

6. Die kovalente Verknüpfung von Chromophoren mit dem Melaminsystem

6.1. Synthese von Triazinfarbstoffen auf der Basis von Cyanurchlorid

Da es aufgrund der hohen intermolekularen Reaktivität zwischen den Methylolgruppen der Melaminharz-Vorkondensate nur unter ganz speziellen Bedingungen gelang, Farbstoffe an das Melamin zu binden, wurde in dieser Arbeit ein anderer Weg beschritten, der die kovalente Kopplung auf einfache Art und Weise ermöglicht. Dabei wird bei der Bindungsknüpfung zwischen Farbstoff und Triazin nicht von den reaktiven Vorkondensaten ausgegangen, sondern unmittelbar von dem Triazinring. Da die Aminogruppen am Melamin selbst zu wenig reaktiv sind, um Substitutionsreaktionen mit anderen Molekülen eingehen zu können, muß daher von einem Triazingrundkörper ausgegangen werden, der funktionelle Gruppen mit ausreichender Reaktivität aufweist, ohne dabei aber zu intermolekularen Kondensationsreaktionen zu neigen. Hierbei erwies sich das Cyanurchlorid als das symmetrische Triazin der Wahl.

6.1.1. Cyanurchlorid

Neben dem Melamin stellt das Cyanurchlorid (IUPAC-Name: 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin) einen weiteren typischen Vertreter der symmetrischen Triazine dar (Abb. 6.1).

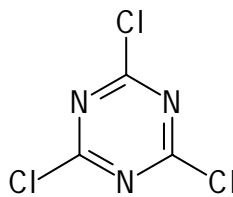


Abb. 6.1: Cyanurchlorid (2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin)

Cyanurchlorid ist ein Feststoff, der bei 194 °C sublimiert und farblose monoklinische Kristalle der Dichte 1.92 g/ml (d_4^{20}) bildet. Charakteristisch ist sein scharfer Geruch⁶⁵⁾.

Seine technische Darstellung erfolgt aus Blausäure, die in einer 1. Stufe mit Chlorgas bei 20 bis 40 °C im wäßrigen Medium umgesetzt wird. Das dabei entstehende Cyanamid wird getrocknet und in der 2. Reaktionsstufe bei Temperaturen von über 300 °C zu Cyanurchlorid trimerisiert⁶⁶⁾.

In den 40er und 50er Jahren sind verschiedene Arbeiten entstanden, welche die Erforschung der Reaktivität von Cyanurchlorid mit Aminen und Alkoholen zum Ziel hatten⁶⁷⁾ 68) 69) 70) . Dabei wurden eine ganze Palette unterschiedlicher Substanzen auf Cyanurchloridbasis synthetisiert, die teilweise heute noch eingesetzt werden.

Dabei fand das Cyanurchlorid vor allem Verwendung als Ausgangsmaterial für die Synthese verschiedenster Aminotriazine. Diese Aminotriazine werden dann meist als Pestizide, Herbizide oder Infektionsmittel eingesetzt^{71) 72)} .

Eine weiteres Einsatzgebiet des Cyanurchlorids ist die Farbstoffsynthese⁷³⁾ . So werden Farbstoffe mit reaktiven aliphatischen oder aromatischen Aminogruppen mit dem Cyanurchlorid zur Erzeugung neuer Farbstoffe umgesetzt. Diese Triazinfarbstoffe zeichnen sich neben ihrer hohen Substantivität und ihrer beliebigen intermolekularen Farbmischbarkeit insbesondere durch ihre Fähigkeit aus, kovalente Bindungen mit den zu färbenden Fasern der Textilien einzugehen, was ihnen die Bezeichnung Reaktivfarbstoffe eingebracht hat⁷⁴⁾ .

Die chemische Besonderheit des Cyanurchlorids sind seine drei reaktiven Gruppen und die Tatsache, daß die Reaktivitäten der einzelnen elektrophilen Ringkohlenstoffatome stark unterschiedlich sind. Erfolgt die Reaktion des Cyanurchlorids mit der aromatischen Aminogruppe eines Farbstoffes im wäßrig-organischen Medium bereits bei 0-5 °C, so ist die Substitution des zweiten Chloratoms schon schwieriger. Erst ab ca. 30 °C wird dieses gegen eine Aminogruppe ausgetauscht. Das dritte Chloratom erfordert schließlich Temperaturen im Bereich von 100 °C, um mit einer weiteren Aminogruppe reagieren zu können⁷⁵⁾ (Abb. 6.2).

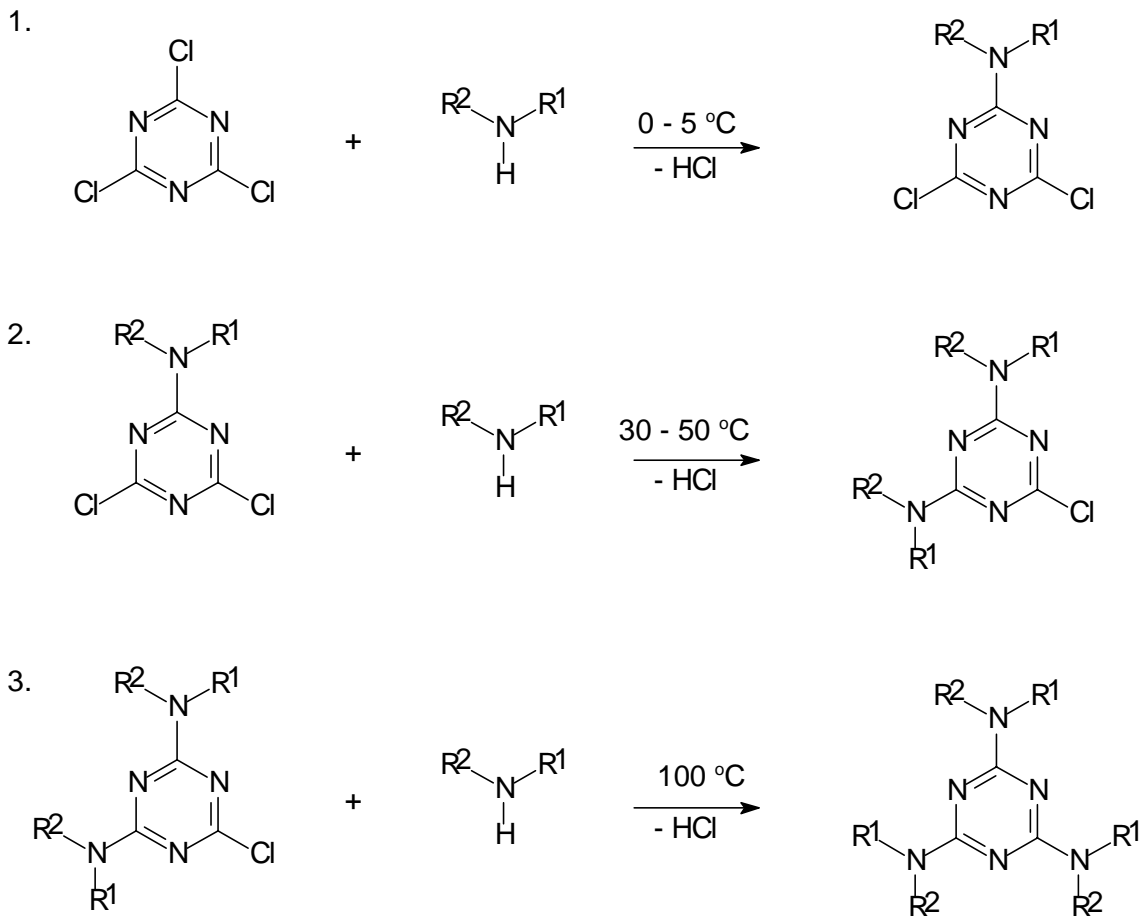


Abb. 6.2: Sukzessiver Austausch der Chloratome des Cyanurchlorids gegen sekundäre Amine

Diese Reaktivitätsunterschiede ermöglicht nun die Steuerung des Funktionalisierungsgrades des Triazinringes mit Aminen. Als Grundprinzip wird nun verfolgt, Farbstoffe zunächst an das Cyanurchlorid als symmetrisches Triazin kovalent anzubinden.

6.1.2. Cyanurchlorid und Farbstoffe mit aliphatischen Hydroxygruppen

b) Reaktion mit Monohydroxyfarbstoffen

Der sicherlich gebräuchlichste Azofarbstoff bei der Synthese von Polymersystemen für die NLO 2. Ordnung stellt das [4-Ethyl(2-hydroxyethyl)aminophenyl][4-nitrophenyl]diazon oder „Disperse Red1“ (**DR1**) dar. Dabei handelt es sich um einen Farbstoff mit einer isomerisierbaren Azogruppe, was seinen Einsatz in der holographischen Datenspeicherung ermöglicht.

Mit dem Cyanurchlorid erfolgt dabei die Reaktion über die Hydroxygruppe des **DR1** (Abb. 6.3). Der Reaktionstyp stellt eine nukleophile Substitution am Triazin dar (S_N -Typ):

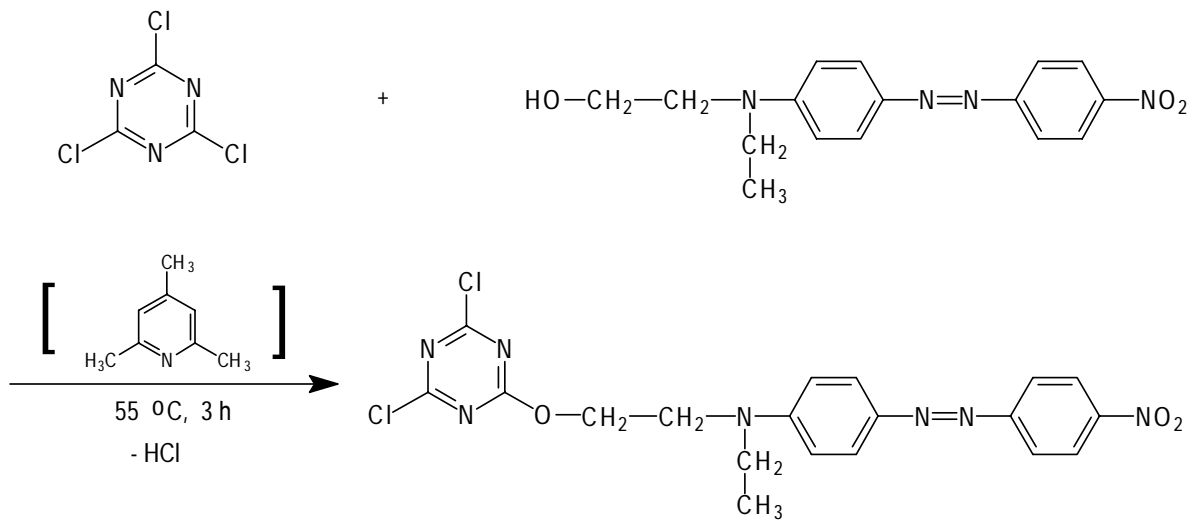
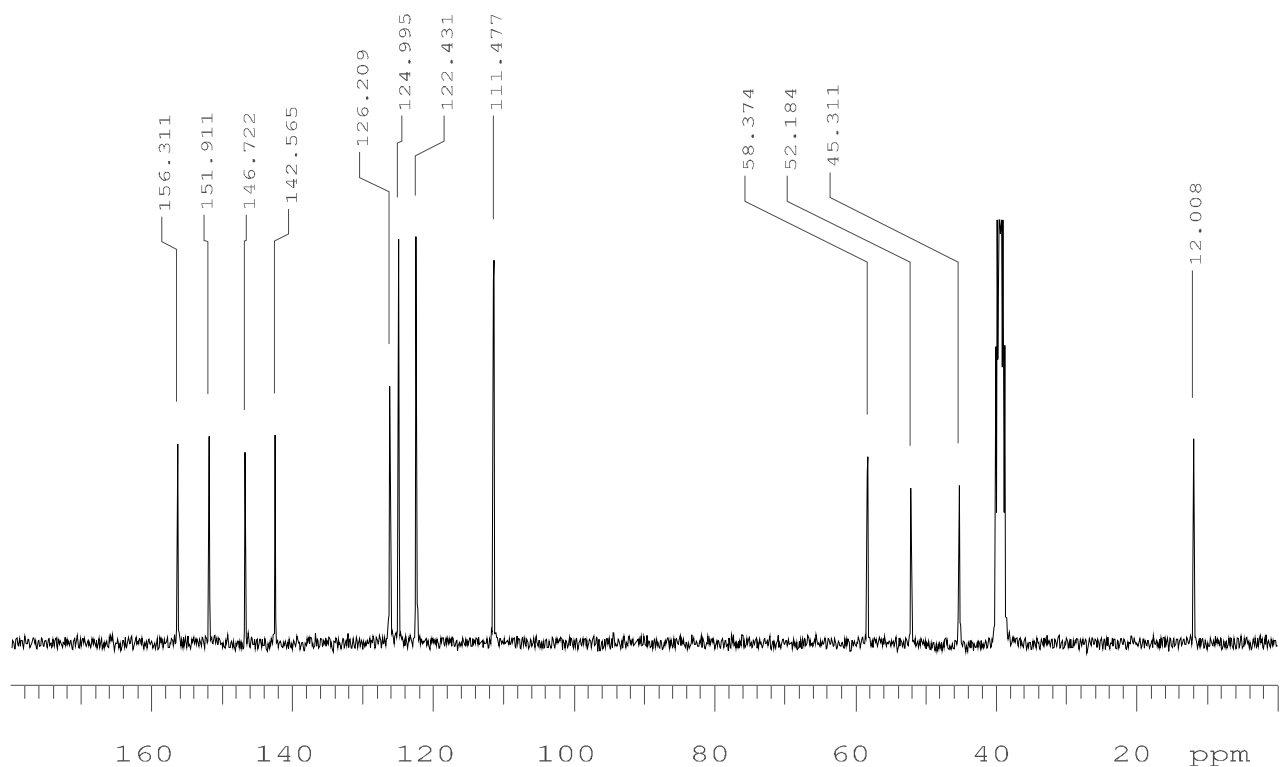


Abb. 6.3: Reaktion des Cyanurchlorids (**CYCL**) mit dem Disperse Red 1 zu **CYCL/DR1**

Die Reaktion wurde in absolutiertem Aceton bei 55 °C durchgeführt. Die vollständige Umsetzung erfordert eine Zeitdauer von einigen Stunden. Für den Erfolg der Reaktion ist vor allem der verwendete Katalysator von entscheidender Bedeutung. Zum einen erfordert die Reaktion einen basischen Katalysator, der die Hydroxygruppe des Farbstoffes deprotoniert und dadurch die Nucleophilie des Sauerstoffs erhöht. Zum anderen muß unbedingt verhindert werden, daß die Base selbst an das Triazin substituiert wird. So ist es bekannt, daß Hydroxybasen wie NaOH oder KOH selbst mit dem Cyanurchlorid unter Abspaltung von HCl reagieren können. Ebenso ist das Cyanurchlorid hydrolyseempfindlich. Das Cyanurchlorid reagiert in Gegenwart von H₂O langsam unter Bildung von Cyanursäure (2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-triazin)⁷⁶⁾. Daher kommen als Base generell nur organische Substanzen in Betracht. Doch auch die Verwendung organischer Basen gestaltet sich nicht unproblematisch. Schwächere Basen wie Dimethylacetamid erfordern längere Reaktionszeiten und führen zu Produktgemischen und zu geringen Ausbeuten. Bei Verwendung stärkerer Basen, wie Pyridin, fallen sofort nach Zugabe des Cyanurchlorids schwerlösliche Triazin-Pyridin-Basen aus. Deshalb ist eine sehr sorgfältige Auswahl der eingesetzten Base unumgänglich. Als sehr geeignet hat sich dabei das 2,4,6-Trimethyl-pyridin (s-Collidin) erwiesen. Die Basenstärke des Collidins ist bedingt durch den σ -Donor-Effekt der drei Methylgruppen höher als die des Pyridins. Dabei kann es das Cyanurchlorid weder hydrolysieren noch, aufgrund der sterischen Behinderung durch die Methylgruppen, mit diesem schwerlösliche Addukte bilden. Mit Collidin als Base konnten Ausbeuten von weit über 80 % erzielt werden. Die hohe Selektivität dieser Reaktionsführung machte eine Reinigung des Produktes überflüssig, was mit Dünnschichtchromatographie und durch NMR-Spektroskopie festgestellt werden konnte.

In Abb. 6.4a ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von dem 2,4-Dichlor-6-{N-ethyl,N-[4-(4-nitrophenyl-diazenyl)phenyl]}aminoethoxy-1,3,5-triazin (**CYCL/DR1**) und in Abb. 6.4b das ^{13}C -NMR-Spektrum des **DR1** dargestellt. Die deutlichste Änderung in der chemischen Verschiebung zeigt erwartungsgemäß das der Hydroxygruppe unmittelbar benachbarte C-Atom des **DR1** (von 58,37 auf 65,82 ppm). Ferner liegen im Bereich der Verschiebungen der Triazin-C-Atome nun zwei Resonanzen (151,80 und 161,44 ppm), während aufgrund seiner Punktsymmetrie das Cyanurchlorid selbst nur eine einzige Resonanz (167,83 ppm) im ^{13}C -NMR-Spektrum aufweist.

a)



b)

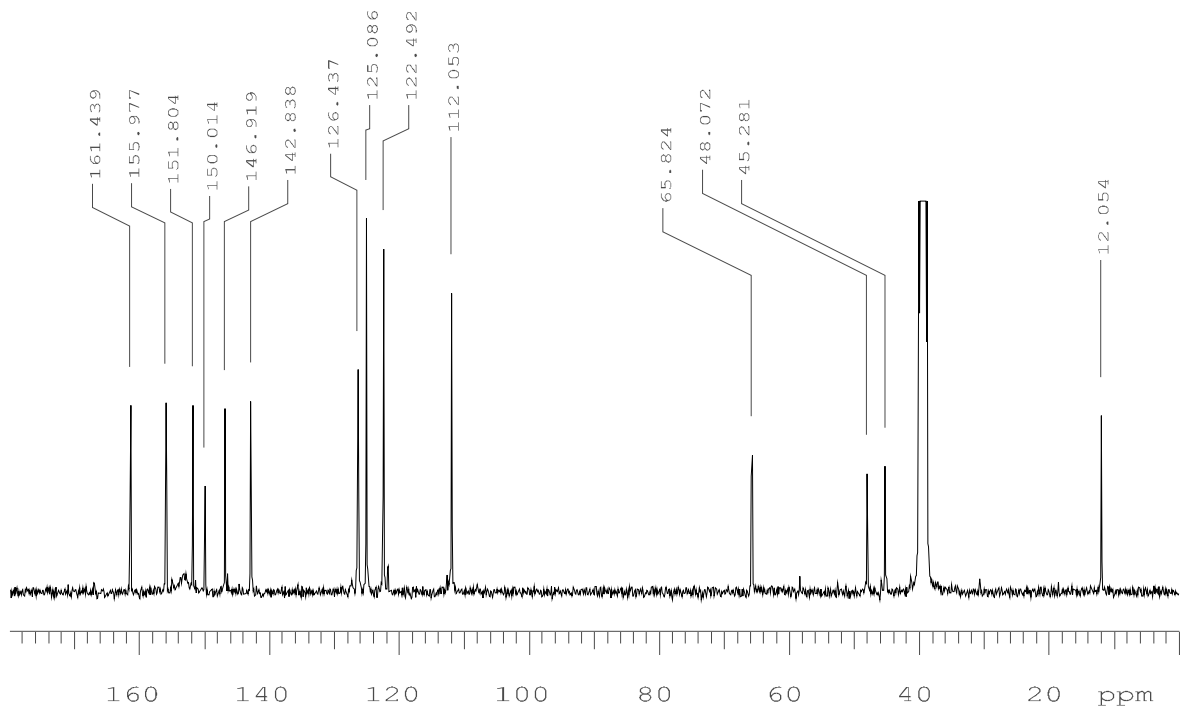


Abb. 6.4: ^{13}C -NMR-Spektren a) von **DR1** und b) von **CYCL/DR1** in DMSO-d_6

Eine exzellente Methode zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte aus Cyanurchloriden und Farbstoffen ist die UV/Vis-Spektroskopie. Durch die Umsetzung des Farbstoffes mit dem Triazin erfolgt ein Eingriff in das Elektronensystem des Farbstoffes, was einen deutlichen hypsochromen Effekt (Verschiebung der Absorption hin zu kleineren Wellenlängen) mit sich bringt.

In Abb. 6.5 sind die UV/Vis-Absorptionsspektren von **CYCL/DR1** und reinem **DR1** gegenübergestellt. Die Wellenlängenverschiebung am Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 511$ nm auf $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm zeigt, daß bei der Reaktion ein neuer Triazinfarbstoff entstanden ist.

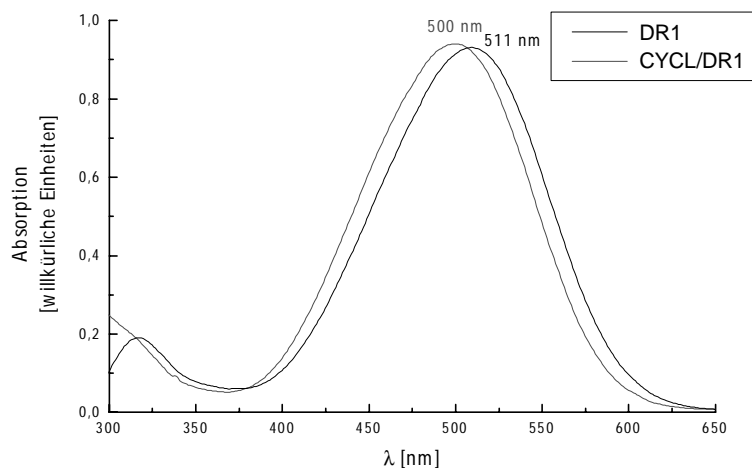


Abb. 6.5: UV/Vis-Spektren von **DR1** und **CYCL/DR1** in DMSO

Die Absorptionsverschiebung ermöglicht nicht nur die Produktcharakterisierung sondern zusätzlich die Observation des Umsatzverlaufes. So kann davon ausgegangen werden, daß der Umsatz unvollständig ist, wenn noch zwei Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum erkennbar sind.

Problematisch bei den Azofarbstoffen gestaltete sich ihre Stabilität. Neben der Tatsache, daß die meisten Azofarbstoffe im UV-Licht zur langsamen Zersetzung neigen, ist ihre thermische Stabilität meist nur bis wenig über 200 °C gewährleistet. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt dann die Spaltung der relativ empfindlichen Azogruppe. Dadurch ist ihr Einsatzbereich auf Temperaturbereiche von unter 200 °C begrenzt. Für den Bau von optischen Devices sind allerdings Temperaturen wünschenswert, die weit darüber liegen. Dadurch sind die reinen Azofarbstoffe für diese Anwendungen auch nur bedingt einsetzbar. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) des Triazinfarbstoffes ergab eine thermische Stabilitätsabnahme von **CYCL/DR1** gegenüber dem **DR1** (von 245 auf 197 °C; Heizrate 6 K/min), was nahezu identisch mit dem Sublimationspunkt des **CYCL** (194 °C) ist.

b) Reaktion mit Dihydroxyfarbstoffen

Anstelle der Umsetzung von Cyanurchlorid mit Chromophoren die eine Hydroxygruppe aufweisen ist auch die Verwendung von Dihydroxyfarbstoffen möglich. Ein derartiger einfacher Farbstoff ist z.B. das {4-[Bis(2-hydroxy)ethyl]aminophenyl}(4-nitrophenyl)diazon oder Disperse Red 19 (**DR19**). Bei diesem bifunktionellen Farbstoff besteht die Aussicht, daß er auf zweifache Weise mit dem Cyanurchlorid umgesetzt werden kann. Zum einen läßt sich denken, daß die Reaktion so steuerbar ist, daß pro Cyanurchlorid genau ein Farbstoffmolekül substituiert wird (Abb. 6.6a).

Zum anderen wäre es möglich, durch die Verwendung bifunktioneller Alkohole ein Copolymer zu synthetisieren, bei dem die Triazine über die Azofarbstoffe verknüpft sind (Abb. 6.6b).

Das Chromophor wäre dann unmittelbar in die Hauptkette des Polymers involviert

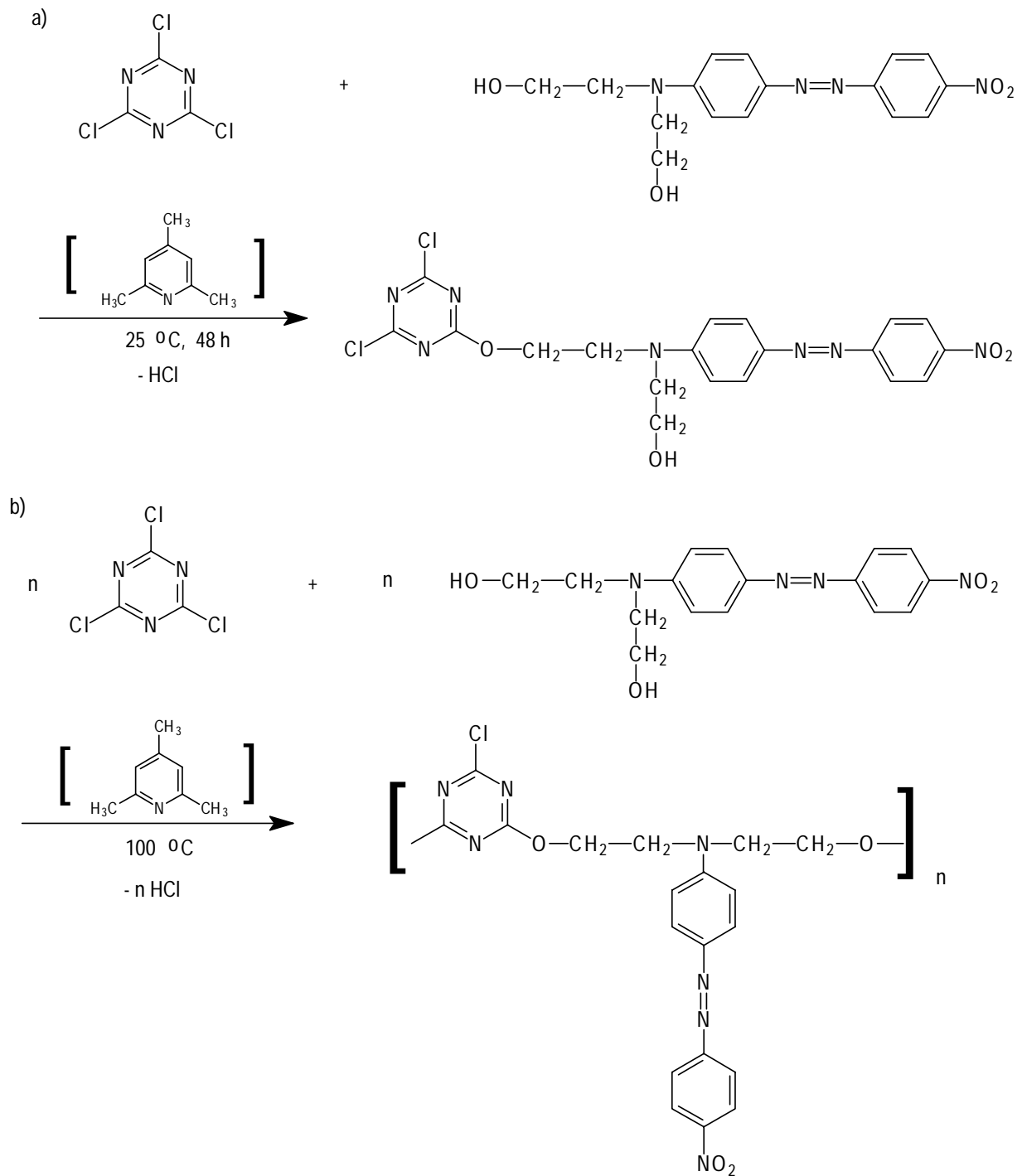


Abb. 6.6: Reaktion von Cyanurchlorid mit **DR19** zu a) **CYCL/DR19** und b) zu einem Copolymer

Beide Reaktionen konnten unter Berücksichtigung der stark unterschiedlichen Reaktivitäten des reinen und des einfach substituierten Cyanurchlorids erfolgreich durchgeführt werden. Entscheidender Ansatzpunkt hierbei ist, daß unter milden Reaktionsbedingungen nahezu ausschließlich der Triazinfarbstoff erhalten wird. Hierzu wird der Ansatz gerührt, bis ein roter Niederschlag ausfällt. Dann wird der Ansatz abfiltriert, die Lösung in H_2O ausgefällt, der

gebildete Niederschlag ebenfalls abfiltriert und 2 Tage bei 20 °C im Vakuum von 20 Torr getrocknet. Das aus dem Filtrat ausgefallene Produkt wurde zunächst mit Dünnschichtchromatographie untersucht. Dabei konnte nur ein Produkt charakterisiert werden. Im ^{13}C -NMR des 2,4-Dichlor-6-{N-(2-hydroxy)ethyl, N-[4-(4-nitrophenyldiazenyl)phenyl]}aminoethoxy-1,3,5-triazin (**CYCL/DR19**) ist zu erkennen, daß im aliphatischen Bereich 4 Resonanzen auftreten (49,74 , 53,38 , 58,18 und 62,58 ppm), hervorgerufen durch die Symmetrieaufhebung des Azobenzols infolge der Umsetzung. Demgegenüber weist das **DR19** nur zwei Resonanzen in diesem chemischen Verschiebungsbereich auf (Abb. 6.7).

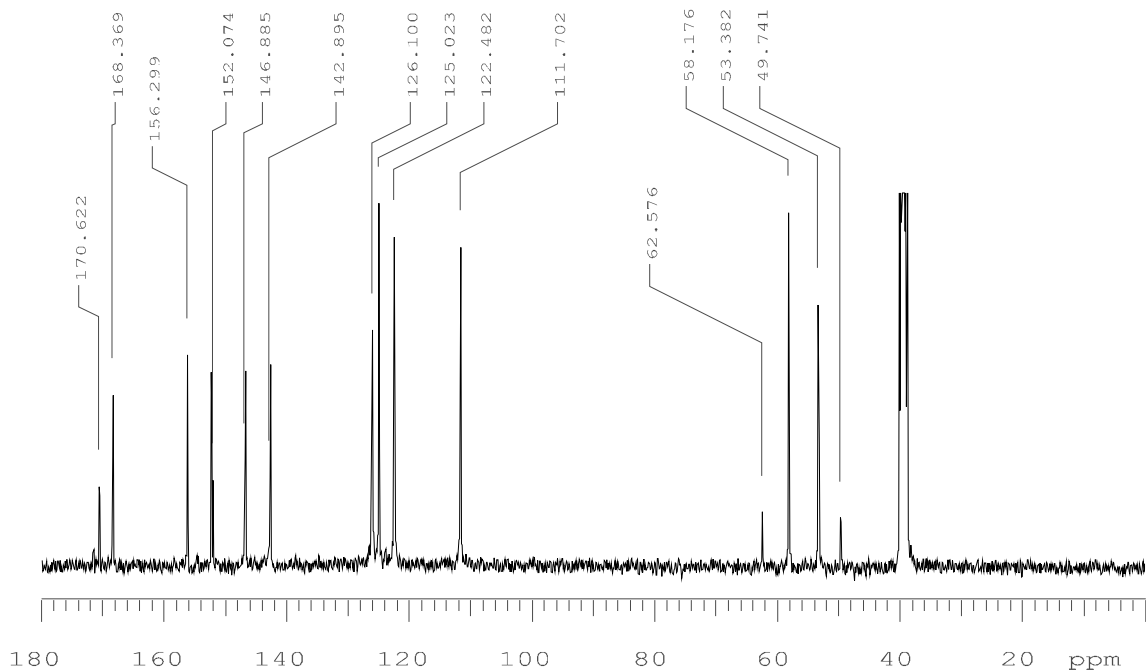


Abb. 6.7: ^{13}C -NMR-Spektrum von **CYCL/DR19** in DMSO-d_6

Problematischer erwies sich die Charakterisierung des Copolymeren. Dieses fiel aus der Reaktionslösung aus und konnte anschließend weder in stark polaren noch unpolaren LM aufgenommen werden. Die Unlöslichkeit dieser Substanz bestätigt Untersuchungen in der Literatur, die ergaben, daß Copolymere mit Triazinringen meist nur schwer oder völlig unlöslich sind. Dies gilt insbesondere für Copolymere, die keine Alkylseitenketten zur Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften tragen^{77) 78) 79)}. Die Charakterisierung dieses Copolymers erfolgte daher nur mit Methoden der Festkörperanalytik wie ^{13}C -CP-MAS, IR und TSC/DGA. Im ^{13}C -CP-MAS sind drei Resonanzbereiche erkennbar: Zwischen 10 und 75 ppm (aliphatische C-Atome des **DR19**), zwischen 110 und 165 ppm (aromatische C-Atome des **DR19**) und weiter tieffeldverschoben zwischen 165 und 178 ppm (C-Atome des 1,3,5-Triazins) (Abb. 6.8).

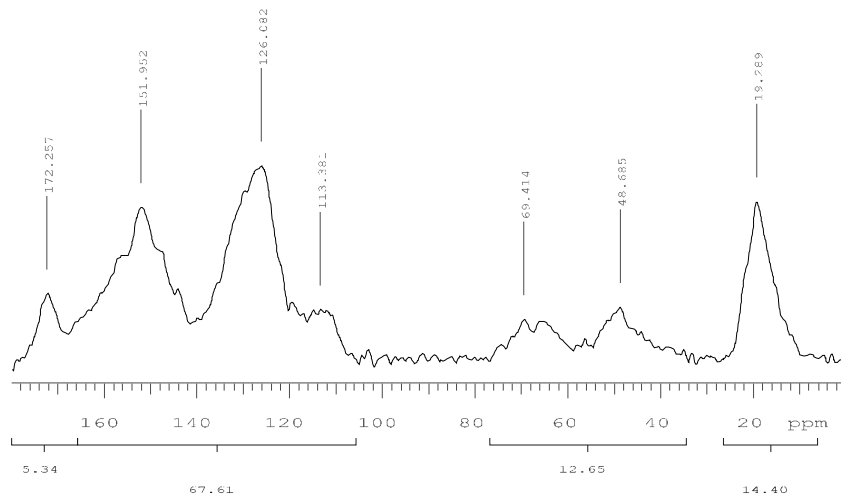


Abb. 6.8: ^{13}C -CP-MAS-Spektrum des Copolymeren $[(\text{CYCL}/\text{DR19})_n]$

Aufgrund der Unlöslichkeit des Polymeren mit dem Chromophoren als Copolymer in der Hauptkette läßt sich jedoch konstatieren, daß diese Hauptkettensysteme auf Triazinbasis für optische Anwendungen ungeeignet sind, da dadurch die weitere Umsetzung unmöglich gemacht wird.

6.1.3. Cyanurchlorid und Phenole

Eine weitere chemische Substanzklasse, die mit Cyanurchlorid reagieren kann, sind die Phenole. Aufgrund der Resonanzstabilisierung des Phenolations besitzt das Phenol eine deutlich höhere Basizität als aliphatische Hydroxygruppen. Deshalb läßt sich erwarten, daß Phenole unter milderer Reaktionsbedingungen mit dem Triazin umsetzbar sind als Alkohole. Die Umsetzung mit Cyanurchlorid wurde mit dem 4-Hydroxy-4'-trifluormethylazobenzol [IUPAC: (4-Oxyphenyl)(4-trifluormethylphenyl)diazon] (**PhCF**) (Abb. 6.9) durchgeführt und erbrachte das erwartete Produkt, wie Abb. 6.10 b zeigt.

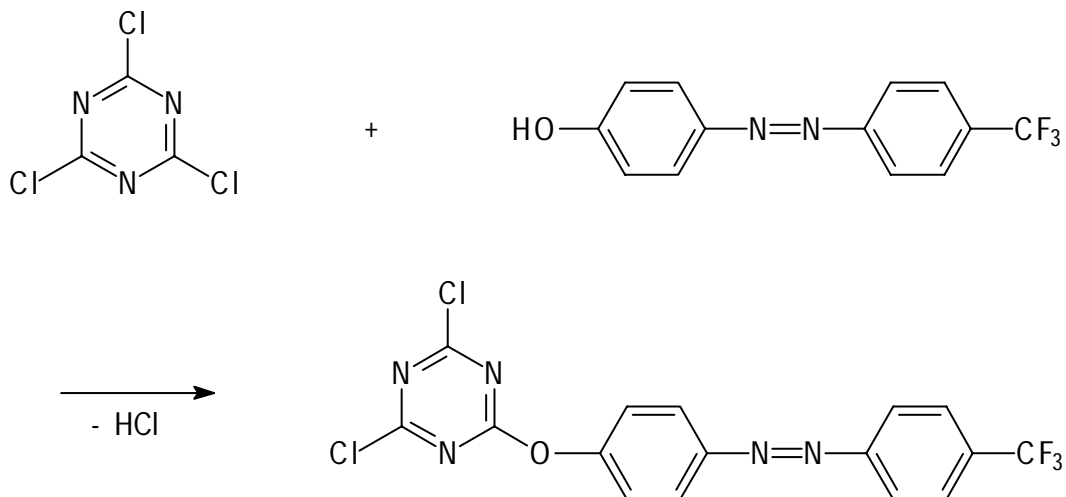
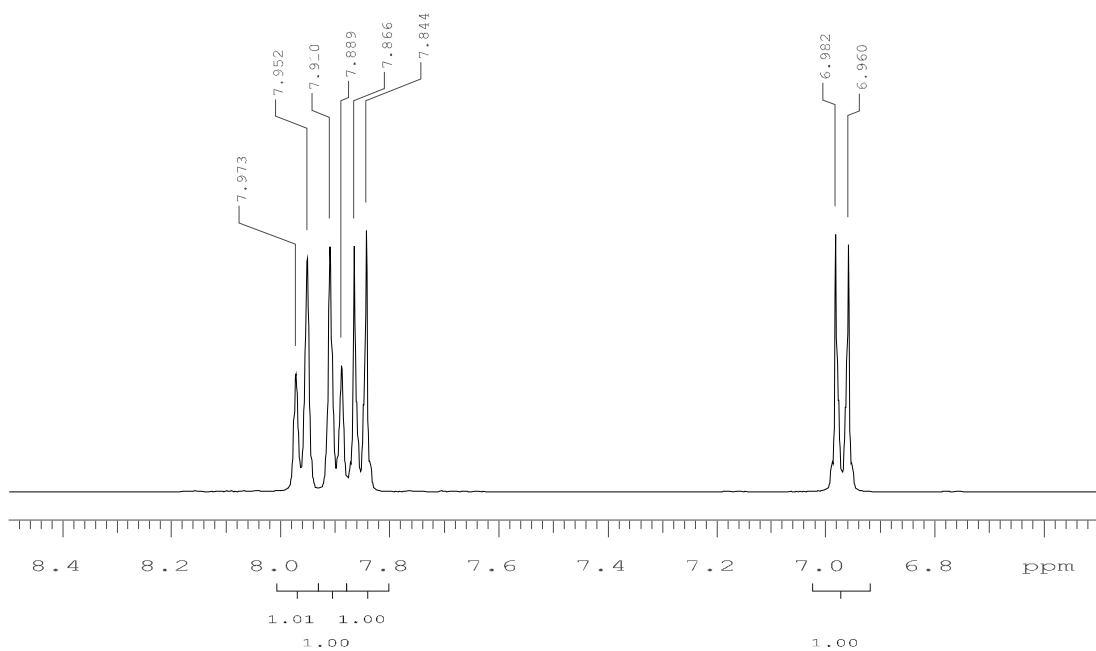


Abb. 6.9: Umsetzung von Cyanurchlorid mit (4-Oxyphenyl)(4-trifluormethylphenyl)diazen zu 2,4-Dichlor-6-[4-(4-trifluormethylphenyl)diazenyl]phenoxy-1,3,5-triazin (**CYCL/PhCF**)

Auffallend ist, daß diese Umsetzung schon nach 30 Minuten bei 2 °C komplett abgeschlossen war, was eine Observation des Reaktionsverlaufes mit Dünnschichtchromatographie und online-IR-Spektroskopie (siehe Kap. 8) belegte, und damit ungleich schneller verlief als die Umsetzungen mit den aliphatischen Hydroxygruppen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt anders als bei den Farbstoffen mit alkoholischen Gruppen eine klare Verschiebung der aromatischen Wasserstoffatome von **CYCL/PhCF** verglichen mit dem Phenol (Abb. 6.10a und b) und beweist die Struktur des Reaktionsproduktes.

a)



b)

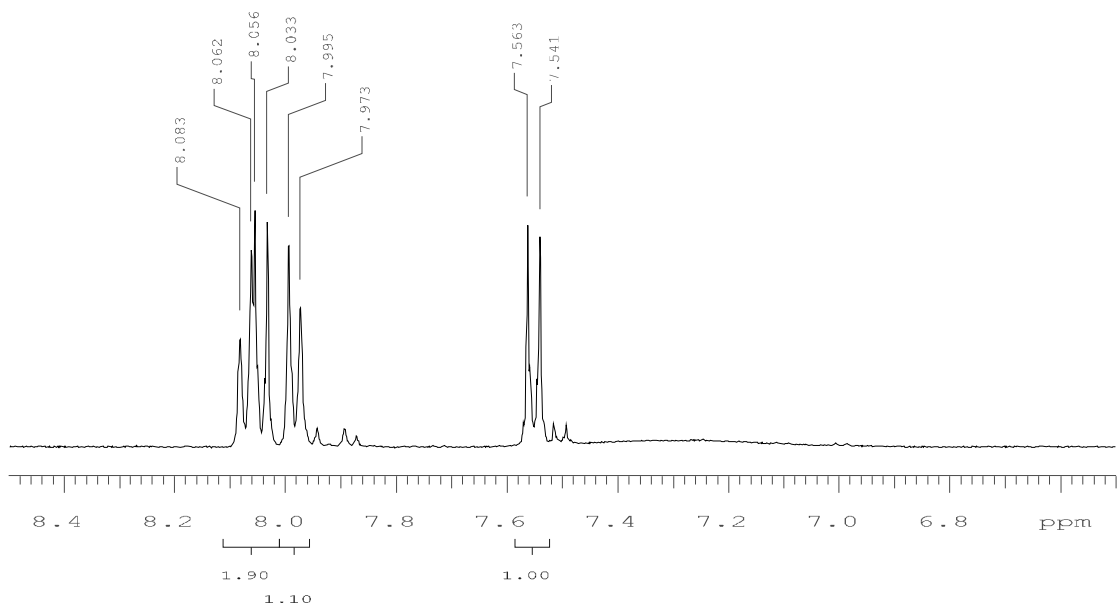


Abb. 6.10: ^1H -NMR-Spektren von a) **PhCF** und b) **CYCL/PhCF**

Diese Verschiebung ist darauf zurückzuführen, daß hier das Triazin direkt an das konjugierte aromatische System des Chromophoren angebunden wird, was zu einer viel stärkeren Veränderung der Elektronendichteverteilung des Farbstoffes führt, als wenn die Bindung an Gruppen geknüpft wird, die nicht direkt mit dem Aromaten verbunden sind. Dieses Faktum findet seine Bestätigung auch im UV/Vis-Spektrum. Mit $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ ist die Lage des Absorptionsmaximums von **CYCL/PhCF** um 34 nm hypsochrom gegenüber dem Maximum des phenolischen Edukts ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) verschoben (Abb. 6.11).

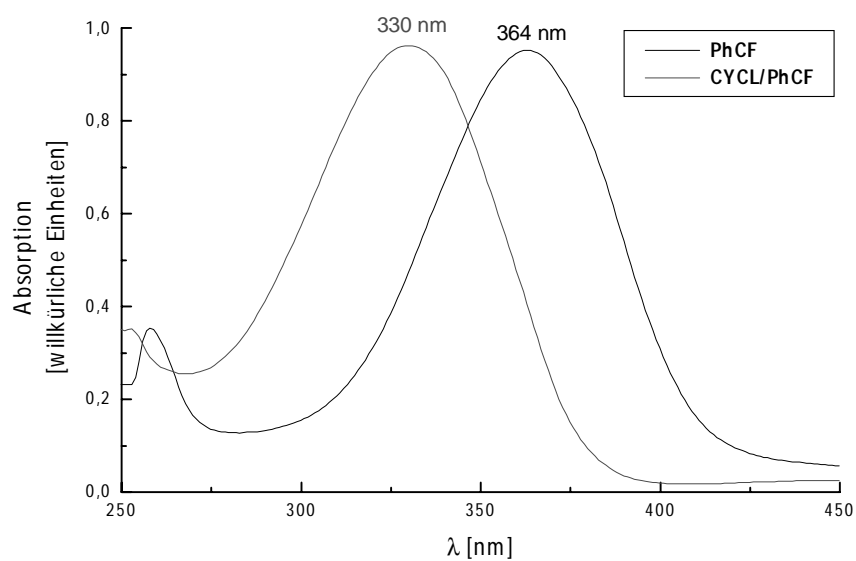


Abb. 6.11: UV/Vis-Spektren von **PhCF** und **CYCL/PhCF** (DMSO)

6.1.4. Cyanurchlorid und Farbstoffe mit reaktiven Aminogruppen

Die dritte Möglichkeit Farbstoffe an Triazine zu binden, führt über primäre oder sekundäre Aminogruppen. Da Aminogruppen eine höhere Basizität als Hydroxygruppen besitzen, lässt sich auch eine schnellere Reaktion mit dem Cyanurchlorid erwarten. Die Umsetzung der Amine mit den Triazinen erfolgte entsprechend schnell. Eine 0,1 molare Lösung von 4-Amino-4'-nitro-azobenzol („Disperse Orange 3“ - **DO3**) in Aceton führte bereits bei 3 °C innerhalb von 2 Minuten nach Zugabe des Cyanurchlorids unter Temperaturanstieg auf 15 °C zu dem 2,4-Dichlor-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenylamino-1,3,5-triazin (**CYCL/DO3**)

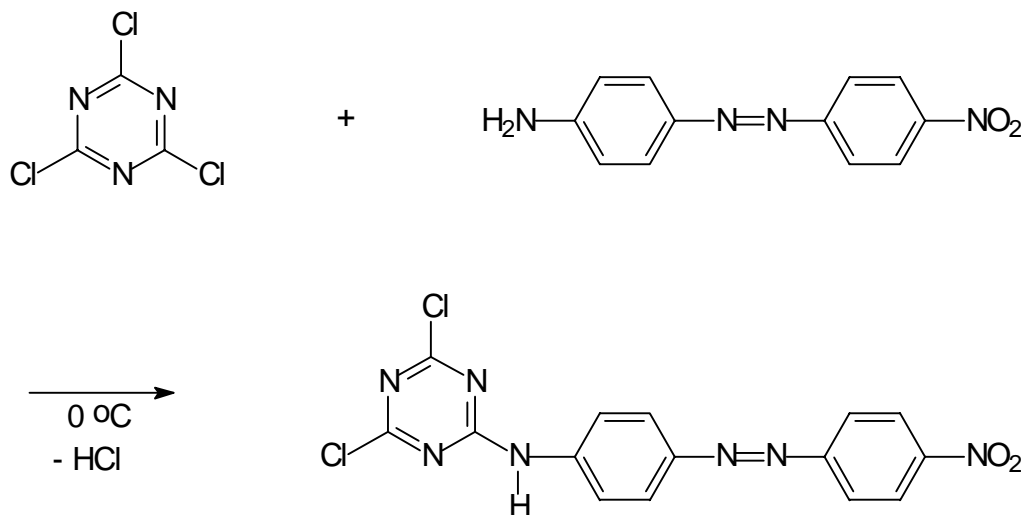


Abb. 6.12: Umsetzung von Cyanurchlorid mit **DO3** zu **CYCL/DO3**

Noch stärker exotherm verlief die Reaktion mit dem [4-Nitrophenyl][4-(N-piperazino)phenyl]diazon zu dem 2,4-Dichlor-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin (Abb. 6.13). Hier stieg die Temperatur des Reaktionsgemisches unter ansonsten identischen Bedingungen auf 20 °C, ein Resultat der höheren Reaktivität der sekundären Aminogruppe des Piperazi nrrings.

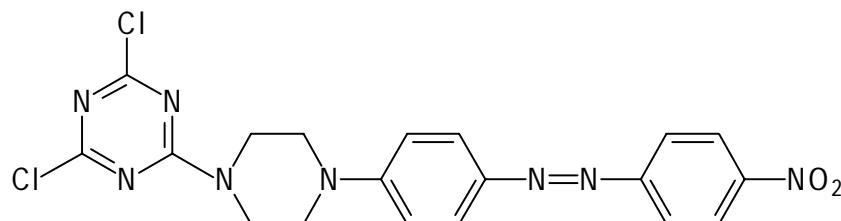


Abb. 6.13: 2,4-Dichlor-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin (**CYCL/DB**)

Anders als bei den Reaktionen mit Hydroxygruppen verlief diese Reaktion so rasch, daß nicht nur ein Triazinchloratom gegen eine Aminogruppe ausgetauscht wurde, sondern teilweise auch zwei Substitutionen stattfanden. Die Produkte **CYCL/DO3** und **CYCL/DB** konnte daher nur durch säulenchromatographische Trennung isoliert werden. Die starke Reaktionsfähigkeit der Aminogruppen rechtfertigt die Annahme, daß eine selektivere Umsetzung mit dem Triazinring mit mono- oder disubstituierten Cyanurchlorid durchgeführt werden kann.

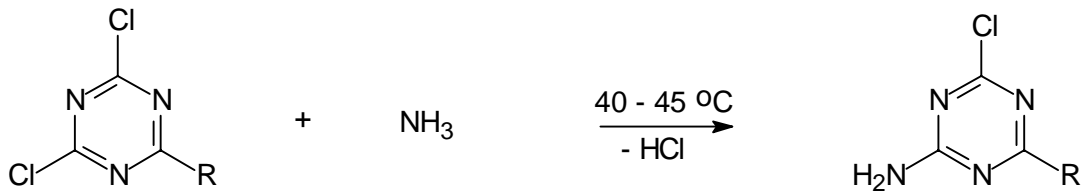
6.2. Umsetzung der Triazinfarbstoffe zu Melaminfarbstoffen

Maßgeblich für die Bildung von Melaminharzen aus Triazin-Aldehyd-Vorkondensaten ist die Präsenz von primären oder sekundären Aminogruppen am Triazinring. Diese sind durch eine Addition von Aldehyd zugänglich, was zur Bildung der kondensationsfähigen Methylolgruppen infolge der starken Elektrophilie der Methylengruppe führt. Andere Reaktionen, wie z.B. eine elektrophile Substitution der Aminogruppen, sind nicht bekannt.

6.2.1. Chlortriazine und Ammoniak

Für das Synthesekonzept sind Umsetzungen mit Ammoniak als Aminokomponente besonders interessant, da die hierdurch gebildeten Aminogruppen je zwei Moleküle Aldehyd addieren können. Dies bedeutet, daß ein monosubstituiertes Melamin zwei primäre Aminogruppen und somit vier reaktive Gruppen aufweist. Gerade die Polyfunktionalität dieser Gruppen ist für den Netzwerkcharakter von Melaminharzen verantwortlich, da definitionsgemäß nur Monomere mit mehr als zwei reaktionsfähigen Gruppen solche Netzwerke ausbilden können. Der Verlauf der Umsetzung von monosubstituiertem Cyanurchlorid mit Ammoniak ist in Abb. 6.14 dargestellt; der Substituent R repräsentiert einen der gemäß Kap. 6.1 ankondensierten Farbstoffe.

1.



2.

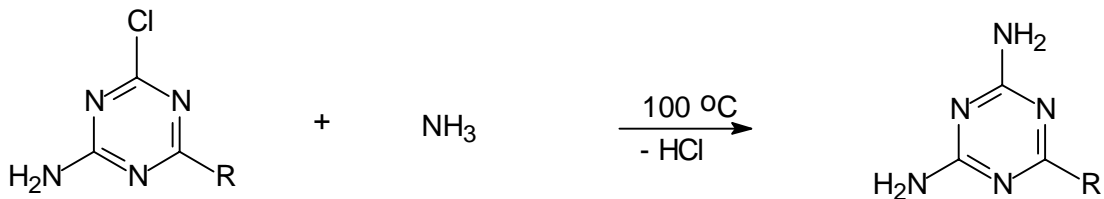
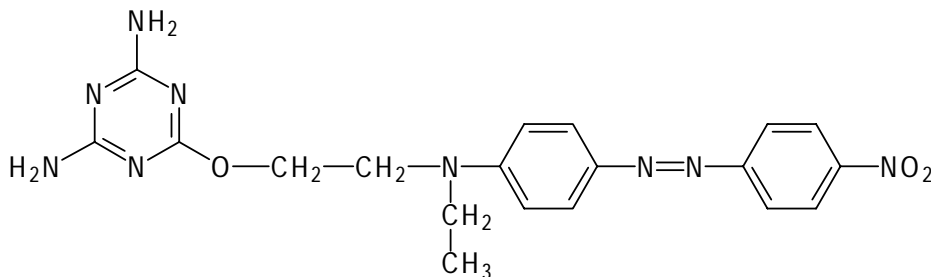


Abb. 6.14: Umsetzung von monosubstituiertem Cyanurchlorid mit Ammoniak

Zur Synthese der Melaminfarbstoffe wurde gasförmiges Ammoniak in 0,1 molare Lösungen der Triazinfarbstoffe in Aceton eingeleitet.

Die einfache Substitution mit Ammoniak gelingt leichter als die zweifache, da die Reaktivität des Cyanurchlorids mit zunehmendem Substitutionsgrad abnimmt. Gelingt die einfache Substitution mit Ammoniak relativ problemlos bei 50 °C, so erfordert die doppelte Substitution ein dreistündiges Rühren der Triazinfarbstoffe in siedendem Dioxan unter Einleitung von gasförmigen Ammoniak. Abb. 6.15 zeigt das 2,4-Diamino-6-{N-(2-hydroxyethyl)-N-[4-(4-nitrophenyldiaz-enyl)phenyl]}aminoethoxy-1,3,5-triazin (**TR/DR1**). Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist infolge der Substitution eine deutliche Verschiebung der Triazin-C-Atome von 151,80 auf 166,38 ppm ersichtlich.

Abb. 6.15: **TR/DR1**

Im UV/Vis-Spektrum des **TR/DR1** liegt λ_{max} bei 499 nm (LM: DMSO) und ist damit gegenüber λ_{max} von **CYCL/DR1** (500 nm) praktisch nicht verschoben. Dies ist damit

begründbar, daß der Triazinring nicht mit dem aromatischen System des Azobenzols konjugiert ist.

6.2.2. Chlortriazine und primäre Amine

Neben der Umsetzung der Triazinfarbstoffe mit Ammoniak ist für den hier verfolgten Zweck noch der Einsatz von primären Aminen von Interesse. Bedeutsam bei der Verwendung von primären Aminen ist die Tatsache, daß diese nach der Substitution pro Aminogruppe nur noch eine reaktive Stelle zur Addition von Aldehyden aufweisen. Somit könnten auf diese Weise Moleküle bereitgestellt werden, die aufgrund ihrer geringeren Funktionalität im ausgehärteten Harz die Netzwerkdichte desselben erniedrigen. In Abb. 6.16 ist die Reaktion von 2,4-Dichlor-s-triazinen mit primären Aminen dargestellt.

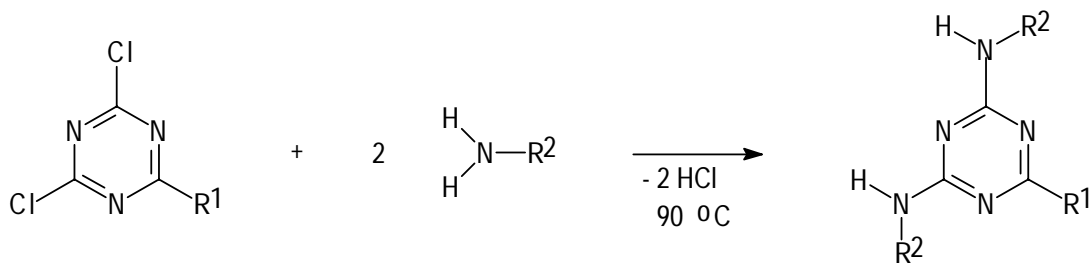
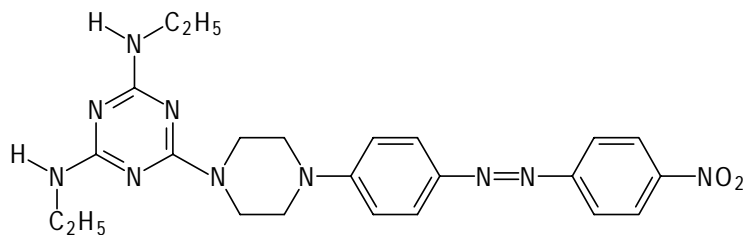


Abb. 6.16: Umsetzung von 2,4-Dichlor-s-triazinen mit primären Aminen.

So lieferte die Umsetzung von **CYCL/DB** mit Ethylamin nach einstündigem Rühren bei 90 °C das 2,4-Bis(ethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin (**CYCL/(NEt)₂/DB**), das mit ¹³C-NMR-Spektrum in Abb. 6.17 dargestellt ist. Die ¹³C-Resonanzen der Methyl- und Methylenkohlenstoffe der Ethylgruppe liegen bei 14,68 ppm bzw. 35,02 ppm.



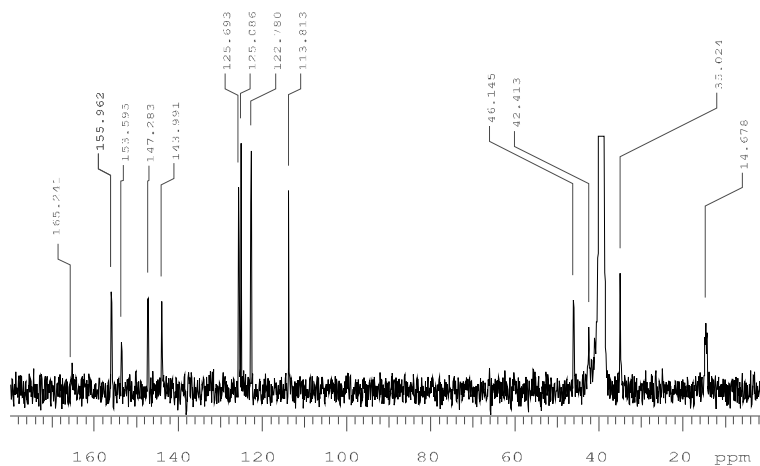


Abb. 6.17: $(\text{CYCL}/(\text{NET})_2/\text{DB})$ und ^{13}C -NMR-Spektrum in DMSO-d_6

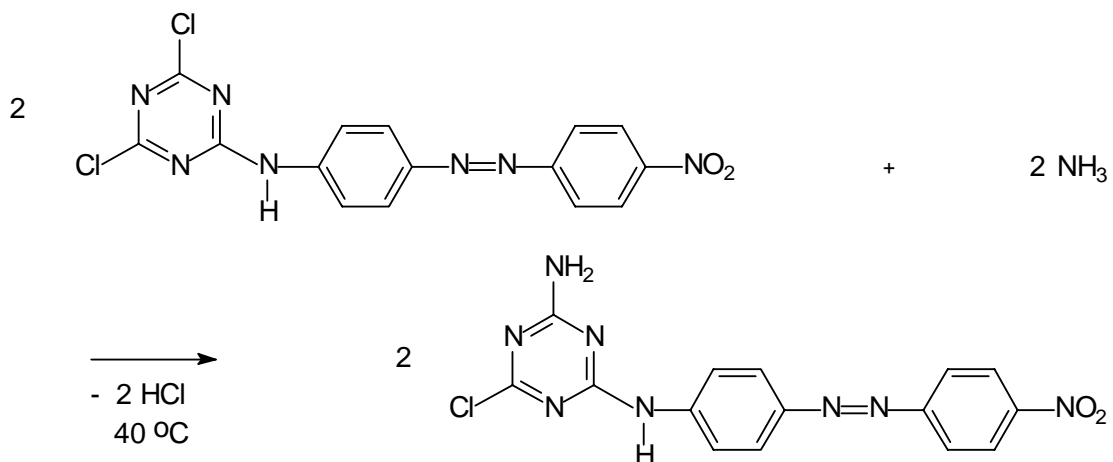
Die Substanzen wurden nicht gereinigt, da nur die prinzipielle Durchführbarkeit der Reaktion in Hinblick auf weitere Modifikationen getestet werden sollte. Umsetzungen mit Propylamin verliefen ähnlich erfolgreich. Ferner sei darauf verwiesen, daß es durch geeignete Reaktionsführung möglich ist, ein Chloratom des Cyanurchlorids gegen Ammoniak und das andere gegen ein primäres Amin auszutauschen, um so gezielt trifunktionelle Melaminsysteme zu synthetisieren.

6.2.3. Chlortriazine und Diamine

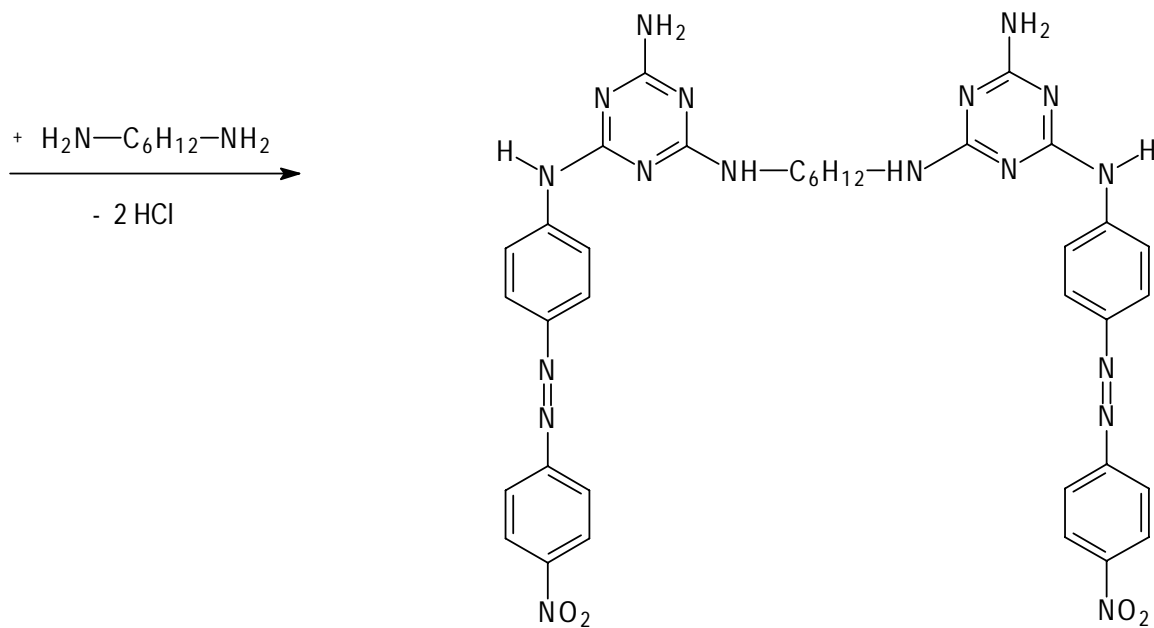
In Hinblick auf die Netzwerkdicke und die Elastizität des angestrebten Harzes ist bekannt, daß der Einbau von längerkettigen Dialkoholen und Diaminen die Elastizität des Harzes erhöhen, da sie den räumlichen Abstand der Triazine vergrößern und damit die Vernetzungsdichte erniedrigen¹⁷⁾. Im Hinblick auf diesen positiven Effekt für die Materialeigenschaften des Harzes wurden auch hier gezielt Triazine über Diamine verknüpft. Dabei wurde folgender Syntheseweg verfolgt. In einem ersten Schritt wurde der Triazinfasrbstoff so mit Ammoniak umgesetzt, daß pro Triazinmolekül nur ein Chloratom selektiv gegen eine Aminogruppe ausgetauscht wird. Diese Umsetzung erfolgte durch zweistündiges Einleiten von Ammoniak in eine 0,1 molare Acetonlösung des Triazins bei 40 °C. Anschließend wurde das in Wasser ausgefällte, getrocknete und gereinigte 2-Amino-4-chlor-6-chromophor-s-triazin in Dioxan gelöst (0,1 N-Lösung), und unter Rühren auf 95 °C erhitzt. Dann wurde das entsprechende Diamin in einem molaren Verhältnis von 1: 2, bezogen auf die Triazinverbindung, hinzugegeben. Der gesamte Ansatz wurde drei Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 95 °C gerührt. Anschließend wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat in Wasser ausgefällt. Abfiltrieren, Trocknen und Umkristallisieren des ausgefallenen Niederschlages lieferte das entsprechende Produkt. Abb. 6.18 zeigt die Synthese am Beispiel der Umsetzung von

CYCL/DO3 mit Ammoniak zu **CYCL/NH₂/DO3** im ersten (Abb. 6.18a) und dann die Reaktion dieses Produkt mit 1,6-Diaminohexan zu **(CYCL/NH₂/DO3)₂NHexN** im zweiten Syntheseschritt (Abb. 6.18b):

a)



b)



c)

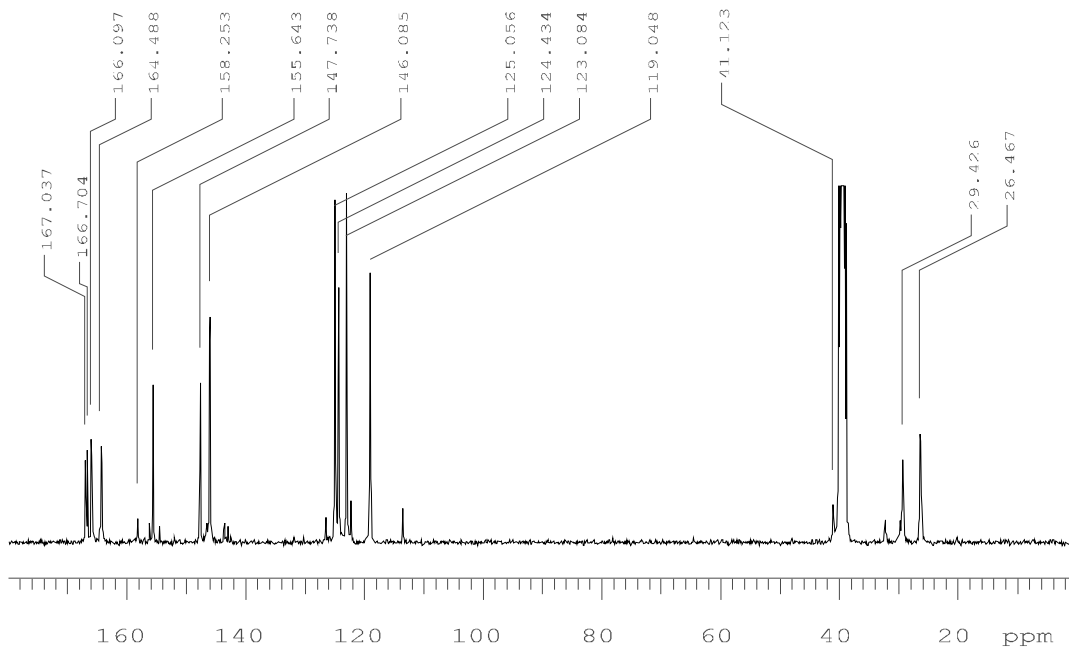


Abb. 6.18: Umsetzung von 2 mol **CYCL/DO3** mit a) je 1 mol Ammoniak zu **CYCL/NH₂/DO3** und b) sukzessive mit 1 mol b) 1,6-Diaminohexan zu **(CYCL/NH₂/DO3)₂NHexN**; c) ^{13}C -NMR-Spektrum von **(CYCL/NH₂/DO3)₂NHexN** in DMSO-d_6

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abb. 6.18c zeigt die Verschiebungen der Methylengruppen des verbrückenden Diaminohexans (26,47, 29,42 und 41,12 ppm) und bestätigt damit die Struktur des Endproduktes.

Bei der Analyse der Verbindung erwies sich die schlechte Löslichkeit des Produktes als problematisch, was wiederum in Einklang mit der Beobachtung steht, daß Verbindungen mit mehreren miteinander verbundenen Triazinringen sehr schwer in Lösung gebracht werden können.

6.2.4. Umsetzung von Aminoazobenzolen mit Triazinen

Auf die unselektive Reaktion der Aminoazobenzole, infolge der wesentlich höheren Reaktivität der Aminogruppen gegenüber den Hydroxygruppen, wurde in Kap. 6.1.4 bereits hingewiesen. Daher wurde für die Umsetzung des Triazins mit dieser Farbstoffgruppe ein anderer Syntheseweg gewählt. Als Ausgangstriazin fand nicht das Cyanurchlorid sondern das 2,4-Diamino-6-chlor-1,3,5-triazin (**TR**) Verwendung. Dieses wurde von Aldrich kommerziell erworben. Die Umsetzung dieses disubstituierten Cyanurchlorids mit dem **DO3** erfolgte z.B. durch dreistündiges Rühren bei 115 °C in 1-Methoxy-propan-2-ol und lieferte das **TR/DO3** (Abb. 6.19).

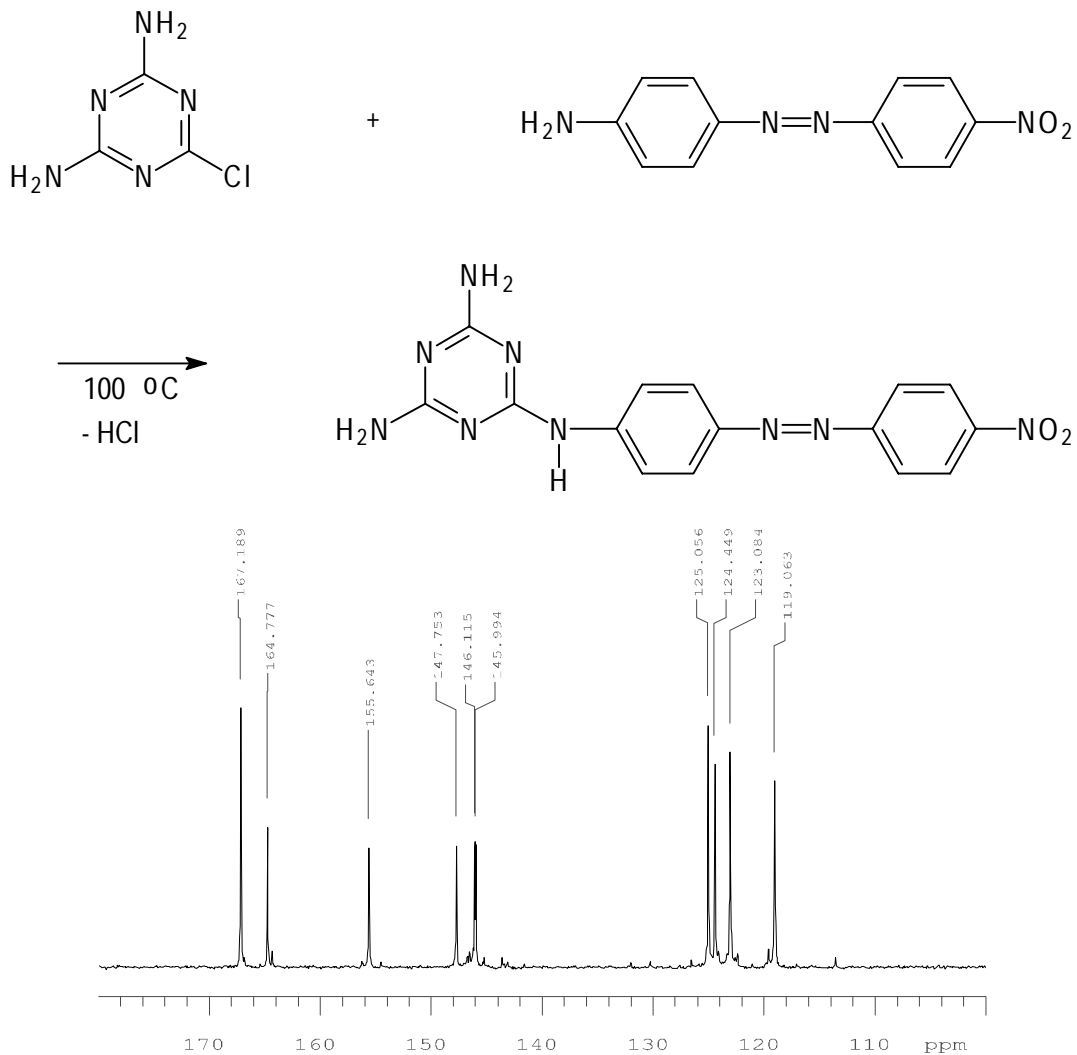


Abb. 6.19: Reaktion von **DO3** mit **TR** zu **TR/DO3** und ¹³C-NMR-Spektrum (δ der aromatischen C-Atome) des 2,4-Diamino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenylamino-1,3,5-triazin

Die erfolgreiche Durchführung dieser Reaktion wird durch mehrere Umstände erschwert. Zum einen gibt es nur wenig höhersiedende Lösungsmittel, in denen sowohl das Triazin als auch der Azofarbstoff löslich sind. So konnten mit Ausnahme von DMSO, dessen Entfernung nach Reaktionsende sich stets problematisch gestaltet, nur monoveretherte Dialkohole mit Siedepunkten zwischen 100 und 150 °C erfolgreich Verwendung finden. Weiterhin führte der Einsatz von Basen als Katalysator nicht zum erwünschten Ergebnis. Bei Verwendung einer Base fand, anders als bei der unkatalysierten Umsetzung, keine Reaktion statt. Diese Beobachtung bestätigt den durch C.K. Banks 1944 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, den dieser infolge seiner Ergebnisse bei der Umsetzung von 2,4-Diamino-6-chlor-1,3,5-triazin mit aromatischen Aminen postulierte⁶⁷⁾. Demnach abstrahiert eine Base ein Wasserstoffatom von den Triazinaminogruppen. Dadurch wird der durch die

Chloratome induzierte elektrophile Charakter der Ringkohlenstoffatome aufgehoben. Eine Substitution mit Aminogruppen ist nicht mehr möglich.

Wurden wiederum Säuren als Katalysator verwendet, fand, entgegen den Resultaten von C.K. Banks, ebenfalls keine Umsetzung statt. Es liegt daher nahe, daß das bei der Reaktion freigesetzte HCl die Reaktion autokatalysiert. Dabei sinkt der pH-Wert des Reaktionsansatzes bis auf einem pH-Wert von etwa 4 ab. Es wird vermutet, daß durch weiter Säureprotonen u.a. die Aminogruppe des Azobenzols protoniert wird, was deren basischen Charakter aufhebt. Für die Anbindung von primären Aminogruppen an den Triazinring empfiehlt sich daher zuerst das Cyanurchlorid mit den entsprechenden primären Aminen umzusetzen, um dann an das disubstituierte Cyanurchlorid den Aminoazofarbstoff kovalent zu fixieren.

Ein interessantes Bild liefert die Bestimmung der Zersetzungstemperatur der Aminotriazinfarbstoffe. Liegt diese beim **CYCL/DR 1** bei 197 °C, so tritt sie bei **TR/DO3** und **TR/DB** erst weit oberhalb von 300 °C, also über 100 °C später, ein (Abb. 6.20). Darüber hinaus kann gefolgert werden, daß der Abbau des Triazinfarbstoffes nicht auf eine Spaltung der Azogruppe zurückzuführen ist, sondern auf eine Zersetzung des Triazinringes. Denn die stark exotherm verlaufende Zersetzung bei 354 °C (Abb. 6.20) ist typisch für Melaminverbindungen.

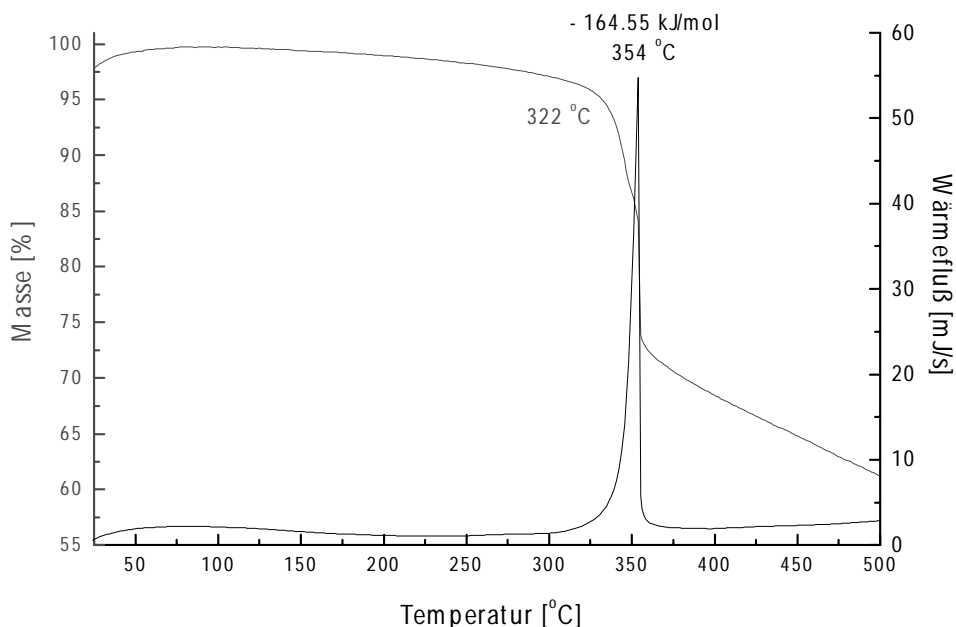


Abb. 6.20: TGA/DSC von **TR/DB**; Heizrate 10 K/min

6.3. Addition von Aldehyden an den Melaminfarbstoff

Die Existenz der stark reaktiven Methylgruppe zwischen einer Aminogruppe am Triazinring und der durch die Addition von Aldehyden gebildeten Hydroxygruppe stellt aus chemischer Perspektive die eigentliche Triebkraft für die Polykondensation zu Melaminharzen dar. Die Erzeugung dieser Methylengruppe durch Addition von Aldehyden geschieht auch mit den hier synthetisierten Melamin-Farbstoffen (Abb. 6.21)

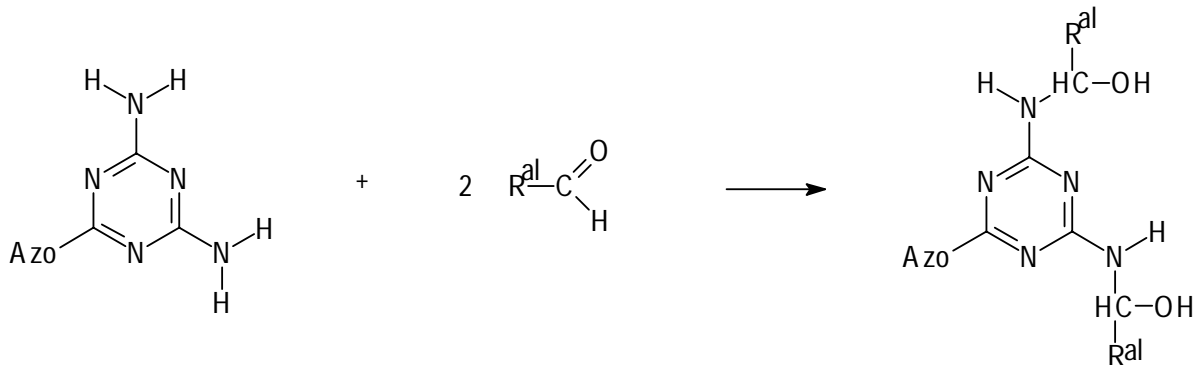


Abb. 6.21: Addition von aldehydischen Gruppen an die Aminogruppen des Melaminderivates; R^{al} = Aldehydrest

6.3.1. Addition von Formaldehyd

In der Praxis hat für die Synthese der Melaminharz-Vorkondensate nur der einfachste Aldehyd, der Formaldehyd, Bedeutung erlangt. Die Umsetzung der Melaminfarbstoffe mit Formaldehyd erfolgte durch Zugabe einer 30 %igen wässrigen Formaldehydlösung zu einer 1 molaren Suspension der Triazine in Dioxan und durch 45minütiges Rühren dieses Reaktionsgemisches bei einer Temperatur von 80 °C und einem pH-Wert von 8 bis 9. Wenige Minuten nach Zugabe der Formaldehydlösung klärte sich die Suspension völlig auf, was auf eine vollständige Lösung der Farbstoffmoleküle hindeutete. Die genaue Einhaltung dieses pH-Bereiches erwies sich als fundamental für die Steuerung der Formaldehydaddition. Geringere pH-Werte führten zu Oligomeren und zu vernetzten Strukturen, die aus dem Reaktionsansatz ausfielen und anschließend nicht wieder in Lösung gebracht werden konnten. Stärker basische Bedingungen begünstigen die Selbstreaktion der Formaldehydmoleküle zu Ameisensäure und Methanol im Zuge der Cannizzaro-Reaktion (Abb. 6.22). Die gebildete Ameisensäure läßt den pH-Wert der Lösung sinken, wodurch wiederum die Kondensation der gebildeten Melaminmethylole begünstigt wird⁸⁰⁾.

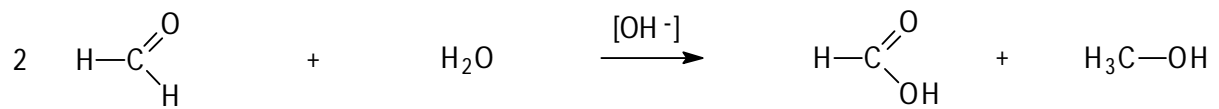
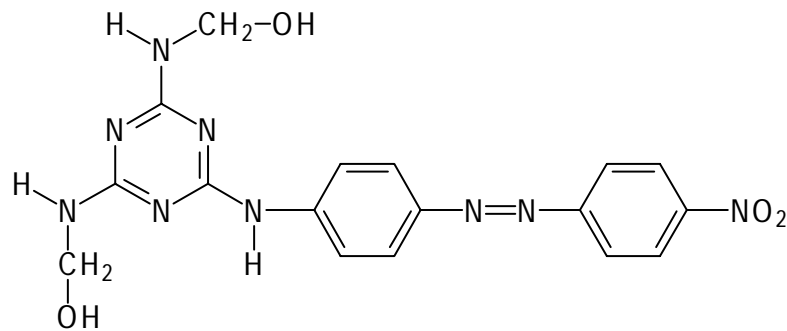


Abb. 6.22: Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd im stark basischen Reaktionsmilieu

Ebenso wie beim pH-Wert ist auf eine konstante Reaktionstemperatur mit einer Abweichung von +/- 5 K zu achten. Höhere Temperaturen begünstigen die intermolekulare Kondensation der Methylolgruppen. Bei geringeren Temperaturen löste sich die Farbstoff suspension nicht auf, was auf eine ausbleibende Reaktion zurückgeführt werden konnte, da die Bildung der Methylole parallel zur vollständigen Lösung der Farbstoffe verlief. Abb. 6.23 zeigt das bei der Umsetzung von **TR/DO3** mit 2,1 Äquivalenten Formaldehydlösung entstandene 2,4-Bis(hydroxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenylamino-1,3,5-triazin (**TR/DO3/F₂**) nebst ¹³C-NMR-Spektrum:

a)



b)

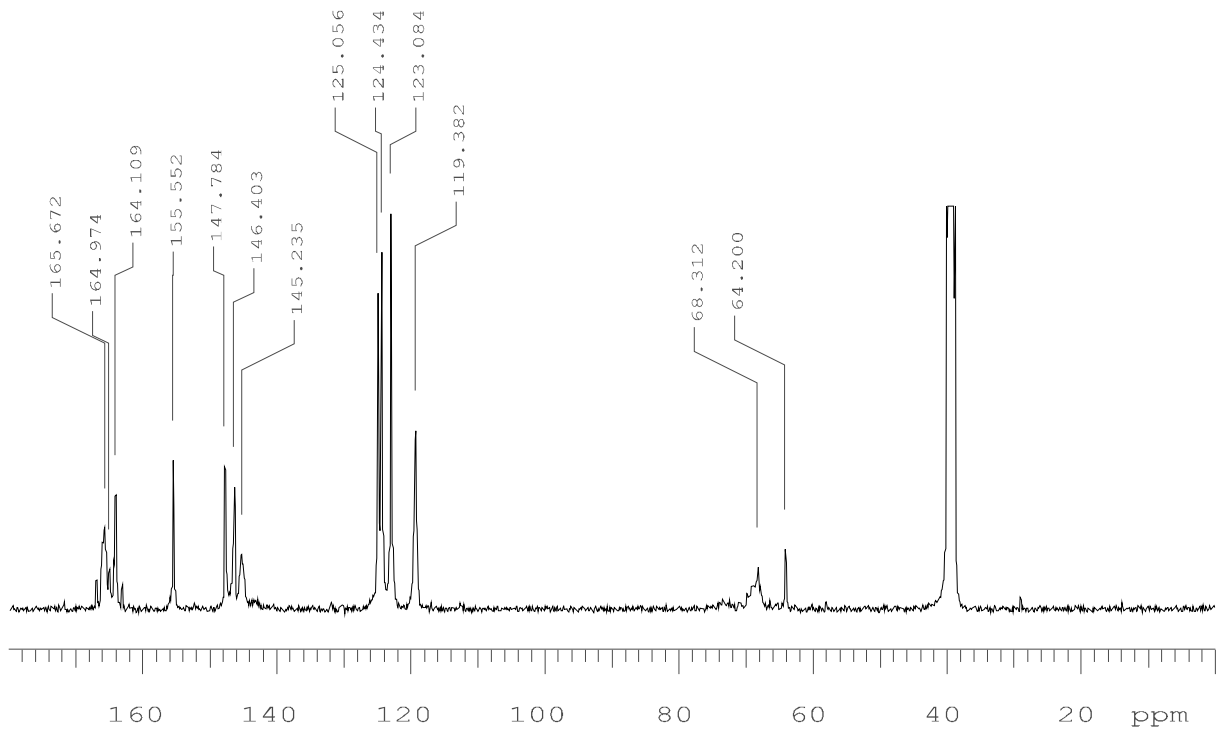


Abb. 6.23: a) 2,4-Bis(hydroxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenylamino-1,3,5-**(TR/DO3/F₂)** mit b) ¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆)

Das ¹³C-NMR-Spektrum weist bei 64,40 und 68,31 ppm zwei Resonanzen auf, die den entstandenen Methylolgruppen zuzuordnen sind. Die Resonanz bei 64,40 ppm korreliert mit einer monosubstituierten (-HNCH₂OH), die bei 68,31 ppm mit einer disubstituierten Triazinaminogruppe (-N(CH₂OH)₂). Die Resonanzuzuordnung bei den Melaminmethylolen sowie bei den veretherten Substanzen in Kap. 6.4 erfolgte durch Vergleich mit der Literatur, wo ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Melamin-Aldehyd-Substanzen ausführlich diskutiert werden^{81) 82) 83) 84)}. Die Präsenz beider Resonanzen bestätigt die Erfahrung bei der Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd, daß das Formaldehyd willkürlich an die vorhandenen „bireaktiven“ Aminotriazingruppen addiert und somit quasi ein Gemisch von Aminomono- und Aminodimethylolen entsteht.

Im UV/Vis-Spektrum ist gegenüber dem unformylierten Triazinfarbstoffen prinzipiell eine Verschiebung zu niederen Wellenlängen erkennbar. So beträgt λ_{\max} bei **TR/DO3/F₂** 421 nm gegenüber 426 nm bei **TR/DO3**. Diese hypsochrome Verschiebung wird durch den σ -Akzeptor-Effekt der Hydroxygruppen bedingt, wodurch die π -Donor-Stärke der Aminogruppen am Triazinring vermindert wird. Charakteristisch ist der Vernetzungsverlauf dieser Methylole, wie er durch TGA und DSC ermittelt wurde (Abb. 6.24).

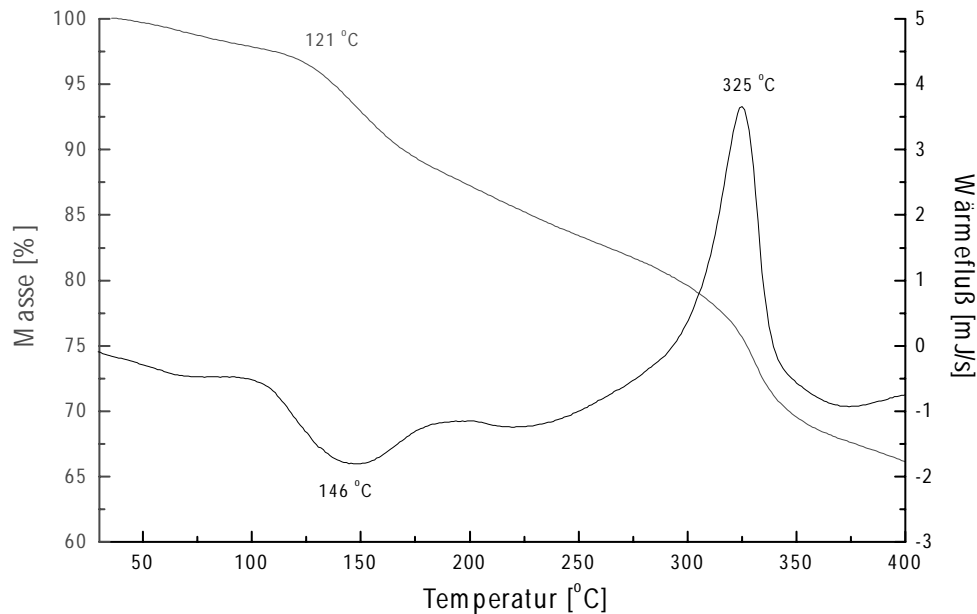


Abb. 6.24: TGA/DSC von **TR/DB/F₂** mit einer Heizrate von 3 K/min

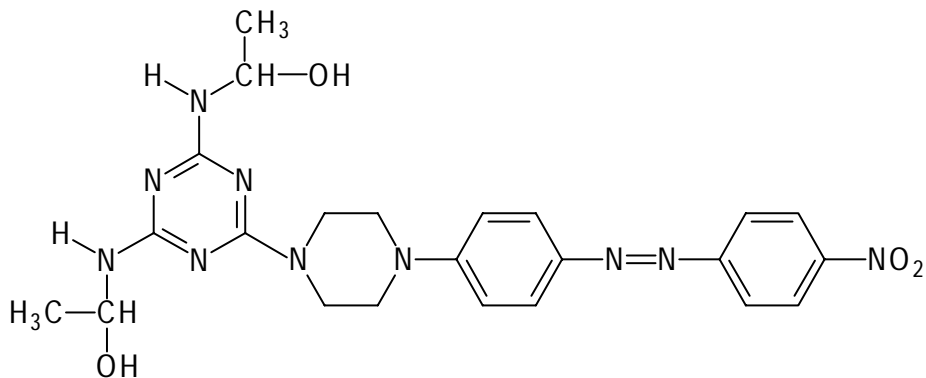
Knapp über 100 °C ist ein beginnender Masseverlust erkennbar. Dieser markiert die intermolekulare Kondensation der Hydroxymethylgruppen unter Wasser- bzw. Wasser- und simultaner Formaldehydabspaltung. Der stark exotherme Peak bei 325 °C ist wiederum der Zersetzung des Triazinringes zuordenbar. 30minütiges Erhitzen von **TR/DB/F₂** bei 130 °C führte zu einem völlig unlöslichen Polymerfilm, was den Harzcharakter des Produktes bestätigt. Somit weicht das chemische Verhalten dieser reaktiven Vorkondensate in keiner erkennbaren Weise von denen der reinen Melaminharz-Präpolymere ab. Damit läßt sich bereits an dieser Stelle das Resümee ziehen, daß polymere Netzwerke auf der Basis von Triazinfarbstoffen synthetisierbar sind und daß das Konzept der Kombination von Farbstoffen auf Triazin-Basis mit den Eigenschaften von formylierten Melaminen verwirklicht werden konnte. Als problematisch für diese Reaktionsstufe erwiesen sich die geringen Ausbeuten ($\leq 30\%$) sowie die geringe Löslichkeit der isolierten Produkte, weshalb in der Praxis weitere Modifizierungen der Reaktionsprodukte dieser Synthesestufe unmittelbar in dieser Reaktionslösung durchgeführt wurden.

6.3.2. Addition von höheren Aldehyden

Formaldehyd ist nicht der einzige Aldehyd, mit dem sich Melamin kombinieren läßt. Vielmehr können auch länger-kettige aliphatische Aldehyde bzw. Dialdehyde verwendet

werden. Das gleiche Ergebnis wurde auch bei den Melaminfarbstoffen erzielt. So wurde die Umsetzbarkeit derselben mit Acetaldehyd und Propionaldehyd getestet. Abweichend von der Reaktion mit Formaldehyd gelingt die Umsetzung mit Acetaldehyd und Propionaldehyd nur bei hohen Überschüssen der Aldehyde, bedingt durch deren niedrigen Siedepunkte (T_b Acetaldehyd = 17 °C; T_b Propionaldehyd = 47 °C). So konnte eine Addition dieser nur durch fünfstündiges Rühren der Triazinfarbstoffe in 1 molaren Lösungen aus Aceton/Acetaldehyd (Verhältnis 1:1; Konzentration bezogen auf den Acetaldehyd) bei 20 °C bzw. Aceton/Propionaldehyd bei 50 °C realisiert werden. Abb. 6.25. zeigt das Produkt aus **TR/DB** und Acetaldehyd (**Ac**) sowie die entsprechende TGA-Kurve.

a)



b)

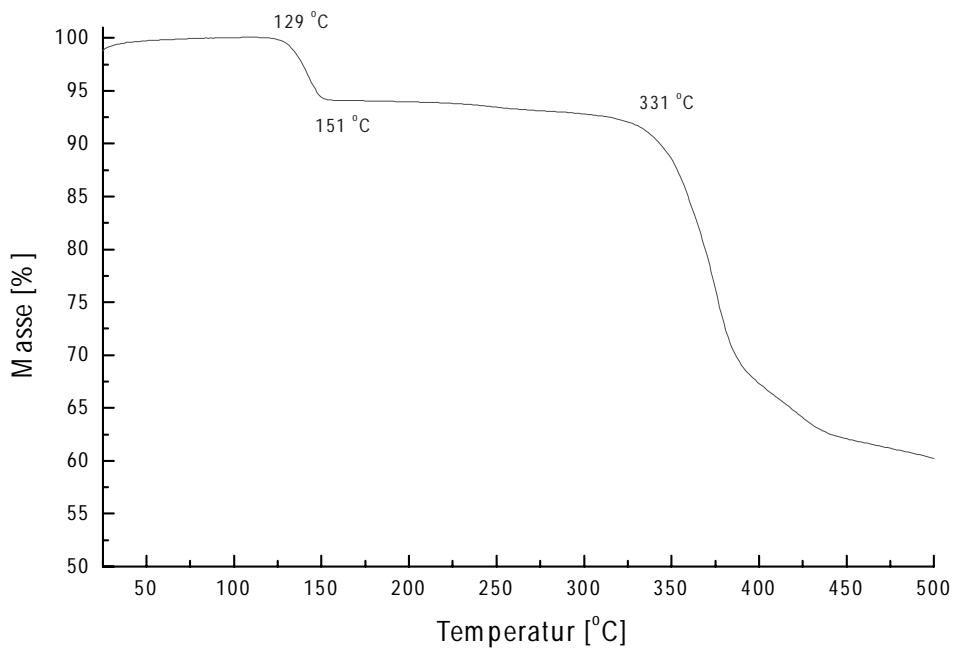


Abb. 6.25: a) **TR/DB/Ac₃**, und b) TGA-Kurve von 2,4-Tris(1-hydroxyethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin (**TR/DB/Ac₃**); (Heizrate 6 K/min)

Die intermolekulare Kondensation der Hydroxyethylgruppen ab 129 °C ist typisch für alle Melamin-Acetaldehyd-Vorkondensate. Die geringere Reaktivität der Hydroxyethylgruppen im Vergleich zu den Methylolgruppen ist auf die zusätzliche Methylengruppe zurückführbar, die durch ihren σ -Donor-Effekt die Elektronendichte an der benachbarten reaktiven Methylengruppe erhöht, und damit deren Reaktivität erniedrigt.

Interessant ist die TGA-Kurve in Abb. 6.25 noch aus anderer Hinsicht. Durch die Etherbildung hat die Masse von **TR/DB/Ac₃** von 100 % auf ca. 95 % abgenommen. Die Molekularmasse von **TR/DB/Ac₃** beträgt im Mittel 552 g/mol. Bei der Kondensation zweier Hydroxyethylgruppen wird ein H₂O-Molekül mit einem Molekulargewicht von 18 g/mol abgespalten, wobei jedes der beiden Moleküle einen Masseverlust von 9 g/mol erleidet. Bei drei reaktiven und kondensierenden Hydroxygruppen pro Molekül findet somit ein Masseverlust von 27 g/mol pro Molekül statt. Die Masse eines kondensierenden Moleküls **TR/DB/Ac₃** hat damit von 552 auf 525 g/mol abgenommen. Dies entspricht einen Masseverlust von exakt 5,1 %. (552/525). Nahezu derselbe Wert, den die Analyse der TGA-Kurve liefert. Die Analyse der TGA-Kurve erlaubt somit indirekt die Bestimmung der Anzahl reagierter Hydroxygruppen und damit die Ermittlung des Additionsgrades von Acetaldehyd pro Melaminfarbstoffmolekül.

Die Propanalderivate der Melaminfarbstoff-Vorkondensate reagieren sogar erst ab 161 °C. Mit zunehmender Länge des elektronenschiebenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrestes an der reaktiven Methylolgruppe verschiebt sich somit auch der intermolekulare Kondensationspunkt der Vorkondensate zu höheren Temperaturen. Eine weitere Möglichkeit der Umsetzung wäre die Verwendung von Dialdehyden, wie den Glutardialdehyd. Aufgrund der damit zu erwartenden Erhöhung des Netzwerkichte im Harz wurden Reaktionen mit den Dialdehyden jedoch nicht durchgeführt. Infolge der extremen Schwerlöslichkeit der Produkte aus Umsetzungen mit anderen Aldehyden als dem Formaldehyd scheint eine Verwendung dieser Systeme wenig geeignet für die Konstruktion von Polymeren für optische Anwendungen zu läßt.

6.4. Veretherung der reaktiven Methylolgruppen

Diese letzte Synthesestufe für die Bereitstellung von vernetzbaren Melaminfarbstoff-Präpolymeren besteht in der Veretherung der reaktiven Hydroxygruppen. Dieser Schritt ist für das Systems nicht zwingend notwendig, da die reaktiven Vorkondensate aus Aldehyden und Melaminfarbstoffen bereits zu einem Harz polymerisiert werden können. In Hinblick auf

verschiedene ungünstige Eigenschaften dieser Methyole ist jedoch die Veretherung ein probates Mittel zur Optimierung der Monomereigenschaften für die intendierten Zwecke. So verbessert die Umsetzung mit Alkoholen die Stabilität und Löslichkeit der Monomere sowie die Filmbildungsfähigkeit des Harzes.

Die Veretherung verläuft dabei analog zu den reinen Melamin-Aldehyd-Vorkondensaten nach folgendem Schema (Abb. 6.26):

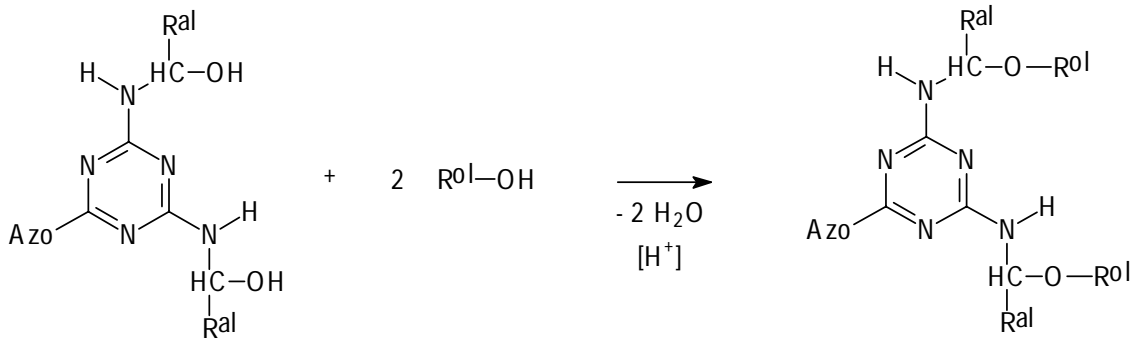


Abb. 6.26: Die Veretherung der Melamin-Aldehyd-Farbstoffe mit Alkoholen; R^{ol} = Alkylrest

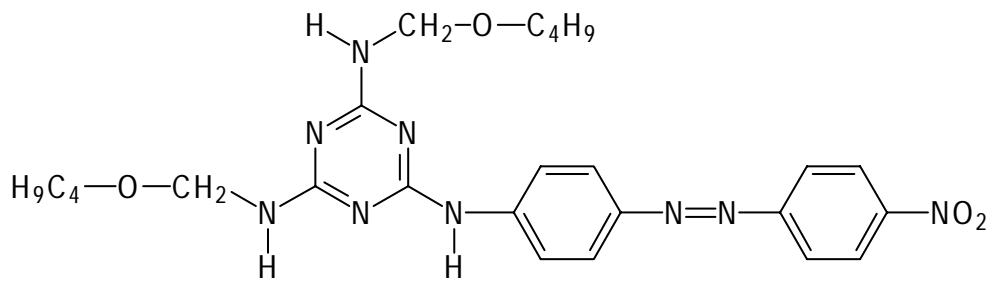
Empirisch hat sich gezeigt, daß nur wenige Alkohole mit den Hydroxygruppen des Melamins veretherbar sind, wobei insbesondere die Verwendung von Methanol und Butanol von praktischer Relevanz ist. Dieses Faktum findet dadurch Bestätigung, daß die kommerziell verfügbaren verethernten Melaminharz-Vorkondensate nahezu ausschließlich methyliert oder butyliert sind.

6.4.1. Veretherung mit Butanol

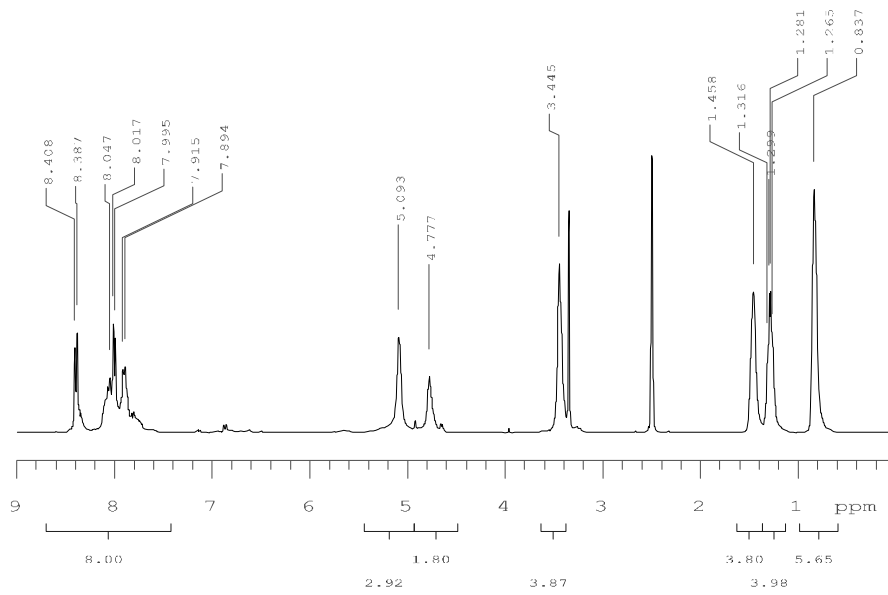
Die Veretherung der Hydroxymethylgruppen gelang am besten mit Butanol. Hierzu wurde das unveretherete Prekondensat in Butanol gelöst, mit 1N Salzsäure ein pH-Bereich von 4 - 5 eingestellt und der ganze Ansatz 30 Minuten bei 60 - 65 °C gerührt.

Die umgesetzten Produkte wurden in Wasser ausgefällt. Mit 1N NaOH-Lösung wurde ein neutraler pH-Wert eingestellt. Der Einsatz des Butanol im großen Überschuß ist wichtig, um intermolekulare Kondensationsreaktionen zu verhindern. Gleiches gilt für den pH-Bereich. Ist dieser neutral oder basisch, so erfolgt keine Veretherung. Bei kleineren pH-Werten entstehen Vernetzungsprodukte. Abb. 6.27 zeigt a) das mit Butanol veretherete 2,4-Bis(butoxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenylamino-1,3,5-triazin (**TR/DO3/F₂/Bu₂**), sowie das dazugehörige b) ¹H-NMR-, c) ¹³C-NMR- und d) Massenspektrum.

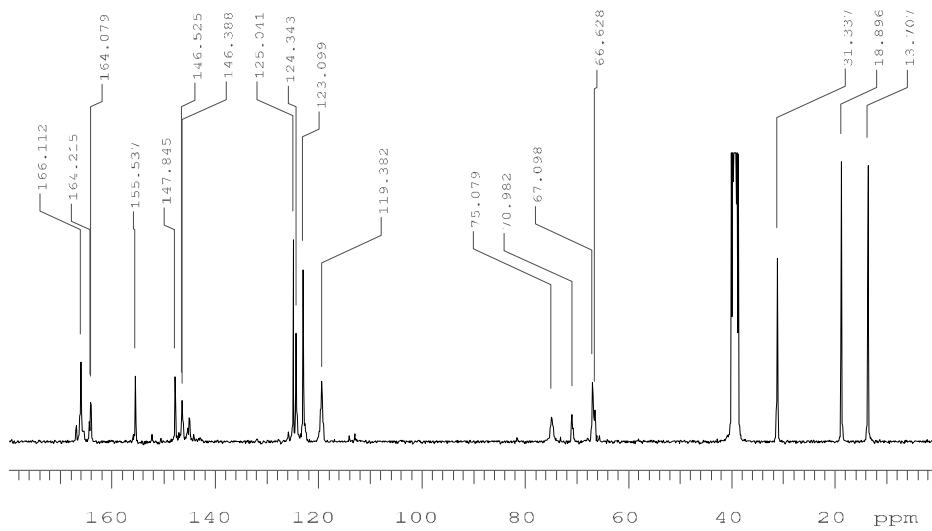
a)



b)



c)



d) relative
Intensität

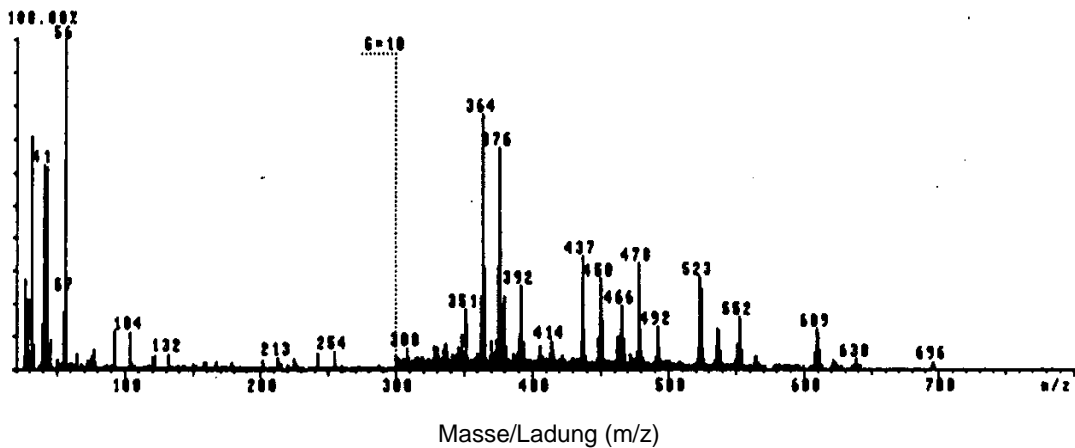


Abb. 6.27: a) **TR/DO3/F₂/Bu₂** mit b) ¹H-NMR-, c) ¹³C-NMR- und d) Massenspektrum

Die Kondensation mit Butanol ergibt im ¹³C-NMR-Spektrum folgende Resonanzen: 13,71 (CH₂CH₃), 18,90 (CH₂CH₃), 31,37 (CH₂CH₂CH₃), 66,63 (-HNCH₂OCH₂CH₂) und 67,10 ppm (-N(CH₂OCH₂CH₂)₂).

Die ursprünglichen Methylresonanzen (64,40 und 68,31 ppm) der Methylolgruppen sind verschwunden, was auf eine vollständige Veretherung hindeutet. Statt dessen haben sich zwei neue Resonanz, bedingt durch die Veretherung, bei 70,98 (H-N-CH₂-OC₄H₉) und 75,08 ppm (N-(CH₂-OC₄H₉)₂), gebildet.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Methylolresonanzen bei etwa 5,4 ppm komplett verschwunden, was ebenfalls eine vollständige Veretherung bestätigt. Statt dessen sind Resonanzen bei 4,78 und 5,09 ppm erkennbar. Diese korrelieren mit einer mono- (4,78 ppm) und einer disubstituierten Aminogruppe (5,09 ppm), von denen die Monosubstitution häufiger auftritt, wie aus den jeweiligen Resonanzintegralen entnommen werden kann (1,80 : 1,46; disubstituierte Gruppen tragen generell die doppelte Anzahl an H-Atomen!).

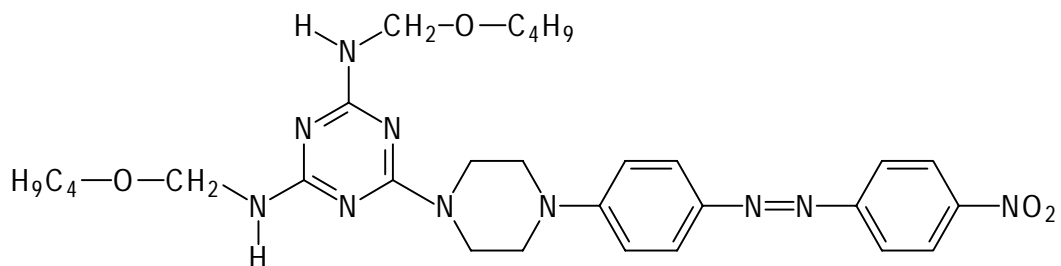
Weiterhin ergibt die Auswertung der Resonanzintegrale einen mittleren Veretherungsgrad von 1,93 (17,33/9 = 1,93), wenn man die Butylresonanzintegrale (Σ = 17,33) zu denen der aromatischen H-Atome (8,00) in Beziehung setzt und davon ausgeht, daß eine Butylgruppe 9 H-Atome (17,33/9 = 1,93) besitzt.

Eine noch exaktere Strukturanalytik erlaubt das Massenspektrum. Das höchste Masse/Ladung-Signal ist bei 696 erkennbar, korreliert mit dem Tetrabutoxymethylderivat des Melaminfarbstoffes. Weiter „Massepeaks“ liegen bei einem Masse/Ladungs-Verhältnis von 609, 523 und 437 (m/z), die sich den Tri-, Di und Monobutoxymethyl-Melaminfarbstoffen zuordnen lassen. Wenngleich die Signale in den Massenspektren nicht integrierbar sind, so ist doch ein klarer Trend zu erkennen, daß die mono- und disubstituierten Monomere eindeutig dominieren, während das vierfach umgesetzte Derivat kaum vorhanden ist. Neben dieser Erkenntnis, die belegt, daß die Butylierungsgrade im

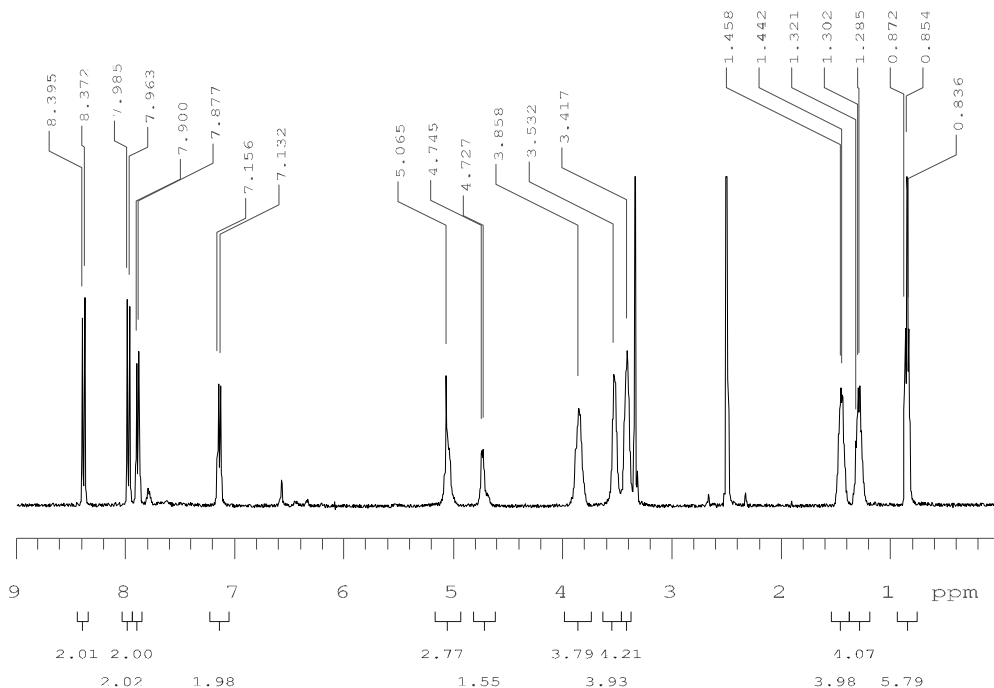
statistischen Mittel zwei betragen, daß aber die einzelnen Moleküle alle Butylierungsgrade von 1 bis 4 aufweisen, ist eine andere Information noch viel bedeutsamer:

Es sind keine Spuren von Oligomeren erkennbar. Das vorliegende Produkt ist somit ein reines Monomer und kein Oligomergemisch, wie bei den unmodifizierten Melaminharz-Vorkondensaten. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen kondensieren die Triazine überhaupt nicht. Versuche haben gezeigt, daß geringfügige Abweichung vom hier beschriebenen Weg bereits große Anteile höhermolekularer, unlöslicher Produkte nach sich ziehen. Der reine Monomerenzustand der synthetisierten Verbindungen ist vor allem deshalb von großem Vorteil, weil dadurch eine Induktion der optischen Eigenschaften besser realisierbar ist als bei verzweigten Molekülen, bei denen die Beweglichkeit der Farbstoffe bereits eingeschränkt ist. Auch die Spektren der anderen Umsetzungsprodukte bestätigen diesen Befund, wie das $^1\text{H-NMR}$ -, das $^{13}\text{C-NMR}$ - und das Massenspektren von 2,4-Bis(butoxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl) diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin belegen (Abb. 6.28):

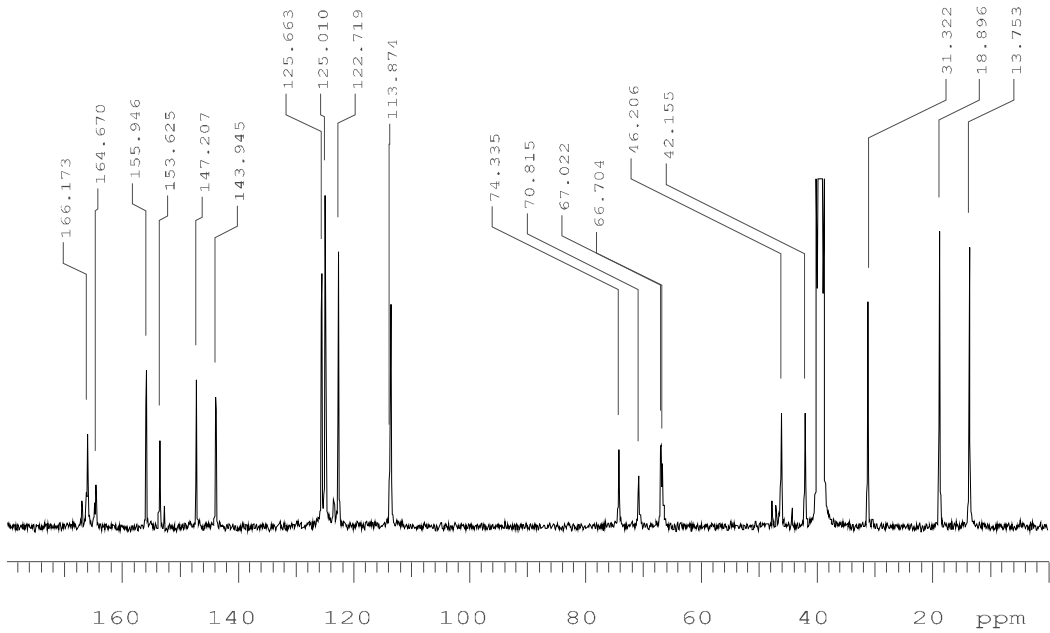
a)



b)



c)



d)

relative
Intensität

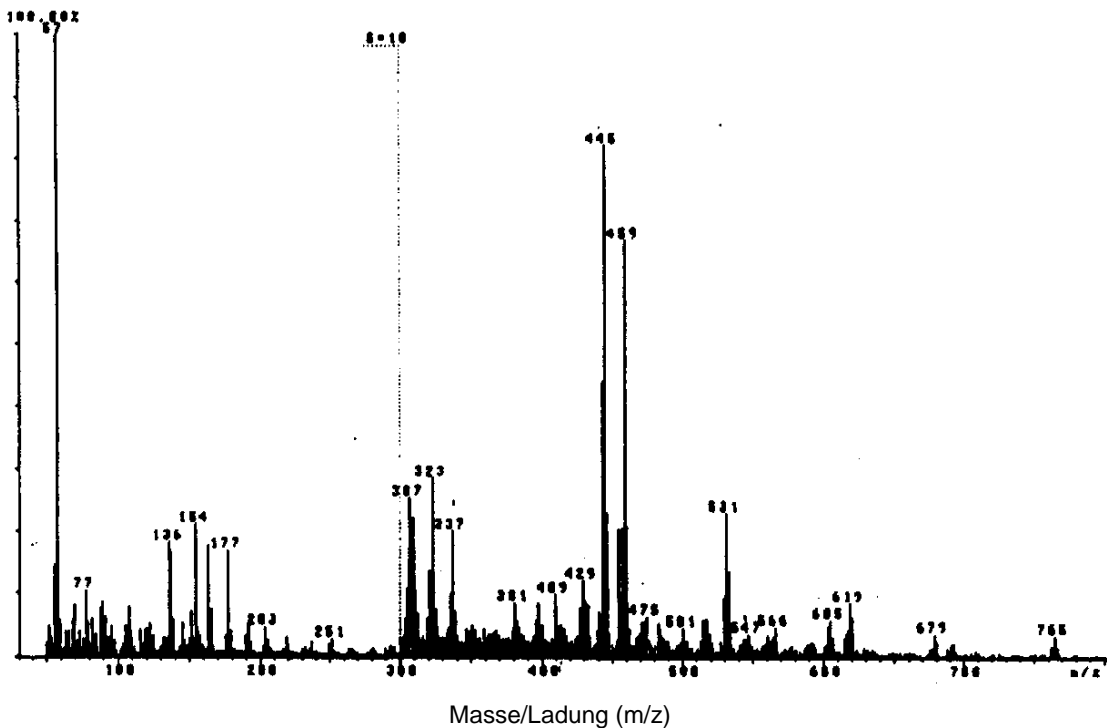


Abb.6.28: a) TR/DB/F₂/Bu₂ mit b) ¹H-NMR-c) ¹³C-NMR- und d) Massenspektrum

Im Massenspektrum liegt der höchste Masse/Ladungs-Signal (m/z +1) bei 765, entsprechend dem vierfach mit Formaldehyd umgesetzt und komplett butylierten

Melaminfarbstoff. Weitere Massensignale ($m/z + 1$) liegen bei 506, 592 und 679; Oligomere liegen demnach auch hier nicht vor.

Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt die Resonanzen der Butylgruppe und die der veretherten Methylolgruppen. Auch hier läßt sich erkennen, daß die Resonanzen der unveretherten Methylolgruppen (5,3 bis 5,4 ppm) komplett verschwunden sind und daß der Butylierungsgrad annähernd zwei beträgt.

Die UV/Vis-Spektren zeigen, daß λ_{max} der butylveretherten Monomere gegenüber der Vorstufe erneut leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben sind. So liegt das Absorptionsmaximum λ_{max} von **TR/DO3/F₂/Bu₂** in DMSO bei 410 nm. In Abb. 6.29 sind die Absorptionsspektren aller Stufen vom reinen **DO3** über den entsprechenden Triazinfarbstoff, Melaminfarbstoff und dem Methylol bis hin zum butylveretherten Methylol dargelegt.

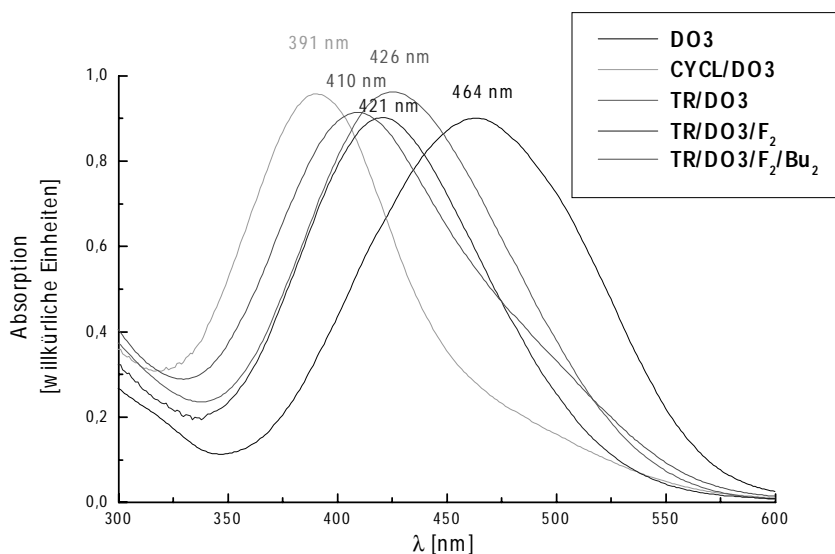


Abb. 6.29: UV/Vis-Spektren aller Stufen der Umsetzung von **DO3** zu **TR/DO3/F₂/Bu₂**

Die DSC/TGA-Kurven illustrieren ein analoges Verhalten bei den butylveretherten Melaminfarbstoffmethylolen wie die kommerziellen butylierten Melaminharz-Vorkondensate. Wenngleich auch schon geringe Gewichtsverluste ab 111 °C eintreten, liegt der eigentliche Beginn der Kondensation, parallel mit der Abspaltung der Butanolgruppen und der Bildung von Methylenbrücken, bei 148 °C, begleitet von einem endothermen Peak in der DSC-Kurve. Weiterhin ist der Schmelzpunkt der Substanz (111 °C; $\Delta H = 9,09$ kJ/mol) entnehmbar (Abb. 6.30). Die Veretherung mit Butanol hat somit bewirkt, daß die

Vorkondensate nicht mehr ab 105 °C, sondern erst bei einer über 40 °C höheren Temperatur miteinander vernetzen.

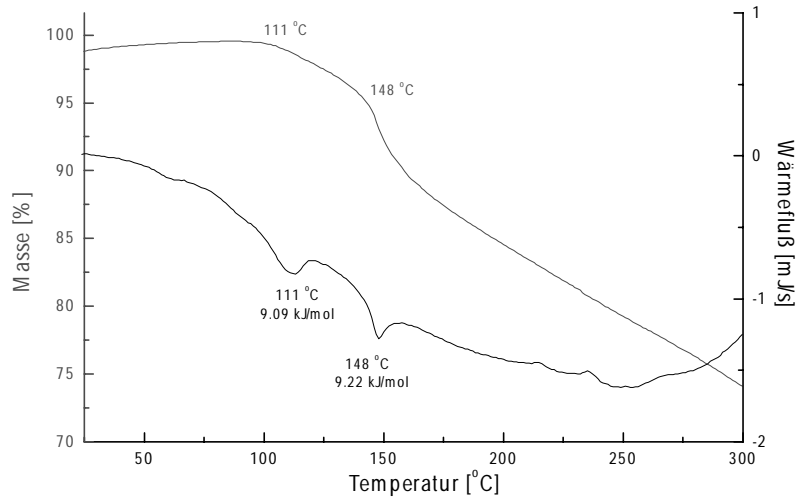
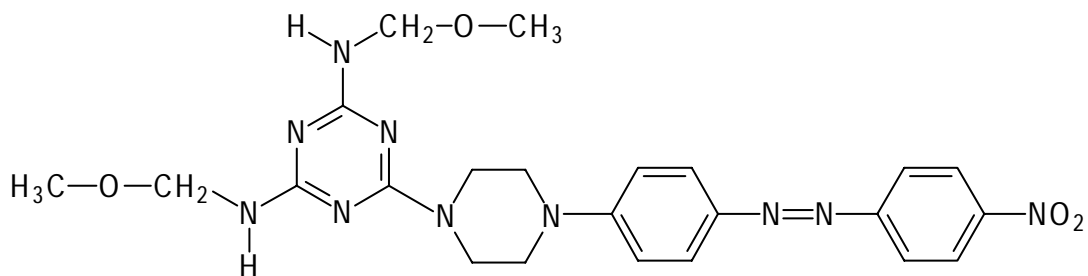


Abb. 6.30: TGA/DSC-Kurven von **TR/DO3/F₂/Bu₂**; Heizrate 6 K/min

6.4.2. Veretherung mit Methanol

Neben Butanol ist der Einsatz von Methanol als Veretherungskomponente noch von Bedeutung. Die Umsetzung wird analog wie die mit Butanol durchgeführt. Abb. 6.31 zeigt das 2,4-Bis(methoxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin **TR/DB/F₂/Me₂**, das durch Methanolveretherung von **TR/DB/F₂** erhalten wurde, sowie das ¹H-NMR- und das ¹³C-NMR-Spektrum.

a)



b)

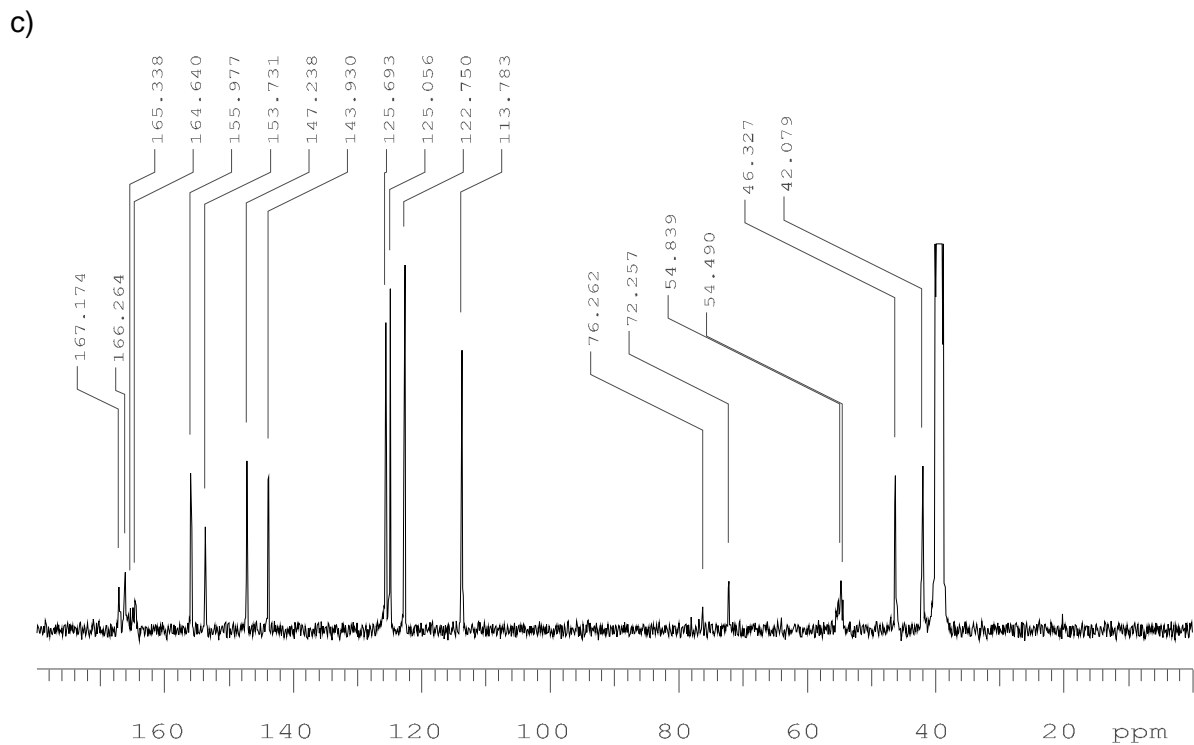
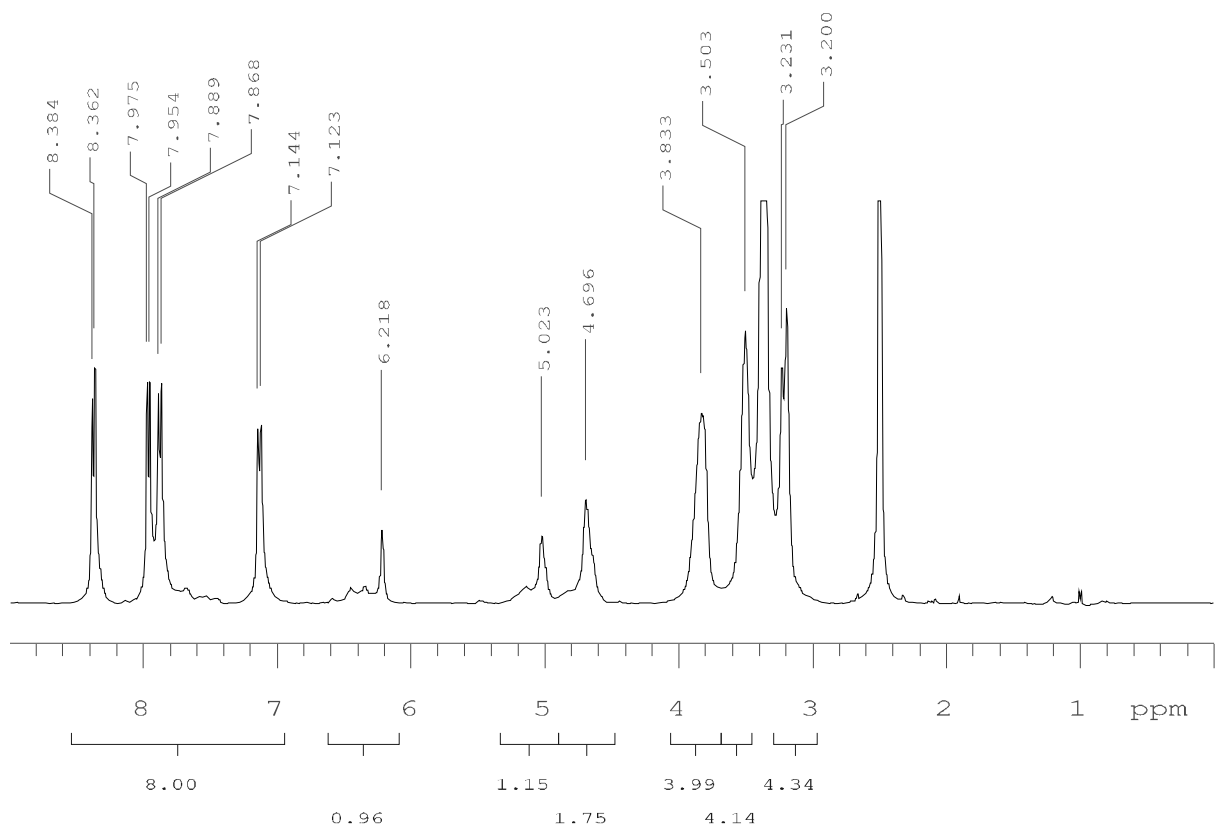


Abb. 6.31: a) TR/DB/F₂/Me₂ mit b) ¹H-NMR- und c) ¹³C-NMR-Spektrum

Die Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ bei 3,20 und 3,23 ppm entstammen der ankondensierten Methylgruppe des Methanols (O-CH_3). Das Integral dieser Resonanzen ergab einen mittleren Methylierungsgrad pro Melaminfarbstoff von 1,45 (4,34/3). Generell ließen sich mit dem Methanol geringere Substitutionsgrade als mit dem Butanol realisieren, und dies, obwohl auch hier keine unveretherten Methylolgruppen im Spektrum erkennbar waren. Auffallend sind die Resonanzen bei 6,22 ppm, dem Bereich der aliphatischen Doppelbindungen. Diese sind bei Melaminharz-Vorkondensaten auf Iminostrukturen zurückzuführen, die sich aus den Methylolen unter Wasserabspaltung gebildet haben. Es wird deshalb vermutet, daß der geringe Gehalt an Methylmethoxygruppe das Resultat von Iminogruppen ist, welche sich bei der Veretherung bilden. Dies bedeutet zugleich, daß die Veretherung mit Methanol weniger günstig verläuft, als die mit Butanol, was die Ausbildung der Iminostrukturen als „Konkurrenzreaktion“ begünstigt.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzen der Methylether liegen bei 54,49 und 54,83 ppm, die der veretherten Methylgruppen bei 72,26 und 76,26 ppm. Methylolgruppen sind nicht erkennbar.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der methylveretherten Melaminfarbstoffmethylole erweisen sich die butylveretherten Derivate als weitaus geeigneter für die optischen Anwendungen.

Deutliche Unterschiede zu den butylveretherten Vorkondensate zeigt die TG- und DSC-Analyse. Der Gewichtsverlust beginnt erst bei ca. 141 °C, hervorgerufen durch die Abspaltung von Methanol und der daran anschließenden intermolekularen Kondensation der Methylole (Abb. 6.32). Der Zersetzungspunkt liegt auch hier weit über 300 °C.

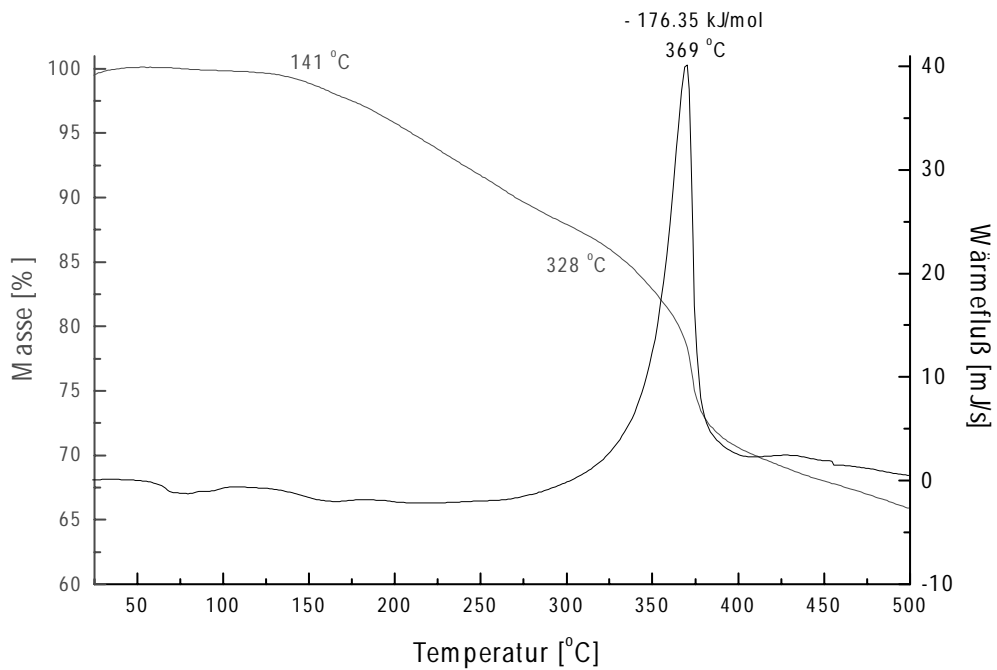


Abb. 6.32: TGA/DSC-Kurven von 2,4-Bis(methoxymethyl)amino-6-{N-(2-hydroxy)ethyl, N-[4-(4-nitrophenyldiazenyl)phenyl]}aminoethoxy-1,3,5-triazin (**TR/DR1/F₂/Me₂**); Heizrate 10 K/min

Die thermische Stabilität dieser Produkte weicht somit nur geringfügig von der Stabilität der mit Methanol veretherten unmodifizierten Melaminfarbstoff-Monomere ab.

6.5. Zusammenfassung der Synthesergebnisse

Erstmals wurde ein neues **vierstufiges Synthesekonzept** zur Darstellung von mit Farbstoff **modifizierten Melaminharz-Vorkondensaten** entwickelt und erfolgreich durchgeführt.

Ausgehend von Cyanurchlorid konnten Azofarbstoffe mit alkoholischen, phenolischen und aminischen Gruppen kovalent an das 1,3,5-Triazin gebunden werden. Diese **Triazinfarbstoffe** wurden anschließend mit Ammoniak oder primären Aminen zu **Melaminfarbstoffen** bzw. Melaminfarbstoffderivaten umgesetzt. Durch Addition von Aldehyd, bevorzugt Formaldehyd, wurden daraus **polykondensierbare Methylolmelaminfarbstoffe**. Infolge der **Veretherung** mit Alkoholen, bevorzugt Butanol, wurden die Methylole hinsichtlich ihrer Reaktivität stabilisiert und für organische polare LM löslich gemacht. Durch gezielte Funktionalisierung können zudem eine Fülle weiterer Modifikationen an dem Triazinring vorgenommen werden, so daß die Einzelkomponenten der hier praktizierten Synthesen als **modulares System** aufgefaßt werden können.

Die Massenspektren der vollständig verethereten Produkte zeigen, daß es sich hierbei um **Monomere** und nicht um ein Oligomergemisch handelt. Dabei sind die Melaminfarbstoffe eins- bis vierfach mit komplett verethereten Hydroxymethylgruppen substituiert. Der mittlere Formylierungs- und Veretherungsgrad liegt etwa bei 2. Die butylierten Monomere sind dabei den methylierten Substanzen vorzuziehen, weil diese einfacher darstellbar und besser löslich sind.

UV/Vis-Untersuchungen ergaben, daß die Produkte der einzelnen Synthesestufen stets **neue Farbstoffe** mit eigenem Absorptionsverhalten darstellen. Jede in dieser Arbeit synthetisierte Substanz ist also ein neuer Farbstoff.

Die Zersetzungstemperaturen der Triazinfarbstoffe liegen - abhängig von der Aufheizrate - analog zum Cyanurchlorid im Bereich von 200 °C, die der Melaminfarbstoff-Monomere deutlich über 300 °C, der Zersetzungstemperatur des Triazinringes. Damit sind die Melaminfarbstoff-Monomere **thermisch sehr stabil** und weitaus stabiler als die eingesetzten Azofarbstoffe.

Es ist somit gelungen, vernetzbare Farbstoffe auf Triazinbasis zu synthetisieren, welche ähnliche Eigenschaften wie die unmodifizierten Melaminharz-Vorkondensate aufweisen. Damit hat sich die Darstellung von vernetzbaren Melaminfarbstoffsystemen auf der Basis von Cyanurchlorid als erfolgreich erwiesen.