'-Bisvanillins wurden in einem zweiten Reaktionsschritt blockiert. Eine Option ist die Umsetzung des 5,5'-Bisvanillins mit Alkylhalogeniden im basischen Milieu analog zu einer Williamson'schen Ethersynthese.

Es wurden veretherte Bisvanillin-Derivate mit Ausbeuten im Bereich von 60 bis 70% synthetisiert. Die Reaktionsbedingungen mit den Alkylhalogeniden Pentyliodid, Hexylbromid und Octylbromid sind in der Abbildung 4.5 dargestellt.

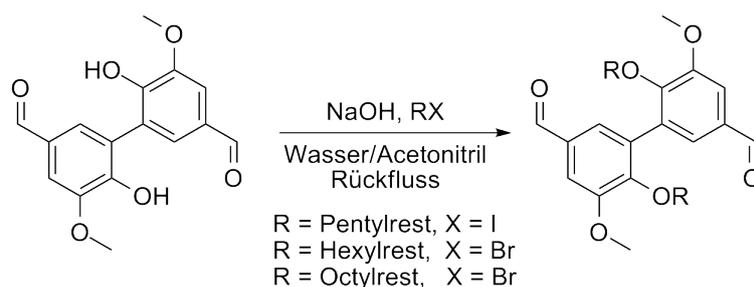


Abbildung 4.5 Reaktionsbedingungen für die Synthese von 4,4'-Dialkyl-5,5'-bisvanillin.

Die Reaktion wurde in einem Zwei-Phasen-System bestehend aus wässriger Natriumhydroxidlösung und Acetonitril realisiert. Eine stark basische Lösung ist für das vollständige Lösen des Eduktes 5,5'-Bisvanillin notwendig. Das Alkylhalogenid und das Produkt sind in wässrigen Lösungen unlöslich. Ein organisches Lösungsmittel war für die Durchführung dieser Reaktion erforderlich.

Die Verbesserung des Phasentransfers kann zu einer Ausbeutesteigerung führen. Eine Ausbeutesteigerung für die Reaktion von 5,5'-Bisvanillin und Pentyliodid mit einer Rohausbeute von 89% wurde mit Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator erzielt. Es wurden verschiedene Tetrabutylammoniumsalze als Phasentransferkatalysatoren hinsichtlich einer Ausbeutesteigerung untersucht. Die eingesetzten Tetrabutylammoniumsalze sowie die erhaltenen Ausbeuten des Rohproduktes für diese Reaktionen sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4 Ergebnisse der Zwei-Phasen-Reaktionen von 5,5'-Bisvanillin mit Pentyliodid unter Verwendung von Phasentransferkatalysatoren.

Reaktion	Phasentransferkatalysator	Rohausbeute in [%]
A	ohne	82
B	Tetrabutylammoniumchlorid (TBAC)	56
C	Tetrabutylammoniumbromid (TBAB)	89
D	Tetrabutylammoniumiodid (TBAI)	83

Die Reaktion von 5,5'-Bisvanillin wurde aufgrund des Umsatzes von 89% mit Tetrabutylammoniumbromid für weitere Alkylhalogenide durchgeführt. In der Tabelle 4.5 sind die Ausbeuten der Bisvanillin-Derivate sowie die verwendeten Alkylhalogenide unter der Verwendung von Tetrabutylammoniumbromid zusammengefasst.

Eine hohe Reinheit der Monomere wurde mit einer säulenchromatographischen Reinigung erreicht. Die Produkte wurden als gelbe viskose Öle mit Schmelzpunkten unterhalb der Raumtemperatur erhalten. Sie zeigten eine sehr gute Löslichkeit in unpolaren sowie polaren Lösungsmitteln, wie Toluol und Tetrahydrofuran.

Tabelle 4.5 Ergebnisse der Synthesen von 4,4'-Dialkyl-5,5'-bisvanillin-Derivaten.

Monomer	Alkylhalogenid	Phasentransfer- katalysator	Ausbeute [%]
4,4'-Dipentyl-5,5'-bisvanillin	Pentyliodid	TBAB	65
4,4'-Dihexyl-5,5'-bisvanillin	Hexylbromid	TBAB	62
4,4'-Dioctyl-5,5'-bisvanillin	Octylbromid	TBAB	68

Es konnten reine Monomere aus Vanillin über beide Verfahren für die Poly-Tishchenko-Reaktion synthetisiert werden. Die beschriebenen Monomersynthesen erfüllen die Bedingung der relativ einfachen Zugänglichkeit in wenigen Reaktionsschritten mit guten bis sehr guten Ausbeuten.

4.2 Synthese der Polyester

4.2.1 Wissensstand der Poly-Tishchenko-Reaktion

Katalysatoren für die Tishchenko-Reaktion können für die Polymerisation von Dialdehyden eingesetzt werden. Die Synthese von Polyestern aus Terephthaldialdehyd mittels der Tishchenko-Reaktion wurde bereits 1962 von *W. Sweeny* beschrieben. Verschiedene Aluminiumalkoxide zeigten eine katalytische Wirkung für die Tishchenko-Reaktion. Die hergestellten Polyester bestanden aus den beiden Bausteinen *p*-Methylenbenzoat und *p*-Xylylterephthalat zu je 50%. Ein Dimer wird durch eine Esterfunktion und eine Methylengruppe verknüpft, wodurch ein unsymmetrisches Produkt entsteht und die verschiedenen Polymerbausteine erklärt werden. In Abbildung 4.6 wird dieser Aspekt verdeutlicht. ^[38]

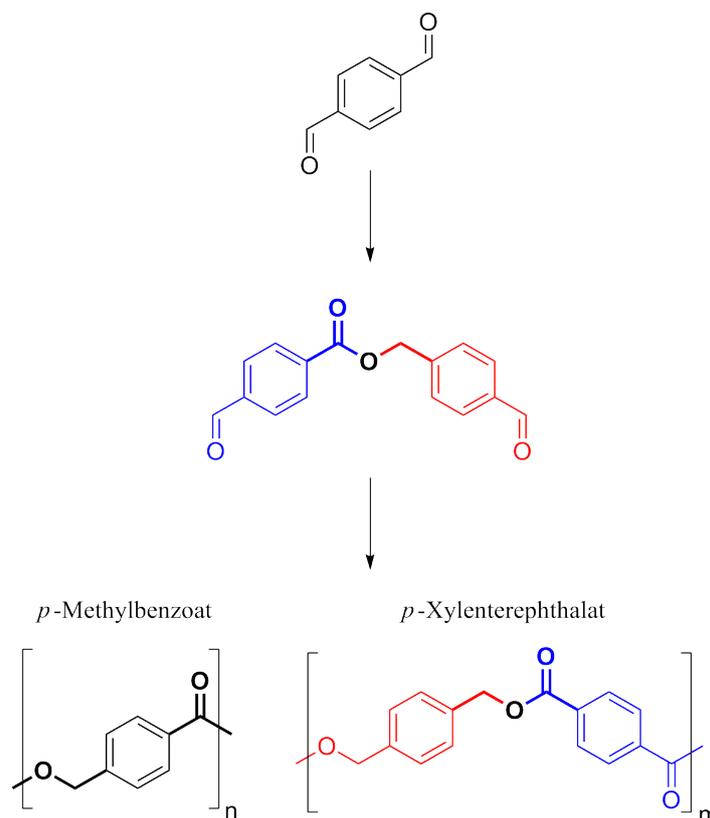


Abbildung 4.6 Polymerbausteine der Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd. ^[38]

I. Yamaguchi beschäftigte sich 1996 mit der Polymerisation von Dialdehyden. Er verwendete einen Ruthenium-Katalysator, $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$, und Samariumiodid, um aromatische Polyester aus Terephthaldialdehyd und aromatisch-aliphatische Copolymere aus Terephthaldialdehyd und 1,12-Dodecandial herzustellen. Die größte gewichtsmittlere Molmasse

bei der Polymerisation von Terephthaldialdehyd mit dem Ruthenium-Katalysator betrug 5200 g/mol und mit Samariumiodid 1700 g/mol.^[39]

Dr. N. Huber beschrieb in seiner Dissertation 2004 die Polymerisation von Terephthaldialdehyd mittels der Tishchenko-Reaktion unter Verwendung verschiedener Katalysatoren. Er erhielt Polyester mit gewichtsmittleren Molmassen von bis zu 12000 g/mol mit Samariumiodid, 7400 g/mol mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)-amid]-Lanthan(III) und 2570 g/mol mit Aluminiumtriisopropylat als Katalysator.^[40]

A. G. M. Barrett stellte im Jahr 2007 homoleptische Bis(trimethylsilyl)amide von Erdalkalimetallen als Katalysatoren für die Tishchenko-Reaktion vor. Diese Katalysatoren des Typs $M[N(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ (Ca, Sr, Ba) zeigen eine ähnlich hohe Aktivität wie die analogen Lanthanoid-Komplexe. Benzaldehyd wurde mit einem Umsatz von 97% bei Raumtemperatur und einer Katalysatorkonzentration von 1 mol% dimerisiert. Weiterhin wurde Terephthaldialdehyd in einer Poly-Tishchenko-Reaktion umgesetzt. Sie erhielten einen Polyester mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 5300 g/mol.^[41]

Die Verwendung der Poly-Tishchenko-Reaktion zur Polymerisation von Dialdehyden ist derzeit noch Forschungsgegenstand. Ziel ist die Entwicklung einer Polyestersynthese mittels der Tishchenko-Reaktion von Dialdehyden basierend auf Vanillin. Abbildung 4.7

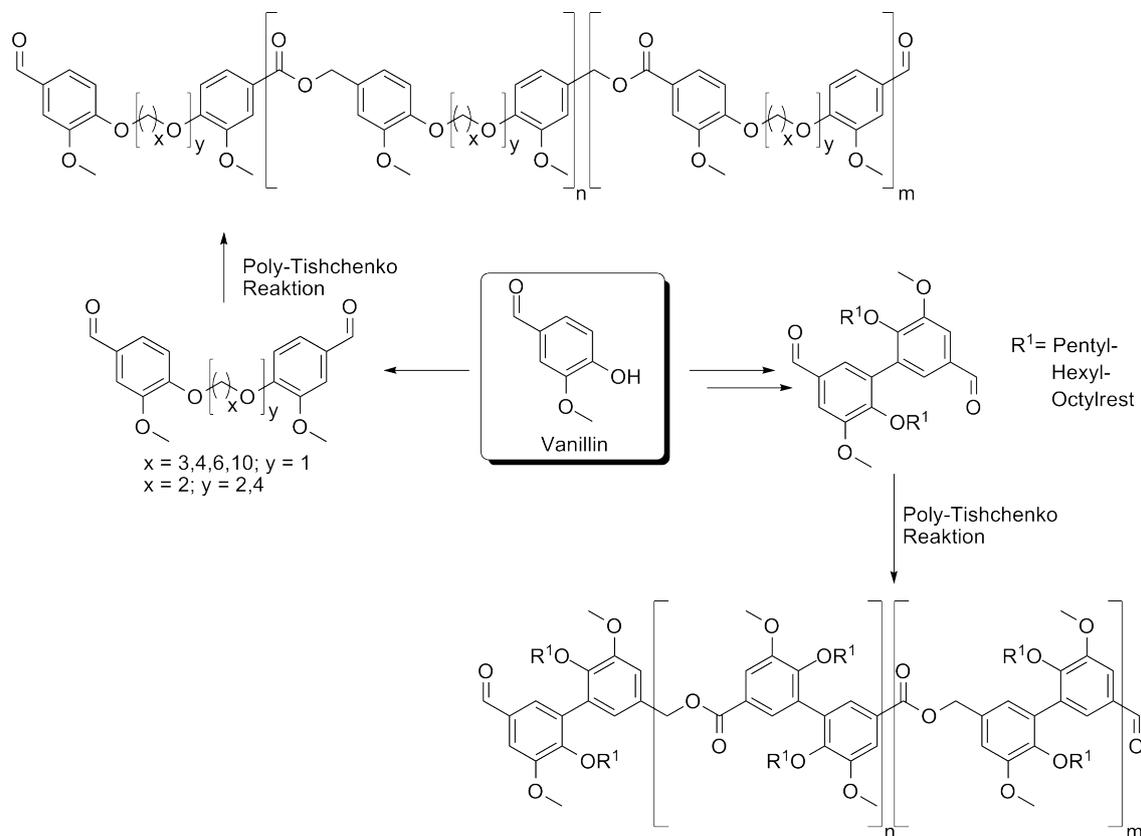


Abbildung 4.7 Syntheseübersicht für die Darstellung von Vanillin basierenden Polyestern.

zeigt eine Übersicht für die Polyestersynthese aus Vanillin basierten Dialdehyden. Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Dialdehyd aus Vanillin sowie Terephthaldialdehyd als Literatur bekannter und kommerziell erhältlicher Dialdehyd wurden für die Katalysatoren Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]Lanthan(III), der Kombination von diesem mit 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan (Lanthanthiolat) und Brommagnesiumthiolat untersucht.

Charakterisierung der Polyester

Die Poly-Tishchenko-Reaktion ist eine Polyaddition. Die Polyaddition gehört zu den Stufenwachstumsreaktionen. Der Umsatz p einer Stufenwachstumsreaktion kann über den Verbrauch der funktionellen Gruppen N definiert werden.^[42]

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad (4.1)$$

Die Anzahl der funktionellen Gruppen zu Beginn der Reaktion sind N_0 und zu einem beliebigen Zeitpunkt N_t . Die funktionellen Gruppen werden während der Reaktion verbraucht und die Anzahl nimmt mit zunehmendem Umsatz ab.^[42]

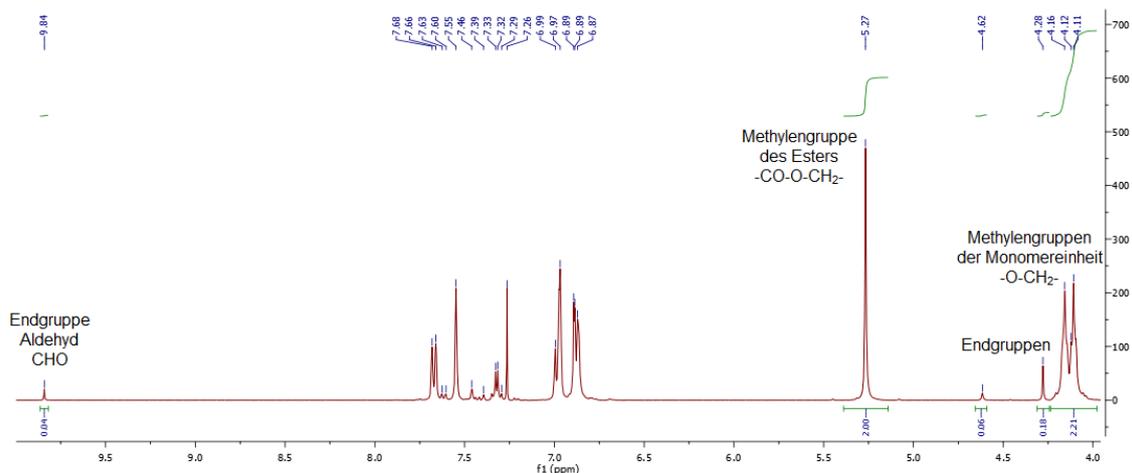
Die Poly-Tishchenko-Reaktion ist eine Polyaddition von Monomeren mit zwei gleichen funktionellen Gruppen. Die Carothers-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades P_n vom Umsatz p . Die Bestimmung des mittleren Polymerisationsgrades der Poly-Tishchenko-Reaktion ist über die Carothers-Gleichung (Gleichung 4.2) möglich.^[42]

$$P_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1 - p} \quad (4.2)$$

Die erhaltenen Polyester wurden mittels der NMR- und GPC-Analytik charakterisiert. Der Umsatz der Poly-Tishchenko-Reaktionen wurde aus den NMR-Spektren mittels Gleichung 4.1 über die Endgruppensignale bestimmt. In Abbildung 4.8 ist ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums eines Vanillin basierenden Polyesters gezeigt.

Eine weitere Möglichkeit ist die Berechnung des Umsatzes über das Verhältnis des gebildeten Ester zur Monomereinheit. Es wurde mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums aus dem Verhältnis der gebildeten Methylengruppen der Esterfunktion zu den Methylengruppen der Monomereinheit der Umsatz berechnet.

Der Umsatz wurde in einer dritten Variante über das Verhältnis des gebildeten Esters zu den Endgruppen bestimmt. Es wurde mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums aus dem Verhältnis der gebildeten Methylengruppen der Esterfunktion zu den Endgruppensignalen der Umsatz erhalten.

Abbildung 4.8 Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Divanillinbutylether.

Der Mittelwert dieser berechneten Werte ist der angegebene Umsatz der jeweiligen Poly-Tishchenko-Reaktion. Der mittlere Polymerisationsgrad P_{nm} der Polyester wurde über die Carothers-Gleichung (Gleichung 4.2) bestimmt. Die zahlenmittlere Molmasse M_n wurde aus dem berechneten Polymerisationsgrad erhalten.

4.2.2 Polymerisationen mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III)

Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillin basierten Dialdehyden sowie Terephthaldialdehyd ist mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) möglich. Die Übertragung der Reaktionsbedingungen der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung des Lanthan-Komplexes (vgl. Abschnitt 3.2.1) auf die Polyreaktion von Vanillindialdehyden und Terephthaldialdehyd wurde untersucht und die entstandenen Produkte charakterisiert.

Polymerisation von Terephthaldialdehyd

Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) (Lanthan-Katalysator) zeigte die Anwendbarkeit des Katalysators für die Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillin basierten Dialdehyden. Die Produkte von Terephthaldialdehyd dienen dem Vergleich der Produkte der Vanillinderivate. Es wurden Oligomere in der Poly-Tishchenko-Reaktionen mit mittleren Polymerisationsgraden von fünf bis sechs erhalten. Dies entspricht einer zahlenmittleren Molmasse von 671 g/mol bzw. 805 g/mol (vgl. Tabelle 4.6). Diese Werte sind geringer als in der

Literatur beschrieben (vgl. Abschnitt 4.2.1) Die niedrigen Molmassen sind auf die Reaktionsführung zurückzuführen. Die Tishchenko-Reaktion unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) wurde angesichts der Abhängigkeit der katalytische Aktivität des Lanthan-Komplexes von der Polarität des Lösungsmittels in Masse durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Reaktionen wurden abgebrochen, wenn keine homogene Durchmischung aufgrund des Erstarrens des Reaktionsgemisches gewährleistet werden konnte. Das Erstarren findet vermutlich bei Umsätzen im Bereich von 81% bis 83% statt und führt zu den erhaltenen Polymerisationsgraden.

Die Reaktionen wurden mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% unter Argon als Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. In Abbildung 4.9 sind die Reaktionsbedingungen gezeigt. Die Produkte wurden mit Hilfe der NMR-Analytik charakteri-

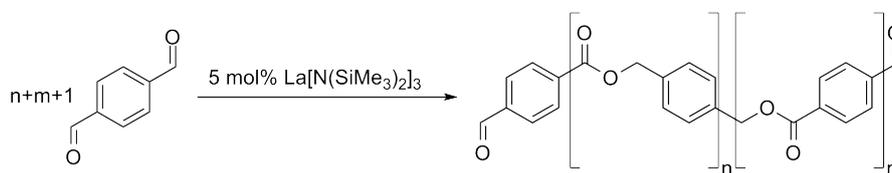


Abbildung 4.9 Darstellung der Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthalaldehyd unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III).

siert. Der Umsatz wurde aus dem Verhältnis der Endgruppensignale zu den Signalen der gebildeten Methylengruppen der Esterfunktion aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt und der mittlere Polymerisationsgrad P_{nm} berechnet. Die zahlenmittlere Molmasse M_n wurde aus dem erhaltenen Polymerisationsgrad bestimmt.

Polymerisation der Vanillin basierten Dialdehyde

Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Dialdehyden aus Vanillin unter Verwendung des Bis(trimethylsilyl)amid-Komplexes von Lanthan ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) zeigte die Bildung von Oligomeren. Es wurden Oligomeren mit zahlenmittleren Molmassen zwischen 885 g/mol und 1900 g/mol mit mittleren Polymerisationsgrade zwischen zwei und fünf erhalten. Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillindialdehyden wurde analog zu Terephthalaldehyd in Masse mit einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% unter Argon als Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Reaktionen wurden abgebrochen, wenn keine homogene Durchmischung aufgrund des Erstarrens des Reaktionsgemisches gewährleistet werden konnte. In Abbildung 4.10 sind die Reaktionsbedingungen für die etherverbrückten Dialdehyde basierend auf Vanillin dargestellt.

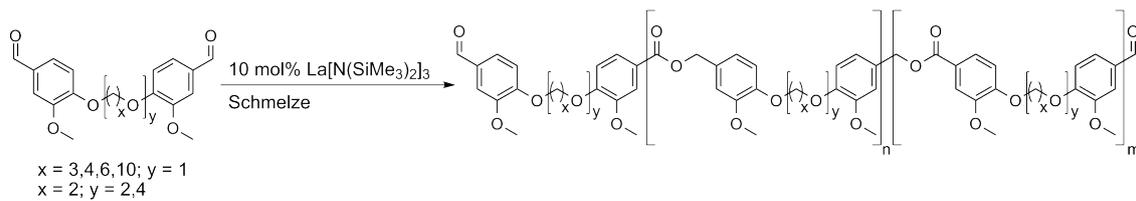


Abbildung 4.10 Darstellung der Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinether unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III).

Der Einsatz eines Sandbades ermöglicht eine höhere Reaktionstemperatur von 250 °C. Die Reaktionstemperatur im Ölbad betrug maximal 200 °C. Die Reaktionen im Sandbad wurden zwischen 200 und 250 °C durchgeführt.

Die Verwendung eines KPG-Rührers ergab eine homogenere Durchmischung der Reaktionsschmelze im Vergleich zum Magnetrührer. Die Kombination des Sandbades und des KPG-Rührers ermöglichte eine längere Reaktionszeit aufgrund einer homogenen Durchmischung und der Reaktionstemperaturen von bis zu 250 °C.

Die Produkte der Dialdehyde aus Vanillin unter Zuhilfenahme des Sandbades und des KPG-Rührers waren unlöslich in den zugänglichen Lösungsmitteln. Die bisher hergestellten Oligomere sind in Chloroform löslich. Die Bildung von Polyestern wurde vermutet. Es konnte mit Hilfe der IR-Spektroskopie die (C=O)-Valenzschwingung der Esterfunktion ($1704\text{-}1706\text{ cm}^{-1}$) identifiziert und Polyesterbildung bestätigt werden. Die löslichen Produkte bzw. die löslichen Bestandteile der unlöslichen Produkte wurden mittels NMR-Analytik charakterisiert. Die Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) sind in der folgenden Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Der Dialdehyd 5,5'-Bis(pentyl)vanillin konnten aufgrund der Löslichkeit in Toluol in Lösung eingesetzt werden. Es wurde ein Umsatz von 5% mit Hilfe der NMR-Analytik bestimmt. Dies entspricht einem mittlerer Polymerisationsgrad von eins. Der geringe Umsatz der Poly-Tishchenko-Reaktion könnte auf die Hydrolyseempfindlichkeit des Lanthan-Komplexes zurückgeführt werden. Dieser ist reaktiv gegenüber Feuchtigkeit, welche ungewollt eingeschleust worden sein könnte. Diese Reaktion wurde mit einer Katalysatorkonzentration von 10 mol%, bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C und einer Reaktionszeit von 24 Stunden in Toluol durchgeführt.

Tabelle 4.6 Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen mit $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ als Katalysator.

Dialdehyd	Temperatur [°C]	$c_{\text{Katalysator}}$ [mol%]	P_{nm} (NMR)	M_n [g/mol]
Terephthaldialdehyd	160	5	5	671
Terephthaldialdehyd	130	5	6*	805
Divanillinpropylether	250	10	-*	-
Divanillibutylether	250	10	-*	-
Divanillinhexylether	250	10	-*	-
Divanillindecylether	180	10	2	885
Divanillindecylether	250	10	-*	-
Divanillindiethylenglycolether	200	10	5	1872
Divanillindiethylenglycolether	200	10	-*	-
Divanillintetraethylenglycolether	150	10	2	925
4,4'-Dipentyl-5,5'-bisvanillin	110	10	2	961
4,4'-Dihexyl-5,5'-bisvanillin	110	10	2	941
4,4'-Dioctyl-5,5'-bisvanillin	110	10	2	1053

*Poly-Tishchenko-Reaktion unter Verwendung eines Sandbades und eines KPG-Rührers

4.2.3 Polymerisationen mit Lanthanthiolat

Die Lanthanthiolat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd zeigte einen Umsatz unter 5%. Es wurden keine Polyester erhalten. Die Reaktionsbedingungen der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung der Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan (vgl. Abschnitt 3.2.3) wurden auf die Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillin basierten Dialdehyden sowie Terephthaldialdehyd übertragen. Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd wurde in Toluol unter den folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Katalysatorkonzentration	10 mol%
Monomerkonzentration	1.0 mol/L
Katalysatorkomponentenverhältnis Lanthan-Thiol	1-2

Die Poly-Tishchenko-Reaktion von 4,4'-Dialkyl-5,5'-bisvanillin-Derivaten zeigte unter Verwendung von Lanthanthiolat als Katalysator in Toluol Umsätze von bis zu 50%. Es wurde die Bildung von Dimeren beobachtet. Es ist nicht gelungen Polyester über die Lanthanthiolat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktion herzustellen. In Abbildung 4.11 ist

die Poly-Tishchenko-Reaktion von von 4,4'-Dialkyl-5,5'-bisvanillin-Derivaten dargestellt. Die Poly-Tishchenko-Reaktion der Bisvanillin-Derivate wurde unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

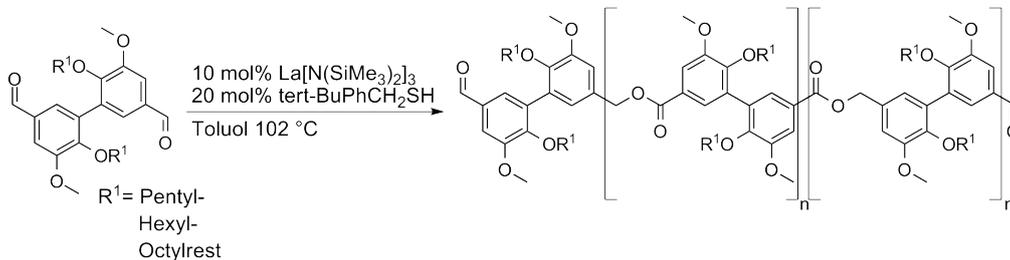


Abbildung 4.11 Darstellung der Poly-Tishchenko-Reaktion von 4,4'-Dialkyl-5,5'-bisvanillin-Derivaten unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan als Katalysator.

Die etherverbrückten Dialdehyde aus Vanillin sind ausschließlich in polaren Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan, löslich (vgl. Tabelle 4.1). Diese Dialdehyde konnten unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt werden. Die Polyreaktion in der Schmelze konnte aufgrund der hohen Schmelztemperaturen der Dialdehyde (vgl. Abschnitt 7.4) und den Ergebnissen der Estersynthesen (vgl. Abschnitt 3.2.3) nicht realisiert werden.

4.2.4 Polymerisationen mit Brommagnesiumthiolat

Die Synthese von Polyestern wurde mittels der Poly-Tishchenko-Reaktion unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat erreicht. Die optimierten Reaktionsbedingungen der Magnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (vgl. Abschnitt 3.2.2) wurden auf die Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillin basierten Dialdehyden sowie Terephthaldialdehyd übertragen und die entstandenen Produkte charakterisiert.

Polymerisation von Terephthaldialdehyd

Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd mit Brommagnesiumthiolat zeigte die Anwendbarkeit des Katalysators für die Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillin basierten Dialdehyden. Die Polyreaktion von Terephthaldialdehyd wurde unter Verwendung von verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Die Synthese von Polyestern aus Terephthaldialdehyd ist gelungen. Die mittels GPC-Analytik bestimmten gewichtsmittleren Molmassen betragen bis zu 4 900 g/mol und die zahlenmittlere Molmassen bis

zu 2700 g/mol. Die mittels NMR-Analytik bestimmten zahlenmittleren Molmassen lagen im ähnlichen Bereich. Diese Ergebnisse sind mit den Literatur bekannten Ergebnissen vergleichbar.^{[39] [41]} Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktionen von Terephthaldialdehyd ist in Abbildung 4.12 gezeigt.

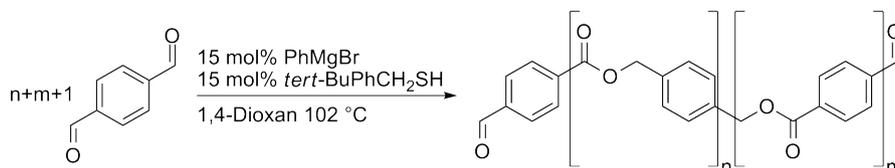


Abbildung 4.12 Darstellung der Reaktionsbedingungen der Brommagnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd.

Die Betrachtung der Magnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd mit einer Monomerkonzentration von 0.3 mol/L zeigte eine Zunahme der Molmasse der Polyester mit einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% auf 15 mol%. Die mittels GPC-Analytik bestimmten gewichtsmittleren Molmassen bei 10 mol% Katalysator lagen bei 1100 g/mol. Die gewichtsmittlere Molmasse bei 15 mol% Katalysator betrug 2500 g/mol. Diese Molmasse ist im Vergleich mehr als doppelt so groß. Die zahlenmittleren Molmassen lagen in einem Bereich von 800 g/mol bis 950 g/mol. Dies entspricht mittleren Polymerisationsgraden von sechs bis sieben (GPC-Analytik). Die gewichtsmittleren und zahlenmittleren Molmassen bei der Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 15 mol% und 25 mol% bleiben annähernd gleich. Die Polyreaktion mit einer Monomerkonzentration von 1.0 mol/L zeigte eine Erhöhung der gewichtsmittleren und zahlenmittleren Molmassen um den Faktor drei. Die zahlenmittlere Molmasse bei 10 mol% Katalysator betrug 800 g/mol im Vergleich zu 2633 g/mol mit 15 mol% Katalysator (GPC-Daten). Dies entspricht mittleren Polymerisationsgraden von 6 (10 mol%) bzw. 20 (15 mol%). Eine Zunahme der Molmasse mit zunehmender Katalysatorkonzentration wurde aufgrund der Konzentrationserhöhung der aktiven Spezies im Reaktionsgemisch erwartet. Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd wurde unter den folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Monomerkonzentration	0.3 und 1.0 mol/L
Katalysatorkonzentration	10, 15, 25 mol%

Die synthetisierten Polyester wurden mittels GPC- und NMR-Analytik charakterisiert. Die erhaltenen Werte für die Molmassen und die Polymerisationsgrade liegen in ähnlichen Bereichen. Der Umsatz wurde mit Hilfe der NMR-Analytik aus dem Verhältnis der Endgruppensignale zu den Signalen der gebildeten Methylengruppen der Esterfunktion mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren ermittelt. Der mittlere Polymerisationsgrad wurde unter Verwendung der Carothers-Gleichung (Gleichung 4.2) bestimmt und die zahlenmittlere Molmasse M_n wurde aus dem Polymerisationsgrad berechnet. Die Ergebnisse dieser Poly-Tishchenko-Reaktionen von Terephthaldialdehyd sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

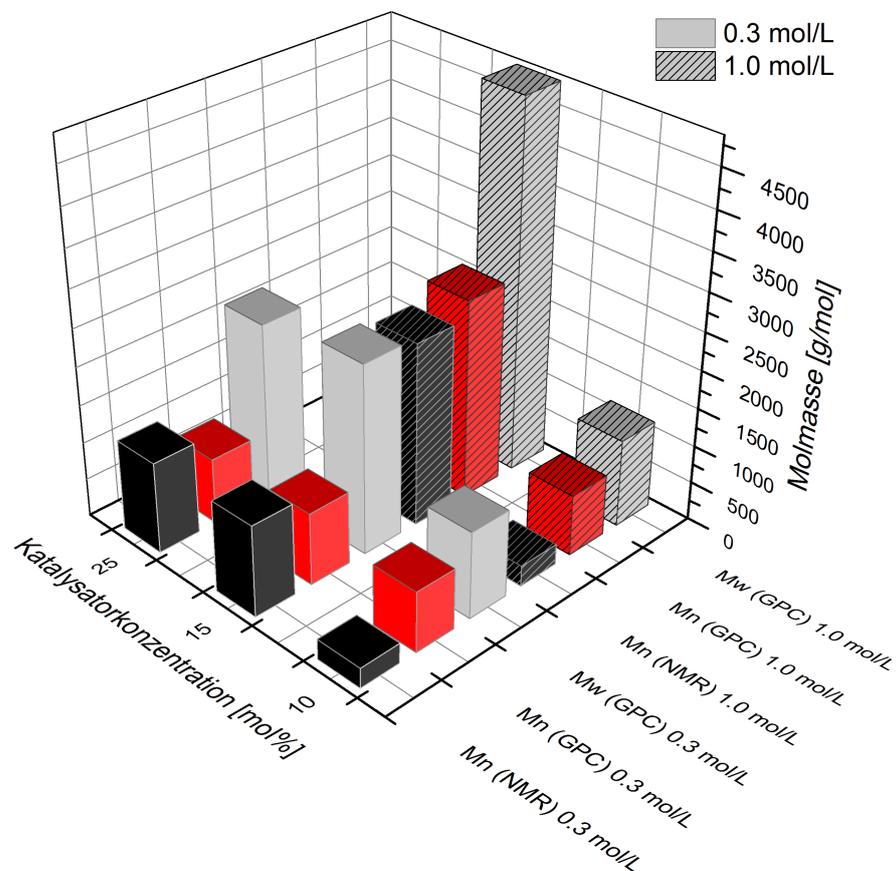


Abbildung 4.13 Graphische Darstellung der Molmassen in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration und der Monomerkonzentration für Brommagnesiumthiolat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktionen von Terephthaldialdehyd.

Die Monomerkonzentration in der Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd mit 10 mol% Magnesiumthiolat zeigte keinen Einfluss auf die Molmasse der Polyester. Es wurden zahlenmittlere Molmassen mit Hilfe der GPC-Analytik von 800 g/mol erhalten. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad von sechs. Eine Katalysatorkonzentration von 10 mol% ist für die Synthese von Polyestern zu gering. Es wurden Oligomere in Unabhängigkeit von der Monomerkonzentration erhalten.

Die Molmassen der Produkte nehmen mit zunehmender Monomerkonzentration bei einer Katalysatorkonzentration von 15 mol% zu. Die zahlenmittlere Molmasse bei einer Monomerkonzentration von 0.3 mol/L und einer Katalysatorkonzentration von 15 mol% betrug 955 g/mol (GPC-Analytik). Eine zahlenmittlere Molmasse unter Verwendung einer Monomerkonzentration von 1.0 mol/L bei gleicher Katalysatorkonzentration wurde 2633 g/mol erhalten. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad von 20. Die Erhöhung der Monomerkonzentration begünstigt die Polyesterbildung aufgrund der höheren Konzentration in der Reaktionslösung.

Eine gewichtsmittlere Molmasse von maximal 4855 g/mol und ein mittlerer Polymerisationsgrad von 20 wurde für die Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd mit einer Katalysatorkonzentration von 15 mol% und einer Monomerkonzentration von 1.0 mol/L erreicht (GPC-Analytik). Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd wurde unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd sind in Tabelle 7.12 zusammengefasst.

Tabelle 4.7 Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen mit von Terephthaldialdehyd unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat als Katalysator.

Poly- reaktion	$c_{\text{Katalysator}}$ [mol%]	c_{Monomer} [mol/L]	M_w [g/mol] GPC	M_n [g/mol] GPC	M_n [g/mol] NMR	P_{nm} GPC	P_{nm} NMR
A	10	0.3	1 144	798	268	6	2
B	10	1.0	1 156	801	268	6	2
C	15	0.3	2 501	955	1 207	7	9
D	15	1.0	4 855	2 633	2 414	20	18
E	25	0.3	2 309	871	1 207	6	9

Polymerisation der Vanillin basierenden Dialdehyde

Die Synthese von Polyestern aus Vanillin ist mittels der Brommagnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktion möglich. Die Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd und der bereits in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Ergebnisse der Estersynthese mittels Brommagnesiumthiolat bilden die Grundlage für die Polymerisation von Dialdehyden auf Basis von Vanillin. Die Reaktionsbedingungen der Polyreaktionen von Terephthaldialdehyd wurden auf die Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillindialdehyden übertragen.

Divanillinbutylether

Die Magnesiumthiolat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinbutylether zeigte die Bildung von Oligomeren bei Verwendung einer Katalysatorkonzentration zwischen 5 mol% und 15 mol%. Die Umsätze der Poly-Tishchenko-Reaktion betragen bis zu 60%. Die mittleren Polymerisationsgrade lagen im Bereich von 1-2. Die Synthese von Vanillin basierten Polyestern ist ab einer Mindestkatalysatorkonzentration von 20 mol% Magnesiumthiolat möglich.

Die Molmassen der Polyester aus der Polyreaktion von Divanillinbutylether zeigten keinen Trend bezüglich einer Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Die Molmasse für eine Monomerkonzentration von 1.0 und 1.2 mol/L nehmen von 700 g/mol mit zunehmender Katalysatorkonzentration bis zu einer Molmasse von 4000 g/mol zu.

Es wurde für eine Monomerkonzentration von 1.5 mol/L ein Anstieg der Molmassen von 700 bis 2200 g/mol bis zu einer Katalysatorkonzentration von 20 mol% beobachtet. Eine zahlenmittlere Molmasse von 1075 g/mol wurde unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 25 mol% und einer Monomerkonzentration von 1.5 mol/L erhalten. Es wird kein Trend der Molmasse in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration aufgrund der Reproduzierbarkeit der Polymerisation beobachtet. Die Reproduzierbarkeit der Poly-Tishchenko-Reaktion wird vom Polymerisationsgrad bestimmt. Der Zusammenhang zwischen dem Umsatz der Poly-Tishchenko-Reaktion und dem Polymerisationsgrad der synthetisierten Polyester wird durch die Carothers-Gleichung beschrieben (Gleichung 4.2). Es ist ein Umsatz von 95% für einen Polymerisationsgrad von 25 erforderlich. Der Umsatz der Poly-Tishchenko-Reaktion ist von den Reaktionsbedingungen abhängig. Die Abhängigkeit des Umsatzes von den Reaktionsbedingungen beeinflusst den Polymerisationsgrad und folglich die Reproduzierbarkeit der Reaktion. Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinbutylether wurde in 1,4-Dioxan unter folgenden Reaktionsbedingungen und der Variation der Katalysator- und Monomerkonzentration durchgeführt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Monomerkonzentration	1.0, 1.2, 1.5 mol/L
Katalysatorkonzentration	5, 10, 15, 20, 25 mol%

Die zahlenmittlere Molmassen der hergestellten Polyester wurde mit Hilfe der Bestimmung des mittleren Polymerisationsgrades über den Umsatz aus der NMR-Analytik berechnet. In Abbildung 4.14 ist die Abhängigkeit der Molmassen von der Katalysator-

sowie der Monomerkonzentration für die Produkte der Poly-Tishchenko-Reaktionen von Divanillinbutylether dargestellt.

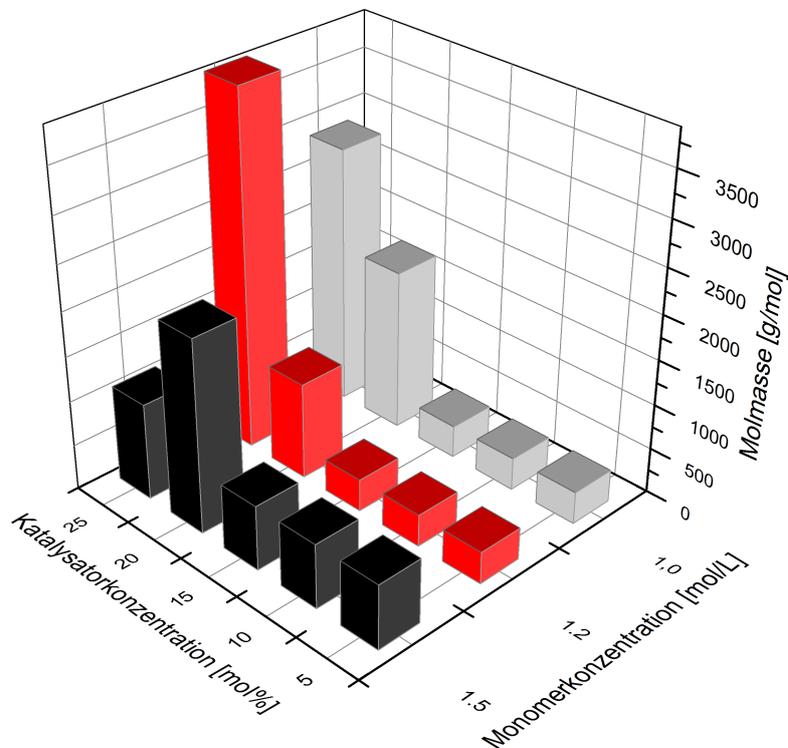


Abbildung 4.14 Graphische Darstellung der Abhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse von der Katalysatorkonzentration und der Monomerkonzentration in der Reaktionslösung für Poly-Tishchenko-Reaktionen von Divanillinbutylether.

Die Untersuchung der Polyester aus Divanillinbutylether zeigte keinen Trend bezüglich einer Zu- oder Abnahme der Molmasse in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (Abbildung 4.14). Die Molmasse der Polyester ist unabhängig von der Monomerkonzentration bei der Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 5 mol%, 10 mol% und 15 mol%. Eine Katalysatorkonzentration von 20 mol% ergab einen Polyester mit einer zahlenmittleren Molmasse von maximal 2150 g/mol mit einer Monomerkonzentration von 1.5 mol/L. Eine zahlenmittlere Molmasse von maximal 3942 g/mol wurde unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 25 mol% und einer Monomerkonzentration von 1.2 mol/L erreicht. Die Beobachtung keines Trends der Molmasse in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration ist analog zur Betrachtung der Katalysatorkonzentration mit der Reproduzierbarkeit des Umsatzes der Polyreaktion zu begründen.

Die mittleren Polymerisationsgrade der Polyester aus Divanillinbutylether nehmen erwartungsgemäß mit zunehmendem Umsatz zu. Die Umsätze der Brommagnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinbutylether lagen im Bereich von 5% bis 89%. Dies führt zu mittleren Polymerisationsgraden zwischen 1 und 11. In Abbildung 4.15 ist der Polymerisationsgrad gegen den Umsatz für die Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinbutylether aufgetragen.

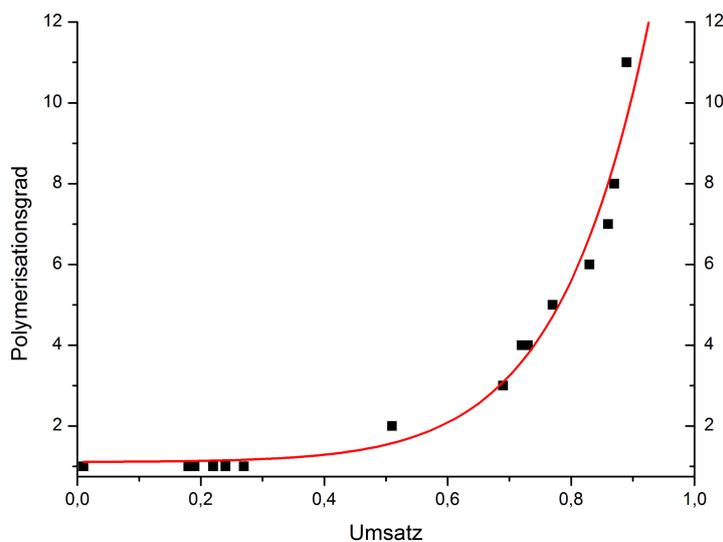


Abbildung 4.15 Darstellung des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit vom Umsatz der Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinbutylether.

Divanillinalkylether

Die Polyester aus Divanillinpropyl- und Divanillinhexylether zeigten ebenfalls keinen Trend bezüglich einer Zu- oder Abnahme der Molmasse in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Die Produkte der Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinpropyl- und Divanillinhexylether wurden unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat hinsichtlich des Einflusses der Katalysatorkonzentration auf die Molmasse der Polyester untersucht. Die Molmassen der Polyester aus Vanillinpropylether lagen im Bereich von 2000 bis 2800 g/mol. Polyester aus Divanillinhexylether hatten Molmassen zwischen 1500 und 3100 g/mol.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für die Poly-Tishchenko-Reaktionen von Vanillinaldehyden konnte für synthetisierte Polyester mit Polymerisationsgraden von bis zu 10 eingestellt werden. Dies entspricht einem Umsatz von 85%. Die Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen von Divanillinpropyl- und Divanillinhexylether sowie die Ergebnisse von Divanillinbutylether sind in Abbildung 4.16 veranschaulicht. Die zahlenmittlere

Molmasse wurde mittels NMR-Analytik bestimmt. Die Poly-Tishchenko-Reaktionen wurden unter folgenden Reaktionsbedingungen in 1,4-Dioxan durchgeführt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Monomerkonzentration	1.5 mol/L
Katalysatorkonzentration	15, 20, 25 mol%

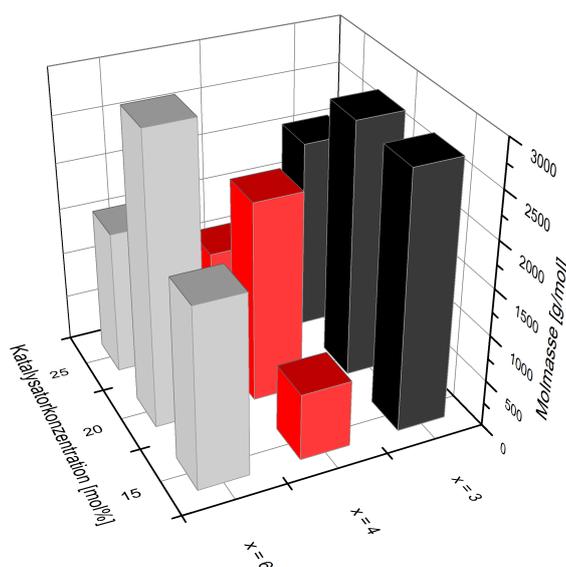


Abbildung 4.16 Graphische Darstellung der Abhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse von der Katalysatorkonzentration für Poly-Tishchenko-Reaktionen von Divanillinpropylether ($x = 3$; schwarz), Divanillinbutylether ($x = 4$; rot) und Divanillinhexylether ($x = 6$; grau).

Die Produkte der Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinpropyl- und Divanillinhexylether wurden unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat hinsichtlich des Einflusses der Monomerkonzentration auf die Molmasse der Polyester untersucht. Die Polyreaktionen von Divanillinpropylether ergaben für verschiedene Reaktionsparameter tendenziell höhere Molmassen im Vergleich zu den Polyestern aus Divanillinbutyl- und Divanillinhexylether (Abb. 4.17 Divanillinpropylether (schwarz)). Die Molmassen der Polyester aus Divanillinpropylether lagen im Bereich von 2 100 und 8 600 g/mol. Es wurden Molmassen für die Polyester aus Divanillinhexylether im Bereich von 1 500 und 2 700 g/mol erhalten. Polyester mit Molmassen von bis zu 8 609 g/mol (Polymerisationsgrad 25) wurden mittels der Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinpropylether mit einer Katalysatorkonzentration von 25 mol% und einer Monomerkonzentration von 1.2 mol/L synthetisiert. Die Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen von Divanillinpropyl- und Divanillinhexylether sowie die Ergebnisse von Divanillinbutylether sind in Abbildung 4.17 veranschaulicht. Die

zahlenmittlere Molmasse wurde mittels NMR-Analytik bestimmt. Die Poly-Tishchenko-Reaktionen wurden unter folgenden Reaktionsbedingungen in 1,4-Dioxan durchgeführt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Monomerkonzentration	1.0, 1.2, 1.5 mol/L
Katalysatorkonzentration	25 mol%

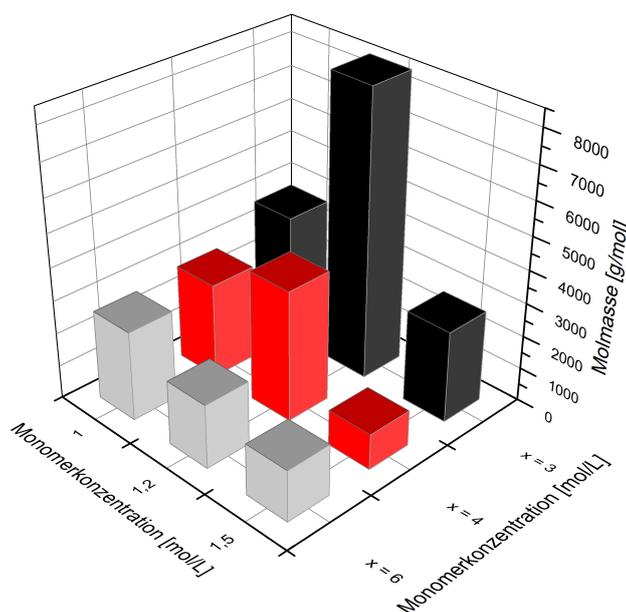


Abbildung 4.17 Graphische Darstellung der Abhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse von der Monomerkonzentration für Poly-Tishchenko-Reaktionen von Divanillinpropylether ($x = 3$; schwarz), Divanillinbutylether ($x = 4$; rot) und Divanillinhexylether ($x = 6$; grau).

Die Ergebnisse der Brommagnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktionen von Divanillinalkylether-Derivaten mit Methyleneinheiten von drei, vier und sechs sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Polyester aus Vanillindialdehyden

Polyester aus Vanillindialdehyden mit zahlenmittlere Molmassen zwischen 2500 g/mol und 8609 g/mol wurden mit Brommagnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktionen erhalten (NMR-Analytik). Die höchste zahlenmittlere Molmasse mit 8609 g/mol wurde für den Polyester aus Divanillinpropylether beobachtet. Dies entspricht einem mittleren Polymerisationsgrad von 25. Die Brommagnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillin verbrückten Dialdehyden ist in der fol-

4 Polyester auf Basis von Vanillin

Tabelle 4.8 Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen von Divanillinpropylether, Divanillinbutylether und Divanillinhexylether unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat.

Dialdehyd	C _{Katalysator} [mol%]	C _{Monomer} [mol/L]	Umsatz [%]	P _{nm} (NMR)	M _n [g/mol]
Divanillinpropylether (x = 3)	15	1.5	83	8	2 755
	20	1.5	86	8	2 755
	25	1.5	82	6	2 066
	25	1.2	95	25	8 609
	25	1.0	87	8	2 755
Divanillinbutylether (x = 4)	15	1.5	56	2	717
	20	1.5	82	6	2 150
	25	1.5	60	3	1 075
	25	1.2	89	11	3 942
	25	1.0	87	8	2 867
Divanillinhexylether (x = 6)	15	1.5	80	5	1 932
	20	1.5	86	8	3 091
	25	1.5	75	4	1 546
	25	1.2	80	5	1 932
	25	1.0	85	7	2 705

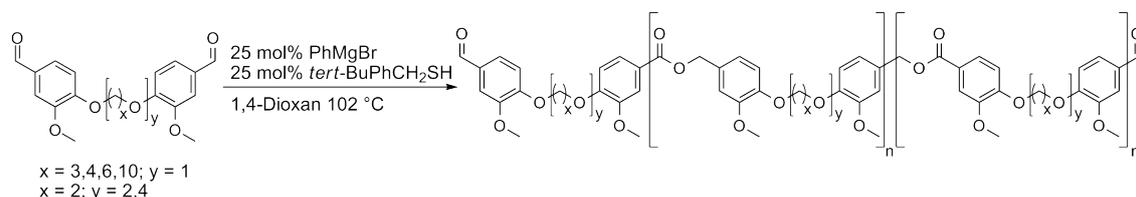


Abbildung 4.18 Reaktionsbedingungen für die Brommagnesiumthiolat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktion von Dialdehyden aus Vanillin.

genden Abbildung 4.18 veranschaulicht. Die Polyestersynthesen von etherverbrückten Dialdehyden wurden in 1,4-Dioxan unter Standard-Schlenkbedingungen und den folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Monomerkonzentration	1.0 mol/L
Katalysatorkonzentration	25 mol%

In Abbildung 4.19 sind die Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen von Vanillin basierten Dialdehyde dargestellt. Die Molmassen und Polymerisationsgrade wurden analog zu den Polyestern aus Terephthaldialdehyd mit Hilfe der GPC-Analytik sowie der NMR-

Analytik ermittelt. Die anhand NMR-Analytik bestimmten zahlenmittleren Molmassen zeigten für Polyester auf Basis von Vanillin größere bzw. kleinere Werte im Vergleich zu den mittels GPC-Analytik ermittelten Molmassen. Die mittels NMR-Analytik bestimmten zahlenmittleren Molmassen der Polyester aus Divanillinpropylether und Divanillintetraethylenglycol sind im Vergleich zu den mittels GPC-Analytik ermittelten Werten um 20% größer. Die ermittelten Molmassen der Polyester aus Divanillinbutyl- und Divanillindecylether sind um 47% bzw. 58% kleiner im Vergleich zu den GPC-Ergebnissen. Diese Be-

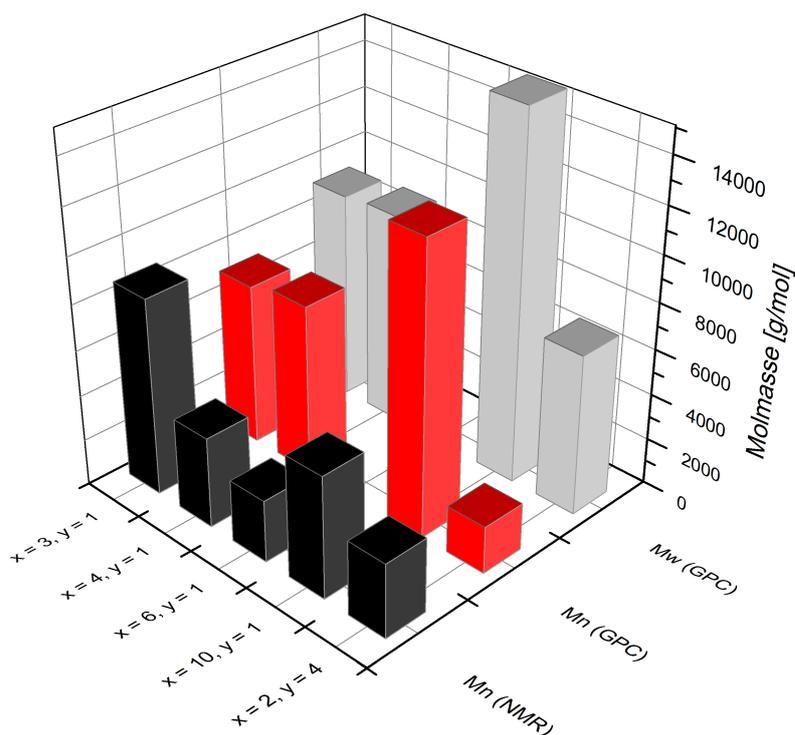


Abbildung 4.19 Graphische Darstellung der Molmassen der Produkte aus Vanillin basierenden Dialdehyden mittels der Brommagnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktion: Divanillinpropylether ($x = 3, y = 1$), Divanillinbutylether ($x = 4, y = 1$), Divanillinhexylether ($x = 6, y = 1$), Divanillindecylether ($x = 10, y = 1$) und Divanillintetraethylenglycolether ($x = 2, y = 4$).

obachtung ist auf die Kalibrierung der GPC mit dem Standard Polystyrol zurückzuführen. Die Länge der Alkylketten zwischen zwei etherverbrückten Vanillinmolekülen beeinflusst die Abweichung der NMR-Daten von den GPC-Daten aufgrund der abweichenden Molekülstruktur der Polyester aus Vanillin und dem daraus resultierenden abweichenden hydrodynamischen Volumen im Vergleich zu Polystyrol.

Im Vergleich der Analytik-Methoden unterscheiden sich die bestimmten Polymerisationsgrade gleichermaßen zu den Molmassen. Die mittels NMR-Analytik bestimmten mittleren

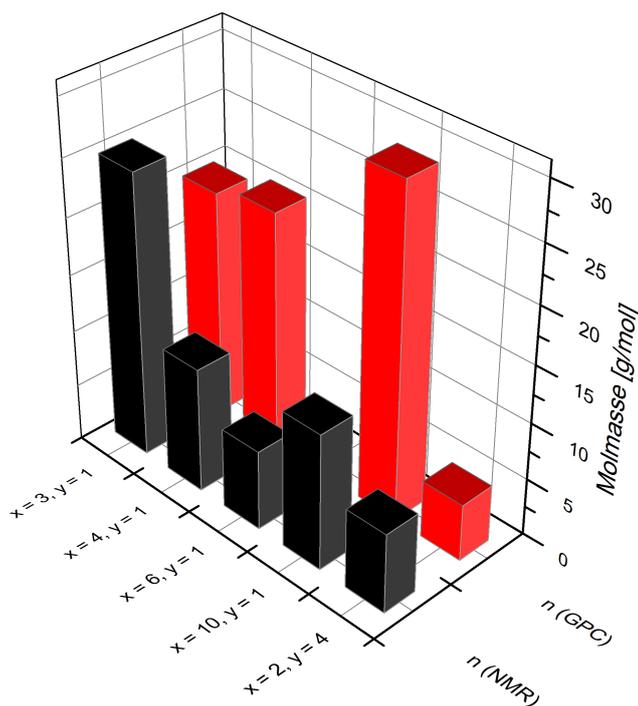


Abbildung 4.20 Graphische Darstellung der mittleren Polymerisationsgrade der Produkte aus Vanillin basierten Dialdehyden mittels der Brommagnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktion: Divanillinpropylether ($x = 3, y = 1$), Divanillinbutylether ($x = 4, y = 1$), Divanillinhexylether ($x = 6, y = 1$), Divanillindecylether ($x = 10, y = 1$) und Divanillintetraethylenglycolether ($x = 2, y = 4$).

Polymerisationsgrade der Polyester aus Vanillin lagen zwischen 7 und 25. Der höchste Polymerisationsgrad wurde für Divanillinpropylether mit 25 erhalten. In Abbildung 4.20 sind die Polymerisationsgrade der hergestellten Polyester aus den verschiedenen etherverbrückten Dialdehyden gezeigt.

Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillindiethylenglycolether und 4,4'-Dialkyl-5,5'-bisvanillin-Derivaten zeigten Umsätze von bis zu 5%. Dies ist auf die Löslichkeit der Dialdehyde in 1,4-Dioxan zurückzuführen. Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillindiethylenglycolether unter Verwendung des Brommagnesiumthiolats als Katalysator konnte weder für die Reaktion mit einer geringen Monomerkonzentration noch für die Reaktion in der Schmelze ermöglicht werden. Es wurde keine Esterbildung beobachtet. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen ermöglicht einen höheren Umsatz der Poly-Tishchenko-Reaktion von 4,4'-Dipentyl-5,5'-bisvanillin und deren Derivate. Ein Umsatz von 90% ist für die Bildung von Polyestern erforderlich. Die Variation des Lösungsmittels wurde geprüft. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Brommagnesiumthio-

Tabelle 4.9 Ergebnisse (NMR-Analytik) der Poly-Tishchenko-Reaktionen von Vanillin basierenden Dialdehyden unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat mit einer Katalysatorkonzentration von 25 mol%.

Dialdehyd	M _w [g/mol] GPC	M _n [g/mol] GPC	M _n [g/mol] NMR	P _{nm} GPC	P _{nm} NMR
Divanillinpropylether (x = 3, y = 1)	9 113	7 057	8 609	20	25
Divanillinbutylether (x = 4, y = 1)	9 258	7 410	3 942	21	11
Divanillinhexylether (x = 6, y = 1)	-	-	2 705	-	7
Divanillindecylether (x = 10, y = 1)	15 831	12 613	5 310	29	12
Divanillindiethylglycolether (x = 2, y = 2)	-	-	-	-	-
Divanillintetraethylglycolether (x = 2, y = 4)	6 997	2 051	3 237	5	7
4,4'-Dialkyl-5,5'-bisvanillin-Derivate	-	-	-	-	-

lat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktion von Bisvanillin-Derivate ist nicht gelungen. Es wurde ein Umsatz von unter 10% für die Reaktion von 4,4'-Dipentyl-5,5'-bisvanillin in Tetrahydrofuran bei einer Reaktionstemperatur von 65 °C bestimmt. Die Reaktion in der Schmelze sowie in Toluol und einer Reaktionstemperatur von 102 °C zeigten ebenfalls Umsätze von weniger als 10%. Die Bildung von Esterfunktionen konnte beobachtet werden. Es wurde aufgrund des Umsatzes kein Polyester erhalten. In Tabelle 4.9 sind die Ergebnisse der Polyreaktion unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen von Dialdehyden auf Basis von Vanillin zusammengefasst.

4.2.5 Copolymerisation der Dialdehyde auf Basis von Vanillin und Terephthaldialdehyd

Copolymere können mittels der Magnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillin basierten Dialdehyden und Terephthaldialdehyd auf der Grundlage der Ergebnisse der Kreuz-Tishchenko-Reaktion (Abschnitt 3.3) hergestellt werden. Eine Möglichkeit besteht in der Herstellung von Blockcopolymeren, indem der Vanillin basierende Dialdehyd polymerisiert und Terephthaldialdehyd infolge einer späteren Zugabe auf den bestehenden Polyester gepfropft wird. Eine weitere Möglichkeit ist die zeitgleiche Zugabe beider Dialdehyde zum Katalysator und die Bildung von statistischen Copolymeren.

Copolymer aus Divanillinhexylether und Terephthaldialdehyd

Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinhexylether und einer Propfung von Terephthaldialdehyd zeigte die Homopolymerisation des jeweiligen Dialdehyds. Die Bildung eines Blockcopolymeren oder Copolymeren hat nicht stattgefunden. Es wurden zwei Signale von Methylenprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes beobachtet und die Bildung des jeweiligen Homopolyesters deutlich. Es konnte keine Verknüpfung der Dialdehyde nachgewiesen werden. Der Gesamtumsatz betrug 26%. Der mittlere Polymerisationsgrad ist aufgrund des Umsatzes eins. Es erfolgte keine Bildung eines Copolymeren angesichts des niedrigen Umsatzes.

Ein Copolymer aus einem Vanillin basierendem Dialdehyd und Terephthaldialdehyd hat mindestens vier verschiedene Methylenprotonen der sich bildenden Esterfunktionen. Es werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mindestens vier Signale von Methylenprotonen beobachtet. Die Methylenprotonen haben eine ähnliche Aufspaltung im Vergleich zu einer Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd. Bei der Kreuz-Tishchenko-Reaktion können vier Produkte entstehen, das jeweilige Homodimer und zwei Kreuzprodukte (vgl. Abschnitt 3.3). Dies führt zu vier verschiedenen Methylengruppen und vier Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. In Abbildung 4.21 ist ein Ausschnitt aus einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (oben) sowie der Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd und Divanillinbutylether (unten) gezeigt.

Das Produkt der Poly-Tishchenko-Reaktion zeigte eine Signalverbreiterung sowie eine Aufspaltung aufgrund der Polymerbildung. Es wurden mehr als vier Signale von Methylenprotonen erhalten aufgrund der verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten eines Dialdehyds sowie beider Dialdehyde untereinander (vgl. Abschnitt 4.2.1).

Die Synthese von Copolymeren wurde für ein gleiches Stoffmengenverhältnis der Dialdehyde in einer Brommagnesiumthiolat katalysierte Poly-Tishchenko-Reaktionen in 1,4-Dioxan unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Reaktionszeit	24 Stunden
Reaktionstemperatur	102 °C
Monomerkonzentration	1.0 mol/L
Katalysatorkonzentration	25 mol%

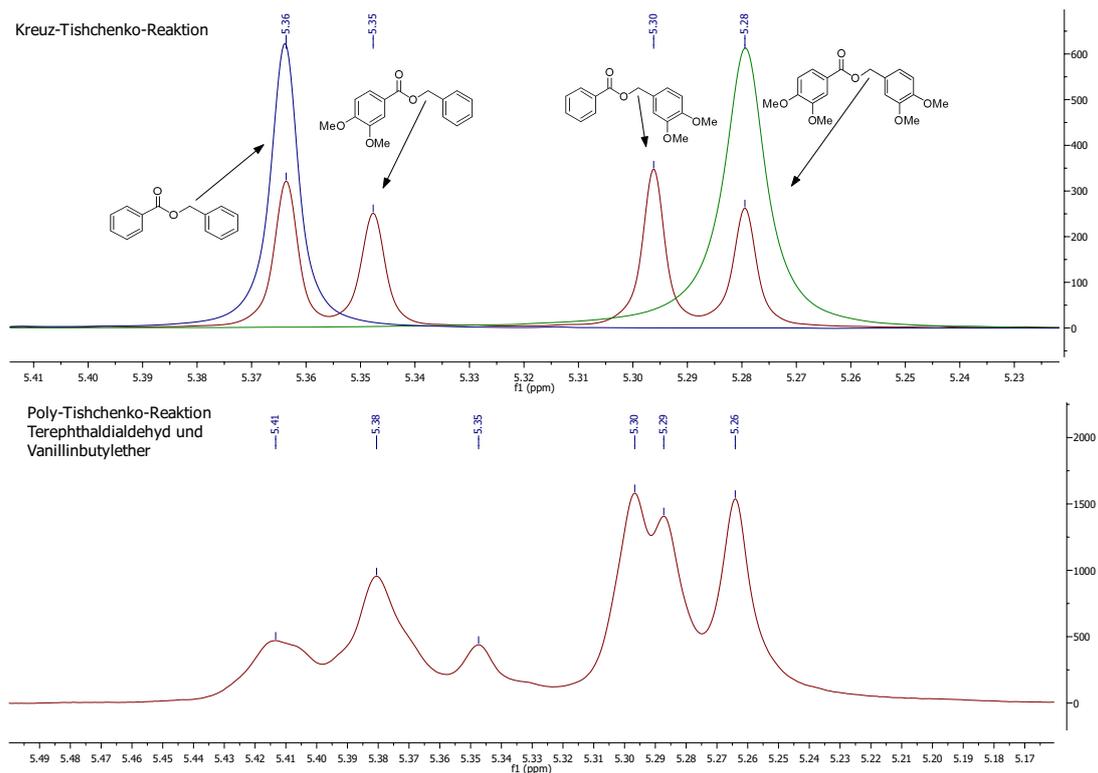


Abbildung 4.21 oben: Ausschnitt aus einem ^1H -NMR-Spektrum der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (rot) sowie der Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd (blau) und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (grün); unten: Ausschnitt aus einem ^1H -NMR-Spektrum der Poly-Tishchenko-Reaktion von Terephthaldialdehyd und Divanillinbutylether.

Die Polyreaktion von Divanillinhexylether und Terephthaldialdehyd bei zeitgleicher Zugabe zeigte die Bildung eines statistischen Copolymers. Die Auswertung der NMR-Analytik ergab einen vollständigen Umsatz von Terephthaldialdehyd und einen Umsatz von Divanillinhexylether von 59%. Die Bildung der Kreuzprodukte ähnlich wie in Abbildung 4.21 (unten) wurde im ^1H -NMR-Spektrum des Produktes beobachtet.

Copolymere aus Divanillinbutylether und Terephthaldialdehyd

Die Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinbutylether und Terephthaldialdehyd bei zeitgleicher Zugabe zeigte die Bildung eines statistischen Copolymers. Ein vollständiger Umsatz für Terephthaldialdehyd und ein Umsatz von 84% für Divanillinbutylether wurde beobachtet. Eine Verknüpfung der Polyester wurde im ^1H -NMR-Spektrum des Produktes nachgewiesen. Die erhaltenen Signale sind verschiedenen Methylengruppen der Homopolymerisation und Esterfunktionen der verknüpften Polyester zu zuordnen (Abb. 4.21 unten). Es wurde ein mittlerer Polymerisationsgrad von sechs bestimmt.

4.2.6 Untersuchung einer Vernetzung der Polyester

Eine Vernetzung der Polyester ist bei der Polyestersynthese mittels der Poly-Tishchenko-Reaktion möglich. Eine Nebenreaktion der Poly-Tishchenko-Reaktion ist die Acetalbildung. Bereits 1975 wurde die Bildung von Acetalen in einer Poly-Tishchenko-Reaktion von Allyloxyacetaldehyd unter der Verwendung von Triethylaluminium als Katalysator beschrieben. Die Acetalbildung führte zu einer Vernetzung der linearen Polyesterketten. Die Charakterisierung des vernetzten Polyesters wurde mit Hilfe der NMR-Analytik durchgeführt.^[43]

Die während meiner Arbeit synthetisierten Polyester zeigen eine schlechte Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit in zugänglichen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Chloroform oder Toluol. Dies kann auf eine teilvernetzte Struktur im Polyester aufgrund von Acetalbildung hindeuten. Die synthetisierten Polyester wurden hinsichtlich einer Vernetzung untersucht.

Die Untersuchung der Polyester hinsichtlich der charakteristischen NMR-Verschiebung des Acetalprotons bzw. des Acetalkohlenstoffs zeigte keine Signale im jeweiligen Bereich. Die NMR-Verschiebung des Acetals wurde mit Hilfe der Synthese der Modellverbindung 3,4-Dimethoxybenzaldehyddibenzylacetal (Abbildung 4.22) und Charakterisierung dieser bestimmt. Die Verschiebung des Acetalprotons wurde im ¹H-NMR-Spektrum bei 5.84 ppm und die Verschiebung des Acetalkohlenstoffs im ¹³C-NMR-Spektrum bei 100.9 ppm erhalten. Bei der Bildung von wenigen Acetalverknüpfungen könnten die Signale unterhalb der Nachweisgrenze der NMR-Analytik liegen und aufgrund dessen nicht beobachtet werden.

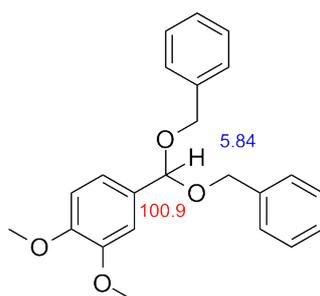


Abbildung 4.22 3,4-Dimethoxybenzaldehyddibenzylacetal (¹H-NMR-Verschiebung des Acetalprotons - blau, ¹³C-NMR-Verschiebung des Acetalkohlenstoffs - rot)

Die Spaltung der Acetale im Polymer kann mit dem Versetzen des vernetzten Polymeres mit einer Säure bewirkt werden. Acetale sind im sauren Milieu labil. Die NMR-Analyse der mit Säure versetzten Polymerprobe zeigte keine Veränderung im Vergleich zum Polymerspektrum vor dem Versetzen mit der Säure. Die Polymerprobe wurde mit verdünnter

Salzsäurelösung versetzt und zwei Stunden gerührt.

Das Lösen der Polymerprobe nach dem Versetzen mit Salzsäure kann auf eine Acetalverknüpfung im Polymer hindeuten. Die Polymerprobe konnte vor der Untersuchung nicht vollständig in Chloroform gelöst werden. Die Polymerprobe nach der Behandlung mit Salzsäurelösung konnte vollständig in Chloroform gelöst werden.

Die Analyse der Polymerprobe mit DSC und TGA zeigte Hinweise einer Acetalverknüpfung. Es können dem Verlauf des Wärmestroms in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Informationen entnommen werden. Eine Enthalpieänderung bewirkt durch Phasenübergänge im Polymer eine charakteristische Abweichung des Wärmestromverlaufs von der Grundlinie. Zwei Schmelzübergänge wurden mittels der DSC-Analytik identifiziert. Es wurden drei thermische Übergänge im ersten Heizzyklus beobachtet. Die endothermen Übergänge sind charakteristisch für Schmelzübergänge. Diese Annahme wurde im zweiten Heizzyklus bestätigt, da in diesem keine Signale beobachtet wurden. Die Polymerprobe wurde thermisch normiert. In Abbildung 4.23 ist ein Wärmestromverlauf eines synthetisierten Polyesters aus Divanillinbutylether dargestellt.

Der dritte thermische Übergang ist ein exothermer Übergang. Im Vergleich zeigen Vanillin basierte PBT-Analoga, die mittels Polykondensation von Vanillinsäuremethyleste-

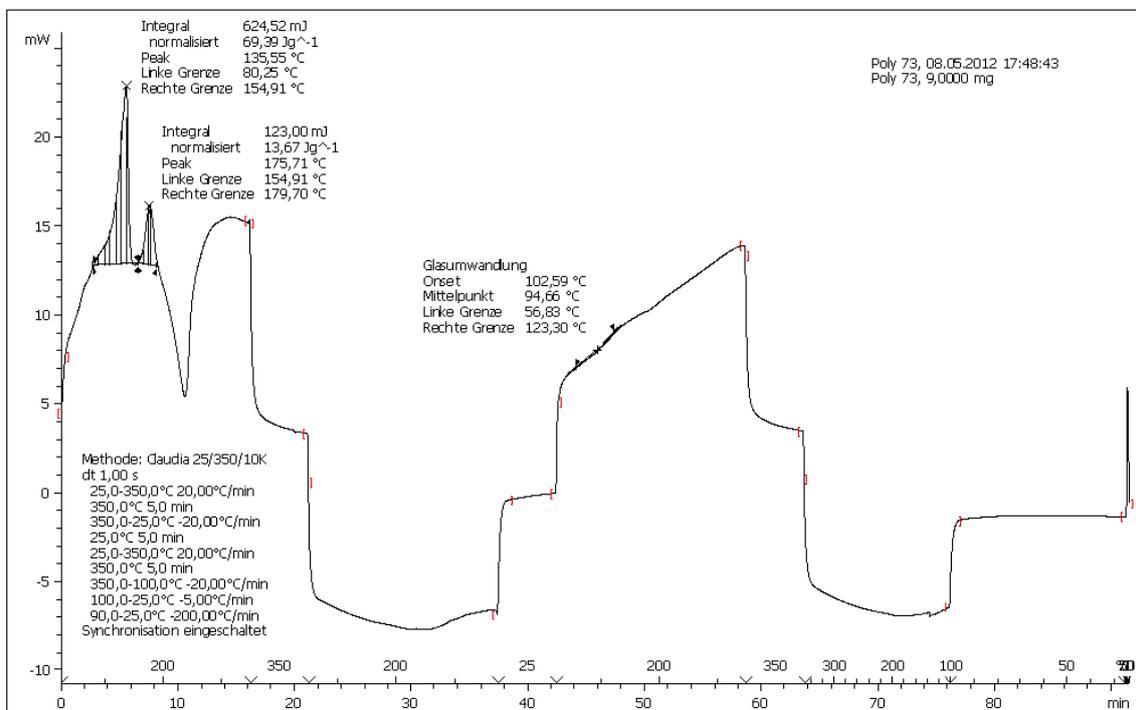


Abbildung 4.23 DSC-Diagramm eines synthetisierten Polyesters aus Divanillinbutylether.

ralkylether und 1,4-Butandiol hergestellt wurden, keine exothermen Übergänge bei der thermischen Analyse.^[36] Die Messung wurde mit 9 mg des Polyesters und einer Heizrate von 20 °C/min von 25 °C auf 350 °C durchgeführt. Im Anschluss wurde die Probe mit 20 °C/min auf 25 °C abgekühlt und erneut auf 350 °C erhitzt. Der erste Heizzyklus dient der thermischen Normierung des Polyesters und ermöglicht eine Vergleichbarkeit der gemessenen Wärmestromänderung im zweiten Heizzyklus von verschiedenen Polyestern. Der exotherme Übergang wurde mit Hilfe der TGA-Messung als Zersetzung identifiziert. Die beobachtete Zersetzung bei 236 °C kann auf die Spaltung der Acetalbindung hindeuten. Diese wird als labilere Bindung im Vergleich zu Esterbindungen angenommen.

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturaufklärung der Polymere ist die Charakterisierung des Polymeres mittels Schmelzrheologie. Die Ergebnisse geben Aufschluss über die Polymerstruktur und können eine Verhakung oder Vernetzung im Polymer nachweisen. Die Ergebnisse der Schmelzrheologiemessung eines Polyesters aus Divanillinbutylether sind

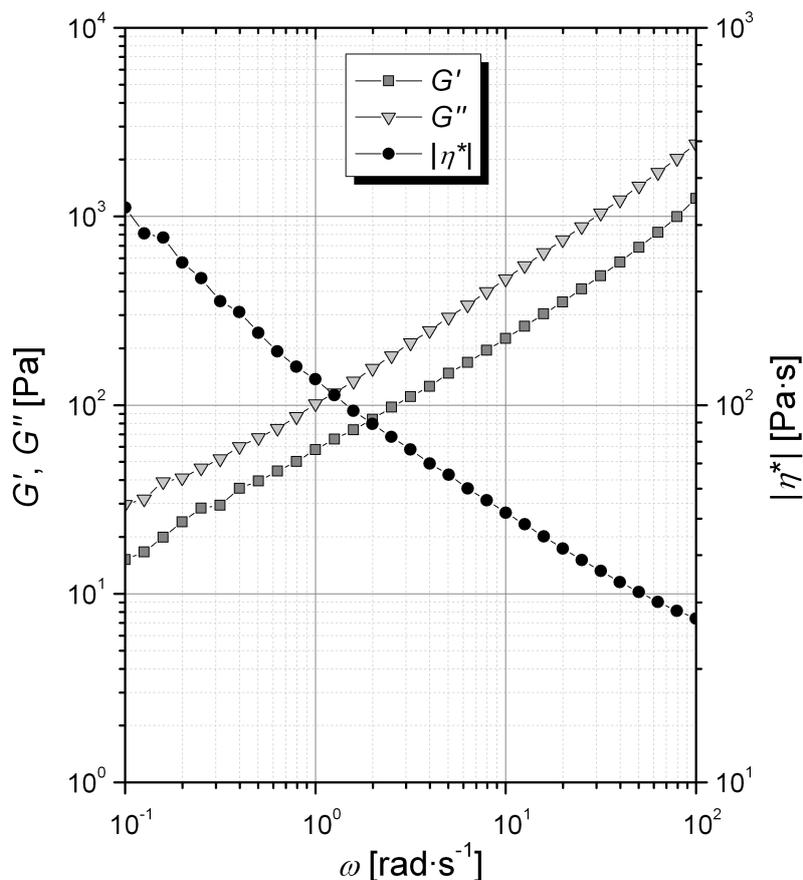


Abbildung 4.24 Dynamischer Frequenzdurchlauf des elastischen Moduls G' , des viskosen Moduls G'' und der relativen Viskosität η^* .

in Abbildung 4.24 dargestellt. Die Untersuchung mittels Schmelzrheologie deutet auf eine Teilvernetzung des untersuchten Polyesters aus Divanillinbutylether hin. Das Oszillationsexperiment zeigt einen parallelen Verlauf des elastischen Moduls und des viskosen Moduls. Diese zwei Kurven zeigen die gleiche Steigung und verlaufen nicht parallel zur X-Achse. Der parallele Verlauf beider Moduli zueinander und der nicht parallele Verlauf dieser zur X-Achsen deuten auf eine Teilvernetzung im Polymer hin.^[46] Eine Kreuzung des elastischen Moduls und des viskosen Moduls ist für ein verhaktetes Polymer zu erwarten. Ein paralleler Verlauf der Moduli zueinander und zur X-Achse wird bei der Untersuchung eines vernetzten Polymers erhalten.^[46] Das Oszillationsexperiment wurde mittels der Messung der Module in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz bei einer konstanten Deformationsamplitude durchgeführt.

Es wurden Hinweise auf eine Teilvernetzung in dem synthetisierten Polyester mittels der Poly-Tishchenko-Reaktion von Divanillinbutylether erhalten. Eine Acetalbildung konnte nicht nachgewiesen werden.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine atomeffiziente Synthese für Polyester aus Vanillin basierten Dialdehyden entwickelt. Auf Basis von Vanillin konnten Dialdehyde für die Poly-Tishchenko-Reaktion synthetisiert und für die Synthese von neuen aromatischen Polymeren eingesetzt werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Tishchenko-Reaktion von elektronenreichen aromatischen Aldehyden ermöglicht. Es wurden Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III), Brommagnesiumthiolat und eine Kombination dieser Katalysatorsysteme bestehend aus dem Lanthan-Komplex und *tert*-Butylbenzylmercaptan (Lanthanthiolat) als Katalysatoren in der Tishchenko-Reaktion eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen der Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd wurde hinsichtlich eines hohen Umsatzes zum Ester sowie der Übertragbarkeit dieser Reaktionsbedingungen auf eine Poly-Tishchenko-Reaktion von Vanillin basierten Dialdehyden optimiert. Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) zeigte Umsätze von 82% für die Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Masse nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden. Die Brommagnesiumthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan erzielte Umsätze von 97% in einer Reaktionszeit von 24 Stunden. Die Lanthanthiolat katalysierte Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Toluol zeigte einen Umsatz von 96% nach 24 Stunden.

Neue Erkenntnisse bezüglich des Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik der Tishchenko-Reaktion wurden erhalten. Die Untersuchung der Reaktivität von substituierten Benzaldehyden in der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion deutet auf eine negative Polarisierung der Übergangszustände der 1,2-Addition und der Hydridübertragung hin. Der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt bei der Magnesiumthiolat katalysierten Dimerisierung ist vermutlich die Umesterung.

Die Untersuchung der Kreuz-Tishchenko-Reaktion substituierter Benzaldehyde gab über den Reaktionsmechanismen unter Verwendung des jeweiligen Katalysators Aufschluss. Die negativ polarisierten Übergangszustände der 1,2-Addition und der Hydridübertragung wurde bestätigt aufgrund der bevorzugten Umsetzung des elektronenärmeren Aldehyds. Die Ergebnisse der Kreuzreaktion zeigten ebenfalls Hinweise auf die Umesterung als

geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Magnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion.

Die Betrachtung der Tishchenko-Reaktion im ersten Abschnitt ermöglichte die im zweiten Teil vorgestellte Polyestersynthese aus Vanillin basierten Dialdehyden mittels der Poly-Tishchenko-Reaktion. Es wurden effiziente und einfache Synthesewege für Dialdehyde aus Vanillin entwickelt und reine Monomere aus Vanillin für die Poly-Tishchenko-Reaktion hergestellt. Die Verfolgung zweier Syntheserouten führte zu α , ω -Divanillinalkylether sowie Divanillinethylenglycoether (Vgl. Abb.4.1 Route A) und 4,4'-Dialkyl-5,5'-bisvanillin-Derivaten (Vgl. Abb.4.1 Route B).

Abschließend wurden die synthetisierten Dialdehyde sowie Terephthaldialdehyd als Literatur bekannter Dialdehyd in einer Poly-Tishchenko-Reaktion unter Verwendung der betrachteten Katalysatorsysteme eingesetzt und die hergestellten Produkte untersucht. Es konnten alle hergestellten Dialdehyde sowie Terephthaldialdehyd zu Oligomeren bzw. Polymeren umgesetzt werden. Die Poly-Tishchenko-Reaktion mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und der Kombination aus diesem mit *tert*-Butylbenzylmercaptan als Katalysatoren führten maximal zu Oligomeren aufgrund der eingeschränkten Reaktionsbedingungen. Es wurden mittels der Brommagnesiumthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktionen von α , ω -Divanillinalkylether sowie Divanillintetraethylenglycoether Polyester hergestellt und zahlenmittlere Molmassen von bis zu 8600 g/mol und Polymerisationsgrade von bis zu 25 erreicht. Eine Vernetzung der Polyester aufgrund von Acetalbildung wurde mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden untersucht und es wurden Hinweise auf eine Teilvernetzung in den synthetisierten Polyestern erhalten.

Im Rahmen der Dissertation wurde die Synthese neuer aromatischer Polyester mittels einer Poly-Tishchenko-Reaktion von Dialdehyden auf Basis von Vanillin realisiert. Ein neues synthetisches Verfahren zur Polyestersynthese aus nachwachsenden Rohstoffen konnte ermöglicht werden. Dieses Verfahren birgt Potential für eine Maßstabsvergrößerung für industrielle Anwendungen aufgrund der kostengünstigen und einfachen Zugänglichkeit des Basismoleküls Vanillin sowie der Katalysatorkomponenten Phenylmagnesiumbromid und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan.

6 Abstract

A new method for the synthesis of aromatic polyesters based on vanillin is described. Vanillin is obtained from the renewable resource lignin. The Tishchenko reaction is an efficient method for the production of esters from the corresponding aldehydes. The analogous reaction of dialdehydes can be used to produce polyesters. The polymerization of dialdehydes based on vanillin via Tishchenko reaction is a new innovative method and is the aim of this work. The academic as well as the economic interest on this project is to combine the atom-efficient Tishchenko reaction with utilization of renewable resources. The first part presents investigations on the substrate selectivity as well as kinetic and mechanistic aspects of the Tishchenko reaction catalyzed by bis(trimethylsilyl)amide of lanthanum(III), Bromomagnesium Thiolate and a combination of lanthanum complex and 4-*tert*-butylbenzyl mercaptan (Lanthanum thiolate). These catalysts increase the rate of the Tishchenko reaction of aromatic aldehydes with electron-donating substituents. Reactions of 3,4-dimethoxy benzaldehyde with optimized conditions show conversions between 82% and 97%. The most active catalyst for the dimerization of vanillin derivatives is Bromomagnesium Thiolate. The investigation of the crossed Tishchenko coupling confirms the supposed mechanism of the Tishchenko reaction with these catalysts. The transition states during 1,2-addition and hydride transfer are negatively polarized because of the preferred reaction of electron-poor aldehydes. The transesterification is probably the rate-determining step of the Bromomagnesium thiolate-catalyzed reaction.

The results gathered in part one were used to realize the polymerization via Tishchenko reaction of dialdehydes based on vanillin. Efficient ways for synthesis of dialdehydes from vanillin are presented in yields between 52% and 98%. Vanillin dialdehydes could be polymerized via Tishchenko reaction catalyzed by Bromomagnesium Thiolate. The vanillin based polyesters have a number average molecular weight of up to 8600 g/mol and an average degree of polymerization of up to 25. The building of oligomers is observed for the lanthanum complex and Lanthanum thiolate catalysts. Structural investigations of synthesized polyesters suggest a partial cross-linking between the linear polymer chains.

7 Experimenteller Teil

7.1 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Daten der Kernresonanzspektroskopie wurden mit einem Bruker Avance 400 MHz ermittelt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und als interner Standard wurde jeweils TMS verwendet. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte auf die Signale des jeweilig verwendeten deuterierten Lösungsmittels. Mit Hilfe der 2D-Spektren ($^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY- und HSQC-Spektren) konnten die Signale zugeordnet werden.

Chromatographie (DC und SC)

Die Verfolgung der Reaktionen wurde mittels Dünnschichtchromatographie auf DC-Alufolie Kieselgel F254 (Merck) durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit Hilfe einer UV-Lampe ($\lambda = 256 \text{ nm}$).

Zur säulenchromatographischen Aufarbeitung wurde, wenn nicht anders angegeben, Kieselgel 60 (230-600 mesh, 43-60 μm , Merck) und die jeweils angegebenen Laufmittel verwendet.

Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden an einem VG Analytical VG/70-250S-Spektrometer (doppelt fokussierend) aufgenommen. Dies ist ein Sektorfeld-Massenspektrometer mit 70 eV und einer Quelltemperatur von 200 °C. Als Detektor diente ein Sekundärelektronenvervielfacher.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung und der Polydispersität der Polyester wurde ein Gerät von Varian verwendet. Der RI-Detektor ist von Shodex. Zur Auswertung wurde die Software NTeQGPC V6.4 von der HS GmbH 170 genutzt. Chloroform bzw. Tetrahydrofuran wurden als Lösungsmittel für die Proben sowie als mobile Phase verwendet. Zur Probenpräparation wurden die Polymere in einer Konzentration von etwa 3 mg/mL gelöst und durch einen Spritzenfilter in 2 mL-Vials überführt. Die Kalibrierung des Gerätes wurde mit Polystyrol-Standards von 800 g/mol bis 2 000 000 g/mol durchgeführt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur mit einer Flussrate von 1 mL/min eluiert.

Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen zur Bestimmung der thermischen Übergänge wurden mit einer DSC 821e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Zur Analyse wurden ca. 9 mg Substanz in ein Aluminiumpfännchen genau eingewogen und mit einer Aufheizrate von 20 °C/min im Temperaturbereich von 25 °C bis 350 °C vermessen. Nach dem ersten Heizzyklus wurde die Probe mit 20 °C/min abgekühlt und ein zweiter Heizzyklus durchlaufen. Die Kalibrierung erfolgte mit Indium ($T_m = 156.6$ °C), Cyclopentan ($T_m = -93.9$ °C) und Wasser ($T_m = 0.0$ °C).

Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden mit einem Smart iTR - Nicolet iS10 der Firma Thermo Scientific aufgenommen.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA-Messungen wurden mit einem Netzsch STA 449F3 durchgeführt. Zur Analyse wurden etwa 10 mg der Probe in einen Aluminiumoxid-Tiegel genau eingewogen und mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 50 °C erhitzt und für 5 Minuten temperiert. Anschließend wurde die Polymerprobe über einen Temperaturbereich von 50 °C bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min unter Argon als Inertgas vermessen.

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die rheologischen Untersuchungen der Schmelze erfolgten an einem AR 2000ex-Rheometer der Firma TA Instruments. Als Messgeometrie wurde eine Platte-Platte-Geometrie mit 60 mm Durchmesser verwendet.

Die untersuchte Polymerprobe wird in einem Oszillationsexperiment einer sinusförmigen angelegten Deformation (γ) ausgesetzt und das Antwortsignal (σ_{21}) des reagierenden Systems detektiert. Die Phasenverschiebung (δ) zwischen der Signal- und Antwortfunktion ist eine Größe zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften in der Polymerprobe. Ein idealelastischer Körper zeigt keine ($\delta = 0$) und ein idealviskoser Körper eine maximale Phasenverschiebung ($\delta = 90^\circ$). Die Phasenverschiebung eines viskoelastischen Körpers liegt zwischen den beiden Grenzfällen. In Abbildung 7.1 ist der Verlauf des Deformations- und Antwortsignals eines Oszillationsexperiments dargestellt. [44] [45]

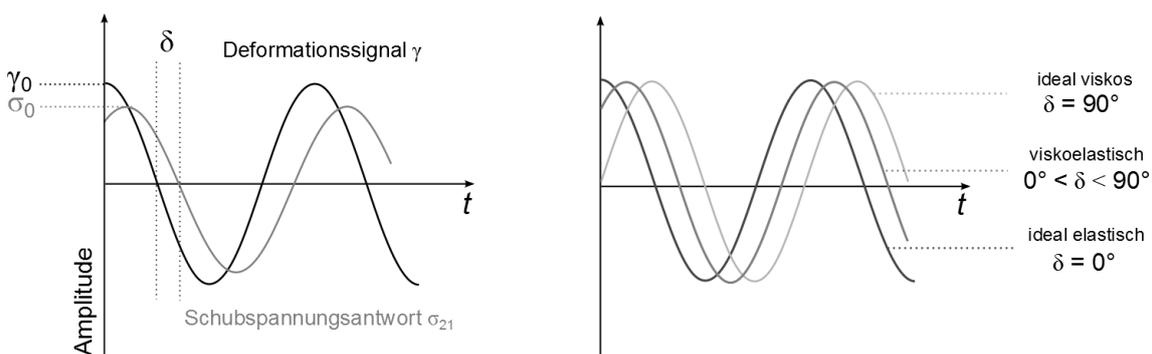


Abbildung 7.1 Schematische Darstellung eines Oszillationsexperiments mit dem Verlauf des Deformationssignals (γ), des Antwortsignals (σ_{21}) und der Phasenverschiebung (δ) eines viskoelastischen Körpers. [44]

Die Antwortfunktion kann mit Hilfe des komplexen Schubmoduls (G^*) beschrieben werden. Der komplexe Schubmodul ist die Verknüpfung der maximalen Deformationsamplitude (γ_0) und der maximalen Schubspannung (σ_0) mit der Phasenverschiebung. Diese Größe kann in einen Real- und Imaginärteil zerlegt werden:

$$G^* = G' + i \cdot G''.$$

Der Speichermodul (G') ist der Realteil der Funktion und beschreibt die elastischen Anteile der Polymerprobe und der Verlustmodul (G'') ist der Imaginärteil der Funktion und beschreibt die viskosen Anteile. Das Verhältnis des Verlustmoduls zu dem Speichermodul definiert den Verlustfaktor ($\tan \delta$). [45]

7.2 Estersynthesen mittels Tishchenko-Reaktion

Die Tishchenko-Reaktionen wurden unter Anwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon der Firma Westfalen mit einem Reinheitsgrad von 99,999%, welches mittels einer Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt wurde. Alle Lösungsmittel wurden nach den Standardverfahren getrocknet und unter Argon-Schutzgas aufbewahrt. Die eingesetzten festen Aldehyde wurden für eine Stunde im Vakuum getrocknet, bevor sie zum Reaktionsgemisch gegeben wurden. Die erhaltenen Produkte wurden im Vakuum getrocknet.

7.2.1 Tishchenko-Reaktion mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III)

Nach dem Vorlegen von 5 mol% Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III) wurden die Aldehyde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C für 48 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert.

7.2.2 Tishchenko-Reaktion mit Brommagnesiumthiolat

Synthese von Phenylmagnesiumbromid

Zu den vorgelegten Magnesiumspänen (1 Äq) wurde Tetrahydrofuran (Volumen bezüglich einer 3M-Lösung) gegeben und unter Eisbadkühlung Brombenzol (1 Äq) zugetropft. Für einen vollständigen Umsatz wurde die Reaktionslösung unter Rückfluss für eine Stunde erhitzt. Die erhaltene graue 3M-Phenylmagnesiumbromid-Lösung wurde direkt als Grignardkomponenten für die Katalysatorsynthese eingesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Estersynthese in Tetrahydrofuran

Zu einer Lösung aus THF (1.0-1.5 mL) und *tert*-Butylbenzylmercaptan (0.05 mL) wurde unter Eisbadkühlung eine 3M-Phenylmagnesiumbromid-Lösung in THF (0.09 mL) langsam zugetropft und nach dem Aufwärmen lassen auf Raumtemperatur (30 Minuten) und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe des Aldehyds bzw. der Aldehydlösung in Tetrahydrofuran (0.5 mL) wurde die gelb, klare Reaktionslösung

auf 65 °C erhitzt. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen und es wurde eine gelbe bis orange Lösung erhalten. Nach dem Abkühlen wurde Chloroform zugegeben und die Lösung mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Estersynthese in 1,4-Dioxan

Zu einer Lösung aus THF (0.5 mL) und *tert*-Butylbenzylmercaptan (0.028 mL) wurde unter Eisbadkühlung eine 3M-Phenylmagnesiumbromid-Lösung in THF (0.05 mL) langsam zugetropft und nach dem Aufwärmen lassen auf Raumtemperatur (30 Minuten) und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Katalysators wurde zu diesem der Aldehyd in 1,4-Dioxan gegeben und das leicht gelbliche Reaktionsgemisch auf 102 °C erhitzt. Nach der Zugabe des Aldehyds und Erwärmen löste sich der Katalysator und es wurde eine weiße Suspension erhalten. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen und es wurde eine gelbe bis orange Suspension erhalten. Nach dem Abkühlen wurde Chloroform zugegeben und die Lösung mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert.

7.2.3 Tishchenko-Reaktion mit Lanthanthiolat

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Estersynthese ohne Lösungsmittel

Zu einer gelben Lösung des Lanthan-Katalysators ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) und Toluol wurde unter Eisbadkühlung *tert*-Butylbenzylmercaptan gegeben und nach dem Aufwärmen lassen auf Raumtemperatur (30 Minuten) für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Aldehyd zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 50°C-102°C erhitzt. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen und es wurde eine gelbe klare Reaktionsschmelze erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Estersynthese in Toluol

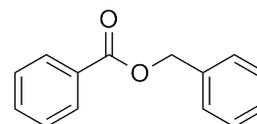
Zu einer gelben Lösung des Lanthan-Katalysators ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) und Toluol wurde unter Eisbadkühlung *tert*-Butylbenzylmercaptan gegeben und nach dem Aufwärmen lassen auf Raumtemperatur (30 Minuten) für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser gelben Lösung wurde der Aldehyd gegeben und das Reaktionsgemisch auf 102 °C erhitzt. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen und es wurde eine gelbe klare Reaktionslösung erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert.

7.2.4 Benzylbenzoat

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$

Molmasse: 152.15 g/mol

Ausbeute: 85% (Die Ausbeute wurde aus der NMR-Analyse bestimmt.)



Benzaldehyd (0.14 mL, 0.14 g, 1.3 mmol) wurde zu einer THF-Lösung (1.3 mL) von 20 mol% des Katalysators gegeben und die Reaktion wurde analog zur allgemeinen Vorschrift 7.2.2 in Tetrahydrofuran durchgeführt.

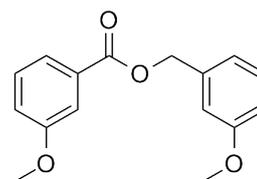
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.08 (d, 2H, arom. H), 7.60-7.21 (m, 8H, arom. H), 5.36 (s, 2H, CH_2).

7.2.5 3-Methoxybenzyl-3-methoxybenzoat

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$

Molmasse: 272.30 g/mol

Ausbeute: 97% (Die Ausbeute wurde aus der NMR-Analyse bestimmt.)



3-Methoxybenzaldehyd (0.16 mL, 0.18 g, 1.3 mmol) wurde zu einer THF-Lösung (1.3 mL) von 20 mol% des Katalysators gegeben und die Reaktion wurde analog zur allgemeinen Vorschrift 7.2.2 in Tetrahydrofuran durchgeführt.

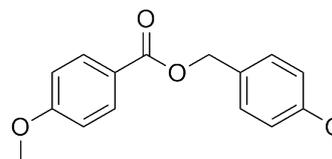
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.63 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz, arom. H), 7.56 (s, 1H, arom. H), 7.38-7.23 (m, 2H, arom. H), 7.11 (dd, 1H, $J = 2.0$ Hz, 8.1 Hz, arom. H), 7.03 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz, arom. H), 6.98 (s, 1H, arom. H), 6.89 (m, 1H, arom. H), 5.34 (s, 2H, CH_2), 3.85 (s, 3H, OMe), 3.82 (s, 3H, OMe).

7.2.6 4-Methoxybenzyl-4-methoxybenzoat

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$

Molmasse: 272.30 g/mol

Ausbeute: 89% (Die Ausbeute wurde aus der NMR-Analyse bestimmt.)



4-Methoxybenzaldehyd (0.16 mL, 0.18 g, 1.3 mmol) wurde zu einer THF-Lösung (1.3 mL) von 20 mol% des Katalysators gegeben und die Reaktion wurde analog zur allgemeinen Vorschrift 7.2.2 in Tetrahydrofuran durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.03 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, arom. H), 7.41 (d, 2H, arom. H), 6.88-6.99 (m, 4H, arom. H), 5.29 (s, 2H, CH_2), 3.87 (s, 3H, OMe), 3.84 (s, 3H, OMe).

7.2.7 [3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-propyl-2-propenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propenylsäureester

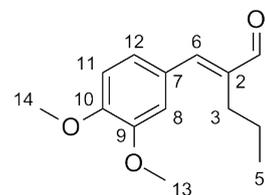
Synthese von 2-[(3,4-Dimethoxyphenyl)-methylen]-pentanal

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$

Molmasse: 234.29 g/mol

$R_f = 0.5$ (EE/Hexan 1/1)

Ausbeute: 44% (0.963 g, 4.11 mmol)



3,4-Dimethoxybenzaldehyd (1.543 g, 9.288 mmol) wurde in Dichlormethan (10 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurde Pyrrolidin (1.2 Äq) und Pentanal (1.0 mL, 0.80 g, 9.3 mmol) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Rückflusstemperatur für sechs Stunden erhitzt und die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt über Kieselgel

säulenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat/Hexan 1/1). Das Produkt wurde als orangefarbenes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.50 (s, 1H, H-1), 7.19-7.11 (m, 2H, H-8, H-12), 7.08 (d, 1H, $^3J = 1.9$ Hz, H-11), 6.94 (d, 1H, $^3J = 8.4$ Hz, H-6), 3.94, 3.92 (2 x s, 6H, H-13, H-14), 2.59-2.51 (m, 2H, H-3), 1.55 (q, 2H, $^3J = 7.4$ Hz, H-4), 1.01 (t, 3H, $^3J = 7.4$ Hz, H-5).

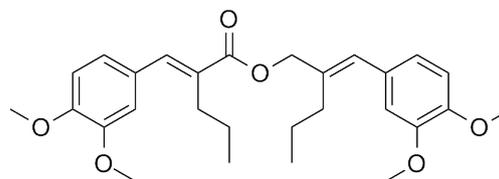
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 195.8 (C-1), 150.6 (C-9), 150.3 (C-8), 149.1 (C-10), 141.3 (C-2), 128.0 (C-7), 124.1 (C-12), 112.6 (C-11), 111.2 (C-6), 56.1, 56.0 (C-13, C-14), 27.0 (C-3), 21.7 (C-4), 14.6 (C-5).

Synthese des Esters aus 2-[(3,4-Dimethoxyphenyl)-methylene]-pentanal

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_6$

Molmasse: 468.58 g/mol

Ausbeute: 5% (Die Ausbeute wurde aus der NMR-Analyse bestimmt.)



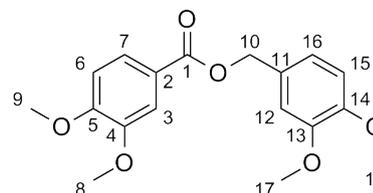
α -Propyl-3,4-dimethoxyzimtaldehyd (0.251 g, 1.07 mmol) wurde als Lösung in Tetrahydrofuran (1.0 mL) zu einer THF-Lösung (1.0 mL) von 25 mol% des Katalysators gegeben und die Reaktion wurde analog zur allgemeinen Vorschrift 7.2.2 in Tetrahydrofuran durchgeführt. Aufgrund des geringen Umsatzes konnte das Produkt weder isoliert noch charakterisiert werden.

7.2.8 3,4-Dimethoxybenzyl-3,4-dimethoxybenzoat

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$

Molmasse: 332.35 g/mol

$R_f = 0.8$ (DCM/MeOH 14/1)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.69 (dd, 1H, $J = 2.0$ Hz, 8.4 Hz, H-7), 7.55 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz, H-3), 7.00 (dd, 1H, $J = 2.0$ Hz, 8.3 Hz, H-16), 6.96 (d, 2H, $J = 2.0$ Hz, H-12), 6.85 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz, H-6-, H-15), 5.26 (s, 2H, H-10), 3.92, 3.91, 3.89, 3.88 (4xs, 12H, H-8, H-9, H-17, H-18).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 166.2 (C-1), 153.0, 149.0, 148.9, 148.5 (C-4,

C-2, C-13, C-11), 128.7 (C-5), 123.6 (C-14), 122.6 (C-3), 121.1 (C-12), 112.0 (C-6), 111.7 (C-15), 111.0 (C-7), 110.1 (C-16), 66.6 (C-10), 55.9 (C-8, C-17), 55.8 (C-9, C-18). MS [m/z]: 332 (Molekül C₁₈H₂₀O₆), 165 (C₉H₉O₃), 151 (C₉H₁₁O₂).

Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III)

3,4-Dimethoxybenzaldehyd (0.289 g, 1.74 mmol) wurde mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-lanthan(III) (0.049 g, 0.079 mmol) analog zur allgemeinen Vorschrift 7.2.1 umgesetzt. Die Reaktion wurde mittels Probennahme verfolgt und über eine Gesamtreaktionszeit von 72 Stunden beobachtet.

Der Ester wurde in einer Ausbeute von 52% erhalten. (Die Ausbeute wurde aus der NMR-Analyse bestimmt.)

Brommagnesiumthiolat

a) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (0.227 g, 1.37 mmol) wurde analog zur allgemeinen Vorschrift 7.2.2 mit Brommagnesiumthiolat in Tetrahydrofuran mit einer Katalysatorkonzentration von 20 mol% umgesetzt.

Der Ester wurde in einer Ausbeute von 89% erhalten. (Die Ausbeute wurde aus der NMR-Analyse bestimmt.)

b) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (0.178 g, 1.07 mmol) wurde analog zur allgemeinen Vorschrift 7.2.2 mit Brommagnesiumthiolat in Tetrahydrofuran mit einer Katalysatorkonzentration von 25 mol% umgesetzt.

Der Ester wurde in einer Ausbeute von 94% erhalten. (Die Ausbeute wurde aus der NMR-Analyse bestimmt.)

c) Die folgenden Synthesen wurden analog zur allgemeinen Vorschrift 7.2.2 mit Brommagnesiumthiolat als Katalysator in 1,4-Dioxan durchgeführt und die Ausbeuten bzw. Produktanteile wurden aus der NMR-Analyse bestimmt.

7 Experimenteller Teil

Tabelle 7.1 Ergebnisse der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (0.100 g, 0.604 mmol) in 1,4-Dioxan mit Katalysatorkonzentration von 25 mol% unter Variation der Aldehydkonzentrationen.

C_{Aldehyd} [mol/L]	$V_{1,4\text{-Dioxan}}$ [mL]	Esteranteil [%]	Nebenproduktanteil [%]	Gesamtumsatz [%]
0.2	3.00	66	30	96
0.4	1.50	72	25	97
0.6	1.00	77	20	97
0.8	0.75	79	18	97
1.0	0.60	79	19	98
1.2	0.50	80	18	98
1.4	0.43	82	17	99
1.5	0.40	87	12	99
1.6	0.38	80	16	96

Tabelle 7.2 Ergebnisse der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 1,4-Dioxan mit einer Aldehydkonzentration von 1.1 mol/L unter Variation der Katalysatorkonzentrationen.

$C_{\text{Katalysator}}$ [mol%]	Aldehyd [mg, mmol]	Esteranteil [%]	Nebenproduktanteil [%]	Gesamtumsatz [%]
5	502, 3.02	88	7	95
10	252, 1.51	88	7	95
15	161, 1.01	86	12	98
20	126, 0.76	79	19	98
25	101, 0.60	75	23	98
30	084, 0.50	73	25	98

Tabelle 7.3 Ergebnisse der Brommagnesiumthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% und einer Aldehydkonzentration von 1.1 mol/L in 1,4-Dioxan unter Verwendung verschiedener Katalysatorkomponentenverhältnisse.

Katalysator- verhältnis Grignard-Thiol	Aldehyd [mg, mmol]	Esteranteil [%]	Nebenprodukt- anteil [%]	Gesamt- umsatz [%]
2-5	250, 1.50	10	5	15
3-5	332, 2.00	29	5	34
4-5	250, 1.50	50	5	55
1-1	502, 3.02	88	5	94

Lanthanthiolat

- a) Die folgenden Synthesen wurden analog zur allgemeinen Vorschrift 7.5.2 unter Verwendung der Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III) (Lanthan-komponente) und *tert*-Butylbenzylmercaptan (Thiolkomponente) ohne Lösungsmittel durchgeführt und die Ausbeuten bzw. Produktanteile wurden aus der NMR-Analyse bestimmt.

Tabelle 7.4 Ergebnisse der Lanthanthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in der Schmelze unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% und verschiedener Reaktionstemperaturen.

Reaktions- Temperatur [°C]	Lanthan- komponente [mg, mmol]	Thiol- komponente [μL, mmol]	Aldehyd [mg, mmol]	Ester- anteil [%]	Nebenpro- duktanteil [%]	Gesamt- umsatz [%]
70	26, 0.043	8, 0.04	71, 0.43	73	22	95
82	20, 0.029	5, 0.03	47, 0.29	74	21	95
92	28, 0.046	9, 0.05	76, 0.46	67	30	95
102	25, 0.041	8, 0.04	68, 0.41	41	56	97

- b) Die folgenden Synthesen wurden analog zur allgemeinen Vorschrift 7.5.2 unter Verwendung der Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III) (Lanthan-komponente) und *tert*-Butylbenzylmercaptan (Thiolkomponente) in Toluol durchgeführt und die Ausbeuten bzw. Produktanteile wurden aus der NMR-Analyse bestimmt.

7 Experimenteller Teil

Tabelle 7.5 Ergebnisse der Lanthanthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Toluol unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% und verschiedener Aldehydkonzentration.

^C Aldehyd [mol/L]	Lanthan- komponente [mg, mmol]	Thiol- komponente [μ L, mmol]	Aldehyd [mg, mmol]	Ester- anteil [%]	Nebenpro- duktanteil [%]	Gesamt- umsatz [%]
1.0	33, 0.054	10, 0.054	89, 0.54	49	10	58
1.2	21, 0.034	6, 0.03	57, 0.34	48	29	76
1.4	23, 0.038	7, 0.04	62, 0.38	44	48	92
1.6	24, 0.039	7, 0.04	65, 0.39	43	55	98

Tabelle 7.6 Ergebnisse der Lanthanthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% und einer Aldehydkonzentration von 1.6 mol/L in Toluol unter Variation des Katalysatorkomponentenverhältnisses.

La-Thiol	Lanthan- komponente [mg, mmol]	Thiol- komponente [μ L, mmol]	Aldehyd [mg, mmol]	Ester- anteil [%]	Nebenpro- duktanteil [%]	Gesamt- umsatz [%]
1-1	24, 0.039	7, 0.04	65, 0.39	43	55	98
1-2	29, 0.047	18, 0.094	78, 0.47	63	26	74
1-3	24, 0.039	22, 0.012	64, 0.39	62	23	77

Tabelle 7.7 Ergebnisse der Lanthanthiolat katalysierten Tishchenko-Reaktion von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd unter Verwendung einer Aldehydkonzentration von 1.0 mol/L in Toluol und einem Katalysatorkomponentenverhältnis Lanthan-Thiol von 1-2 unter Variation der Katalysatorkonzentration.

^C Katalysator [mol%]	Lanthan- komponente [mg, mmol]	Thiol- komponente [μ L, mmol]	Aldehyd [mg, mmol]	Ester- anteil [%]	Nebenpro- duktanteil [%]	Gesamt- umsatz [%]
3	24, 0.038	14, 0.076	211, 1.27	41	6	47
5	35, 0.057	21, 0.11	189, 1.14	44	12	57
8	29, 0.047	18, 0.094	98, 0.59	56	14	69
10	46, 0.075	28, 0.15	124, 0.75	63	21	84

7.3 Kreuz-Tishchenko-Synthesen

7.3.1 Kreuz-Tishchenko-Reaktion mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III)

Nach dem Vorlegen von 3 mol% Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III) (ca. 60 mg, 100 μ mol) wurden die Aldehyde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C bzw. 57 °C für 24 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert.

7.3.2 Kreuz-Tishchenko-Reaktion mit Brommagnesiumthiolat

Die Brommagnesiumthiolat katalysierten Kreuz-Tishchenko-Reaktionen wurden mit einer Katalysatorkonzentration von 20 mol% durchgeführt. Zu einer Lösung aus THF (1.0 mL) und 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan (0.10 mL, 99 mg, 0.55 mmol) wurde unter Eisbadkühlung eine 3M-Phenylmagnesiumbromid-Lösung in THF (0.18 mL, 99 mg, 0.55 mmol) langsam zugetropft und für ca. 30 Minuten unter Eiskühlung gerührt. Nach dem Rühren für eine Stunde bei Raumtemperatur wurden zu dieser klaren Lösung die Aldehyde in THF (1 mL) gegeben und auf die Rückflusstemperatur 65 °C für 24 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert.

7.3.3 Kreuz-Tishchenko-Reaktion mit Lanthanthiolat

Die Lanthanthiolat katalysierten Kreuz-Tishchenko-Reaktionen wurden mit einer Katalysatorkonzentration von 3 mol% durchgeführt. Zu einer gelben Lösung des Lanthan-Katalysators (La[N(SiMe₃)₂]₃) (ca. 40 mg, 65 μ mol) in Toluol (0.5 mL) wurde unter Eisbadkühlung *tert*-Butylbenzylmercaptan (ca. 12 μ L, 65 μ mol) gegeben und nach dem Aufwärmen lassen auf Raumtemperatur (30 Minuten) für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden die Aldehyde zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 57°C erhitzt. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden

abgebrochen und es wurde eine gelbe klare Reaktionsschmelze erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert.

7.3.4 3-Nitrobenzaldehyd und Benzaldehyd

Die folgenden Kreuz-Tishchenko-Reaktionen von 3-Nitrobenzaldehyd (R^1) und Benzaldehyd (R^2) wurden analog zu der allgemeinen Vorschrift des jeweiligen Katalysators durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 7.8 zusammengefasst. Bei der Kreuz-Tishchenko-Reaktion entstanden vier Produkte, welche in Abbildung 7.2 gezeigt sind.

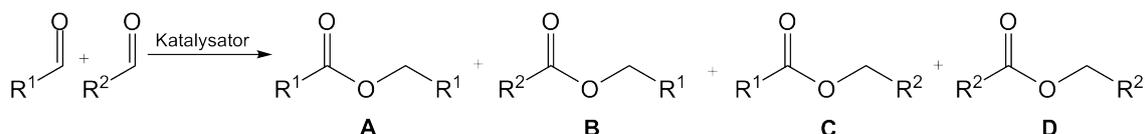


Abbildung 7.2 Darstellung der vier beobachteten Reaktionsprodukte der Kreuz-Tishchenko-Reaktion.

Tabelle 7.8 Ergebnisse der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von 3-Nitrobenzaldehyd (R^1) und Benzaldehyd (R^2) unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) (La-Kat), Brommagnesiumthiolat (Mg-Thiolat) und der Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und *tert*-Butylbenzylmercaptan (La-Thiolat).

Katalysator	R^1 - R^2	Aldehyd R^1 [mg, mmol]	Aldehyd R^2 [mL, mmol]	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]
La-Kat	1-1	337, 2.23	0.23, 2.3	80	7	12	1
	2-1	126, 0.84	0.17, 1.7	60	6	24	9
Mg-Thiolat	1-2	138, 0.91	0.19, 1.9	35	18	40	6
	1-1	207, 1.37	0.14, 1.4	17	21	40	22
	2-1	276, 1.83	0.09, 0.9	6	13	39	42
La-Thiolat	1-2	419, 2.77	0.14, 1.4	83	6	8	4
	1-1	217, 1.44	0.15, 1.5	61	5	24	9
	2-1	132, 0.87	0.18, 1.8	9	8	20	64

7.3.5 Benzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd

Die folgenden Kreuz-Tishchenko-Reaktionen von Benzaldehyd (R^1) und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (R^2) wurden analog zu der allgemeinen Vorschrift des jeweiligen Katalysators durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 7.9 zusammengefasst.

Tabelle 7.9 Ergebnisse der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd (R^1) und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (R^2) unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) (La-Kat), Brommagnesiumthiolat (Mg-Thiolat) und der Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und *tert*-Butylbenzylmercaptan (La-Thiolat).

Katalysator	R^1 - R^2	Aldehyd R^1 [mL, mmol]	Aldehyd R^2 [mg, mmol]	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]
La-Kat	1-1	0.23, 2.3	376, 2.26	58	24	8	10
	1-2	0.11, 1.1	357, 2.07	3	4	55	38
Mg-Thiolat	1-1	0.08, 0.8	126, 0.76	26	22	28	23
	1-2	0.05, 0.5	169, 1.02	12	18	29	41
La-Thiolat	1-1	0.13, 1.3	208, 1.25	100	0	0	0
	1-2	0.11, 1.1	363, 2.19	79	13	7	1

7.3.6 3-Nitrobenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd

Die folgenden Kreuz-Tishchenko-Reaktionen von 3-Nitrobenzaldehyd (R^1) und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (R^2) wurden analog zu der allgemeinen Vorschrift des jeweiligen Katalysators durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 7.10 zusammengefasst.

Tabelle 7.10 Ergebnisse der Kreuz-Tishchenko-Reaktion von 3-Nitrobenzaldehyd (R^1) und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (R^2) unter Verwendung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) (La-Kat), Brommagnesiumthiolat (Mg-Thiolat) und der Kombination von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]-Lanthan(III) und *tert*-Butylbenzylmercaptan (La-Thiolat).

Katalysator	R^1 - R^2	Aldehyd R^1 [mg, mmol]	Aldehyd R^2 [mg, mmol]	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]
La-Kat	1-1	65, 0.43	71, 0.43	53	6	39	2
Mg-Thiolat	1-1	57, 0.38	62, 0.38	20	26	37	16
La-Thiolat	1-1	154, 1.02	169, 1.02	61	7	30	2

7.4 Synthese der Dialdehyde

7.4.1 Synthese von α, ω -Divanillinalkylether

Vanillin wurde in Acetonitril gelöst, mit Kaliumcarbonat (1.6 Äquivalente) versetzt und auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich zu einer gelben Suspension. Nach 30 Minuten unter Rückfluss wurde das α, ω -Dibromalkan (0.5 Äquivalente) zugegeben und weitere 22 Stunden refluxiert. Das Reaktionsgemisch entfärbte sich über Nacht vollständig. Nachdem die Suspension auf einen pH-Wert von 2 mit verdünnter Salzsäure eingestellt wurde, wurde der farblose Feststoff filtriert und mit etwas Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat konnte mit Wasser weiteres Produkt gefällt werden. Es wurden farblose Feststoffe erhalten.

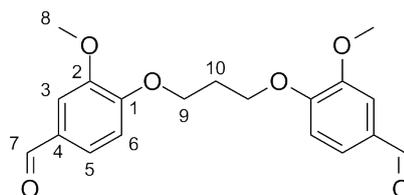
Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)propan

Summenformel: $C_{19}H_{20}O_6$

Molmasse: 344.36 g/mol

Schmelzpunkt: 141 °C

Ausbeute: 88% (8.94 g, 25.9 mmol)



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.85 (s, 2H, H-7), 7.45 – 7.41 (m, 4H, H-3,5), 7.03 (d, 2H, J = 8.1 Hz, H-6), 4.34 (t, 4H, J = 6.0 Hz, H-9), 3.91 (s, 6H, H-8), 2.45 (m, 4H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 190.9 (C-7), 153.7 (C-1), 149.8 (C-2), 130.2 (C-4), 126.7 (C-5), 111.6 (C-3), 109.2 (C-6), 65.3 (C-9), 56.0 (C-8), 28.8 (C-10).

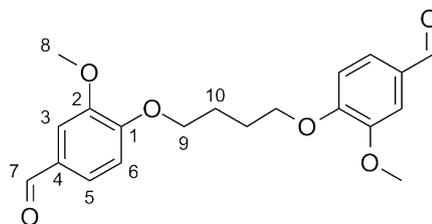
Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)butan

Summenformel: $C_{20}H_{22}O_6$

Molmasse: 358.39 g/mol

Schmelzpunkt: 156 °C

Ausbeute: 98% (8.42 g, 24.5 mmol)



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 9.85 (s, 2H, H-7), 7.55 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H-5), 7.39 (s, 2H, H-3), 7.19 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H-6), 4.18 (s, 4H, H-9), 3.83 (s, 6H, H-8), 1.93 (s, 4H, H-10).

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 191.3 (C-7), 153.9 (C-1), 150.4 (C-2), 131.1 (C-4), 126.9 (C-5), 112.8 (C-3), 110.0 (C-6), 67.8 (C-9), 56.5 (C-8), 26.0 (C-10).

MS [m/z]: 358 (Molekül $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_6$), 207 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3$), 179 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3$), 165 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$), 151 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3$).

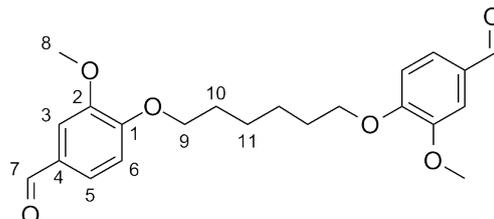
Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)hexan

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$

Molmasse: 386.44 g/mol

Schmelzpunkt: 143 °C

Ausbeute: 85% (9.43 g, 27.4 mmol)



^1H -NMR: (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 9.84 (s, 2H, H-7), 7.54 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz, H-5), 7.39 (s, 2H, H-3), 7.17 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz, H-6), 4.12 (t, 4H, $^3J = 6.6$ Hz, H-9), 3.83 (s, 6 H, H-8), 2.01-1.83 (m, 4H, H-10), 1.64-1.38 (m, 4H, H-11).

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 191.3 (C-7), 153.9 (C-1), 150.4 (C-2), 131.1 (C-4), 126.9 (C-5), 112.8 (C-3), 110.0 (C-6), 67.8 (C-9), 56.53 (C-8), 29.10 (C-10), 25.92 (C-11).

Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)decan

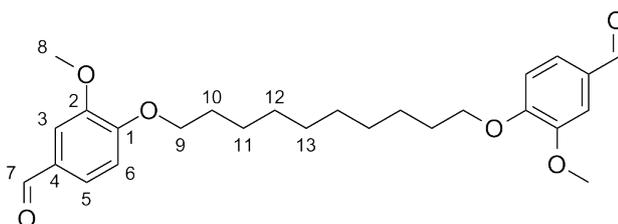
Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_6$

Molmasse: 442.54 g/mol

$R_f = 0.8$ (DCM/MeOH 9/1)

Schmelzpunkt: 115 °C

Ausbeute: 98% (10.7 g, 24.2 mmol)



^1H -NMR: [ppm] (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.84$ (s, 2H, H-7), 7.45 – 7.41 (m, 4H, H-3,5), 6.96 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz, H-6), 4.10 (t, 4H, $J = 6.8$ Hz, H-9), 3.93 (s, 6H, H-8), 1.88 (m, 4H, H-10), 1.51 – 1.34 (m, 12H, H-11,12,13).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 190.9 (C-7), 154.1 (C-1), 149.7 (C-2), 129.8 (C-4), 126.8 (C-5), 111.2 (C-3), 109.1 (C-6), 69.1 (C-9), 56.0 (C-8), 29.5 (C-10), 29.4 (C-11), 29.0 (C-12), 26.0 (C-13).

MS [m/z]: 442 (Molekül $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_6$), 290 ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$), 151 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3$).

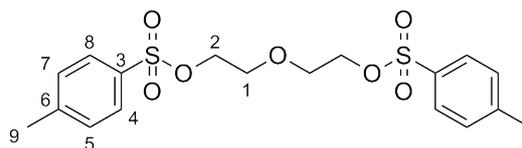
7.4.2 Synthese von Divanillinethylenglycoether

Diethylenglycolditosylat

Summenformel: $C_{18}H_{22}O_7S_2$

Molmasse: 414.49 g/mol

Ausbeute: 7.62 g (18.4 mmol, 99%)



Diethylenglycol (1.97 g, 18.6 mmol) und Tosylchlorid (7.08, 37.1 mmol) wurden in Dichlormethan (35 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Kaliumhydroxid (7.30, 130 mmol) wurde portionsweise zugegeben, unter Vermeidung eines Anstiegs der Reaktionstemperatur von über 5 °C. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 4.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser (35 mL) gegeben und die organische und wässrige Phase getrennt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit Dichlormethan (5 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen sowie über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: [ppm] (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.78$ (d, 4H, $J = 8.1$ Hz, H-4, H-8), 7.35 (d, 4H, $J = 8.1$ Hz, H-5, H-7), 4.09 (t, 4H, $J = 4.2$ Hz, H-2), 3.61 (t, 4H, $J = 4.2$ Hz, H-1), 2.45 (s, 6H, 2x H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.9 (C-3), 132.7 (C-6), 129.8 (C-4, C-8), 127.8 (C-5, C-7)), 69.0 (C-2), 68.6 (C-1), 21.5 (C-9).

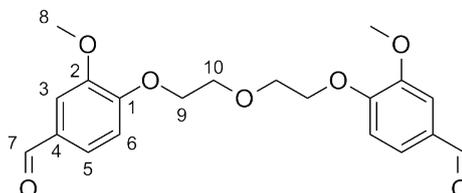
Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)diethylenglycol

Summenformel: $C_{20}H_{22}O_7$

Molmasse: 374.38 g/mol

Schmelzpunkt: - (Zersetzung ab 250 °C)

Ausbeute: 2.58 g (6.89 mmol, 58%)



Vanillin (3.59 g, 23.6 mmol) wurde in Acetonitril (40 mL) gelöst, mit Kaliumcarbonat (5.22 g, 37.8 mmol) versetzt und auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich zu einer gelben Suspension. Nach 30 Minuten unter Rückfluss wurde Diethylenglycolditosylat (4.89 g, 11.8 mmol) zugegeben und weitere 20 Stunden refluxiert. Das Reaktionsgemisch entfärbte sich über Nacht vollständig. Nachdem Abkühlen wurde

das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen sowie über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und nach dem Umkristallisieren wurde ein weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: [ppm] (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.85$ (s, 2H, H-7), 7.41 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, H-3, H-5), 7.00 (d, 2H, $^3J = 7.9$ Hz, H-6), 4.35-4.21 (m, 4H, H-9), 4.07-3.97 (m, 4H, H-10), 3.91 (s, 6H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 190.9 (C-7), 153.8 (C-1), 149.9 (C-2), 130.2 (C-4), 126.7 (C-5), 111.8 (C-3), 109.3 (C-6), 70.9 (C-9), 70.6 (C-10), 56.0 (C-8).

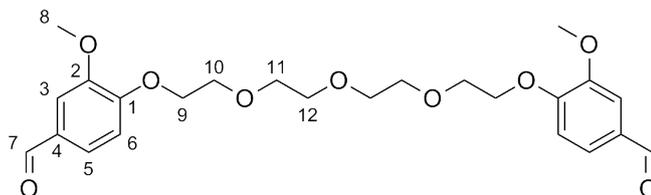
Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)tetraethylglycol

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_9$

Molmasse: 462.49 g/mol

Ausbeute: 3.71 g

(8.03 mmol, 52%)



Vanillin (5.14 g, 33.8 mmol) wurde in Dimethylsulfoxid (100 mL) gelöst, mit Kaliumcarbonat (5.31 g, 38.4 mmol) versetzt und auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich zu einer gelben Suspension. Nach 30 Minuten unter Rückfluss wurde Bis[2-(2-chloroethoxy)ethyl]ether (3.0 mL, 3.5 g, 15.4 mmol) zugetropft und für 72 Stunden refluxiert. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nachdem Abkühlen wurde dem Reaktionsgemisch Wasser zugegeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen sowie über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und nach der säulenchromatographischen Reinigung (Dichlormethan über Aluminiumoxid von Merck - 90 aktiv basisch) wurde ein gelbliches, viskoses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: [ppm] (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.85$ (s, 2H, H-7), 7.44 – 7.39 (m, 4H, H-3, H-5), 7.01 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, H-6), 4.25 (t, 4H, H-9), 3.92 (t, 4H, H-10), 3.91 (s, 6H, H-8), 3.77–3.65 (m, 8H, H-11, H-12).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 190.9 (C-7), 153.8 (C-1), 149.9 (C-2), 130.2 (C-4), 126.7 (C-5), 111.8 (C-3), 109.3 (C-6), 70.9 (C-9), 70.6 (C-10), 69.4 (C-11), 68.5 (C-12), 56.0 (C-8).

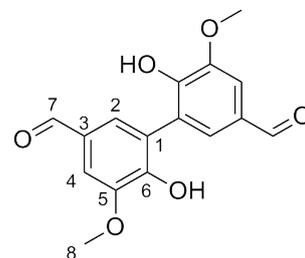
MS [m/z]: 485 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 463 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, 223 [$(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4)^+$], 179 [$(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3)^+$].

7.4.3 Synthese von 6,6'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl-3,3'-dicarbaldehyd

Summenformel: $C_{16}H_{14}O_6$

Molmasse: 302.28 g/mol

Ausbeute: 5.23 g (17.3 mmol, 85%)



Nach dem Lösen von Vanillin (6.22 g, 40.9 mmol) in Wasser (400 mL) wurde Eisen-sulfat (0.23 g, 0.83 mmol) unter Rühren zugegeben und es wurde eine lilafarbene Re-aktionslösung erhalten. Nach dem Erhitzen für zehn Minuten bei 60 °C erhitzt wurde Kaliumperoxodisulfat (5.28 g, 19.5 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 65 °C erhitzt. Nach der Zugabe von Kaliumperoxodisulfat ist die Bildung eines Nie-derschlag in der lilafarbenen Reaktionslösung zu beobachten. Mit zunehmender Bildung des braunen Niederschlags entfärbt sich die Reaktionssuspension. Nach 20 Minuten wur-de eine braune Suspension erhalten. Nach sechs Tagen Reaktionszeit wurde der braune Niederschlag filtriert und zur Reinigung in 2M-Natriumhydroxidlösung aufgenommen. Die braun-gelbe Lösung wurde mit 2M-Salzsäurelösung versetzen und der entstandene braune Niederschlag filtriert. Nach dem Trocknen wurde ein brauner Feststoff erhal-ten.

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 9.81 (s, 2H, H-7), 7.43 (s, 4H, H-2, H-4), 3.92 (s, 6H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 191.3 (H-7), 150.7 (C-6), 148.3 (C-5), 128.2 (C-3), 127.7 (C-2), 124.7 (C-1), 109.2 (C-4), 56.1 (C-8).

MS [m/z]: 302 (Molekül $C_{16}H_{14}O_6$), 152 ($C_8H_8O_3$), 151 $C_8H_7O_3$.

7.4.4 Synthese von 5,5'-Dimethoxy-6,6'-bis(alkoxy)biphenyl-3,3'-dicarbaldehyd

Nach dem Vorlegen von 5,5'-Bisvanillin in Acetonitril wurde eine Natriumhydroxidlö-sung (2.5 Äquivalente in einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 1.5 mol/L) zugegeben. Nach dem Lösen des 5,5'-Bisvanillins wurde eine Spatelspitze des Phasen-transferkatalysators und das Alkylhalogenid (2 Äquivalente) zugegeben und das Reak-tionsgemisch auf 82 °C erhitzt. Die Reaktionszeit betrug fünf Tage unter Rückfluss.

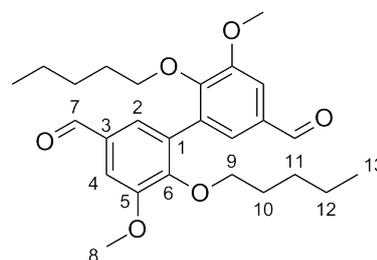
Zur Aufarbeitung wurden die organische Phasen abgetrennt und fünfmal mit 0.5M-Natriumhydroxidlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat/Petrolether 4/1). Die Produkte wurden als braune, viskose Flüssigkeiten erhalten.

5,5'-Dimethoxy-6,6'-bis(pentyloxy)biphenyl-3,3'-dicarbaldehyd

Summenformel: $C_{26}H_{34}O_6$

Molmasse: 442.54 g/mol

Ausbeute: 65% (2.21 g, 5.00 mmol)



$^1\text{H-NMR}$: [ppm] (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.90$ (s, 2H, H-7), 7.48 (d, $^3J = 1.9$ Hz, 2H, H-2), 7.44 (d, $^3J = 1.9$ Hz, 2H, H-4), 3.96 (s, 6H, H-8), 3.91 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, H-9), 1.54-1.40 (m, 4H, H-10), 1.19-0.99 (m, 8H, H-11, H-12), 0.76 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, H-13).

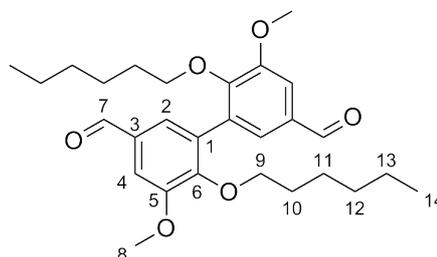
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 190.0 (C-7), 152.6 (C-6), 151.0 (C-5), 131.1 (C-3), 130.7 (C-2), 127.2 (C-1), 108.8 (C-4), 73.6 (C-9), 56.4 (C-8), 28.7 (C-10), 26.8 (C-11, C-12), 12.9 (C-13).

6,6'-Bis(hexyloxy)5,5'-dimethoxybiphenyl-3,3'-dicarbaldehyd

Summenformel: $C_{28}H_{38}O_6$

Molmasse: 470.60 g/mol

Ausbeute: 62% (0.106 g, 0.225 mmol)



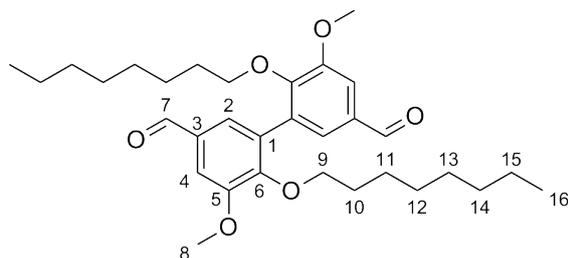
$^1\text{H-NMR}$: [ppm] (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.90$ (s, 2H, H-7), 7.48 (d, $^3J = 1.9$ Hz, 2H, H-2), 7.44 (d, $^3J = 1.9$ Hz, 2H, H-4), 3.96 (s, 6H, H-8), 3.91 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, H-9), 1.52-1.41 (m, 4H, H-10), 1.20-1.01 (m, 12H, H-11, H-12, H-13), 0.80 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, H-14).

5,5'-Dimethoxy-6,6'-bis(octyloxy)biphenyl-3,3'-dicarbaldehyd

Summenformel: $C_{32}H_{46}O_6$

Molmasse: 526.70 g/mol

Ausbeute: 68% (0.201 g, 0.382 mmol)



$^1\text{H-NMR}$: [ppm] (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.91$ (s, 2H, H-7), 7.47 (dd, $^3J = 1.7$ Hz, 4H, H-2, H-4), 3.97 (s, 6H, H-8), 3.92 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, H-9), 1.54-1.39 (m, 8H, H-10, H-11), 1.21-1.02 (m, 16H, H-12, H-13, H-14, H-15), 0.87 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6H, H-16).

7.5 Synthese der Polyester

Die Poly-Tishchenko-Reaktionen wurden unter Anwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon der Firma Westfalen mit einem Reinheitsgrad von 99,999%, welches mittels einer Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt wurde. Alle Lösungsmittel wurden nach den Standardverfahren getrocknet und unter Argon-Schutzgas aufbewahrt. Die eingesetzten Monomere wurden für eine Stunde im Vakuum getrocknet, bevor sie zum Reaktionsgemisch gegeben wurden. Die erhaltenen Produkte wurden im Vakuum getrocknet und erhaltene Polymere wurden zur Reinigung in Chloroform aufgenommen und in Aceton gefällt. Die Polymere wurden als farblose bis gelbliche Feststoffe erhalten.

7.5.1 Poly-Tishchenko-Reaktion mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III)

Nach dem Vorlegen von 5 mol% bzw. 10 mol% Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III) wurden die Dialdehyde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei der jeweiligen Reaktionstemperatur bis zum Erstarren der Schmelze erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert. Die Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktion mit Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III) sind in Tabelle 7.11 zusammengefasst.

7.5.2 Poly-Tishchenko-Reaktion mit Lanthanthiolat

Zu einer gelben Lösung von Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amid]lanthan(III) ($\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) und Toluol wurde unter Eisbadkühlung *tert*-Butylbenzylmercaptan gegeben und nach dem Aufwärmen lassen auf Raumtemperatur (30 Minuten) für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser gelben Lösung wurde der Dialdehyd gegeben und das Reaktionsgemisch auf 102 °C erhitzt. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen und es wurde eine gelbe klare Reaktionslösung erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert. Die Synthese von Polyestern mittels der

Tabelle 7.11 Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen mit $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ als Katalysator.

Dialdehyd	$C_{\text{Katalysator}}$ [mol%]	T [°C]	Zeit [Min]	P_{nm} (NMR)	M_n [g/mol]
Terephthaldialdehyd	5	160	15	5	671
Terephthaldialdehyd	5	130	5	6*	805
Divanillinpropylether	10	250	45	-*	-
Divanillinbutylether	10	250	50	-*	-
Divanillinhexylether	10	250	60	-*	-
Divanillindecylether	10	180	30	2	885
Divanillindecylether	10	250	60	-*	-
Divanillindiethylenglycolether	10	200	45	5	1 872
Divanillindiethylenglycolether	10	200	30	-*	-
Divanillintetraethylenglycolether	10	150	180	2	925
4,4'-Dipentyl-5,5'-bisvanillin	10	110	1440	2	961
4,4'-Dihexyl-5,5'-bisvanillin	10	110	1440	2	941
4,4'-Dioctyl-5,5'-bisvanillin	10	110	1440	2	1 053

*Poly-Tishchenko-Reaktion unter Verwendung eines Sandbades und eines KPG-Rührers

Lanthanthiolat katalysierten Poly-Tishchenko-Reaktionen ist nicht gelungen.

7.5.3 Poly-Tishchenko-Reaktion mit Brommagnesiumthiolat

Zu einer Lösung aus THF (0.5 mL) und *tert*-Butylbenzylmercaptan (0.028 mL, 0.152 mmol) wurde unter Eisbadkühlung eine 3M-Phenylmagnesiumbromid-Lösung in THF (0.05 mL, 0.152 mmol) langsam zugetropft und nach dem Aufwärmen lassen auf Raumtemperatur (30 Minuten) und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Katalysators wurde zu diesem der Dialdehyd in 1,4-Dioxan gegeben und das leicht gelbliche Reaktionsgemisch auf 102 °C erhitzt. Nach der Zugabe des Dialdehyds und Erwärmen löste sich der Katalysator und es wurde eine weiße Suspension erhalten. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen und es wurde eine gelbe bis orange Suspension erhalten. Nach dem Abkühlen wurde Chloroform zugegeben und die Lösung mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Analytik analysiert. Die Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen mit Brommagnesiumthiolat sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 7.12 Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen von Terephthaldialdehyd unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat als Katalysator.

	Monomer [mg, mmol]	$c_{\text{Katalysator}}$ [mol%]	c_{Monomer} [mol/L]	M_w [g/mol] GPC	M_n [g/mol] GPC	M_n [g/mol] NMR	P_{nm} GPC	P_{nm} NMR
A*	215, 1.61	10	0.3	1 144	798	268	6	2
B*	204, 1.52	10	1.0	1 156	801	268	6	2
C	238, 1.77	15	0.3	2 501	955	1 207	7	9
D	136, 1.01	15	1.0	4 855	2 633	2 414	20	18
E	141, 1.07	25	0.3	2 309	871	1 207	6	9

**tert*-Butylbenzylmercaptan (0.05 mL, 0.27 mmol) und 3M-Phenylmagnesiumbromid-Lösung (0.09 mL, 0.27 mmol)

Tabelle 7.13 Ergebnisse der Abhängigkeitsbetrachtung der Molmasse von verschiedenen Reaktionsparametern für die Poly-Tishchenko-Reaktionen von Divanillinbutylether unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat.

$c_{\text{Katalysator}}$ [mol%]	Monomer [mg, mmol]	c_{Monomer} [mol/L]	P_{nm} (NMR)	M_n [g/mol]
5	1.076, 3.004	1.5	2	717
5	646, 1.80*	1.2	1	358
5	646, 1.80*	1.0	1	358
10	539, 1.50	1.5	2	717
10	539, 1.50	1.2	1	358
10	538, 1.50	1.0	1	358
15	360, 1.01	1.5	2	717
15	215, 0.601*	1.2	1	358
15	215, 0.601*	1.0	1	358
20	267, 0.746	1.5	6	2 150
20	161, 0.451*	1.2	3	1 075
20	161, 0.451*	1.0	5	1 792
25	217, 0.604	1.5	3	1 075
25	213, 0.597	1.2	11	3 942
25	213, 0.597	1.0	8	2 867

**tert*-Butylbenzylmercaptan (0.017 mL, 0.090 mmol) und 3M-Phenylmagnesiumbromid-Lösung (0.03 mL, 0.09 mmol)

Tabelle 7.14 Ergebnisse der Abhängigkeitsbetrachtung der Molmasse von verschiedenen Reaktionsparametern für die Poly-Tishchenko-Reaktionen von Divanillinpropylether und Divanillinhexylether unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat.

Dialdehyd	$C_{\text{Katalysator}}$ [mol%]	Monomer [mg, mmol]	C_{Monomer} [mol/L]	P_{nm} (NMR)	M_n [g/mol]
Divanillinpropylether	15	347, 1.01	1.5	8	2 755
	20	260, 0.755	1.5	8	2 755
	25	208, 0.604	1.5	6	2 066
	25	822, 2.34*	1.2	25	8 609
	25	205, 0.597	1.0	8	2 755
Divanillinhexylether	15	389, 1.01	1.5	5	1 932
	20	288, 0.746	1.5	8	3 091
	25	233, 0.604	1.5	4	1 546
	25	231, 0.597	1.2	5	1 932
	25	230, 0.597	1.0	7	2 705

*Scale up: *tert*-Butylbenzylmercaptan (0.11 mL, 0.60 mmol) und 3M-Phenylmagnesiumbromid-Lösung(0.20 mL, 0.60 mmol)

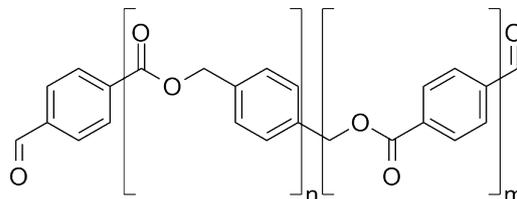
Tabelle 7.15 Ergebnisse der Poly-Tishchenko-Reaktionen von Vanillin basierenden Dialdehyden unter Verwendung von Brommagnesiumthiolat mit einer Katalysatorkonzentration von 25 mol%.

Dialdehyd	Monomer [mg, mmol]	C_{Monomer} [mol/L]	P_{nm} (NMR)	M_n [g/mol]
Divanillinpropylether	205, 0.597	1.2	25	8 609
Divanillinbutylether	213, 0.597	1.2	11	3 942
Divanillinhexylether	231, 0.597	1.0	7	2 705
Divanillindecylether	246, 0.597	0.9	12	5 310
Divanillindiethylenglycolether	223, 0.597	1.2	-	-
Divanillintetraethylenglycolether	281, 0.608	1.0	7	3 237
4,4'-Dipentyl-5,5'-bisvanillin*	130, 0.294	1.3	-	-
4,4'-Dihexyl-5,5'-bisvanillin*	100, 0.213	1.2	-	-
4,4'-Dioctyl-5,5'-bisvanillin*	75, 0.14	1.3	-	-

*Die Reaktion wurde in dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran und einer Reaktionstemperatur von 65 °C durchgeführt

7.5.4 Polyester aus Terephthaldialdehyd

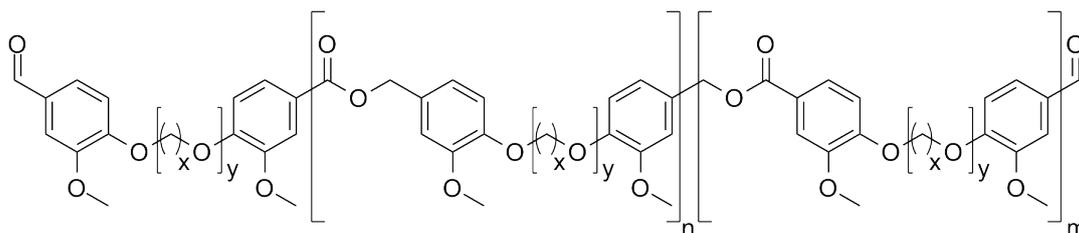
Summenformel: $(C_8H_6O_2)_{n+m+1}$



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 10.21-9.97 (m, CHO), 8.31-7.54 (m, arom. H), 5.55-5.31 (m, CH_2).

7.5.5 Polyester aus Dialdehyden basierend auf Vanillin

Polyester aus Divanillinalkylether



Polyester aus Divanillinpropylether ($x = 3$, $y = 1$)

Summenformel: $(C_{22}H_{26}O_6)_{n+m+1}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 9.84 (s, CHO), 7.77-7.13 (m, arom. H), 7.08-6.70 (m, arom. H), 5.35-5.15 (m, CH_2COO), 4.38-4.12 (m, OCH_2CH_2), 3.96-3.76 (m, OCH_3), 2.37 (s, OCH_2CH_2).

Polyester aus Divanillinbutylether ($x = 4$, $y = 1$)

Summenformel: $(C_{22}H_{26}O_6)_{n+m+1}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 9.84 (s, CHO), 7.76-7.16 (m, arom. H), 7.08-6.74 (m, arom. H), 5.39-5.20 (m, CH_2COO), 4.26-4.00 (m, OCH_2CH_2), 4.00-3.79 (m, OCH_3), 2.17-1.97 (m, OCH_2CH_2).

Polyester aus Divanillinhexylether (x = 6, y = 1)

Summenformel: $(C_{22}H_{26}O_6)_{n+m+1}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 9.84 (s, CHO), 7.78-7.11 (m, arom. H), 7.11-6.72 (m, arom. H), 5.37-5.16 (m, CH_2COO), 4.14-3.96 (m, OCH_2CH_2), 3.96-3.76 (m, OCH_3), 2.00-1.74 (m, OCH_2CH_2), 1.66-1.39 (m, CH_2).

Polyester aus Divanillindecylether (x = 10, y = 1)

Summenformel: $(C_{28}H_{34}O_6)_{n+m+1}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 9.84 (s, CHO), 7.67 (d, $J = 8.1$, arom. H), 7.56 (s, arom. H), 7.39-7.28 (m, arom. H), 7.06-6.72 (m, arom. H), 5.33-5.19 (m, CH_2COO), 4.14-3.76 (m, OCH_2CH_2 , OCH_3), 1.97-1.68 (m, OCH_2CH_2), 1.56-1.09 (m, CH_2).

Polyester aus Divanillindiethylenglycolether (x = 2, y = 2)

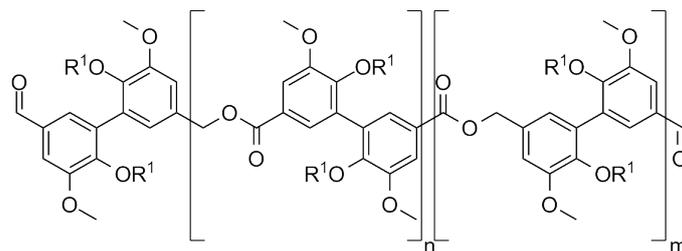
Summenformel: $(C_{20}H_{22}O_7)_{n+m+1}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 9.94-9.78 (m, CHO), 7.65-7.14 (m, arom. H), 7.07-6.80 (m, arom. H), 5.29-5.23 (m, CH_2COO), 4.37-4.12 (m, OCH_2CH_2), 4.09-3.80 (m, OCH_2CH_2 , OCH_3).

Polyester aus Divanillintetraethylenglycolether (x = 2, y = 4)

Summenformel: $(C_{24}H_{30}O_9)_{n+m+1}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 9.83 (s, CHO), 7.65 (d, $J = 8.3$, arom. H), 7.54 (s, arom. H), 7.38-7.13 (m, arom. H), 7.04-6.79 (m, arom. H), 5.28-5.23 (m, CH_2COO), 4.24-4.14 (m, OCH_2CH_2), 3.90-3.83 (m, OCH_3), 3.77-3.62 (m, OCH_2CH_2).

Polyester aus Bisvanillin-Derivaten**Polyester aus 4,4'-Dipentyl-5,5'-bisvanillin ($R^1 = \text{pentyl}$)**

Summenformel: $(C_{26}H_{34}O_6)_{n+m+1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.99-9.75 (m, CHO), 7.80-7.33 (m, arom. H), 7.13-6.63 (m, arom. H), 5.38-5.17 (m, CH_2COO), 4.05-3.49 (m, OCH_2CH_2 , OCH_3), 2.04-1.77 (m, OCH_2CH_2), 1.55-0.50 (m, CH_2).

Polyester aus 4,4'-Dihexyl-5,5'-bisvanillin ($R^1 = \text{hexyl}$)

Summenformel: $(C_{28}H_{38}O_6)_{n+m+1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.99-9.75 (m, CHO), 7.80-7.33 (m, arom. H), 7.13-6.63 (m, arom. H), 5.38-5.17 (m, CH_2COO), 4.05-3.49 (m, OCH_2CH_2 , OCH_3), 2.04-1.77 (m, OCH_2CH_2), 1.55-0.56 (m, CH_2).

Polyester aus 4,4'-Dioctyl-5,5'-bisvanillin ($R^1 = \text{octyl}$)

Summenformel: $(C_{32}H_{46}O_6)_{n+m+1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.99-9.76 (m, CHO), 7.81-7.34 (m, arom. H), 7.14-6.63 (m, arom. H), 5.39-5.17 (m, CH_2COO), 4.06-3.50 (m, OCH_2CH_2 , OCH_3), 2.05-1.78 (m, OCH_2CH_2), 1.57-0.61 (m, CH_2).

8 Sicherheit und Entsorgung

Die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Tabelle 8.1 Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien. ^[47]

Substanz	Piktogramm	Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	GHS02 GHS07	Gefahr	225-319-336	210-233- 305+351+338
Acetonitril	GHS02 GHS07	Gefahr	225- 305+351+338- 319	210- 305+351+338- 403+235
Benzaldehyd	GHS07	Achtung	302	262
Benzylmercaptan	GHS06	Gefahr	302-330	260-284-310
Brombenzol	GHS02 GHS07 GHS09	Achtung	226-315-411	273
1-Bromhexan	GHS02 GHS07 GHS09	Achtung	226-315-411	210-262-273- 302+352
1-Bromoctan	GHS09	Achtung	400	273
4- <i>tert</i> -Butylbenzyl- mercaptan	GHS07	Achtung	315-319-335	261- 305+351+338
Bis[2-(2-chloro- ethoxy)ethyl]ether	GHS06	Gefahr	301-312	280-301+310
Chloroform	GHS07 GHS08	Achtung	302-315-351- 373	302+352-314
Dibrombutan	GHS07	Gefahr	315-319	280-302+352- 305+351+338
Dibromhexan	GHS06	Gefahr	300-317	264-280- 301+310
Dibrompropan	GHS02 GHS07 GHS09	Achtung	226-302-315- 319-411	210-273- 302+352- 305+351+338
Dichlormethan	GHS08	Achtung	351	281-308+313
Diethylenglycol	GHS07	Achtung	302	-
3,4-Dimethoxy- benzaldehyd	GHS07	Achtung	302-315-319	305+351+338

8 Sicherheit und Entsorgung

Fortsetzung Tabelle 8.1: Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien.

Substanz	Piktogramm	Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
4-(Dimethyl- amino)pyridin (DMAP)	GHS06	Gefahr	310-301-315- 319	302+352- 305+351+338
1,4-Dioxan	GHS02 GHS07 GHS08	Gefahr	225-351-319- 335, EUH 019- 066	210-261-281- 305+351+338
Eisen(II)-sulfat- Heptahydrat	GHS07	Achtung	302-315-319	302-352- 305+351+338
Ethylacetat	GHS02 GHS07	Gefahr	225-319-336	210-240- 305+351+338
Hexan	GHS02 GHS07 GHS08 GHS09	Gefahr	225-361f-304- 373-315-336- 411	210-240-273- 301+310- 331-302+352- 403+235
Iodpenta- n	GHS02	Achtung	226	210-260
Kaliumcarbonat	GHS07	Achtung	302-319-335	302-352- 305+351+338
Kaliumhydroxid	GHS05	Gefahr	302-314	280- 301+330+331- 305+351+338- 309-310
Kaliumperoxo- disulfat	GHS07 GHS03 GHS07 GHS08	Gefahr	272-302-319- 335-315-334- 317	210-221-280- 305+351+338- 302+352- 304+340
konz. Salzsäure	GHS05 GHS 07	Gefahr	314-335	260- 301+330+331- 303+361+353 305+351+338- 405-501
Magnesium	GHS02	Gefahr	250-260	222-223- 231+232- 370+378-422
3-Methoxybenz- aldehyd	GHS07	Achtung	315-319-335	261- 305+351+338
4-Methoxybenz- aldehyd	GHS07	Achtung	302-315-319- 335	261- 305+351+338
Natriumhydroxid	GHS05	Gefahr	314-290	280- 301+330+331- 309+310- 305+351+338
3-Nitrobenz- aldehyd	GHS07	Achtung	315-319-335	261- 305+351+338

Fortsetzung Tabelle 8.1: Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien.

Substanz	Piktogramm	Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Pentanal	GHS02 GHS05	Gefahr	225-332-315- 319-335	210-233- 302+352- 304+340- 305+351+338- 403+235
Petrolether	GHS02	Gefahr	225-304-336- 411, EUH 066	210-273-243- 301+310-331
Phenylmagnesium- bromid	GHS02 GHS05 GHS07	Gefahr	225-314- 332-312-302, EUH 014-019	210-280- 305+351+338- 310
Tetrabutyl- ammoniumchlorid	GHS07	Achtung	315-319	305+P351+P338- 302+352
Tetrabutyl- ammoniumiodid	GHS07	Achtung	302	-
Tetrahydrofuran	GHS02 GHS07 GHS08	Gefahr	225-319-335- 351, EUH 019	210-233-243- 305+351+338
Toluol	GHS02 GHS07 GHS08	Gefahr	225-361d-304- 373-315-336	210-301+310- 331-302+352
<i>para</i> -Toluolsulfon- säurechlorid	GHS05	Gefahr	315-318	280- 305+351+338
Tris[N,N-bis(tri- methylsilyl)amid]- lanthan(III)	GHS02 GHS05	Gefahr	228-261-314	210- 231+232-280- 305+351+338- 310-422
Vanillin	GHS07	Achtung	319	305+351+338

Die verwendeten Gefahrstoffe wurden gemäß den Bestimmungen des Chemikaliengesetzes und der Gefahrstoffverordnung entsorgt. ^[48]

Nach der Trennung der Chemikalien in halogenhaltige und halogenfreie Lösungsmittel wurden diese in den vorgesehenen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden nach dem Trocknen in den dafür vorgesehenen Behältern gesammelt und ebenfalls der Entsorgung zugeführt.

In Tabelle 8.2 sind alle verwendeten KMR-Stoffe der Kategorie 1A und 1B aufgelistet (laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [EU-GHS/CLP]).

Tabelle 8.2 Verwendete KMR-Stoff der Kategorie 1A und 1B.

Substanz	CAS-Nr.	Verfahren und verwendete Menge	Kategorie
Chloroform	67-66-3	Lösungsmittel für die Synthese 150 x 10 mL 350 x 2 mL	1B
Chloroform-d ₁	865-49-6	NMR-Lösungsmittel 1000 x 0.7 mL	1B

Literaturverzeichnis

- [1] AKV - Nachhaltigkeit von Faserverbundkunststoffen 2010
(<http://www.eucia.org/files/AVK%20Report%20DE.pdf>, **03/1013**).
- [2] S. Linz, S. Touil *Statistisches Bundesamt*, **6/2011**, 7.
- [3] *ThePlasticPortal* (<http://www.plasticseurope.org>, **01/2013**).
- [4] T. Hirth, *Gülzower Fachgespräche Band 31: Stoffliche Nutzung von Lignin*, **2009**, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Berlin, 1. Aufl., 197.
- [5] W. Lange, O. Kordsachia, *Holz als Roh- und Werkstoff* **1981**, 39, 107-112.
- [6] H.-G. Elias, *Makromoleküle Bd. 1: Chemische Struktur und Synthesen*, **1999**, Wiley-VCH, Weinheim, 6. vollst. überarb. Aufl., 341.
- [7] J. Puls, *Gülzower Fachgespräche Band 31: Stoffliche Nutzung von Lignin*, **2009**, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Berlin, 1. Aufl., 18.
- [8] Thieme RÖMPP online (<http://www.roempp.com/prod/index1.html>, Stichwort: Vanillin, **08/2012**).
- [9] S.R. Waldvogel, *Gülzower Fachgespräche Band 31: Stoffliche Nutzung von Lignin*, **2009**, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Berlin, 1. Aufl., 80.
- [10] K. Kürschner, *J. prakt. Chem.* **1928**, 118, 238.
- [11] B. Schäfer, *Naturstoffe der Chemischen Industrie* **2007**, Spektrum, Akad. Verlag, München.
- [12] L.H. Bock, *Polyesters made from dibasic acids derived from vanillin* U.S. Patent **1953**, 2662, 871.
- [13] L.H. Bock, *Dibasic acids from vanillin* U.S. Patent **1955** 2724, 723.
- [14] L.H. Bock, *Polyesters from hydroxyalkyl ethers of vanillic acid and esters* U.S. Patent **1956** 2755, 273.
- [15] M. Onaka, T. Nakajo, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 824.

- [16] Thieme RÖMPP online (<http://www.roempp.com/prod/index1.html>, Stichwort: Polyester, **08/2012**).
- [17] L. Claisen, *Ber. d. deut. chem. Ges.* **1887**, 20, 646.
- [18] a) W. Tischtschenko, *Chem. Zentralbl.* **1906**, 77, 1309; b) W. Tischtschenko, *J. Russ. Phys. Chem.* **1906**, 38, 355. Tischtschenko, *Chem. Zentralbl.* 1906, 771, 1309.
- [19] W. F. Luder, S. Zuffanti, *Chem. Rev.* **1944**, 34, 345.
- [20] Y. Ogata, A. Kawasaki, *Tetrahedron* **1967**, 23, 825.
- [21] Y. Ogata, A. Kawasaki, *Tetrahedron* **1969**, 25, 929.
- [22] a) W. C. Child, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 798; b) F. J. Villani, F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2605; c) L. Lin, A. R. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5133; d) T. Saegusa, T. Ueshima, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3310; e) T. Ooi, T. Miura, K. Takaya, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7695; f) T. Ooi, K. Ohmatsu, K. Sasaki, T. Miura, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3191; g) Y. Hon, C. Chang, Y. Wong, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3313.
- [23] H. Berberich, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1569.
- [24] M.R. Bürgstein, H. Berberich, P.W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2001**, 14, 3078.
- [25] A. Zuyls, P. W. Roesky, G. B. Deacon, K. Konstas, P. C. Junk, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4, 693.
- [26] L. Cronin, F. Manoni, C.J. O'Connor, S.J. Connon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3045.
- [27] S.P. Curran, S.J. Connon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10866.
- [28] C. Schwolow, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2009**.
- [29] M. Sharma, T. Andrea, N. J. Brookes, B. F. Yates, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1341.
- [30] M. Hill, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2008**.
- [31] M.Hesse, H.Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **2005**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7., überarbeitete Auflage.
- [32] J. Shorter, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, 19, 197–208.

- [33] T. Serebrennikov, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2011** (angefertigt unter meiner Anleitung).
- [34] H.G.O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim, 22. vollständig überarbeitete Auflage, 558.
- [35] A. Dreher, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2012** (angefertigt unter meiner Anleitung).
- [36] F. Krause, Dissertation, Universität Hamburg, **2012**.
- [37] D.R. Kelly et al., *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 787.
- [38] W. Sweeny, *Journ. of Appl. Pol. Chem.* **1963**, *7*, 1983.
- [39] I. Yamaguchi, T. Kimishima, K. Osakada, T. Yamamoto, *Journ. Of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 1265.
- [40] N. Huber, Dissertation, Universität Konstanz, **2004**.
- [41] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, P. A. Procopiou, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 331.
- [42] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Vierte überarbeitete und erweiterte Auflage, **2010**, 117.
- [43] K. Hashimoto, H. Sumitomo, O. Kitao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 1257.
- [44] D. Szopinski, Masterarbeit, Universität Hamburg, **2012**.
- [45] F. Meyer, Dissertation, Universität Hamburg, **2008**.
- [46] S. Richter, V. Boyko, K. Schröter, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 542.
- [47] Sigma-Aldrich zu finden unter www.sigmaaldrich.com, **12/2012**.
- [48] *Gefahrstoffverordnung und Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste etc., Technische Regeln für Gefahrstoffe*, Verlagsgesellschaft Weinheim mbH, **1991**.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meines Studiums und besonders während der Promotionszeit in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. G. A. Luinstra danke ich für die Überlassung der interessanten Themenstellung, die fördernde Unterstützung und die gewährte Freiheit während der gesamten Arbeit. Herrn Dr. C. Wutz danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie seine investierte Mühe und Zeit. Bei Herrn Prof. Dr. W. Maison sowie Herrn PD Dr. M. Steiger bedanke ich mich für die Teilnahme an meiner Disputation.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, Bärbel und Norbert Schwolow. Ihr habt mir das Studium und insbesondere die Fortführung meines Studiums in Hamburg hinsichtlich der stetigen vielfältigen Unterstützung und eurem Rückhalt ermöglicht. Bei meinen Geschwistern, Anke Rost und Stephan Schwolow, möchte ich mich für die Hilfsbereitschaft und das immer offene Ohr bedanken. Ein weiterer Dank gilt meiner Freundin Kathi: Du hast mich immer begleitet und warst für mich da, wenn ich dich brauchte! Darüber hinaus möchte ich mich bei meinem Freund Matthias bedanken: Du hast mich besonders in den letzten Monaten stets motiviert, mich bestärkt zuversichtlich zu sein und mir Halt gegeben!

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises. Ihr habt meine Promotionszeit zu einer unvergesslichen Zeit werden lassen! Neben der fortwährenden fachlichen Unterstützung erinnere ich mich gern an das fröhliche und aufmunternde Arbeitsklima und natürlich die zahlreichen außeruniversitären Aktivitäten. Insbesondere möchte ich mich bei meinen Labormitbewohnern Franzi, Adina, Hannes und Daniel für die zahlreichen fachlichen und nichtfachlichen Gespräche sowie die entspannte und lustige Atmosphäre bedanken.

Für die direkte Unterstützung bei meiner Forschungsarbeit danke ich meinen Praktikanten Tatjana, Hannes und Anja.

Weiterhin möchte ich einigen Mitarbeitern hier am Institut herzlich danken: Inge Schult für die NMR-Messungen und die vielen netten Gespräche, Stefan Bleck für die DSC und GPC Messungen, Peter Harry für die Anfertigung meiner Glasgeräte sowie Kathleen Pruntsch für das reibungslose Bestellwesen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel: „*Betrachtung der Tishchenko-Reaktion an Vanillin-Derivaten für die Synthese von Polyestern*“ selbstständig und ausschließlich mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln verfasst zu haben.

Ich versichere weiterhin, dass ich diese Arbeit ausschließlich in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und zuvor keine weiteren Promotionsversuche unternommen habe.

Hamburg, den 27. März 2013

Claudia Schwolow