

Synthese von Monomeren auf der Basis nachwachsender Rohstoffe und ihre Polymerisation

Markus Heinz

Univ.-Diss.

**zur Erlangung des akademischen Grades
"doctor rerum naturalium"
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Polymerchemie**

**eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Institut für Chemie
der Universität Potsdam**

Ort und Tag der Disputation: Potsdam, 06.05.2024

Gutachter:

1. Prof. Dr. Veronika Strehmel
2. Prof. Dr. André Laschewsky
3. Prof. Dr. Eva Blasco

Die Publikation ist durch das Urheberrecht und/oder verwandte Schutzrechte geschützt. Nutzende sind berechtigt, die Publikation in jeder Form zu nutzen, die das Urheberrechtsgesetz (UrhG) und/oder einschlägige verwandte Schutzrechte gestatten. Für weitere Nutzungsarten ist die Zustimmung der Rechteinhaber*innen einzuholen.
<https://rightsstatements.org/page/InC/1.0/>

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<https://doi.org/10.25932/publishup-63794>
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-637943>

Wissenschaftlicher Beitrag

Publikationen

M. Kepkow, M. Heinz, B. Strehmel, V. Strehmel, „Synthesis and Photoinitiated Cationic Polymerization of Epoxy Monomers Derived from Oleic Acid Comprising One to Three Epoxy Groups“, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, Bd. 39, 101588 – 101599, **2024**.

M. Heinz, M. Kepkow, B. Strehmel, V. Strehmel, „Synthesis and Photo-initiated Radical Polymerization of Methacrylates Derived from ω -Hydroxycarboxylic Acids Isolated from Bark of *Betula Pendula* and *Quercus Suber* in Comparison with Traditional Thermal Initiated Technique“, *Applied Research*, e202300124, **2024**.

M. Heinz, M. Kepkow, V. Strehmel, „Statistical Copolymers Comprising Bio-Based Aromatic Methacrylate Segments and Their Influence on the Glass Transition Temperature“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Bd. 224, Nr. 12, 2300031 – 2300041, **2023**.

M. Heinz, M. Kepkow, N. Theofel, B. Strehmel, V. Strehmel, „Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of epoxidized phenylpropanoid and α -pinene derivatives“, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, Bd. 29, 100766 – 100779, **2022**.

V. Strehmel, D. Strunk, M. Heinz, S. Walther, „A Green Step to New Monomers and Their Polymerization“, *ChemistrySelect*, Bd. 5, Nr. 39, 12109 – 12114, **2020**.

Vorträge

European Coatings Show Conference 2023, (27. – 28.05.2023)

V. Strehmel, M. Heinz, M. Kepkow, „Bio-based epoxides and methacrylates for coating manufacturing“.

7th Green and Sustainable Chemistry Conference 2023, (22. – 24.05.2023)

M. Kepkow, M. Heinz, B. Strehmel, V. Strehmel, „Synthesis and Photoinitiated Cationic Polymerization of Epoxy Compounds Derived from Oleic Acid Comprising One to Three Epoxy Groups“.

6th Green and Sustainable Chemistry Conference 2021, Online (16. – 18.11.2021)

M. Heinz, V. Strehmel, „Synthesis and Polymerization of Epoxides and Methacrylates Using Phenylpropanoids Derived from Essential Oils“.

Poster

SEPAWA[®] Congress 2022, Berlin (26. – 27.10.2022)

M. Kepkow, M. Heinz, V. Strehmel, „Synthesis and Rheological Investigation of Ionic Liquids Derived from Oleic Acid“.

5th Green and Sustainable Chemistry Conference 2020, Online (8. – 11.11.2020)

M. Heinz, V. Strehmel, „Synthesis and copolymerization of a bio-based aromatic (meth)acrylate with *n*-butyl methacrylate and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate“.

Polydays 2019 – Polymer Science and Engineering in View of Digitalization,
Berlin (11. – 13.09.2019)

M. Heinz, V. Strehmel, „Free Radical Polymerization of 4-(4-(Meth)acryloyloxyphenyl)-butan-2-one and Statistical Copolymerization with Commercial Monomers for Use in Digital Applications“.

Erfindungsmeldungen

V. Strehmel, B. Strehmel, M. Kepkow, M. Heinz, Q. Wang, J. Prieto, M. Prieto, „Verfahren zur Beschichtung von harten Oberflächen mit Pigmentfilmen“, Erfindungsmeldung (IP² Patentanwalts GmbH: P1126EP), **2023**.

V. Strehmel, A. Nickisch-Hartfiel, M. Heinz, B. Sanay, J. Schick, B. Strehmel, A. Bergman, „Photoinduzierte Verfilmung einer anti-mikrobiellen Druckfarbe mit polymerisierbarem Imidazoliumkation und Styrylanion“, Erfindungsmeldung (PROvendis: 6259 21 PhoDruFa), **2021**.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich sie zuvor an keiner anderen Hochschule und in keinem anderen Studiengang als Prüfungsleistung eingereicht habe und dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen oder aus anderweitigen fremden Äußerungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift

Abkürzungsverzeichnis

ΔH	Reaktionsenthalpie
^{13}C -NMR-Spektrum	Kohlenstoffresonanzspektrum
^1H -NMR-Spektrum	Protonenresonanzspektrum
22-HDS	22-Hydroxydocosansäure
Abb.	Abbildung
ACN	Acetonitril
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
Ar	Argon
B-HDS-S	Verunreinigte 22-Hydroxydocosansäure aus Birkenrinde
BMA	<i>n</i> -Butylmethacrylat
BR	Birkenrinde
bzw.	beziehungsweise
ca.	in etwa
d.h.	das heißt
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dest. Wasser	Destilliertes Wasser
DMAEMA	2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EA	Epoxyanethol
Elem.An.	Elementaranalyse
engl.	Englisch
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
g	Gramm
Gew-%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunden
Hz	Hertz
HKMA	4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on
Irgacure [®] TPO-L	Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinat
ITX	2-Isopropylthioxanthon
K	Kelvin
K-HDS-S	Verunreinigte 22-Hydroxydocosansäure aus Korkpulver
KP	Korkpulver
LMA	Laurylmethacrylat
M	Molare Masse
M_n	Zahlenmittlere Molmasse
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse
MA-EEL	2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)-phenyldodecanoat / 2-Methoxy-4-(3-hydroxy-2-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat) (Isomerengemisch)

MA-HDS	22-(Methacryloyloxy)docosansäure)
MA-SEF	9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure / 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure) (Isomerengemisch)
m	Multipllett (NMR-Spektroskopie)
mbar	Millibar
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
mg	Milligramm
Min	Minuten
Mol-%	Molprozent
n	Stoffmenge
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
<i>p</i> (Ende)	Enddruck am Rotationsverdampfer
PEA	Poly(2-(4-methoxyphenyl)-3-methyloxiran) Poly(epoxyanethol)
PECL	Poly((3-phenyloxiran-2-yl)methyl)dodecanoat) Poly(epoxycinnamyllaurat)
PEE	Poly(2-(4-methoxybenzyl)oxiran) Poly(epoxyestragol)
PEEL	Poly(2-methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat) Poly(epoxyeugenyllaurat)
PEiEL	Poly(2-methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat) Poly(epoxyisoeugenyllaurat)
PEML	Poly((7,7-dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0 ^{2,4}]octan-2-yl)- methyl)dodecanoat) Poly(epoxymyrtenyllaurat)
P_n	Zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
P_w	Gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad
Poly(BMA)	Poly(<i>n</i> -butylmethacrylat)
Poly(DMAEMA)	Poly(2-dimethylaminoethylmethacrylat)
Poly(HKMA)	Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) Poly(himbeerketonmethacrylat)
Poly(LMA)	Poly(laurylmethacrylat)
Poly(MA-EEL)	Poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)- phenyldodecanoat / 2-methoxy-4-(3-hydroxy-2- (methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat) (Isomerengemisch)
Poly(MA-HDS)	Poly(22-(methacryloyloxy)docosansäure)
Poly(MA-SEF)	Poly(9,18-dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure / 9-(Methacryloyloxy)-10,18-Dihydroxyoctadecansäure) (Isomerengemisch)
R_p^{\max}	Maximale Polymerisationsgeschwindigkeit
s	Sekunden
SEF	9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure
t_{\max}	Zeit bis zum Erreichen von R_p^{\max}

Tab.	Tabelle
T _b	Siedetemperatur
TEA	Triethylamin
<i>tert.</i>	tertiär (verzweigt)
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
T _k	Kristallisationstemperatur
T _m	Schmelztemperatur
v/v	Volumenverhältnis
W	Watt
ε	Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
°C	Grad Celsius

NMR-Spektroskopie

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quint	Quintett
sext	Sextett
sept	Septett
oct	Oktett
non	Nonett
dez	Dezett

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Ergebnisse aus der Soxhlet-Extraktion von getrocknetem Korkpulver mit Methanol, Ethanol und Aceton.

Tab. 2 Ergebnisse aus der Soxhlet-Extraktion von gemahlener und getrockneter Birkenrinde mit Methanol.

Tab. 3 Eingesetzte Menge an Polymer, Eluent, stationäre Phase für die Aufreinigung der Photopolymere nach erfolgter Photo-DSC-Untersuchung, R_f -Wert der jeweiligen Monomere und erhaltene Menge an gereinigtem Polymer.

Tab. 4 Zahlenmittlere Molmasse (M_n), Gewichtsmittlere Molmasse (M_w), Polymerisationsgrad (P_n und P_w), Dispersität des Molekulargewichts (\mathfrak{D}) und Glasübergangstemperatur (T_g) von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) (Poly(HKMA)) nach 20, 40 und 60 Minuten Reaktionszeit aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in DMSO bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C.

Tab. 5 Zahlenmittlere Molmasse (M_n), Gewichtsmittlere Molmasse (M_w), Polymerisationsgrad (P_n und P_w), Dispersität des Molekulargewichts (\mathfrak{D}) und Glasübergangstemperatur (T_g) von Poly(*n*-butylmethacrylat) (Poly(BMA)) nach 20, 40 und 60 Minuten Reaktionszeit aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in DMSO bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C.

Tab. 6 Zahlenmittlere Molmasse (M_n), Gewichtsmittlere Molmasse (M_w), Polymerisationsgrad (P_n und P_w), Dispersität des Molekulargewichts (\mathfrak{D}) und Glasübergangstemperatur (T_g) von Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) (Poly(DMAEMA)) nach 60 Minuten Reaktionszeit aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in DMSO bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C.

Tab. 7 Einwaage an Monomer, Photoinitiator und Sensibilisator (ITX), welche für eine Photo-DSC-Untersuchung eingesetzt wurden. Neben den synthetisierten Epoxidmonomeren (EEL, EiEL, ECL, EML, EE und EA) wurden die aus Korkpulver und Birkenrinde isolierte mittelständige Epoxidfettsäure SEF und als Modellsubstanz die ω -Hydroxyfettsäure 22-HDS als Monomere eingesetzt.

Tab. 8 Übersicht über die Einwaagen an Methacrylatmonomer und Photoinitiator (Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinat (Irgacure[®] TPO-L)) für die Untersuchung mittels Photo-DSC.

Tab. 9 Ausbeuten der synthetisierten Laurate (Eugenyllaurat (EL), Isoeugenyllaurat (iEL), Cinnamyllaurat (CL), Myrtenyllaurat (ML)), der synthetisierten Epoxidmonomere (Epoxyeugenyllaurat (EEL), Epoxyisoeugenyllaurat (EiEL), Epoxycinnamyllaurat (ECL), Epoxymyrtenyllaurat (EML), Epoxyestragol (EE) und Epoxyanethol (EA)) und das mittels DSC untersuchte Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Epoxide (**Abb. 9**).

Tab. 10 Endumsatz für die photoinduzierte Polymerisation von Epoxyeugenyllaurat (EEL), Epoxyisoeugenyllaurat (EiEL), Epoxycinnamyllaurat (ECL), Epoxymyrtenyllaurat (EML), Epoxyestragnol (EE) und Epoxyanethol (EA), ermittelt auf Grundlage der Photo-DSC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, berechnete Polymerisationsenthalpie (ΔH) für EE, EA, ECL und EML, Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{\max}) und Zeit bis zum Erreichen des R_p^{\max} -Wertes (t_{\max}).

Tab. 11 Glasübergangstemperatur (T_g) der mittels Säulenchromatographie gereinigten Photopolymere, zahlenmittlere Molmasse (M_n), gewichtsmittlere Molmasse (M_w), Dispersität des Molekulargewichts (\mathfrak{D}) und Polymerisationsgrad (P_n) der Photopolymere Poly(epoxyeugenyllaurat) (PEEL), Poly(epoxyisoeugenyllaurat) (PEiEL), Poly(epoxycinnamyllaurat) (PECL), Poly(epoxymyrtenyllaurat) (PEML), Poly(epoxyestragnol) (PEE) und Poly(epoxyanethol) (PEA).

Tab. 12 Ergebnisse aus der Untersuchung von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS), welche aus der Depolymerisation von Birkenrinde gewonnen wurden, mittels DSC. Es wurde hierfür eine Heiz- und Kühlrate von 5 K/min gewählt.

Tab. 13 Ausbeuten, Glasübergangstemperaturen (T_g), Kristallisationspunkte (T_k) und Schmelzpunkte (T_m) der synthetisierten Methacrylate MA-EEL, MA-SEF und MA-HDS. Die thermische Untersuchung erfolgte mittels DSC.

Tab. 14 Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{\max}), Zeit bis zum Erreichen des R_p^{\max} -Wertes (t_{\max}), ermittelte Polymerisationsenthalpie (ΔH), Grenzsatz nach definierter Reaktionsdauer, Endumsatz nach 300 Sekunden Bestrahlungsdauer, Kristallisations- (T_k), Schmelz- (T_m) und Glasübergangstemperatur (T_g) der bestrahlten Monomere MA-EEL (Isomerengemisch und Isomer 1), MA-SEF (Isomerengemisch), MA-HDS und LMA.

Tab. 15 Ergebnisse aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation von MA-EEL, HKMA, MA-SEF und MA-HDS in DMSO und aus der statistischen Copolymerisation von MA-EEL und HKMA unter Einsatz stöchiometrischer Mengen an Monomer sowie die anschließende Charakterisierung der erhaltenen Polymere mittels GPC und DSC.

Tab. 16 Charakterisierung der (Co)Polymere mittels GPC und DSC, welche in einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten (Co)Polymerisation von HKMA und LMA in Diethylcarbonat (DEC) nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten hergestellt wurden.

Tab. 17 Ausbeute an Polymer, zahlenmittlere Molmasse (M_n), gewichtsmittlere Molmasse (M_w) und Dispersität ($\mathfrak{D} = M_w/M_n$) der Homopolymere (Poly(HKMA), Poly(BMA) und Poly(DMAEMA) und der Copolymere, die aus verschiedenen molaren Anteilen von HKMA (X_{HKMA}) in der Ausgangsmonomermischung erhalten wurden sowie die Glasübergangstemperatur (T_g) der Polymere aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid (DMSO) nach einer ausgewählten Polymerisationszeit (t).

Tab. 18 Polymerisationsgrad ($P_n = M_n/M_{(\text{Monomer})}$) für die Homopolymere Poly(HKMA), Poly(BMA) und Poly(DMAEMA), die in Dimethylsulfoxid (DMSO) mittels einer freien radikalischen Polymerisation hergestellt wurden.

Tab. 19 Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmte Copolymerzusammensetzung von Poly(HKMA-*co*-BMA) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) nach Ausfällung der Polymere aus der Polymerisationslösung, Aufreinigung und Trocknung.

Tab. 20 Ergebnisse der Untersuchung von Poly(HKMA-*co*-DMAEMA), welches mit ausgewählten Molanteilen an HKMA $X_{(\text{HKMA})}$ in der Monomermischung zwischen 0,2 und 0,8 hergestellt und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht wurde.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Strukturformeln von ausgewählten Phenylpropanoiden (Eugenol, Isoeugenol, Zimtalkohol, Anethol und Estragol) und von einem ungesättigten bicyclischen Monoterpenoid (Myrtenol), welches als ein α -Pinen-Derivat betrachtet werden kann.

Abb. 2 Strukturformeln von ausgewählten linearen (β -Myrcen) und bicyclischen (β -Pinen) Monoterpenen sowie eines bicyclischen Terpenoids (Myrtenol).

Abb. 3 Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Epoxidierung eines Olefins (Prileschajew-Reaktion) unter Einsatz von *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) [52].

Abb. 4 Bildung eines 2,4,6-Trimethylbenzoylradikals (Acyldradikal) und eines Ethoxyphenylphosphinoylradikals (Phosphinoylradikal) nach der Einwirkung von langwelliger UV-Strahlung auf Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinat (Irgacure[®] TPO-L) [62, 65, 66].

Abb. 5 Elementarreaktionen einer idealen (mittels AIBN initiierten) freien radikalischen Polymerisation eines substituierten Methacrylats. (1) Radikalbildung, (2) Kettenstart, (3) Kettenwachstum, (4.1) Kettenabbruch durch Rekombination, (4.2) Kettenabbruch durch Disproportionierung [54, 55, 56, 57].

Abb. 6 Reaktionsmechanismus einer photoinduzierten kationischen Ringöffnungspolymerisation von einem monofunktionellen Epoxidmonomer. (1) Photolyse eines Systems bestehend aus einem Iodoniumsalz z.B. Bis-(4-*tert.*-butyl-phenyl)iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) und einem Sensibilisator z.B. 2-Isopropylthioxanthon (ITX) unter der Ausbildung der konjugierten Säure. (2) Protonierung des Oxiranmonomers unter Ausbildung einer sekundären Oxoniumspezies. (3) Nucleophiler Angriff (S_N2) eines Epoxidmonomers auf die sekundäre Oxoniumspezies unter Bildung einer tertiären Oxoniumspezies. (4) Wiederholender Angriff von Epoxidmonomeren auf das Oxoniumion führt zum Kettenwachstum und Ausbildung der Polyetherstruktur [58, 75].

Abb. 7 Reaktion der reaktiven Oxoniumspezies mit Wasser als neutrales Nukleophil.

Abb. 8 Chemische Strukturformeln der im Rahmen dieser Arbeit auf der Basis nachwachsender Rohstoffe synthetisierten und bisher nicht in der Literatur beschriebenen Monomere 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat, EEL), 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat, EiEL), (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxycinnamyllaurat, ECL), (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxymyrtenyllaurat, EML), 4-(2-Hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)-2-methoxyphenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 1), 4-(3-Hydroxy-2-(methacryloyloxy)propyl)-2-methoxyphenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 2), 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS).

Abb. 9 Synthesewege zur Herstellung von Epoxyeugenyllaurat (EEL), Epoxyisoeugenyllaurat (EiEL), Epoxycinnamyllaurat (ECL), Epoxymyrtenyllaurat (EML), Epoxyestragol (EE) und Epoxyanethol (EA), ausgehend von Eugenol, Isoeugenol, Zimtalkohol, Myrtenol, Estragol und Anethol.

Abb. 10 Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei der photoinduzierten Polymerisation der Epoxidmonomere unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 40 °C. a) Photoinduzierte Polymerisation von Epoxyanethol (EA, analysiert anhand des mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Umsatzes) und Epoxyestragol (EE, analysiert anhand der aus der Literatur bekannten Polymerisationsenthalpie von Ethylenoxid (-94,5 kJ/mol)) [88]. b) Photoinduzierte Polymerisation von Epoxycinnamyllaurat (ECL), Epoxymyrtenyllaurat (EML), Epoxyestragol (EE), Epoxyisoeugenyllaurat (EiEL) und Epoxyeugenyllaurat (EEL) unter Verwendung der aus der Literatur [88] bekannten Polymerisationsenthalpie von Ethylenoxid (-94,5 kJ/mol).

Abb. 11 Umsatz an Epoxidgruppen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei der photoinduzierten Polymerisation der Epoxidmonomere unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 40 °C. Hierzu wurde die mittels des erhaltenen Umsatzes aus der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Polymerisationsenthalpie (ΔH) verwendet.

a) Photoinduzierte Polymerisation von Epoxyanethol (EA) und Epoxyestragol (EE).
b) Photoinduzierte Polymerisation von Epoxycinnamyllaurat (ECL), Epoxymyrtenyllaurat (EML), Epoxyisoeugenyllaurat (EiEL), Epoxyeugenyllaurat (EEL) und Epoxyestragol (EE).

Abb. 12 GPC-Kurven der Photopolymere Poly(epoxyanethol) (PEA), Poly(epoxycinnamyllaurat) (PECL), Poly(epoxyeugenyllaurat) (PEEL), Poly(epoxyestragol) (PEE), Poly(epoxyisoeugenyllaurat) (PEiEL) und Poly(epoxymyrtenyllaurat) (PEML), hergestellt durch photoinduzierte Polymerisation der Epoxidmonomere unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator nach erfolgter Bestrahlung bei 40 °C mit einer Lichtintensität von 180 mW/cm² und Reinigung.

Abb. 13 Strukturformeln der aus Korkpulver und Birkenrinde isolierten Verbindungen 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS).

Abb. 14 Wärmestrom in Abhängigkeit von der Zeit bei der photoinduzierten Polymerisation des Epoxidmonomeren SEF (durchgezogene Linie) und 22-HDS (gestrichelte Linie) als Vergleich unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 80 °C (SEF) und 95 °C (22-HDS). Die Temperatur während der Bestrahlung wurde leicht oberhalb des Schmelzpunktes des jeweils eingesetzten Monomeren gewählt. Ausschnitt (0 – 10 Minuten) aus der Bestrahlung mit einer Gesamtdauer von 40 Minuten.

Abb. 15 FT-IR-Spektrum (Vollansicht) von SEF vor der Bestrahlung (durchgezogene Linie) und Poly(SEF) (gestrichelte Linie) aus der photoinduzierten kationischen Polymerisation in Masse unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und

Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 80 °C.

Abb. 16 FT-IR-Spektrum (Ausschnitt) von SEF vor der Bestrahlung (durchgezogene Linie) und Poly(SEF) (gestrichelte Linie) aus der photoinduzierten kationischen Polymerisation in Masse unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 80 °C.

Abb. 17 Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei der photoinduzierten kationischen Polymerisation des Epoxidmonomers SEF unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 80 °C.

Abb. 18 Umsatz in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei der photoinduzierten kationischen Polymerisation des Epoxidmonomers SEF unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 80 °C.

Abb. 19 Reaktionsgleichung einer Umsetzung von 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketon) mit Methacryloylchlorid unter Einsatz von Triethylamin als Hilfsbase in Dichlormethan (DCM).

Abb. 20 Reaktionsgleichung einer Umsetzung von einem disubstituierten Epoxid mit Methacrylsäure unter Ausbildung eines Gemisches der erhaltenen β -Hydroxyester.

Abb. 21 Strukturformeln der aus einer Umsetzung von EEL mit Methacrylsäure erhaltenen Konstitutionsisomere 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 2).

Abb. 22 Strukturformeln der aus einer Umsetzung von SEF mit Methacrylsäure erhaltenen Konstitutionsisomere 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure (links) und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (rechts) als Isomerengemisch (MA-SEF).

Abb. 23 Reaktionsgleichung zur Umsetzung von 22-HDS mit Methacryloylchlorid in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase.

Abb. 24 Strukturformeln der in der freien radikalischen photoinduzierten Polymerisation eingesetzten synthetisierten Monomere 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 1), 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 2), 10,18-Dihydroxy-9-(methacryloyloxy)octadecansäure (MA-SEF Isomer 1), 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure (MA-SEF Isomer 2), 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS) und das kommerzielle Monomer Laurylmethacrylat.

Abb. 25 Photoinduzierte Polymerisation der Methacrylatmonomere MA-EEL (Isomerengemisch und Isomer 1), MA-SEF (Isomerengemisch), MA-HDS und Laurylmethacrylat unter Verwendung von Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinat (Irgacure[®] TPO-L, BASF) als Photoinitiator bei 80 °C. a) Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Die Polymerisationsenthalpien für MA-EEL (Isomerengemisch und Isomer 1), MA-SEF und MA-HDS wurden auf Basis eines quantitativen Umsatzes der Monomere ermittelt. Für die Polymerisation von Laurylmethacrylat wurde die Polymerisationsenthalpie für Methacrylate der Literatur [101] entnommen.

b) Umsatz in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.

Abb. 26 GPC-Kurven der aufgereinigten und getrockneten Homopolymere Poly(MA-EEL), Poly(HKMA) und des statistischen Copolymers Poly(MA-EEL-*co*-HKMA), welche aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homo- bzw. Copolymerisation unter Einsatz von DMSO als Lösungsmittel erhalten wurden.

Abb. 27 GPC-Kurven der Homopolymere Poly(HKMA) und Poly(LMA) im Vergleich zum Copolymer Poly(HKMA-*co*-LMA), welches unter Einsatz äquimolarer Stoffmengen an Monomer, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) als Initiator und Diethylcarbonat als Lösungsmittel nach 60 Minuten Reaktionsdauer erhalten wurde. Alle Polymere wurden gereinigt und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht.

Abb. 28 Strukturformeln der für die Copolymerisationen verwendeten Monomere: 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA), *n*-Butylmethacrylat (BMA) und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) und der daraus resultierenden Homopolymere Poly(HKMA), Poly(BMA) und Poly(DMAEMA) sowie der statistischen Copolymere Poly(HKMA-*co*-BMA) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA).

Abb. 29 GPC-Kurven (a) der Homopolymere (Poly(HKMA) und Poly(BMA)) und der Copolymere (Poly(HKMA-*co*-BMA)), welche mit unterschiedlichen Anteilen von $X_{(HKMA)}$ zwischen 0,8 und 0,2 in der Monomermischung hergestellt wurden und (b) der Homopolymere (Poly(HKMA) und Poly(DMAEMA)) und der Copolymere (Poly(HKMA-*co*-DMAEMA)), welche mit unterschiedlichen Anteilen von $X_{(HKMA)}$ zwischen 0,8 und 0,2 in der Monomermischung hergestellt wurden.

Abb. 30 Copolymerisationsdiagramme von Poly(HKMA-*co*-BMA) aus der Copolymerisation in DMSO unter Variation des Monomerverhältnisses HKMA : BMA zwischen 0,2 und 0,8 und einer Polymerisationszeit von 20 min (a), 40 min (b) und 60 min (c) basierend auf der Analyse der Copolymere mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und Copolymerisationsdiagramm von Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) unter Variation des Monomerverhältnisses von HKMA : DMAEMA zwischen 0,2 und 0,8 unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel nach einer Polymerisationszeit von 60 Minuten (d), basierend auf der Analyse des Copolymers durch ¹H-NMR-Spektroskopie (NMR) und Elementaranalyse (Elem.An).

Abb. 31 Experimentell mittels DSC bestimmte Glasübergangstemperatur (T_g) der Copolymere Poly(HKMA-*co*-BMA) (a) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) (b), die mittels AIBN Initiierung der freien radikalischen (statistischen) (Co)Polymerisation in DMSO

innerhalb von 60 min synthetisiert wurden, als Funktion des molaren Anteils der HKMA-Segmente ($X_{(\text{HKMA})}$) im Copolymer im Vergleich zu den unter Verwendung der modifizierten Gibbs-Dimarzio-Gleichung (Gl. (17)) [112] kalkulierten Glasübergangstemperaturen.

Wissenschaftliche Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit thematisiert die Synthese und die Polymerisation von Monomeren auf der Basis nachwachsender Rohstoffe wie zum Beispiel in Gewürzen und ätherischen Ölen enthaltenen kommerziell verfügbaren Phenylpropanoiden (Eugenol, Isoeugenol, Zimtalkohol, Anethol und Estragol) und des Terpenoids Myrtenol sowie ausgehend von der Rinde einer Birke (*Betula pendula*) und der Korkeiche (*Quercus suber*). Ausgewählte Phenylpropanoide (Eugenol, Isoeugenol und Zimtalkohol) und das Terpenoid Myrtenol wurden zunächst in den jeweiligen Laurylester überführt und anschließend das olefinische Strukturelement epoxidiert, wobei 4 neue (2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat, 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat, (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat, (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat) und 2 bereits bekannte monofunktionelle Epoxide (2-(4-Methoxybenzyl)oxiran und 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran) erhalten wurden, die mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und FT-IR-Spektroskopie sowie mit DSC untersucht wurden. Die Photo-DSC Untersuchung der Epoxidmonomere in einer kationischen Photopolymerisation bei 40 °C ergab die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{max} : 0,005 s⁻¹ bis 0,038 s⁻¹) sowie die Zeit (t_{max} : 13 s bis 26 s) bis zum Erreichen des R_p^{max} -Wertes und führte zu flüssigen Oligomeren, deren zahlenmittlerer Polymerisationsgrad mit 3 bis 6 mittels GPC bestimmt wurde. Die Umsetzung von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat mit Methacrylsäure ergab ein Isomerengemisch (2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat), das mittels Photo-DSC in einer freien radikalischen Photopolymerisation untersucht wurde (R_p^{max} : 0,105 s⁻¹ und t_{max} : 5 s), die zu festen in Chloroform unlöslichen Polymeren führte.

Aus Korkpulver und gemahlener Birkenrinde wurden selektiv 2 kristalline ω -Hydroxyfettsäuren (9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure und 22-Hydroxydocosansäure) isoliert. Die kationische Photopolymerisation der 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure ergab einen nahezu farblosen transparenten und bei Raumtemperatur elastischen Film, welcher ein Anwendungspotential für Oberflächenbeschichtungen hat. Aus der Reaktion von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure mit Methacrylsäure wurde ein bei Raumtemperatur flüssiges Gemisch aus zwei Konstitutionsisomeren (9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure) erhalten (T_g : -60 °C). Die radikalische Photopolymerisation dieser Konstitutionsisomere wurde ebenfalls mittels Photo-DSC untersucht (R_p^{max} : 0,098 s⁻¹ und t_{max} : 3,8 s). Die Reaktion von 22-Hydroxydocosansäure mit Methacryloylchlorid ergab die kristalline 22-(Methacryloyloxy)docosansäure, welche ebenfalls in einer radikalischen Photopolymerisation mittels Photo-DSC untersucht wurde (R_p^{max} : 0,023 s⁻¹ und t_{max} : 9,6 s).

Die mittels AIBN in Dimethylsulfoxid initiierte Homopolymerisation der 22-(Methacryloyloxy)docosansäure und der Isomerengemische bestehend aus 2-Methoxy-4-

(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat sowie aus 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure ergab feste lösliche Polymere, die mittels $^1\text{H-NMR}$ - und FT-IR-Spektroskopie, GPC (Poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat): $P_n = 94$) und DSC (Poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat): $T_g: 52\text{ }^\circ\text{C}$; Poly(9,18-dihydroxy-10-(methacryloyloxy)-octadecansäure / 9-(methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure): $T_g: 10\text{ }^\circ\text{C}$; Poly(22-(methacryloyloxy)docosansäure): $T_m: 74,1\text{ }^\circ\text{C}$, wobei der Schmelzpunkt mit dem des Photopolymers ($T_m = 76,8\text{ }^\circ\text{C}$) vergleichbar ist) charakterisiert wurden.

Das bereits bekannte Monomer 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on wurde ausgehend von 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on hergestellt, welches aus Birkenrinde gewonnen werden kann, und unter identischen Bedingungen für einen Vergleich mit den neuen Monomeren polymerisiert. Die freie radikalische Polymerisation führte zu Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) ($P_n: 214$ und $T_g: 83\text{ }^\circ\text{C}$). Neben der Homopolymerisation wurde eine statistische Copolymerisation des Isomerengemisches 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat mit 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on untersucht, wobei ein äquimolarer Einsatz der Ausgangsmonomere zu einem Anstieg der Ausbeute, der Molmassenverteilung und der Dispersität des Copolymers ($T_g: 44\text{ }^\circ\text{C}$) führte. Die unter Verwendung von Diethylcarbonat als „grünes“ Lösungsmittel mittels AIBN initiierten freien radikalischen Homopolymerisationen von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on und von Laurylmethacrylat ergaben vergleichbare Polymerisationsgrade der Homopolymere ($P_n: 150$), welche jedoch aufgrund ihrer Strukturunterschiede deutlich unterschiedliche Glasübergangstemperaturen hatten (Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on): $T_g: 70\text{ }^\circ\text{C}$, Poly(laurylmethacrylat) $T_g: -49\text{ }^\circ\text{C}$). Eine statistische Copolymerisation äquimolarer Stoffmengen der beiden Monomere in Diethylcarbonat führte bei einer Polymerisationszeit von 60 Minuten zu einem leicht bevorzugten Einbau des 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on in das Copolymer ($T_g: 17\text{ }^\circ\text{C}$). Copolymerisationsdiagramme für die freien radikalischen Copolymerisationen von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on mit *n*-Butylmethacrylat beziehungsweise 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat ($t: 20\text{ min bis } 60\text{ min}$; Molenbrüche (X) für 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on: 0,2; 0,4; 0,6 und 0,8) zeigten ein nahezu ideales azeotropes Copolymerisationsverhalten, obwohl ein leicht bevorzugter Einbau von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on in das jeweilige Copolymer beobachtet wurde. Dabei korreliert ein Anstieg der Ausbeute und der Glasübergangstemperatur der erhaltenen Copolymere mit einem zunehmenden Gehalt an 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on im Reaktionsgemisch. Die unter Einsatz der modifizierten Gibbs-DiMarzio-Gleichung berechneten Glasübergangstemperaturen der Copolymere stimmten mit den gemessenen Werten gut überein. Das ist eine gute Ausgangsbasis für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur eines Copolymers mit einer beliebigen Zusammensetzung.

Abstract

The subject of this work is the synthesis and polymerization of monomers based on renewable material e. g. commercially available phenylpropanoides (eugenol, *iso*-eugenol, cinnamyl alcohol, anethol, and estragol) containing in spices and essential oils, the terpenoid myrtenol, as well as material derived from the bark of a birch (*Betula pendula*) and cork oak (*Quercus suber*). Selected phenylpropanoides (eugenol, *iso*-eugenol and cinnamyl alcohol) and the terpenoid myrtenol were first transferred to the lauryl ester followed by epoxidation of the olefinic structure to yield 4 new (2-methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)-phenyl dodecanoate, 2-methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyl dodecanoate, (3-phenyloxiran-2-yl)methyl dodecanoate, (7,7-dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyl dodecanoate) and 2 already known monofunctional epoxides (2-(4-methoxybenzyl)oxirane and 2-(4-methoxyphenyl)-3-methyloxirane), which were investigated using ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- and FT-IR-spectroscopy, and DSC. Photo-DSC investigation of the cationic polymerization of the epoxy monomers at 40 °C revealed the maximum polymerization rate (R_p^{\max} : 0,005 s⁻¹ to 0,038 s⁻¹) and the time (t_{\max} : 13 s to 26 s) to obtain the R_p^{\max} value. Liquid oligomers were obtained with a number average degree of polymerization between 3 and 6, as determined by GPC. The reaction of 2-methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyl dodecanoate with methacrylic acid resulted in a mixture of isomers (2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)-phenyl dodecanoate and 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl dodecanoate). Free radical photopolymerization of this isomeric mixture, studied by photo-DSC (R_p^{\max} : 0,105 s⁻¹ and t_{\max} : 5 s), resulted in solid polymers that were insoluble in chloroform.

Two crystalline ω -hydroxy fatty acids (9,10-epoxy-18-hydroxyoctadecanoic acid and 22-hydroxydocosanoic acid) were selectively isolated from cork powder and powdered birch bark. The cationic photopolymerization of 9,10-epoxy-18-hydroxyoctadecanoic acid resulted in a nearly colorless transparent film that was elastic at room temperature. Therefore, it has an application potential in the manufacture of coatings. The reaction of 9,10-epoxy-18-hydroxyoctadecanoic acid with methacrylic acid resulted in a mixture of two constitutional isomers (9,18-dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecanoic acid and 9-(methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecanoic acid), which is liquid at room temperature (T_g : -60 °C). The radical photopolymerization of these constitutional isomers was also studied by photo-DSC (R_p^{\max} : 0,098 s⁻¹ and t_{\max} : 3,8 s). The reaction of 22-hydroxydocosanoic acid with methacryloyl chloride yielded crystalline 22-(methacryloyloxy)docosanoic acid, which was studied by photo-DSC in a radical photopolymerization (R_p^{\max} : 0,023 s⁻¹ and t_{\max} : 9,6 s).

The homopolymerization of both 22-(methacryloyloxy)docosanoic acid and the isomeric mixtures consisting of 2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl dodecanoate and 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl dodecanoate as well as 9,18-dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecanoic acid and 9-(methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecanoic acid resulted in solid soluble polymers, which were characterized by ¹H-NMR- and FT-IR-spectroscopy, GPC (poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl dodecanoate / 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl dodecanoate): $P_n = 94$), and DSC (poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-

(methacryloyloxy)propyl)phenyl dodecanoate / 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxy-propyl)phenyl dodecanoate): T_g : 52 °C; poly(9,18-dihydroxy-10-(methacryloyloxy)-octadecanoic acid / 9-(methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecanoic acid): T_g : 10 °C; poly(22-(methacryloyloxy)docosanoic acid): T_m : 74,1 °C, this melting temperature is comparable to that of the photopolymer ($T_m = 76,8$ °C)).

The already known monomer 4-(4-methacryloyloxyphenyl)butane-2-one was synthesized from 4-(4-hydroxyphenyl)butan-2-one obtained from birch bark and polymerized under identical conditions for comparison with the new monomers. The free radical polymerization resulted in poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-one) (P_n : 214 and T_g : 83 °C). Besides the homopolymerization, a random copolymerization of the 2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl dodecanoate / 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl dodecanoate isomer mixture with 4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-one was also investigated, which resulted in an increase in the yield, molecular weight distribution and dispersity of the copolymer (T_g : 44 °C) at a stoichiometric ratio of the monomers. The application of diethyl carbonate as „green“ solvent in the free radical homopolymerization of both 4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-one and lauryl methacrylate initiated with AIBN resulted in a comparable degree of polymerization of the homopolymers obtained (P_n : 150). However, due to the structural differences of the monomer segments, different glass transition temperatures were obtained for poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-one) (T_g : 70 °C) and poly(lauryl methacrylate) (T_g : -49 °C). A random copolymerization of a stoichiometric ratio of the monomers in diethyl carbonate resulted in a slightly preferential incorporation of the 4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-one in the copolymer (T_g : 17 °C) after a polymerization time of 60 min. Copolymerization diagrams for free radical copolymerizations of 4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-one with either *n*-butyl methacrylate or 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (t: 20 min to 60 min; molar fraction (X) for 4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-one: 0,2; 0,4; 0,6 and 0,8) showed an almost ideal azeotropic copolymerization behavior, although a slightly preferential incorporation of the 4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-one was observed in the copolymers. An increase in both yield and glass transition temperature of the copolymers obtained correlated with an increasing content on 4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-one in the reaction mixture. Good agreement was found between the glass transition temperatures calculated using the modified Gibbs-DiMarzio equation and the measured values for the copolymers. This is a good basis for determining the glass transition temperature of a copolymer of any composition.

WISSENSCHAFTLICHER BEITRAG	I
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	III
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IV
TABELLENVERZEICHNIS	VII
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	X
WISSENSCHAFTLICHE KURZFASSUNG	XIV
ABSTRACT	XVI
INHALTSVERZEICHNIS	1
1. EINLEITUNG	4
2. THEORETISCHER TEIL	5
2.1 Ausgewählte sekundäre Pflanzenstoffe als Ausgangsmaterialien für die Synthese von Monomeren ..	5
2.1.1 Diarylheptanoide.....	5
2.1.2 Phenylpropanoide.....	5
2.1.3 Terpene und Terpenoide	6
2.1.4 Cutin und Suberin	6
2.2 Ausgewählte Routen der Monomersynthese	7
2.2.1 Epoxidierung von Olefinen	7
2.2.2 Methacrylierung durch Umsetzung von Epoxiden und Hydroxygruppen.....	7
2.3 Polymerisationsmechanismen	8
2.3.1 Freie radikalische (Co)Polymerisation von (Meth)acrylaten	8
2.3.2 Photoinduzierte kationische Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden	10
3. EXPERIMENTELLER TEIL	11
3.1 Materialien	11
3.2 Synthese ausgewählter Laurate auf der Basis sekundärer Pflanzenstoffe	12
3.2.1 Synthese von 2-Methoxy-4-allylphenyldodecanoat (Eugenyllaurat, EL)	12
3.2.2 Synthese von 2-Methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenyldodecanoat (Isoeugenyllaurat, iEL)	14
3.2.3 Synthese von Cinnamyldodecanoat (Cinnamyllaurat, CL)	15
3.2.4 Synthese von (6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methyldodecanoat (Myrtenyllaurat, ML)	17
3.3 Epoxidierung von derivatisierten Phenylpropanoiden und eines α-Pinens	18
3.3.1 Synthese von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat, EEL).....	18

3.3.2	Synthese von 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat, EiEL).....	20
3.3.3	Synthese von (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxycinnamyllaurat, ECL)	21
3.3.4	Synthese von (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0 ^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxymyrtenyllaurat, EML).....	23
3.3.5	Synthese von 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxystragol, EE)	24
3.3.6	Synthese von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol, EA)	25
3.4	Untersuchungen an Korkpulver	26
3.4.1	Bestimmung des Feuchtegehalts von Korkpulver	26
3.4.2	Extraktion von Korkpulver mit organischen Lösungsmitteln	26
3.4.3	Depolymerisation von in Korkpulver enthaltenem Suberin	27
3.5	Untersuchungen an Birkenrinde	29
3.5.1	Mahlen der Birkenrinde	29
3.5.2	Bestimmung des Feuchtegehalts der gemahlene Birkenrinde	29
3.5.3	Extraktion von gemahlener Birkenrinde mit Methanol.....	29
3.5.4	Depolymerisation von in Birkenrinde enthaltenem Suberin	30
3.6	Synthese von Methacrylaten auf der Basis nachwachsender Rohstoffe	32
3.6.1	Synthese von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA).....	32
3.6.2	Synthese von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (Isomerengemisch) (MA-EEL) und säulenchromatographische Auftrennung der Konstitutionsisomere	33
3.6.3	Synthese von 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure / 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF)	36
3.6.4	Synthese von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS)	37
3.7	Reinigung von Photopolymeren aus der kationischen Polymerisation in dünnen Schichten und deren Analyse	39
3.8	Freie radikalische Polymerisation ausgewählter Methacrylate in Dimethylsulfoxid	40
3.8.1	Lösungspolymerisation von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 2) in Dimethylsulfoxid.....	40
3.8.2	Lösungspolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) in Dimethylsulfoxid	41
3.8.3	Copolymerisation von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (Isomerengemisch) (MA-EEL) und 4-(4-Methacryloyloxy-phenyl)butan-2-on (HKMA) in Dimethylsulfoxid	42
3.8.4	Lösungspolymerisation von 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure / 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF) in Dimethylsulfoxid	42
3.8.5	Lösungspolymerisation von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS) in Dimethylsulfoxid	43
3.9	Freie radikalische (Co)Polymerisation ausgewählter Methacrylate in Diethylcarbonat	44
3.9.1	Homopolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on.....	44
3.9.2	Homopolymerisation von Laurylmethacrylat	45
3.9.3	Statistische Copolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)-butan-2-on mit Laurylmethacrylat in einem stöchiometrischen Verhältnis der Monomere.....	45
3.10	Erstellung eines Copolymerisationsdiagramms für die freie radikalische Copolymerisation ausgewählter Methacrylate in Lösung	46

3.10.1	Homopolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on, <i>n</i> -Butylmethacrylat und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in Dimethylsulfoxid	46
3.10.1.1	Homopolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on in Dimethylsulfoxid	46
3.10.1.2	Homopolymerisation von <i>n</i> -Butylmethacrylat in Dimethylsulfoxid	47
3.10.1.3	Homopolymerisation von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in Dimethylsulfoxid.....	48
3.10.2	Copolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on mit <i>n</i> -Butylmethacrylat in Dimethylsulfoxid mit $X_{(HKMA)} = 80, 60, 40$ und 20 Mol-%	48
3.10.3	Copolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on mit 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in Dimethylsulfoxid für $X_{(HKMA)} = 80, 60$ und 40 Mol-% ...	49
3.10.4	Copolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on mit 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in Dimethylsulfoxid für $X_{(HKMA)} = 20$ Mol-%	50
3.11	Methoden und Geräte.....	50
3.11.1	NMR-Spektroskopie.....	50
3.11.2	FT-IR-Spektroskopie.....	50
3.11.3	DSC-Untersuchungen.....	50
3.11.4	Photo-DSC	51
3.11.4.1	Photoinduzierte kationische Polymerisation von Epoxiden und 22-Hydroxydocosansäure in Masse	51
3.11.4.2	Photoinduzierte freie radikalische Polymerisation der synthetisierten Methacrylate in Masse	52
3.11.5	Massenspektrometrische Charakterisierung mittels HRMS	52
3.11.6	Gelpermeationschromatographie.....	53
3.11.7	Elementaranalyse	53
3.11.8	Zentrifugen.....	55
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	55
4.1	Synthese ausgewählter Laurylester aus Phenylpropanoiden und eines α-Pinens und die Epoxidierung olefinischer Strukturelemente	56
4.2	Kinetik der kationischen photoinduzierten Polymerisation von Epoxiden auf Basis von derivatisierten Phenylpropanoiden und eines α-Pinens	58
4.3	Produkte aus der kationischen Polymerisation von Epoxiden auf Basis von derivatisierten Phenylpropanoiden und eines α-Pinens.....	63
4.4	Untersuchung von Korkpulver und Birkenrinde sowie daraus gewonnener bzw. hergestellter Monomere	65
4.4.1	Isolierung von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS).....	65
4.4.2	Kinetik der kationischen Photopolymerisation von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS).....	67
4.5	Synthese von Methacrylaten auf der Basis nachwachsender Rohstoffe	70
4.6	Photoinduzierte freie radikalische Polymerisation ausgewählter Methacrylatmonomere in Masse	74
4.7	Freie radikalische Polymerisation von MA-EEL, HKMA, MA-SEF und MA-HDS in Dimethylsulfoxid	77
4.8	Freie radikalische (Co)Polymerisation von HKMA und LMA in Diethylcarbonat.....	80

4.9 Copolymerisationsdiagramme auf Basis einer freien radikalischen (Co)Polymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on mit <i>n</i>-Butylmethacrylat und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in Lösung	81
5. ZUSAMMENFASSUNG	89
6. LITERATURVERZEICHNIS	95
7. ANHANG	105

1. Einleitung

Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit an fossilen Ressourcen hat der Bedarf an nachwachsenden Rohstoffen in den letzten Jahren stetig zugenommen. Zu den Rohstoffen pflanzlicher Herkunft zählen beispielsweise Holz bzw. Lignocellulose, Kork, Chitin, Harze, Terpene, Stärke, Zucker und Pflanzenöle [1]. In der Literatur wird Lignocellulose seit geraumer Zeit als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Bioalkohol [2] oder Feinchemikalien wie z.B. Vanillin [3] beschrieben und die Syntheseverleistung der Natur effizient genutzt. Im Hinblick auf den Einsatz nachwachsender Ressourcen in der Gewinnung von Monomeren bedarf es zusätzlich ihrer Berücksichtigung als Nahrungsmittel. Dies stellt heutzutage neue Anforderungen an die Synthese von Monomeren und der daraus resultierenden Polymere. Daher eignen sich Kork und Birkenrinde als interessante Ausgangsmaterialien. Die Verwendung von Kork und Birkenrinde als nachwachsende Rohstoffe bietet neben der toxikologischen Unbedenklichkeit ein großes Potential durch die Bevorratung einer Vielzahl organischer Verbindungen. Leider wird der überwiegende Teil von Rinden hauptsächlich und fortwährend als Brennstoff genutzt [4] und weniger methodisch ausgereift aufgeschlossen, wodurch ungenutzte Möglichkeiten verloren gehen. Neben diesen nur in geringem Maße verdampfbaren Ausgangsmaterialien bieten im Gegensatz hierzu die in ätherischen Ölen enthaltenen Terpene bzw. Terpenoide und Phenylpropanoide [5] eine Möglichkeit in der Gewinnung von Monomeren auf der Basis verdampfbarer Sekundärmetabolite. Daher erfolgt im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Einsatz dieser nicht als (Grund)Nahrungsmittel geeigneten Naturstoffe, mit dem Ziel einer effizienten Nutzung in der Synthese von neuen Monomeren und ihr Einsatz in Polymerisationen. Dieser Grundgedanke entspricht einer Schonung der fossilen Ressourcen und einem Weitblick in der fortschrittlichen Synthese von Monomeren auf der Basis nachwachsender Rohstoffe.

2. Theoretischer Teil

2.1 Ausgewählte sekundäre Pflanzenstoffe als Ausgangsmaterialien für die Synthese von Monomeren

In der Pflanzenwelt werden vorhandene organische Strukturen in Primär- und Sekundärmetabolite unterteilt. Primärmetabolite sind für das Überleben der Pflanzen unerlässlich, wohingegen Sekundärmetabolite der Anpassung an die Umwelt, zum Schutz vor Fressfeinden oder als Signalstoffe dienen [6, 7, 8]. Innerhalb der Gruppe der Sekundärmetabolite erfolgt die Unterteilung in verdampfbare und nicht-verdampfbare Komponenten. Zu den verdampfbaren Komponenten zählen z.B. Terpene und Phenylpropanoide [9]. Nicht-verdampfbare Verbindungen sind z.B. die amorphen Biopolyester Cutin und Suberin der Korkeiche (*Quercus suber*) und der Hänge-Birke (*Betula pendula*) [10] sowie Diarylheptanoide [11].

2.1.1 Diarylheptanoide

Die Klasse der Diarylheptanoide ist durch ein Aryl-C₇-Aryl-Gerüst charakterisiert [12]. Die Heptylkette kann gesättigt [12] oder ungesättigt [7] sein oder funktionelle Gruppen wie z.B. Carbonyl- oder Hydroxygruppen als Substituenten enthalten [13]. Diese Verbindungsklasse ist auch in Kurkuma (*Curcuma longa*) [14], Lambertshasel (*Corylus maxima*) [15] oder der Hänge-Birke (*Betula pendula*) [13] vorhanden. In der Literatur [16] wurde gezeigt, dass unter basischen Bedingungen die Spaltung eines ausgewählten Diarylheptanoids unter Erhalt von 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketon) als Hauptkomponente erfolgt. Das Himbeerketon weist als ein in *para*-Stellung monosubstituiertes Phenol hinsichtlich seiner chemischen Struktur große Ähnlichkeiten mit Phenylpropanoiden auf. In der Literatur werden ausgewählte Phenylpropanoide als Vorstufe der Diarylheptanoide beschrieben [13].

2.1.2 Phenylpropanoide

In der Pflanzenwelt sind Phenylpropanoide in großer Vielfalt vertreten [7, 8, 17, 18]. Das Charakteristikum von Phenylpropanoiden ist ein propylsubstituierter Aromat, welcher auch über zusätzliche Hydroxy-, Methoxy- oder Methylendioxygruppen verfügen kann. Häufig werden Variationen in der Propylkette wie z.B. Doppelbindungen (Phenylpropene [19]) oder zusätzlich vorhandene funktionelle Gruppen beschrieben [7]. Zu den Phenylpropanoiden zählen beispielsweise Eugenol und Isoeugenol (**Abb. 1**), welche in Gewürznelkenöl [20, 21, 22, 23] mit Anteilen von 79,2 bzw. 11,7 % enthalten sind [24].

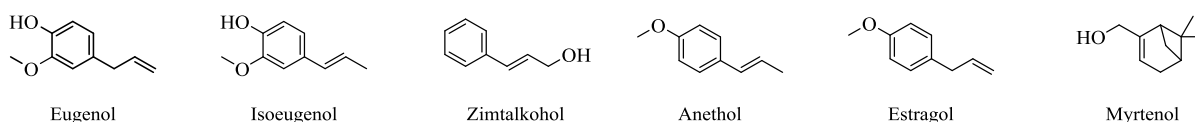


Abb. 1 Strukturformeln von ausgewählten Phenylpropanoiden (Eugenol, Isoeugenol, Zimtalkohol, Anethol und Estragol) und von einem ungesättigten bicyclischen Monoterpenoid (Myrtenol), welches als ein α -Pinen-Derivat betrachtet werden kann.

Die Isolierung von Eugenol erfolgt aus Gewürznelken (*Syzygium aromaticum*) mittels Wasserdampfdestillation und anschließender alkalischer Extraktion der organischen Phase [25]. Isoeugenol kann durch eine basisch-katalysierte Isomerisierung von Eugenol [26]

gewonnen werden oder als Hauptbestandteil aus den Blättern des Zimtbaums (*Cinnamomum zeylanicum*) isoliert werden [27]. Zimtalkohol (**Abb. 1**) wird überwiegend in der Form von 3-Phenylpropylcinnamat und Cinnamylcinnamat aus der flüchtigen Fraktion von Holz und Rinde des Honduras styrax (*Liquidambar styraciflua* L.) gewonnen [28], welche mittels alkalischer Hydrolyse in den freien Alkohol überführt werden [29]. Weitere ausgewählte Phenylpropanoide sind Anethol und Estragol (auch 4-Allylanisol) (**Abb. 1**), welche im Gegensatz zu Eugenol, Isoeugenol und Zimtalkohol über keine Hydroxygruppen verfügen. Anethol wird in Anis (*Pimpinella anisum*), Fenchel (*Foeniculum vulgare*) sowie in Sternanis (*Illicium verum*) gefunden. Estragol kann beispielsweise aus Basilikum (*Ocimum basilicum*), Estragon (*Artemisia dracuncululus*) oder Rosmarin (*Salvia rosmarinus*) isoliert werden. Neben den Phenylpropanoiden, die zu den substituierten Aromaten zählen, dominieren zusätzlich Terpene und Terpenoide als Aliphaten in ätherischen Ölen [19, 30]

2.1.3 Terpene und Terpenoide

Isopren (2-Methyl-1,3-butadien, C_5H_8) dient den Pflanzen als ungesättigter Grundbaustein zur Synthese von Terpenen, welche reine Kohlenwasserstoffe darstellen [31]. Mit Ausnahme der Hemiterpene [32] bestehen Terpene aus mindestens 2 Isopreneinheiten [33]. Diese existieren in einer linearen (z.B. β -Myrcen) und/oder zyklischen (z.B. (-)- β -Pinen) Form (**Abb. 2**) [32].

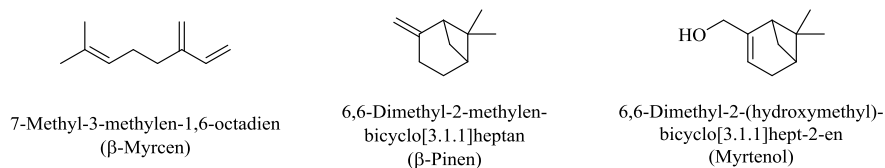


Abb. 2 Strukturformeln von ausgewählten linearen (β -Myrcen) und bicyclischen (β -Pinen) Monoterpenen sowie eines bicyclischen Terpenoids (Myrtenol).

Die überwiegend stark hydrophoben Substanzen kommen oft in Form von Harzen, Wachsen und Ölen [18] in unterschiedlichen Bereichen der Pflanzen [8] vor und zählen überwiegend als Sekundärmetabolite [17, 18, 31]. Im Gegensatz zu Terpenen ist für Terpenoide die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wie z.B. Hydroxygruppen charakteristisch [34]. Aus der Klasse der ungesättigten bicyclischen Monoterpenoide zählt Myrtenol (**Abb. 2**) zu den Pineolen und kann aus Eibengewächsen (*Taxus spp.*) [35], aus Baldrian (*Valeriana officinalis*) [36] oder aus der portugiesischen Orange (*Citrus sinensis*) [32] isoliert werden. Neben einer Isolierung der verdampfbaren Sekundärmetabolite dient das nachwachsende Abschlussgewebe der Korkeiche (*Quercus suber*) und der Hängebirke (*Betula pendula*) als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von weiteren ausgewählten Verbindungen wie z.B. Cutin und Suberin [37, 38, 39].

2.1.4 Cutin und Suberin

Die Oberfläche von Pflanzen verfügt zum Schutz vor Umwelteinflüssen und Wasserverlust über eine in ihrer chemischen Zusammensetzung variablen Schutzschicht [17]. Diese zellwandassoziierten Glycerolipid-Polymere sind Cutin (primäres Abschlussgewebe) und Suberin (sekundäres Abschlussgewebe) [40]. Cutin besteht überwiegend aus veresterten C_{16} – C_{18} -Hydroxyfettsäuren, wohingegen Suberin aus langkettigen Fettsäuren, Fettalkoholen (C_{18} – C_{30}), Hydroxyfettsäuren sowie Dicarbonsäuren (C_{14} – C_{20}) und Phenylpropanoiden besteht

[18]. Obwohl Suberin im Pflanzenreich weit verbreitet ist, werden die Korkeiche (*Quercus suber*) und die Hängebirke (*Betula pendula*) als Hauptquellen genannt [37]. Der Anteil von Suberin als amorpher Biopolyester in Kork beträgt 38 – 62 Gew.-% [41]. In der Literatur [38] ist die Depolymerisation von Suberin und die selektive Isolierung von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) sowie 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) unter Einsatz von Natriumhydroxid und Isopropanol beschrieben. SEF wurde auch in Äpfeln, Tomaten, Birnen, Pfirsichen, Preiselbeeren und Traubenfrüchten infolge einer Depolymerisation von Cutin bzw. Suberin nachgewiesen [42]. Die in **Abb. 1** zusammengefassten Verbindungen enthalten Doppelbindungen, welche die Einführung von Epoxidgruppen [43, 44, 45] ermöglichen, die zu substituierten Methacrylaten weiter umgesetzt werden können [46, 47, 48].

2.2 Ausgewählte Routen der Monomersynthese

Die Einführung von polymerisierbaren Gruppen erfolgt durch die Umsetzung vorhandener funktioneller Gruppen in der jeweiligen Ausgangsverbindung. Zu den funktionellen Gruppen zählen z.B. Doppelbindungen oder Hydroxygruppen.

2.2.1 Epoxidierung von Olefinen

Die Epoxidierung von Olefinen kann auf Basis der Prileschajew-Reaktion erfolgen [44, 49]. Hierbei werden Olefine entweder direkt mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) (**Abb. 3**) [43] oder mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Ameisensäure unter in-situ Bildung von Perameisensäure umgesetzt [46, 47]. In der Literatur ist dies z.B. für Methyloleat in der Form eines 2-Phasengemisches [46, 50] und für Methylinolenat [51] beschrieben.

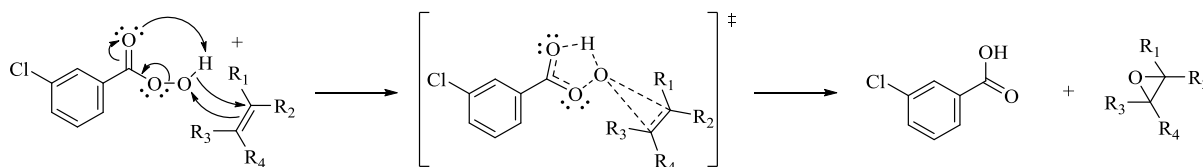


Abb. 3 Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Epoxidierung eines Olefins (Prileschajew-Reaktion) unter Einsatz von *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) [52].

Neben der Epoxidierung im sauren Milieu wird für empfindliche Substrate wie z.B. Anethol die Epoxidierung unter leicht-basischen Bedingungen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Methanol, Acetonitril und Natriumcarbonat beschrieben [45]. Die erhaltenen Epoxide können als Ausgangsstoff für die Synthese z.B. von substituierten Methacrylaten eingesetzt werden.

2.2.2 Methacrylierung durch Umsetzung von Epoxiden und Hydroxygruppen

Die Umsetzung von Epoxiden führt beim Einsatz von (Meth)acrylsäure zu einem binären Gemisch aus Konstitutionsisomeren [46, 47, 48]. Infolge dieser Reaktion wird der jeweilige (Meth)acrylsäureester und eine zusätzliche Hydroxygruppe am zweiten Kohlenstoff des ursprünglichen substituierten Oxirans erhalten. Eine weitere Möglichkeit der Einführung eines (Meth)acrylsubstituenten besteht in der Umsetzung einer Hydroxygruppe mit (Meth)acryloylchlorid unter Bildung eines substituierten (Meth)acrylats [53]. Die hieraus

erhaltenen (Meth)acrylate dienen als Ausgangsmaterial in der anschließenden Synthese von Polymeren.

2.3 Polymerisationsmechanismen

Die Polymerisation von Monomeren erfolgt in Abhängigkeit von der vorhandenen funktionellen Gruppe wie z.B. einer Epoxid- oder (Meth)acrylatgruppe nach unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen. Die Polymerisation von Epoxiden erfolgt kationisch mittels Zugabe von Säure, wohingegen (Meth)acrylate radikalisch polymerisiert werden [54, 55, 56, 57, 58, 59].

2.3.1 Freie radikalische (Co)Polymerisation von (Meth)acrylaten

Die Polymerisation von (Meth)acrylaten kann entweder unter Einsatz thermisch auslösender Initiatoren oder photoinduziert nach einem freien radikalischen Mechanismus erfolgen [57]. Bei photoinduzierten Polymerisationen sind die Schichtdicke, der molare Extinktionskoeffizient (ϵ), die Strahlungsintensität und die Wellenlänge (λ) des eingestrahnten Lichtes von großer Bedeutung [60, 61]. Durch Absorption eines Photons und anschließender Ausbildung eines angeregten Zustands werden initiiierende Spezies gebildet [62]. Neben Iodoniumsalzen dient auch Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinat (Irgacure[®] TPO-L) (**Abb. 4**) als Photoinitiator in der freien radikalischen Polymerisation von Methacrylaten. Die bei Raumtemperatur grün-gelbe Flüssigkeit besitzt eine breite Absorptionsbande im Bereich von ca. 350 – 425 nm [63], welche durch UV-Strahlung (315 – 380 nm, UV-A-Strahlung [64]) Acyl- und Phosphinoylradikale bildet (**Abb. 4**) [65, 66]. Beide Radikalspezies können eine freie radikalische Polymerisation auslösen [66].

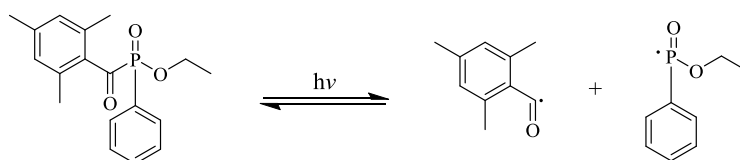


Abb. 4 Bildung eines 2,4,6-Trimethylbenzoylradikals (Acylradikal) und eines Ethoxyphenylphosphinoylradikals (Phosphinoylradikal) nach der Einwirkung von langwelliger UV-Strahlung auf Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinat (Irgacure[®] TPO-L) [62, 65, 66].

Neben dem Einsatz von Photoinitiatoren kann die freie radikalische Polymerisation durch thermische Initiatoren wie z.B. 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) erfolgen. Durch die Eintragung von Wärme erfolgt der Zerfall des thermischen Initiators (**Abb. 5, Gl. (1)**). Durch die Reaktion eines Initiatorradikals mit dem Monomer wird der Kettenstart ausgelöst (**Abb. 5, Gl. (2)**). Durch Anlagerung weiterer Monomermoleküle an die Radikalspezies erfolgt das Kettenwachstum (**Abb. 5, Gl. (3)**). Die Abbruchreaktionen erfolgen durch Rekombination (**Abb. 5, Gl. (4.1)**) oder Disproportionierung (**Abb. 5, Gl. (4.2)**) der wachsenden Polymerketten und führen zur Bildung von inaktiven Polymerketten, während Kettenübertragungsreaktionen den Transfer der radikalischen Funktion auf eine andere Spezies im System beschreiben. Kettenübertragungsreaktionen führen unter Austausch eines Atoms (meist ein Wasserstoff- oder Halogenatom) zu einem Transfer der radikalischen Funktion einer wachsenden Polymerkette auf ein anderes Molekül, wobei die ursprüngliche radikalische Spezies inaktiviert wird. Grundsätzlich sind Übertragungsreaktionen in Abhängigkeit vom gewählten System und den Reaktionsbedingungen auf die gebildeten

Polymerketten unter Ausbildung von Verzweigungen oder auf das Monomer bzw. ein Comonomer möglich [54, 55, 56, 57].

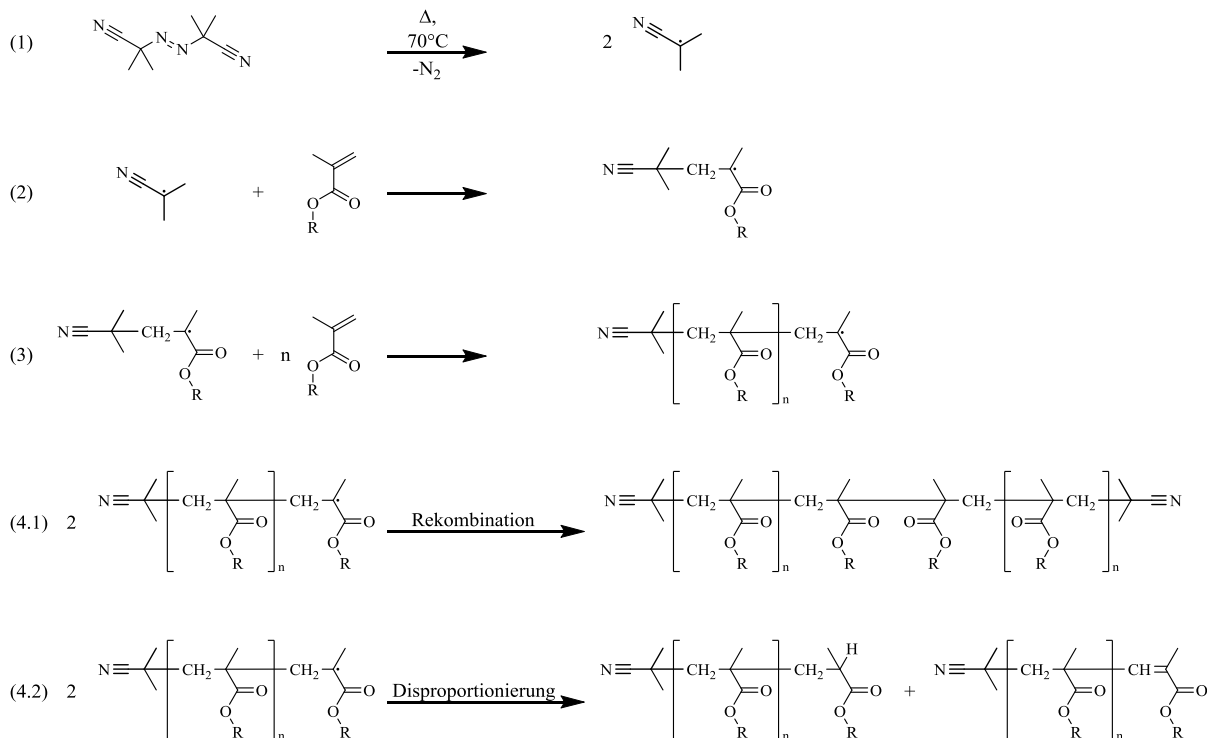


Abb. 5 Elementarreaktionen einer idealen (mittels AIBN initiierten) freien radikalischen Polymerisation eines substituierten Methacrylats. (1) Radikalbildung, (2) Kettenstart, (3) Kettenwachstum, (4.1) Kettenabbruch durch Rekombination, (4.2) Kettenabbruch durch Disproportionierung [54, 55, 56, 57].

Der Einsatz von 2 Monomeren in einem Reaktionsgemisch ermöglicht die Synthese von statistischen Copolymeren mit definierten Eigenschaften wie z.B. eine niedrige Glasübergangstemperatur. Erfolgt die freie radikalische Polymerisation unter Einsatz von 2 Monomeren, kann die Zusammensetzung des Copolymers von der eingesetzten Comonomermischung abweichen [54]. Die definierte Variation der Monomer-Stoffmengenanteile im Reaktionsgemisch und eine kurze Reaktionsdauer ermöglichen die Erstellung eines Copolymerisationsdiagramms. Hieraus werden Informationen zum bevorzugten Einbau eines Monomers in Abhängigkeit der gewählten Molenbrüche in dem Reaktionsgemisch erhalten [57]. Die Unterteilung des Copolymerisationsverhaltens erfolgt in 3 Kategorien. Eine ideale azeotrope Copolymerisation liegt vor, wenn zu jedem Zeitpunkt die Zusammensetzung des Copolymers der Zusammensetzung der Comonomermischung entspricht. Je nach Reaktivität können Abweichungen von der Geraden erhalten werden. Ein alternierendes Copolymer wird durch den Einbau beider Monomere in abwechselnder Reihenfolge erhalten. Erfolgt zuerst der Einbau des ersten Monomers und anschließend des zweiten wird ein Blockcopolymer erhalten [55]. Copolymerisationsdiagramme existieren mit und ohne Wendepunkt (azeotroper Punkt). In diesem Punkt entspricht die Zusammensetzung des Copolymers der Comonomermischung [57]. Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation von Methacrylaten werden Heterozyklen wie z.B. Epoxide unter Einsatz von Säuren polymerisiert [54, 55, 56, 57], welche aus der Bestrahlung eines Sensibilisators in Anwesenheit eines ausgewählten Photoinitiators erhalten werden können.

2.3.2 Photoinduzierte kationische Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden

Der Einsatz von substituierten Epoxiden ermöglicht die Synthese von Polyethern durch eine kationische Ringöffnungspolymerisation [54, 55, 56, 57, 67]. Diese Polymerisation kann auch durch den Einsatz von Photoinitiatoren wie z.B. Iodoniumsalzen ($R-Ar_2I^+$) ausgelöst werden [62, 68, 69, 70]. Als Gegenion kann z.B. ein mehrfachsubstituiertes und sterisch anspruchsvolles Aluminat dienen. Die Acidität der konjugierten Säure wird durch das Anion bestimmt, wohingegen die Absorption von Licht durch das Kation bestimmt wird [71]. Die unzureichende Absorption von Licht mit einer Wellenlänge zwischen 300 – 450 nm durch Iodoniumsalze [62] begründet den Einsatz von Photosensibilisatoren wie z.B. Anthracene [72], Phenothiazine [73] oder Thioxanthon [74]. Der Einsatz eines Systems aus Photoinitiator und Sensibilisator, wie z.B. ein Iodoniumsalz und Isopropylthioxanthon (ITX), führt nach der Anregung des Sensibilisators und einem sich anschließenden Elektronentransfer und/oder Ladungstransfer nicht nur zur Bildung von Phenylradikalen, sondern auch zu einer konjugierten Säure (**Abb. 6, Gl. (1)**), welche eine kationische Polymerisation auslösen kann [62]. An die Bildung der konjugierten Säure schließen sich wie auch bei der freien radikalischen Polymerisation der Kettenstart (**Abb. 6, Gl. (2)**) und Kettenwachstumsreaktionen (**Abb. 6, Gl. (3)**) an, was zur Bildung von Polyethern führt (**Abb. 6, Gl. (4)**).

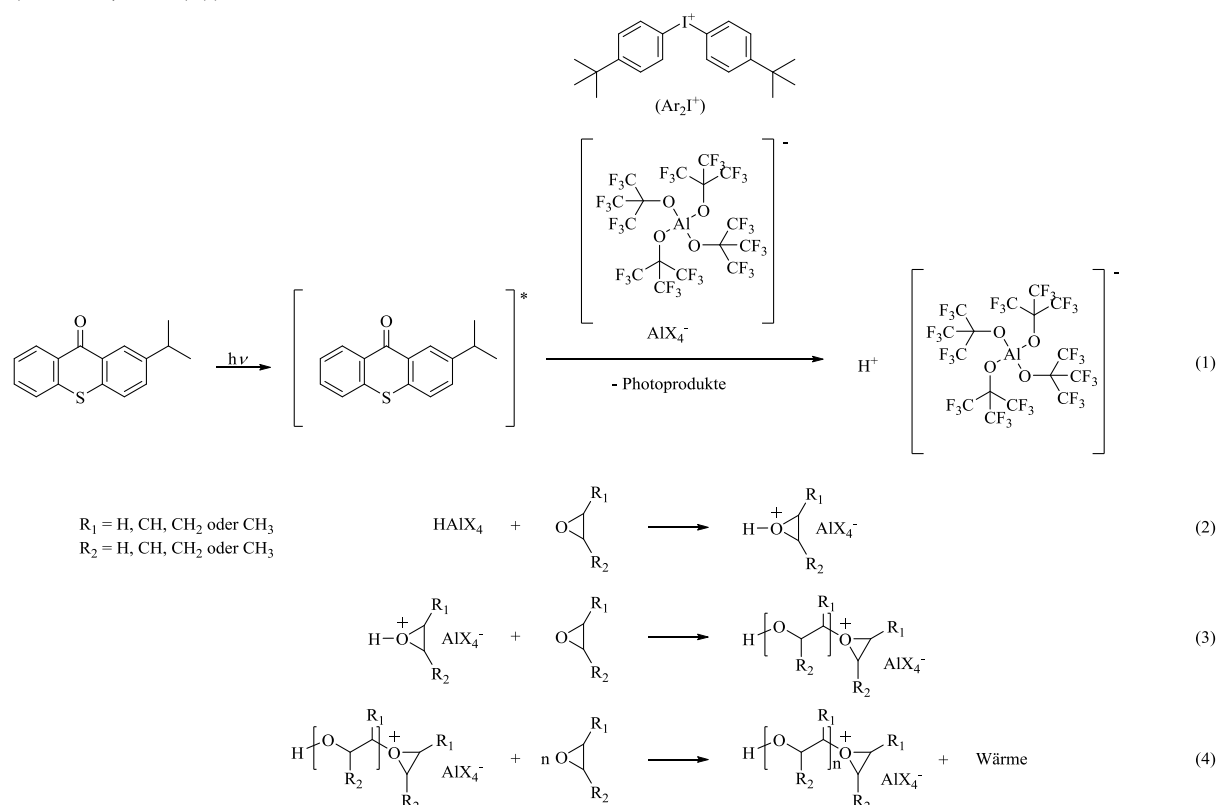


Abb. 6 Reaktionsmechanismus einer photoinduzierten kationischen Ringöffnungspolymerisation von einem monofunktionellen Epoxidmonomer. (1) Photolyse eines Systems bestehend aus einem Iodoniumsalz z.B. Bis-(4-*tert.*-butyl-phenyl)iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) und einem Sensibilisator z.B. 2-Isopropylthioxanthon (ITX) unter der Ausbildung der konjugierten Säure. (2) Protonierung des Oxiranmonomers unter Ausbildung einer sekundären Oxoniumspezies. (3) Nuclephiler Angriff (S_N2) eines Epoxidmonomers auf die sekundäre Oxoniumspezies unter Bildung einer tertiären Oxoniumspezies. (4) Wiederholender Angriff von Epoxidmonomeren auf das Oxoniumion führt zum Kettenwachstum und Ausbildung der Polyetherstruktur [58, 75].

Darüber hinaus gibt es bei der kationischen Ringöffnungspolymerisation von Oxiranen Abbruch- und Übertragungsreaktionen. Hierzu zählt z.B. die inter- oder intramolekulare Ladungsübertragungsreaktion der reaktiven Oxoniumspezies [76, 77]. Zusätzlich wirkt sich die Sterik des eingesetzten Monomers auf die Polymerisation aus. Der Anteil einer zyklischen Oligomerfraktion sinkt mit steigendem sterischem Anspruch der eingesetzten substituierten Oxirane [55]. Je niedriger die gewählte Reaktionstemperatur ist, desto höhere Molmassen werden erhalten [54, 56]. Eine weitere Möglichkeit von Abbruchreaktionen resultiert aus einer Interaktion der reaktiven Oxoniumspezies mit Nucleophilen wie z.B. Alkoholen oder Wasser unter Abbruch der wachsenden Ketten (**Abb. 7**) [78].

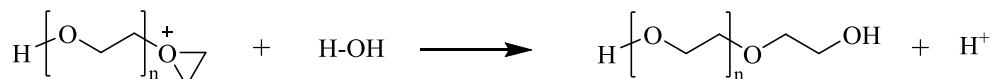


Abb. 7 Reaktion der reaktiven Oxoniumspezies mit Wasser als neutrales Nucleophil.

Zusätzlich kann eine Fragmentierung (auch Anion-Splitting genannt [78]) der gebildeten Anionen (MtX_n^-) in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur erfolgen. Die gebildeten Produkte wechselwirken mit dem reaktiven kationischen Kettenende und können die Polymerisation erheblich beeinflussen. Dieser Effekt tritt überwiegend beim Einsatz einer Supersäure als Initiator auf und ist stark temperaturabhängig [54, 56].

3. Experimenteller Teil

3.1 Materialien

Eugenol (natürlich, $\geq 98\%$, $^1\text{H-NMR}$ **Abb. A1**, $^{13}\text{C-NMR}$ **Abb. A2**), Isoeugenol (natürlich, 99% ig, $^1\text{H-NMR}$ **Abb. A3**, $^{13}\text{C-NMR}$ **Abb. A4**), Cinnamylalkohol ($\geq 98\%$, $^1\text{H-NMR}$ **Abb. A5**, $^{13}\text{C-NMR}$ **Abb. A6**), Myrtenol ($\geq 95\%$, $^1\text{H-NMR}$ **Abb. A7**, $^{13}\text{C-NMR}$ **Abb. A8**), 4-Allylanisol ($\geq 98\%$), Lauroylchlorid (98% ig), 3-Chlorperbenzoesäure ($>77\%$), 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on ($\geq 98\%$), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (98% ig), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan ($\geq 99\%$) und Natriumbisulfid-Lösung ($\sim 40\%$ ig) wurden von Sigma-Aldrich bezogen und wie erhalten verwendet. *n*-Butylmethacrylat (99% ig, Sigma-Aldrich, $^1\text{H-NMR}$ **Abb. A9**) wurde vor der Verwendung durch eine mit basischem Aluminiumoxid gefüllte Säule geleitet und anschließend unter Vakuum ($90\text{ }^\circ\text{C}$, 100 mbar) destilliert. Laurylmethacrylat (96% ig, Sigma-Aldrich, $^1\text{H-NMR}$ **Abb. A10**) wurde vor der Verwendung durch eine mit basischem Aluminiumoxid gefüllte Säule geleitet und anschließend unter Vakuum ($92\text{ }^\circ\text{C}$; $0,022\text{ mbar}$) destilliert. Methacrylsäure (99% ig, Sigma-Aldrich) wurde unter Vakuum ($83\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mbar) destilliert.

Dichlormethan ($\geq 99,5\%$), Magnesiumsulfat ($\geq 99\%$, p.a., wasserfrei), Natriumchlorid (min. $99,5\%$, p.a.), Aluminiumoxid 90 basisch (für die Säulen chromatographie), Aluminiumoxid 90 neutral (für die Säulen chromatographie), Ethylacetat (ROTISOLV[®] $\geq 99,8\%$, UV/IR Grade), Methanol (ROTIPURAN[®] $\geq 99,9\%$, p.a., ACS, ISO), Ethanol (ROTISOLV[®]), Aceton (ROTIPURAN[®] $\geq 99,8\%$), Diethylether ($\geq 99,5\%$, stabilisiert), Acetonitril (ROTIDRY[®] $\geq 99,9\%$, $\leq 10\text{ ppm H}_2\text{O}$), Triethylamin ($\geq 99,5\%$), Dimethylsulfoxid (ROTIPURAN[®] $\geq 99,8\%$, p.a.), Butylhydroxytoluol ($\geq 99,7\%$), *tert.*-Butylmethylether

($\geq 99,5$ %, zur Synthese) Natriumhydroxid (≥ 99 %, Perlform), Tetrahydrofuran (ROTISOLV[®] $\geq 99,9$ %, UV/IR Grade), *n*-Hexan (ROTISOLV[®]), Kieselgel 60 (0,02-0,045 mm), DC-Platten ALUGRAM[®] SIL G / UV254, 4 x 8 cm und DC-Platten POLYGRAM[®] SIL G / UV254, 4 x 8 cm wurden von Carl Roth bezogen und wie erhalten verwendet. Soxhlet-Extraktionshülsen (Fa. MACHEREY-NAGEL) wurden von Carl Roth bezogen und vor dem Einsatz 30 Stunden erschöpfend mit Methanol extrahiert und im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1$ mbar, 24 Stunden) getrocknet.

Methacryloylchlorid (97 %, stabilisiert mit Phenothiazin, Alfa-Aesar) wurde vor der Verwendung destilliert (96 °C, 1013 mbar). 2-Isopropylthioxanthon (ITX, $>98,0$ % (GC), TCI) wurde wie erhalten verwendet. 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (98 %, TCI, ¹H-NMR **Abb. A11**) wurde vor der Verwendung durch eine mit basischem Aluminiumoxid gefüllte Säule geleitet und anschließend unter Vakuum (78 °C, 28 mbar) destilliert. Kaliumcarbonat (rein), Salzsäure (36 Gew.-%), Aceton (rein), Natriumcarbonat (reinst, wasserfrei), 2-Propanol (mind. 99,0 %, reinst) und Ethanol (99 %) wurden von der Firma Bernd Kraft erhalten und ohne Aufreinigung verwendet. Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) wurde von FEW Chemicals geliefert. Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinat (Irgacure[®] TPO-L, BASF) wurde wie erhalten verwendet. Die deuterierten Lösungsmittel Chloroform-*d*, Tetrahydrofuran-*d*₈, Methanol-*d*₄ und Aceton-*d*₆ wurden von ARMAR (Europa) gekauft. Korkpulver (**Abb. A12**) wurde von AB Kork-Handel GmbH & Co. KG geliefert. Birkenrinde (**Abb. A13**) wurde von der Firma Jens Jakob Herbathek gekauft. Das Anbaugelände erstreckte sich laut Hersteller über die Region Rumäniens.

3.2 Synthese ausgewählter Laurate auf der Basis sekundärer Pflanzenstoffe

3.2.1 Synthese von 2-Methoxy-4-allylphenyldodecanoat (Eugenyllaurat, EL)

In einem Vierhalskolben (1000 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter, 2 Gaskappen und 2 Schlifffklemmen wurden unter langsamen Rühren Eugenol (500 mmol; 77,5 ml), Dichlormethan (300 ml) und Triethylamin (570 mmol; 79,5 ml) unter Erhalt einer klaren goldgelben Lösung vorgelegt. An den Rundkolben wurde äußerlich eine Eis/Kochsalz-Kältemischung angelegt und der Kolbeninhalt homogenisiert. Die Apparatur wurde mit Argon gespült (3 Ballonfüllungen) und anschließend mit einem Argon-Ballon am Kühler bestückt. Die Temperatur der klaren goldgelben homogenen Reaktionslösung betrug 20 Minuten nach Anlegen der Kältemischung 5 °C. Die Apparatur wurde zum Ausschluss von Licht vollständig mit Alufolie umhüllt und die Drehzahl des Rührers unter Ausbildung einer Trombe deutlich erhöht. Eine klare Lösung aus Lauroylchlorid (600 mmol; 138,75 ml) in Dichlormethan (50 ml) wurde mit Hilfe eines Tropftrichters innerhalb von 50 Minuten zu der Reaktionslösung zudosiert, wobei eine Temperatur der Reaktionslösung von 2 °C zu Beginn der Nachrührzeit resultierte. Nach vollständiger Zugabe verblieb der Rundkolben lichtgeschützt in der Kältemischung und das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden nachgerührt. Die hellbernsteinfarbene Suspension wurde

scharf abgesaugt, der Kolben mit Dichlormethan (50 ml) gespült, der Filterkuchen mit Dichlormethan (300 ml) gewaschen und die Filtrate vereint. Die resultierende Lösung wurde unter leichtem Schwenken nacheinander mit Salzsäure (3,7 %ig; 3 × 100 ml), wässriger Kaliumcarbonatlösung (1 M; 2 × 100 ml) und mit Natriumchloridlösung (5 Gew.-%; 3 × 100 ml) gewaschen. Danach wurde die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet (2 Stunden), die Suspension filtriert und der Filterkuchen mit Dichlormethan (50 ml) gewaschen. Die Filtrate wurden vereint. Das klare hellbernsteinfarbene Filtrat wurde am Rotationsverdampfer (1. 40 °C, 400 mbar 2. 40 °C, $p_{(\text{Ende})} = 20$ mbar, 20 min) eingeeengt. Anschließend wurde das Rohprodukt mittels Drehschieberpumpe (40 °C, $p_{(\text{Ende})} = 6$ mbar, 20 min) getrocknet, wodurch eine klare, gelbe, viskose Flüssigkeit in 95,4 % Ausbeute mit Bezug auf eingesetztes Eugenol erhalten wurde.

Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat (348 ml) unter Erhalt einer leicht-trüben gelben Lösung gelöst. Eine große Säule (Länge = 60 cm, Außendurchmesser = 3,3 cm, Volumen = 400 ml) wurde am Boden mit Glaswolle und mit Al₂O₃ (basisch; 430 g) gefüllt, durch leichtes Klopfen mit einem Korkring verdichtet, mit einer Schicht (2 cm) Seesand abgeschlossen und mit einem Tropftrichter (mit Druckausgleich) ausgestattet. Die homogene Lösung bestehend aus Rohprodukt und Eluent wurde mit Hilfe der Schwerkraft durch die Säule geleitet. Anschließend wurde die Säule mit Ethylacetat (600 ml) gespült. Sämtliche Fraktionen wurden vereint und das Lösungsmittel unter Einsatz eines Rotationsverdampfers entfernt (1. 40 °C, 120 mbar, 2. 45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 19$ mbar, 20 min). Anschließend wurde das Rohprodukt am Rotationsverdampfer und Einsatz einer Drehschieberpumpe (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1$ mbar, 30 min) getrocknet. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde Eugenyllaurat als klare, hellgelbe, viskose Flüssigkeit in 86,8 % Ausbeute mit Bezug auf das eingesetzte Eugenyllaurat-Rohprodukt erhalten.

Zur weiteren Reinigung durch Umkristallisation wurde das säulenchromatographisch gereinigte Eugenyllaurat (klar, hellgelb) bei Raumtemperatur mit Eluent (Aceton/Ethanol 99 %ig 1:1 v/v; 574 ml) unter Erhalt einer klaren, hellgelben, einphasigen Lösung gelöst und im Gefrierschrank (-20 °C) platziert. Zusätzlich wurde frischer Eluent (200 ml) im Gefrierschrank (-20 °C) zum Spülen der Kristalle platziert. Nach 2 Stunden wurde der Kolben zur Auslösung der Kristallisation intensiv geschüttelt und zurück in den Gefrierschrank gestellt. Am Folgetag wurden die gebildeten Kristalle (**Abb. A14**) mit einem Spatel von der Kolbenwand entfernt, zerkleinert und die Suspension scharf abgesaugt. Anschließend wurden die Kristalle mit kaltem (-20 °C) Eluent (200 ml) gewaschen und die Filtrate vereinigt. Die Kristalle wurden in einen Rundkolben überführt und zuerst am Rotationsverdampfer (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 18$ mbar, 20 min) geschmolzen und eingeeengt. Anschließend wurde die klare, nahezu farblose viskose Flüssigkeit am Rotationsverdampfer unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 0,5$ mbar, 30 min) getrocknet. 2-Methoxy-4-allylphenyldodecanoat (**Abb. A15**) wurde als klare, nahezu farblose und viskose Flüssigkeit in 76,6 % Ausbeute mit Bezug auf die eingesetzte Menge an Eugenyllaurat aus der Säulenchromatographie erhalten. Die Gewinnung einer zweiten Produktfraktion aus dem Filtrat der Umkristallisation resultierte mit starken Verunreinigungen. Insgesamt wurde aus der Synthese eine Ausbeute von 63,4 % in Bezug auf das eingesetzte Eugenol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6,92 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H); 6,75 (m, 2H); 5,95 (ddt, $J = 16,9; 10,1; 6,7$ Hz, 1H); 5,09 (m, 2H); 3,79 (s, 3H); 3,36 (d, $J = 6,7$ Hz, 2H); 2,56 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H); 1,75 (p, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,27 (m, 16H); 0,88 (m, 3H) (**Abb. A16**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 172,03; 150,90; 138,81; 138,06; 137,09; 122,52; 120,63; 116,10; 112,66; 55,73; 40,10; 34,06; 31,93; 29,64; 29,53; 29,37; 29,31; 29,08; 25,08; 22,71; 14,14 (**Abb. A17**).

3.2.2 Synthese von 2-Methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenyldodecanoat (Isoeugenyllaurat, iEL)

In einem Vierhalskolben (1000 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter, 2 Gaskappen und 2 Schliffklemmen wurden unter langsamen Rühren Isoeugenol (500 mmol; 75,81 ml), Dichlormethan (300 ml) und Triethylamin (570 mmol; 79 ml) unter Erhalt einer klaren hellgrünen Lösung vorgelegt. An den Rundkolben wurde äußerlich eine Eis/Kochsalz-Kältemischung angelegt und der Kolbeninhalt homogenisiert. Die Apparatur wurde mit Argon gespült (3 Ballonfüllungen) und anschließend mit einem Argon-Ballon am Kühler bestückt. Die Temperatur der klaren, hellgrünen, homogenen Reaktionslösung betrug 10 Minuten nach Anlegen der Kältemischung 6°C . Die Apparatur wurde zum Ausschluss von Licht vollständig mit Alufolie umhüllt und die Drehzahl des Rührers unter Ausbildung einer Trombe deutlich erhöht. Eine klare Lösung aus Lauroylchlorid (600 mmol; 138,75 ml) in Dichlormethan (50 ml) wurde mittels eines Tropftrichters binnen 80 Minuten zu der Reaktionslösung zudosiert. Nach vollständiger Zugabe verblieb der Rundkolben lichtgeschützt in der Kältemischung und wurde 21 Stunden nachgerührt. Die erhaltene beige Suspension wurde scharf abgesaugt, der Kolben mit Dichlormethan (50 ml) gespült, der Filterkuchen mit Dichlormethan (300 ml) gewaschen und die Filtrate vereint. Die leicht trübe Lösung wurde unter leichtem Schwenken nacheinander mit Salzsäure (3,7 %ig; 3×100 ml), wässriger Kaliumcarbonatlösung (1 M; 2×100 ml) und mit wässriger Natriumchloridlösung (5 Gew.-%; 3×100 ml) gewaschen. Danach wurde über Magnesiumsulfat getrocknet (3,5 Stunden) und die Suspension filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Dichlormethan (50 ml) gewaschen und die Filtrate vereint. Das klare hellbernsteinfarbene Filtrat wurde am Rotationsverdampfer ($1. 45^\circ\text{C}$, 400 mbar, $2. 45^\circ\text{C}$, $p_{(\text{Ende})} = 20$ mbar, 35 min) eingengt. Anschließend wurde das Rohprodukt unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (45°C , $p_{(\text{Ende})} = 0,29$ mbar, 50 min) mittels Rotationsverdampfer getrocknet. Das Rohprodukt wurde als klare, gelbe, viskose Flüssigkeit in 98,4 % Ausbeute in Bezug auf eingesetztes Isoeugenol erhalten.

Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat (353 ml) gelöst, wobei eine leicht-trübe hellbernsteinfarbene Lösung erhalten wurde. Eine große Säule (Länge = 60 cm, Außendurchmesser = 3,3 cm, Volumen = 400 ml) wurde am Boden mit Glaswolle und darüber mit Al_2O_3 (basisch; 430 g) gefüllt, durch leichtes Klopfen mit einem Korkring verdichtet, mit einer Schicht (2 cm) Seesand abgeschlossen und mit einem Tropftrichter (mit Druckausgleich) ausgestattet. Die homogene Lösung, bestehend aus Rohprodukt und Eluent, wurde in den Tropftrichter gefüllt und die Lösung mit Hilfe der Schwerkraft durch die Säule geleitet. Anschließend wurde die Säule mit Ethylacetat (600 ml) gespült. Die Fraktionen wurden vereint und das Lösungsmittel unter Einsatz eines Rotationsverdampfers entfernt

(1. 40 °C, 120 mbar, 2. 40 °C, $p_{(\text{Ende})} = 22$ mbar, 25 min). Danach wurde die Drehschieberpumpe an den Rotationsverdampfer angeschlossen und das Produkt weiter getrocknet (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1$ mbar, 40 min). Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wurde Isoeugenyllaurat als klare, hellbernsteinfarbene, viskose Flüssigkeit in 91,2 % Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte Isoeugenyllaurat-Rohprodukt erhalten.

Das nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie erhaltene Isoeugenyllaurat (klar, hellbernsteinfarben) wurde bei Raumtemperatur in einem Gemisch (Aceton/Ethanol 99 %ig 1:1 v/v; 585 ml) unter Erhalt einer klaren hellbernsteinfarbenen einphasigen Lösung gelöst und im Gefrierschrank (-20 °C) platziert. Nach 2 Stunden wurde der Kolben zur Auslösung der Kristallisation intensiv geschüttelt und zurück in den Gefrierschrank gestellt. Am Folgetag wurden die gebildeten Kristalle mit einem Spatel von der Kolbenwand entfernt, zerkleinert und die Suspension scharf abgesaugt. Anschließend wurden die Kristalle mit kaltem (-20 °C), frischem Lösungsmittel (Aceton/Ethanol 99 %ig 1:1 v/v; 100 ml) gewaschen und die Filtrate vereinigt. Die weißen Kristalle wurden in einen Rundkolben überführt und zuerst am Rotationsverdampfer (45 °C, 16 mbar, 35 min) geschmolzen und getrocknet. Anschließend wurde die Trocknung an einer Drehschieberpumpe (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 0,65$ mbar, 55 min) fortgesetzt. 2-Methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenyldodecanoat (Isoeugenyllaurat) (**Abb. A18**) wurde als klare, hellbernsteinfarbene und viskose Flüssigkeit in 66,2 % Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Menge an Isoeugenyllaurat (154,38 g) aus der Säulenchromatographie erhalten. Die Gewinnung einer zweiten Produktfraktion aus dem Filtrat der Umkristallisation resultierte mit starken Verunreinigungen. Insgesamt wurde aus der Synthese eine Ausbeute von 59,4 % in Bezug auf das eingesetzte Isoeugenol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6,90 (m, 3H); 6,36 (dd, $J = 15,7$; 1,8 Hz, 1H); 6,17 (dq, $J = 15,8$; 6,5 Hz, 1H); 3,81 (s, 3H); 2,56 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H); 1,87 (dd, $J = 6,5$, 1,5 Hz, 3H); 1,75 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,27 (m, 16H); 0,88 (m, 3H) (**Abb. A19**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 171,97; 151,02; 138,68; 136,90; 130,50; 125,92; 122,68; 118,34; 109,56; 55,72; 34,06; 31,94; 29,64; 29,53; 29,37; 29,32; 29,08; 25,07; 22,71; 18,43; 14,14 (**Abb. A20**).

3.2.3 Synthese von Cinnamyldodecanoat (Cinnamyllaurat, CL)

In einem Vierhalskolben (1000 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter, 2 Gaskappen und 2 Schliffklemmen wurden unter langsamen Rühren Zimtalkohol (500 mmol; 67,09 g), Dichlormethan (300 ml) und Triethylamin (570 mmol; 79,44 ml) unter Erhalt einer klaren farblosen Lösung vorgelegt. An den Rundkolben wurde äußerlich ein Eisbad angelegt und der Kolbeninhalt homogenisiert. Die Apparatur wurde mit Argon gespült (3 Ballonfüllungen) und anschließend mit einem Argon-Ballon am Kühler bestückt. Die Temperatur der klaren, farblosen und homogenen Reaktionslösung betrug 10 Minuten nach Anlegen der Kältemischung 4 °C. Die Apparatur wurde zum Ausschluss von Licht vollständig mit Alufolie umhüllt und die Drehzahl des Rührers unter Ausbildung einer Trombe deutlich erhöht. Eine klare Lösung aus Lauroylchlorid (600 mmol; 138,75 ml) in Dichlormethan (50 ml) wurde mittels eines Tropftrichters binnen 60 Minuten zu der Reaktionslösung dosiert. Nach vollständiger Zugabe verblieb der Rundkolben lichtgeschützt in der Kältemischung und wurde 17 Stunden

nachgerührt. Die beige Suspension wurde scharf abgesaugt, der Kolben mit Dichlormethan (50 ml) gespült und der Filterkuchen mit Dichlormethan (300 ml) gewaschen. Die leicht trübe und bernsteinfarbene Lösung wurde nacheinander unter leichtem Schwenken mit Salzsäure (3,7 %ig; 3 × 100 ml), wässriger Kaliumcarbonatlösung (1 M; 2 × 100 ml) und mit Natriumchloridlösung (5 Gew.-%; 3 × 100 ml) gewaschen. Danach wurde über Magnesiumsulfat getrocknet (17 Stunden), filtriert und der Filterkuchen mit Dichlormethan (50 ml) gewaschen. Das klare und hellbernsteinfarbene Filtrat wurde am Rotationsverdampfer (1. 40 °C, 450 mbar 2. 45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 21$ mbar, 27 min) eingengt. Anschließend wurde das Rohprodukt mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (40 °C, $p_{(\text{Ende})} = 0,47$ mbar, 42 min) und eines Rotationsverdampfers getrocknet, wobei das Rohprodukt als trübe, hellbernsteinfarbene und viskose Flüssigkeit in 99,3 % Ausbeute in Bezug auf den eingesetzten Zimtalkohol erhalten wurde.

Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat (314 ml) gelöst, wobei eine leicht-trübe, hellbernsteinfarbene Lösung erhalten wurde. Eine große Säule (Länge = 60 cm, Außendurchmesser = 3,3 cm, Volumen = 400 ml) wurde am Boden mit Glaswolle und mit Al_2O_3 (basisch; 430 g) gefüllt, durch leichtes Klopfen mit einem Korkring verdichtet, mit einer Schicht (2 cm) Seesand abgeschlossen und mit einem Tropftrichter (mit Druckausgleich) ausgestattet. Die homogene Lösung, bestehend aus Rohprodukt und Eluent, wurde in den Tropftrichter gefüllt und die Lösung mit Hilfe der Schwerkraft durch die Säule geleitet. Anschließend wurde die Säule mit Ethylacetat (600 ml) gespült. Die Fraktionen wurden vereint und das Lösungsmittel unter dem Einsatz eines Rotationsverdampfers entfernt (1. 40 °C, 120 mbar, 2. 40 °C, $p_{(\text{Ende})} = 23$ mbar, 40 min). Danach wurde die Drehschieberpumpe an den Rotationsverdampfer angeschlossen und das Produkt getrocknet (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 2,2$ mbar, 57 min). Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde Cinnamyllaurat als klare, gelbe, viskose Flüssigkeit in 88,5 % Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte Cinnamyllaurat-Rohprodukt erhalten.

Das säulenchromatographisch gereinigte Cinnamyllaurat (klar, hellbernsteinfarben) wurde bei Raumtemperatur mit Eluent (Aceton/Ethanol 99 %ig 1:1 v/v; 900 ml) unter Erhalt einer klaren, hellbernsteinfarbenen und einphasigen Lösung vermischt und im Gefrierschrank (-20 °C) platziert. Zusätzlich wurde eine Porzellannutsche und Eluent (100 ml) im Gefrierschrank (-20 °C) zum Spülen der Kristalle platziert. Nach 2 Stunden wurde der Kolben zur Auslösung der Kristallisation intensiv geschüttelt und zurück in den Gefrierschrank gestellt. Am Folgetag wurden die gebildeten Kristalle mit einem Spatel zerkleinert und die Suspension scharf abgesaugt. Anschließend wurden die Kristalle mit kaltem (-20 °C) Eluent (100 ml) gewaschen und die Filtrate vereint. Die weißen Kristalle (Plättchen) wurden in einen Rundkolben überführt und am Rotationsverdampfer (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 15$ mbar, 35 min) geschmolzen und trocken gezogen. Danach wurde die Drehschieberpumpe an den Rotationsverdampfer angeschlossen und das Produkt weiter getrocknet (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,9$ mbar, 52 min). Cinnamyllaurat (**Abb. A21**) wurde als klare, farblose, viskose Flüssigkeit in 10,2 g Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Menge an Cinnamyllaurat erhalten. Das Filtrat wurde eingengt (45 °C, 1. 240 mbar, 2. 50 mbar, 32 min) und getrocknet (45 °C, 14 mbar, 47 min). Hieraus wurden 65,6 % Ausbeute erhalten. Insgesamt wurde aus der Synthese eine Ausbeute von 57,6 % in Bezug auf den eingesetzten Zimtalkohol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,31 (m, 5H); 6,65 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H); 6,30 (dt, $J = 15,9$; 6,4 Hz, 1H); 4,73 (dd, $J = 6,4$; 1,3 Hz, 2H); 2,35 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H); 1,65 (p, $J = 7,3$ Hz, 2H); 1,25 (m, 16H); 0,88 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H) (**Abb. A22**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 173,68; 136,29; 134,08; 128,63; 128,08; 126,64; 123,39; 64,89; 34,39; 31,97; 29,66; 29,52; 29,39; 29,33; 29,22; 25,03; 22,75; 14,18 (**Abb. A23**).

3.2.4 Synthese von (6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-methyldodecanoat (Myrtenyllaurat, ML)

In einem Vierhalskolben (1000 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter, 2 Gaskappen und 2 Schliiffklemmen wurden unter langsamen Rühren Myrtenol (500 mmol; 79,79 ml), Dichlormethan (300 ml) und Triethylamin (570 mmol; 79 ml) unter Erhalt einer klaren farblosen Lösung vorgelegt. An den Rundkolben wurde äußerlich ein Eisbad angelegt und der Kolbeninhalt homogenisiert. Die Apparatur wurde mit Argon gespült (3 Ballonfüllungen) und anschließend mit einem Argon-Ballon am Kühler bestückt. Die Temperatur der klaren, farblosen homogenen Reaktionslösung wurde 10 Minuten nach Anlegen der Kältemischung mit 2°C erfasst. Die Apparatur wurde zum Ausschluss von Licht vollständig mit Alufolie umhüllt und die Drehzahl des Rührers unter Ausbildung einer Trombe deutlich erhöht. Eine klare Lösung aus Lauroylchlorid (600 mmol; 138,75 ml) in Dichlormethan (50 ml) wurde mittels eines Tropftrichters binnen 45 Minuten zu der Reaktionslösung zudosiert. Nach vollständiger Zugabe verblieb der Rundkolben lichtgeschützt in der Kältemischung und wurde 19 Stunden nachgerührt. Die beige Suspension wurde scharf abgesaugt, der Kolben mit Dichlormethan (50 ml) gespült, der Filterkuchen mit Dichlormethan (300 ml) gewaschen und die Filtrate vereint. Die leicht-trübe, hellbernsteinfarbene Lösung wurde nacheinander unter leichtem Schwenken mit Salzsäure (3,7 %ig; 3×100 ml), wässriger Kaliumcarbonatlösung (1 M; 2×100 ml) und mit Natriumchloridlösung (5 Gew.-%; 3×100 ml) gewaschen. Danach wurde über Magnesiumsulfat getrocknet (16 Stunden), filtriert und der Filterkuchen mit Dichlormethan (50 ml) gewaschen. Das klare gelbe Filtrat wurde am Rotationsverdampfer ($1. 45^\circ\text{C}$, 450 mbar, $2. 45^\circ\text{C}$, $p_{(\text{Ende})} = 20$ mbar, 25 min) eingengt. Anschließend wurde das Rohprodukt unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (45°C , $p_{(\text{Ende})} = 5,8$ mbar, 35 min) und eines Rotationsverdampfers getrocknet und das Rohprodukt als trübe, hellbernsteinfarbene, viskose Flüssigkeit in 98,8 % Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte Myrtenol erhalten.

Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat (330 ml) unter Erhalt einer leicht-trüben hellbernsteinfarbenen Lösung gelöst. Eine große Säule (Länge = 60 cm, Außendurchmesser = 3,3 cm, Volumen = 400 ml) wurde mit Glaswolle am Boden und mit Al_2O_3 (basisch; 420 g) gefüllt, durch leichtes Klopfen mit einem Korkring verdichtet und mit einer Schicht (2 cm) Seesand abgeschlossen. Die homogene Lösung bestehend aus Rohprodukt und Eluent wurde in einen Tropftrichter (mit Druckausgleich) gefüllt und die Lösung mit Hilfe der Schwerkraft durch die Säule geleitet. Anschließend wurde die Säule mit Ethylacetat (600 ml) gespült. Das Lösungsmittel wurde unter Einsatz eines Rotationsverdampfers entfernt ($1. 40^\circ\text{C}$, 120 mbar, $2. 40^\circ\text{C}$, $p_{(\text{Ende})} = 21$ mbar, 28 min). Danach wurde eine Drehschieberpumpe an den Rotationsverdampfer angeschlossen und die Trocknung fortgesetzt

(45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 0,85$ mbar, 32 min). Nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie wurde Myrtenyllaurat als klare hellbernsteinfarbene viskose Flüssigkeit in 94,5 % Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte Myrtenyllaurat-Rohprodukt erhalten. Aus der Synthese wurde eine Ausbeute von 93,4 % in Bezug auf das eingesetzte Myrtenol erhalten.

Für die säulenchromatographische Aufreinigung von Myrtenyllaurat für die Untersuchung mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde eine kleine Säule (Länge = 20 cm, Außendurchmesser = 1,3 cm, Volumen = 16 ml) mit Glaswolle (Boden) bestückt. Die Packung (Kieselgel 60; 6,74 g) wurde im Eluent (*n*-Hexan / Ethylacetat 30:1 v/v) aufgeschlämmt, in die Säule gefüllt und mit einer Schicht (1 cm) Seesand abgeschlossen. Die Probe (121 mg) wurde mit Eluent (0,5 ml) unter Erhalt einer klaren farblosen Lösung versetzt und auf den Säulenkopf aufgetragen. Der Kolben wurde mit Eluent (0,5 ml) gespült und die Lösung in gleicher Weise auf den Säulenkopf aufgetragen. Es wurde ein Fraktionsvolumen von 13 ml und ein Betriebsdruck während der Säulenchromatographie von 300 mbar (Ar) gewählt. Insgesamt wurden 4 Fraktionen gesammelt und die Fraktion 2 filtriert, mittels Rotationsverdampfer eingengt (30 °C, 170 mbar, 25 min) und anschließend getrocknet (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 13$ mbar, 20 min). Die Trocknung wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,7$ mbar, 80 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. Die Zielverbindung 6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methyldodecanoat (Myrtenyllaurat) (**Abb. A24**) wurde in 63,6 % Ausbeute (77 mg) bezogen auf die Einwaage als klare farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 5,49 (s, 1H); 4,38 (s, 2H); 2,19 (m, 7H); 1,54 (m, 2H); 1,18 (m, 20H); 0,80 (m, 6H) (**Abb. A25**).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 172,75; 142,12; 120,28; 65,77; 42,52; 39,66; 37,00; 33,39; 30,90; 30,44; 30,22; 28,60; 28,46; 28,33; 28,27; 28,15; 25,11; 24,00; 21,68; 20,02; 13,11 (**Abb. A26**).

3.3 Epoxidierung von derivatisierten Phenylpropanoiden und eines α -Pinens

3.3.1 Synthese von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat, EEL)

In einem Vierhalskolben (500 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührfisch und Schlifftthermometer wurden Eugenyllaurat (78 mmol; 27 g) und Dichlormethan (200 ml) unter Erhalt einer klaren, nahezu farblosen Lösung vorgelegt. Ein Eisbad wurde von außen an den Kolben angelegt und das Reaktionsgemisch gerührt. Nach Erreichen einer Temperatur von 3 °C wurde *meta*-Chlorperbenzoesäure (103,1 mmol; 23,1 g; ≥ 77 %) unter Rühren portionsweise hinzugefügt und mit Dichlormethan (100 ml) nachgespült. Hierbei wurde eine leichte rosa Färbung der Reaktionslösung beobachtet. Das Eisbad wurde nach einer Stunde entfernt. Zunächst wurde eine klare Lösung erhalten und 2 Stunden nach Entfernung des Eisbades eine zunehmende Trübung beobachtet. Die trübe Reaktionslösung wurde weitere 44 Stunden gerührt. Anschließend wurde die erhaltene weiße Suspension mit NaHSO_3 -Lsg. (100 ml; 40 %ig) versetzt und weitere 15 Minuten nachgerührt. Die erhaltene gelb-grüne

Suspension wurde scharf abgesaugt. Der Kolben wurde mit Dichlormethan (100 ml) gespült und der beige/weiße Filterkuchen mit der Spüllösung gewaschen. Anschließend wurden die Filtrate vereinigt. Zu der trüben und gelb-grünen organischen Lösung wurde H₂O (500 ml) hinzugefügt und anschließend im Scheidetrichter kräftig ausgeschüttelt. Nach 15 Minuten erfolgte eine Phasentrennung. Die wässrige Phase wurde erneut mit Dichlormethan (100 ml) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereint und mit einem Gemisch aus H₂O (400 ml) und Ethanol (99 %ig; 400 ml) kräftig ausgeschüttelt. Nach 15 Minuten erfolgte eine Phasenseparation. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde erneut mit einem Gemisch aus H₂O (400 ml) und Dichlormethan (50 ml) kräftig ausgeschüttelt. Nach weiteren 15 Minuten wurden die Phasen separiert. Die organischen Phasen wurden vereint, wobei eine trübe gelb-grüne Lösung erhalten wurde. Diese wurde am Rotationsverdampfer (1. 25 °C, 350 mbar; 2. 30 °C, p_(Ende) = 18 mbar, 20 min) eingeeengt, wobei ein beiger Feststoff erhalten wurde. Der Rückstand wurde unter Rühren mit Dichlormethan (400 ml) versetzt und bis zum Erhalt einer klaren gelben Lösung gerührt. Die Lösung wurde mit NaHCO₃-Lösung (1 M; 2 × 100 ml) im Scheidetrichter unter mäßigem Schwenken gewaschen. Nach weiteren 15 Minuten Phasenseparation wurde die organische Phase isoliert, die Mischphase mit Dichlormethan (100 ml) versetzt und wiederholt mäßig geschwenkt. Nach 15 Minuten Phasenseparation wurden die trüben gelben organischen Phasen vereint und 22 Stunden über MgSO₄ getrocknet. Die Suspension wurde filtriert, der Kolben mit Dichlormethan (50 ml) gespült, ebenfalls filtriert und die Filtrate vereinigt. Das klare bernsteinfarbene Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt (1. 25 °C, 350 mbar, 2. 25 °C, p_(Ende) = 17 mbar). Die Trocknung wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (25 °C, p_(Ende) = 2,2 mbar) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. Es wurde eine klare, bernsteinfarbene, viskose Flüssigkeit in 98,62 % (27,89 g) Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Menge an Eugenyllaurat erhalten.

Das Rohprodukt (27,89 g) wurde mit Ethylacetat (400 ml) versetzt, wobei eine leicht-trübe bernsteinfarbene Lösung erhalten wurde. Eine große Säule (Länge = 60 cm, Außendurchmesser = 3,3 cm, Volumen = 400 ml) wurde am Boden mit Glaswolle bestückt, mit Kieselgel 60 (190 g) gefüllt, durch leichtes Klopfen mit einem Korkring verdichtet und mit einer Schicht (2 cm) Seesand abgeschlossen. Die Lösung wurde in den Tropftrichter gefüllt und durch die Säule geleitet. Anschließend wurde die Säule mit Ethylacetat (400 ml) gespült und die Fraktionen vereint. Das Ethylacetat wurde mittels Rotationsverdampfer (25 °C, 60 mbar, 20 min) entfernt. Der Rückstand wurde am Rotationsverdampfer (25 °C, p_(Ende) = 20 mbar, 20 min) getrocknet und die Trocknung wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (25 °C, p_(Ende) = 1 mbar, 25 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat wurde als klare, hell-bernsteinfarbene viskose Flüssigkeit in 99,4 % (27,72 g) Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte Rohprodukt erhalten.

Das Rohprodukt (27,72 g) wurde in einem Gemisch aus Aceton und EtOH 99 %ig (1:1 v/v; 110 ml) gelöst, die Lösung für eine Dauer von 2 Stunden im Gefrierschrank (-20 °C) gelagert und die Kristallisation durch kräftiges Schütteln ausgelöst. Nach weiteren 23 Stunden wurden die gebildeten Kristalle mit einem Spatel zerkleinert, scharf abgesaugt und mit einem kalten (-20 °C) frischen Gemisch aus Aceton und EtOH 99 %ig (1:1 v/v; 100 ml) nachgespült.

Die weißen Kristalle (**Abb. A27**) wurden mittels Rotationsverdampfer (33 °C, $p_{(\text{Ende})} = 15$ mbar, 30 min) verflüssigt und eingengt. Das Trocknen wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (33 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,6$ mbar, 45 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. Hierbei wurde 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat) (**Abb. A28**) als klare, sehr leicht-bernsteinfarbene, viskose Flüssigkeit in 40,9 % (11,34 g) Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte Rohprodukt erhalten. Aus der Synthese wurde eine Ausbeute von 40,1 % in Bezug auf das eingesetzte Eugenyllaurat erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6,95 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H); 6,83 (m, 2H); 3,81 (s, 3H); 3,14 (qd, $J = 5,6; 3,3$ Hz, 1H); 2,81 (dd, $J = 15,2; 4,9$ Hz, 3H); 2,56 (m, 3H); 1,76 (p, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,27 (m, 16H); 0,88 (m, 3H) (**Abb. A29**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 171,97; 150,99; 138,56; 136,07; 122,96; 121,05; 113,13; 55,80; 52,33; 46,79; 38,66; 34,04; 31,92; 29,63; 29,07; 25,06; 22,70; 14,14 (**Abb. A30**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921 (m), 2854 (m), 1758 (m), 1140 (s) (**Abb. A31**).

DSC (1. Kühllauf) $T_{k1} = -35,6$ °C (**Abb. A32**) (2. Heizlauf) $T_{m1} = -30,1$ °C (**Abb. A33**)
(2. Heizlauf) $T_{k2} = -23,4$ °C (**Abb. A33**) (2. Heizlauf) $T_{m2} = 29,8$ °C (**Abb. A33**)

3.3.2 Synthese von 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat, EiEL)

In einem Dreihalskolben (250 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührfisch und Schlifffthermometer wurden 2-Methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenyldodecanoat (Isoeugenyllaurat) (39 mmol; 13,52 g) und Dichlormethan (80 ml) unter Erhalt einer klaren nahezu farblosen Lösung vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Eisbad unter Rühren gekühlt. Nach Erreichen einer Temperatur von 0 °C wurde *meta*-Chlorperbenzoesäure (51,5 mmol; 11,55 g; ≥ 77 %) portionsweise zugegeben und mit Dichlormethan (20 ml) nachgespült. Hierbei wurde eine leichte rosa Verfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Der Reaktionsansatz wurde nach erfolgter Zugabe 24 Stunden gerührt. Nachdem die Ausgangsstoffe mittels Dünnschichtchromatographie (DC) (Al_2O_3 neutral) nicht mehr nachweisbar waren, wurde der Reaktionsansatz scharf abgesaugt, der Rückstand mit Dichlormethan (20 ml) gewaschen und die klaren leicht-gelben Filtrate vereint. Die Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt, die Saugflasche mit Dichlormethan (20 ml) gespült und die Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde mit raumtemperierter (22 °C) Natronlauge (36 g auf 450 ml H_2O ; 6×75 ml) gewaschen. Hierbei verfärbte sich die wässrige Phase von farblos zu rotbraun, wobei sich die Intensität dieser Verfärbung mit jedem Waschvorgang verringerte. Die weiße und schleimige Mischphase wurde nach jedem Waschvorgang zu der organischen Phase hinzugegeben. Anschließend wurde die organische Phase mit H_2O (6×75 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde dann mit MgSO_4 versetzt und 24 Stunden unter Rühren getrocknet. Anschließend wurde das Trockenmittel abfiltriert, der Rückstand mit Dichlormethan (50 ml) gewaschen und die Filtrate vereint. Das Filtrat wurde mittels Rotationsverdampfer (1. 30 °C, 350 mbar, 2. 30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 12$ mbar, 25 min) eingengt. Das Rohprodukt wurde

unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 2$ mbar, 45 min) und eines Rotationsverdampfers getrocknet. Die Zielverbindung 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat) wurde in 83,1 % Ausbeute (11,75 g) als klare, gelbliche viskose Flüssigkeit erhalten.

Eine kleine Säule (Länge = 20 cm, Volumen = 16 ml, Außendurchmesser = 1,3 cm) wurde mit Glaswolle (Boden) bestückt. Die Packung (Kieselgel 60; 6,74 g) wurde im Eluenten (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1 v/v; 20 ml) aufgeschlämmt, die Säule nass gepackt und mit einer Schicht (1 cm) Seesand abgeschlossen. Das Rohprodukt (240 mg) wurde im Eluent (0,5 ml) unter Erhalt einer klaren farblosen Lösung gelöst und auf den Säulenkopf aufgetragen. Der Kolben wurde mit Eluent (0,5 ml) gespült und die Lösung in gleicher Weise auf den Säulenkopf aufgetragen. Anschließend wurde ein Tropftrichter ($V = 50$ ml) auf den Säulenkopf gesteckt und mit Eluent befüllt. Es wurde ein Fraktionsvolumen von jeweils 13 ml und ein Betriebsdruck während der Säulenchromatographie von 300 mbar (Ar) gewählt. Insgesamt wurden 12 Fraktionen gesammelt. Die Fraktionen 5 – 12 wurden filtriert, vereint, mittels Rotationsverdampfer eingeengt (30 °C, 1. 175 mbar, 2. 95 mbar, 25 min) und getrocknet (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 14$ mbar, 10 min). Das Trocknen wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,9$ mbar, 20 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat) (**Abb. A34**) wurde in 82,9 % Ausbeute (199 mg) in Bezug auf die für die Säulenchromatographie eingesetzte Probenmenge als klare, farblose, viskose Flüssigkeit erhalten. Aus der Synthese wurde eine Ausbeute von 68,9 % in Bezug auf das eingesetzte Isoeugenyllaurat erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6,98 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H); 6,86 (m, 2H); 3,81 (s, 3H), 3,58 (s, 1H); 3,00 (m, 1H); 2,57 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H); 1,75 (p, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,38 (m, 19H); 0,88 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H) (**Abb. A35**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 170,84; 150,30; 138,51; 135,66; 121,68; 117,01; 107,88; 58,22; 58,12; 54,77; 32,99; 30,90; 28,60; 28,49; 28,33; 28,27; 28,03; 24,01; 21,68; 16,80; 13,11 (**Abb. A36**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (m), 2856 (m), 1765 (m), 1137 (s) (**Abb. A37**).

DSC (1. Kühllauf) $T_k = -37,4$ °C (**Abb. A38**) (2. Heizlauf) $T_m = -27,6$ °C (**Abb. A39**)

3.3.3 Synthese von (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxycinnamyllaurat, ECL)

In einem Vierhalskolben (500 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührfisch und Schliffthermometer wurden Cinnamyllaurat (78 mmol, 24,69 g) und Dichlormethan (200 ml) unter Erhalt einer klaren farblosen Lösung vorgelegt und unter Rühren und Einsatz eines Eis/Wasserbades gekühlt. Nach Erreichen einer Temperatur von 3 °C wurde *meta*-Chlorperbenzoesäure (103,1 mmol; 23,1 g; ≥ 77 %) hinzugegeben und mit Dichlormethan (100 ml) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde 42 Stunden gerührt. Die erhaltene weiße Suspension wurde mit NaHSO_3 -Lsg. (100 ml, 40 %ig) versetzt und 15 Minuten nachgerührt, wobei eine leichte Exothermie beobachtet wurde. Anschließend wurde die Suspension scharf

abgesaugt, der Kolben mit Dichlormethan (30 ml) gespült und die Spüllösung ebenfalls scharf abgesaugt. Die Filtrate wurden vereinigt. Zu der trüben weißen organischen Phase wurde H₂O (500 ml), Dichlormethan (100 ml) und Ethanol (96 %ig; 200 ml) hinzugegeben und im Scheidetrichter kräftig ausgeschüttelt. Nach 15 Minuten erfolgte eine Phasentrennung. Die wässrige Phase wurde erneut mit Dichlormethan (100 ml) ausgeschüttelt und anschließend die organischen Phasen vereint. Die vereinte organische Phase wurde mit einem Gemisch aus H₂O (1100 ml), Ethanol (96 %ig; 600 ml) und Dichlormethan (100 ml) kräftig ausgeschüttelt. Nach 10 Minuten erfolgte eine Phasenseparation. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige/Mischphase mit Ethanol (96 %ig; 200 ml) erneut kräftig ausgeschüttelt. Nach 15 Minuten Phasenseparation wurde die organische Phase isoliert und die wässrige/Mischphase erneut mit Ethanol (96 %ig; 200 ml) kräftig ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden ebenfalls vereint und eine trübe, nahezu farblose Lösung erhalten. Diese wurde am Rotationsverdampfer (1. 25 °C, 350 mbar; 2. 30 °C $p_{(\text{Ende})} = 18$ mbar, 20 min) eingengt. Das Trocknen wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,1$ mbar, 25 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. Hierbei wurde ein beiger Feststoff erhalten. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan (400 ml) versetzt und bis zum Erhalt einer klaren gelben Lösung gerührt. Die Lösung wurde mit NaHCO₃-Lösung (1 M; 2 × 100 ml) im Scheidetrichter unter mäßigem Schwenken gewaschen. Nach 15 Minuten Phasenseparation wurde die organische Phase isoliert, die Mischphase mit Dichlormethan (100 ml) versetzt und wiederholt mäßig geschwenkt. Nach 15 Minuten Phasenseparation wurden die organischen Phasen vereint und 19 Stunden über MgSO₄ getrocknet. Die Suspension wurde filtriert, der Kolben mit Dichlormethan (50 ml) gespült, die erhaltene Spüllösung ebenfalls filtriert und die Filtrate vereinigt. Das klare farblose Filtrat wurde am Rotationsverdampfer (1. 25 °C, 350 mbar, 2. 25 °C, $p_{(\text{Ende})} = 17$ mbar, 35 min) eingengt. Das Trocknen wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (25 °C, $p_{(\text{Ende})} = 3,9$ mbar, 45 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. Es wurde eine nahezu klare, hell-bernsteinfarbene viskose Flüssigkeit in 72 % (18,69 g) Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Menge an Cinnamylaurat erhalten.

Das nahezu klare viskose Rohprodukt (18,29 g) wurde in einem Gemisch aus Aceton und EtOH (99 %ig 1:1 v/v; 183 ml) gelöst und im Gefrierschrank (-20 °C) platziert. Die Kristallisation wurde nach 2 Stunden durch kräftiges Schütteln ausgelöst. Nach weiteren 23 Stunden wurde der Überstand dekantiert, der weiße Rückstand mit einem kaltem (-20 °C) Gemisch aus Aceton und EtOH (99 %ig; 1:1 v/v; 40 ml) nachgespült und der gesamte Kolbeninhalt abgesaugt. Die weißen Kristalle wurden am Rotationsverdampfer (37 °C, $p_{(\text{Ende})} = 13$ mbar, 37 min) verflüssigt und das geschmolzene Produkt getrocknet. Das Trocknen wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (33 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,5$ mbar, 45 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-cinnamylaurat) (**Abb. A40**) wurde als klare nahezu farblose viskose Flüssigkeit in 23,8 % (4,35 g) Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte Rohprodukt erhalten. Aus der Synthese wurde eine Ausbeute von 17,1 % in Bezug auf das eingesetzte Cinnamylaurat erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,30 (m, 5H); 4,49 (dd, $J = 12,3; 3,3$ Hz, 1H); 4,10 (dd, $J = 12,3; 5,8$ Hz, 1H); 3,80 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H); 3,25 (ddd, $J = 5,6; 3,3; 2,1$ Hz, 1H); 2,37 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H); 1,65 (p, $J = 7,3$ Hz, 2H); 1,26 (m, 16H); 0,88 (m, 3H) (**Abb. A41**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 173,50; 136,29; 128,54; 125,68; 63,95; 59,36; 56,42; 34,07; 31,92; 29,61; 29,46; 29,35; 29,27; 29,13; 24,89; 22,69; 14,14 (**Abb. A42**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2917 (m), 2849 (m), 1737 (s), 1464 (w), 1181 (m) (**Abb. A43**).

DSC (1. Kühllauf) $T_k = 15,1$ °C (**Abb. A44**) (2. Heizlauf) $T_m = 31,8$ °C (**Abb. A45**)

3.3.4 Synthese von (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)-methyl-dodecanoat (Epoxy-myrtenyllaurat, EML)

In einem Dreihalskolben (250 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührfisch und Schliffthermometer wurden (6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methyl-dodecanoat (Myrtenyllaurat) (39 mmol; 13,03 g) und Dichlormethan (80 ml) unter Erhalt einer klaren nahezu farblosen Lösung vorgelegt. Das Gemisch wurde mit einem Eisbad unter Rühren gekühlt. Nach Erreichen einer Temperatur von 0 °C wurde *meta*-Chlorperbenzoesäure (51,5 mmol; 11,55 g; $\geq 77\%$) portionsweise hinzugefügt und mit Dichlormethan (20 ml) nachgespült. Hierbei wurde eine leichte rosa Verfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Der Reaktionsansatz wurde 48 Stunden gerührt. Die Umsatzkontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie (DC) (Al_2O_3 neutral). Nachdem der Ausgangsstoff umgesetzt war, wurde der Reaktionsansatz scharf abgesaugt, der Rückstand mit Dichlormethan (20 ml) gewaschen und die klaren leicht-gelben Filtrate vereint. Die Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt, die Saugflasche mit Dichlormethan (20 ml) gespült und die Spüllösung ebenfalls in den Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde mit raumtemperierter (22 °C) Natronlauge (36 g auf 450 ml H_2O ; 6×75 ml) gewaschen. Hierbei verfärbte sich die wässrige Phase von farblos zu rotbraun, wobei sich die Intensität dieser Verfärbung mit jedem Waschvorgang verringerte. Die weiße und schleimige Mischphase wurde nach jedem Waschvorgang zu der organischen Phase gegeben. Anschließend wurde die organische Phase mit H_2O (6×75 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 versetzt und 24 Stunden unter Rühren getrocknet. Anschließend wurde das Trockenmittel abfiltriert, der Rückstand mit Dichlormethan (50 ml) gewaschen und die Filtrate vereint. Das Filtrat wurde unter Einsatz eines Rotationsverdampfers (1. 30 °C, 350 mbar, 2. 30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 12$ mbar, 25 min) eingeeengt. Das Trocknen wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 2,5$ mbar, 45 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyl-dodecanoat wurde in 80,9 % Ausbeute (11,05 g) als klare, leicht-gelbliche, viskose Flüssigkeit erhalten.

Eine große Säule (Länge = 60 cm, Volumen = 400 ml, Außendurchmesser = 3,4 cm) wurde mit Glaswolle (Boden) bestückt. Die Packung (Kieselgel 60, 190 g) wurde im Eluenten (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1 v/v; 400 ml) aufgeschlämmt, die Säule nass gepackt und mit einer Schicht (1 cm) Seesand abgeschlossen. Das Rohprodukt (2,375 g) wurde im Eluent (2 ml) unter Erhalt einer klaren, farblosen Lösung gelöst und auf den Säulenkopf aufgetragen. Der Kolben wurde mit Eluent (1 ml) gespült und die Lösung in gleicher Weise auf den Säulenkopf aufgetragen. Anschließend wurde ein Tropftrichter ($V = 500$ ml) auf den Säulenkopf gesteckt

und mit Eluent befüllt. Es wurde ein Fraktionsvolumen von jeweils 20 ml und ein Betriebsdruck während der Säulenchromatographie von 500 mbar (Ar) gewählt. Es wurde ein Vorlauf von 800 ml abgenommen. Anschließend wurden 48 Fraktionen gesammelt und die Fraktionen 16 – 40 filtriert, vereint und unter Einsatz eines Rotationsverdampfers (30 °C, 1. 175 mbar, 2. 95 mbar, 25 min, 3. 30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 16$ mbar, 10 min) eingengt. Der Rückstand wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,9$ mbar, 20 min) und eines Rotationsverdampfers getrocknet. (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-myrtenyllaurat) (**Abb. A46**) wurde in 77,5 % Ausbeute (1,84 g) in Bezug auf die eingesetzte Menge an Rohprodukt als klare, farblose viskose Flüssigkeit erhalten. Aus der Synthese wurde eine Ausbeute von 62,7 % in Bezug auf das eingesetzte Myrtenyllaurat erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 4,39 (dd, $J = 12,5; 3,2$ Hz, 1H); 3,99 (dd, $J = 12,4; 3,3$ Hz, 1H); 3,26 (d, $J = 4,1$ Hz, 1H); 2,33 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H); 2,03 (m, 4H); 1,69 (m, 4H); 1,28 (m, 19H); 0,95 (s, 3H); 0,88 (m, 3H) (**Abb. A47**).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 173,67; 65,32; 60,83; 53,52; 40,69; 40,59; 39,87; 34,11; 31,92; 29,61; 29,48; 29,35; 29,27; 29,14; 27,14; 26,56; 25,52; 24,90; 22,70; 20,21; 14,14 (**Abb. A48**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2925 (s), 2852 (m), 1741 (s), 1469 (w), 1169 (m) (**Abb. A49**).

DSC (1. Kühllauf) $T_k = -38,8$ °C (**Abb. A50**) (2. Heizlauf) $T_m = 5,4$ °C (**Abb. A51**)

3.3.5 Synthese von 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxyestragol, EE)

In einem Dreihalskolben (250 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührfisch und Schlifftthermometer wurden Estragol (39 mmol; 5,78 g) und Dichlormethan (80 ml) unter Erhalt einer klaren nahezu farblosen Lösung vorgelegt und mit einem Eisbad unter Rühren gekühlt. Nach Erreichen einer Temperatur von 0 °C wurde *meta*-Chlorperbenzoesäure (51,5 mmol; 11,55 g; ≥ 77 %) portionsweise zugegeben und mit Dichlormethan (20 ml) nachgespült. Hierbei wurde eine leichte rosa Verfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Der Reaktionsansatz wurde 20 Stunden gerührt. Die Umsatzkontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie (DC) (Al₂O₃ neutral). Nach einem vollständigen Umsatz der Ausgangsstoffe wurde der Reaktionsansatz scharf abgesaugt, der Rückstand mit Dichlormethan (20 ml) gewaschen und die klaren gelben Filtrate vereint. Die Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt, die Saugflasche mit Dichlormethan (20 ml) gespült und die Spüllösung ebenfalls in den Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde mit raumtemperierter (22 °C) Natronlauge (36 g auf 450 ml H₂O; 6 \times 75 ml) gewaschen. Hierbei verfärbte sich die wässrige Phase von farblos nach rotbraun, wobei sich die Intensität dieser Verfärbung mit jedem Waschvorgang verringerte. Die weiße schleimige Mischphase wurde nach jedem Waschvorgang zu der organischen Phase zugefügt. Anschließend wurde die organische Phase mit H₂O (6 \times 75 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ 24 Stunden unter Rühren getrocknet. Anschließend wurde das Trockenmittel abfiltriert, der Rückstand mit Dichlormethan (50 ml) gewaschen und die Filtrate vereint. Das Filtrat wurde unter Einsatz eines Rotationsverdampfers (1. 30 °C, 350 mbar, 2. 30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 14$ mbar, 25 min) eingengt. Das Trocknen wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe

(30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,9$ mbar, 45 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxyestragol) (**Abb. A52**) wurde in 75,3 % Ausbeute (4,82 g) in Bezug auf das eingesetzte Estragol als klare, gelb-bernsteinfarbene viskose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,16 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 6,85 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 3,77 (s, 3H); 3,10 (m, 1H); 2,80 (m, 3H); 2,52 (m, 1H) (**Abb. A53**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 158,45; 130,04; 129,17; 113,97; 55,27; 52,68; 46,84; 37,85 (**Abb. A54**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3004 (w), 2919 (w), 2838 (w), 1245 (s) (**Abb. A55**).

DSC (1. Kühllauf) $T_{k1} = -42,7$ °C (**Abb. A56**)

(2. Heizlauf) $T_{k2} = -41,5$ °C (**Abb. A57**) (2. Heizlauf) $T_{m1} = -3,2$ °C (**Abb. A57**)

3.3.6 Synthese von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol, EA)

In einem Dreihalskolben (100 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührfisch, Septum und Schlifftthermometer wurden Anethol (10 mmol; 1,48 g) und ein Lösungsmittelgemisch, bestehend aus Acetonitril und Methanol (1:5 v/v; 20 ml) und Na_2CO_3 (0,8 g) vorgelegt. Die Suspension wurde unter Rühren mit einem Wasserbad (20 °C) temperiert. Über einen Zeitraum von 10 Minuten wurde tropfenweise eine wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (30 %ig; 2,875 g; 25 mM (H_2O_2)) hinzugefügt und 30 Stunden nachgerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz scharf abgesaugt, der Filterkuchen mit Diethylether (20 ml) gewaschen und die Filtrate vereint. Die organische Phase wurde zuerst mit einer Kochsalzlösung (71,6 g in 200 ml H_2O ; 2×100 ml), dann mit H_2O (2×50 ml) gewaschen und anschließend unter Rühren 24 Stunden über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wurde das Trockenmittel abfiltriert, der Rückstand mit Diethylether (30 ml) gewaschen und die Filtrate vereint. Das Filtrat wurde mittels Rotationsverdampfer (30 °C, 1. 630 mbar, 2. $p_{(\text{Ende})} = 25$ mbar, 25 min) eingeeengt. Das Trocknen wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 2,4$ mbar, 60 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran wurde als klare, leicht-gelbliche viskose Flüssigkeit in 88,9 % Ausbeute (1,46 g) in Bezug auf das eingesetzte Anethol erhalten.

Eine kleine Säule (Länge = 20 cm, Volumen = 16 ml, Außendurchmesser = 1,3 cm) wurde mit Glaswolle (Boden) bestückt. Die Packung (Al_2O_3 neutral, 16 g) wurde trocken in die Säule gefüllt und mit einer Schicht (1 cm) Seesand abgeschlossen. Als Eluent diente *n*-Hexan. Das Rohprodukt (527 mg) wurde mit *n*-Hexan (0,5 ml) unter Erhalt eines klaren, farblosen 2-Phasengemisches versetzt und auf den Säulenkopf aufgetragen. Der Kolben wurde mit Eluent (0,5 ml) gespült und das 2-Phasengemisch in gleicher Weise auf den Säulenkopf aufgetragen. Anschließend wurde ein Tropftrichter ($V = 50$ ml) auf den Säulenkopf gesteckt und mit Eluent befüllt. Es wurde ein Fraktionsvolumen von jeweils 13 ml und ein Betriebsdruck während der Säulenchromatographie von 300 mbar (Ar) gewählt. Insgesamt wurden 12 Fraktionen gesammelt. Die Fraktionen 3 – 12 wurden filtriert und vereint. Das Filtrat wurde mittels Rotationsverdampfer (1. 30 °C, 140 mbar, 25 min, 2. 30 °C,

$p_{(\text{Ende})} = 13 \text{ mbar}$, 10 min) eingengt. Das Trocknen wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe ($30 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{(\text{Ende})} = 1,8 \text{ mbar}$, 35 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol) (**Abb. A58**) (233 mg) wurde als klare, farblose viskose Flüssigkeit erhalten. Aus der Synthese wurde eine Ausbeute von 39,9 % in Bezug auf das eingesetzte Anethol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,18 (d, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 2H); 6,88 (d, $J = 8,6 \text{ Hz}$, 2H); 3,80 (s, 3H); 3,53 (s, 1H); 3,04 (m, 1H); 1,44 (d, $J = 5,0 \text{ Hz}$, 3H) (**Abb. A59**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 159,54; 129,67; 126,86; 113,90; 59,41; 58,75; 55,30; 17,89 (**Abb. A60**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2971 (w), 2939 (w), 2841 (w), 1244 (s) (**Abb. A61**).

DSC (1. Kühllauf) $T_k = -42,7 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Abb. A62**)

(2. Heizlauf) $T_k = -26,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Abb. A63**) (2. Heizlauf) $T_m = -5,8 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Abb. A63**)

3.4 Untersuchungen an Korkpulver

3.4.1 Bestimmung des Feuchtegehalts von Korkpulver

Zur Ermittlung des Feuchtegehaltes mittels Differenzwägung wurden 60 g Korkpulver 7,5 Stunden im Vakuumtrockenschrank ($45 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{(\text{Ende})} = 1 \text{ mbar}$) getrocknet. Dabei wurden 56,94 g getrocknetes Korkpulver erhalten, was einem Feuchtegehalt von 5,1 Gew.-% entspricht.

3.4.2 Extraktion von Korkpulver mit organischen Lösungsmitteln

Die Isolierung von löslichen Bestandteilen aus getrocknetem Korkpulver erfolgte mittels Soxhlet-Extraktion unter dem Einsatz von Methanol, Ethanol (99 %ig) und Aceton als Extraktionsmittel und anschließender Charakterisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (**Abb. A64 – A66**). Die eingesetzten Soxhlet-Extraktionshülsen wurden vor ihrer Verwendung 24 Stunden mit Methanol extrahiert, über Nacht offen im Abzug gelagert und im Vakuumtrockenschrank ($45 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 mbar, 50 Stunden) getrocknet. Die jeweils erhaltenen Extrakte wurden unter Einsatz eines Rotationsverdampfers eingengt ($30 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ mbar}_{(\text{Methanol})}$, $10 \text{ mbar}_{(\text{Ethanol})}$, $105 \text{ mbar}_{(\text{Aceton})}$). Das Trocknen der Extrakte wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe ($30 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{(\text{Ende})} = 1,5 \text{ mbar}$, 2 Stunden) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt und die Extrakte anschließend quantifiziert (**Tab. 1**).

Tab. 1 Ergebnisse aus der Soxhlet-Extraktion von getrocknetem Korkpulver mit Methanol, Ethanol und Aceton.

Durchführung	Einwaage Korkpulver [g]	Dauer [h]	Extraktionsmittel	Extrakt [g]	Lösliche Bestandteile [%]	Auswaage Korkpulver [g]
1	120	98	Methanol	18,4	15,4	101,28
2	120	98	Methanol	19,1	16	101,31
3	26	96	Ethanol	4,7	18	21,7
4	26	96	Ethanol	4,5	17,2	21,84
5	26	97	Aceton	2,8	10,6	22,84
6	26	97	Aceton	3,2	12,3	22,7

3.4.3 Depolymerisation von in Korkpulver enthaltenem Suberin

In einem Vierhalskolben (1000 ml), welcher mit einem KPG-Rührer, Thermometer und einem Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 2-Propanol (800 ml) und Natriumhydroxid (17,6 g) vorgelegt. Die erhaltene Suspension wurde mit einem Ölbad ($T_{\text{Bad}} = 105\text{ °C}$) auf 83 °C erhitzt und dabei unter Rückfluss eine nahezu klare Lösung erhalten. Getrocknetes, mit Methanol erschöpfend extrahiertes und erneut getrocknetes Korkpulver (80 g) wurde langsam unter starkem Rühren zudosiert. Das erhaltene Gemisch wurde 60 Minuten bei 83 °C nachgerührt. Die braune Suspension wurde anschließend heiß scharf abgesaugt. Hierbei waren 3 Filterwechsel erforderlich. Das heiße klare gelbe Filtrat trübte beim Abkühlen ein. Der braune Rückstand in der Nutsche wurde in den Kolben zurückgeführt, mit 2-Propanol (400 ml) versetzt, erneut auf 83 °C erhitzt und weitere 20 Minuten unter Rückfluss nachgerührt. Anschließend wurde die trübe braune Suspension erneut heiß scharf abgesaugt. Das klare gelbe Filtrat trübte beim Abkühlen wiederholt ein. Die Filtrate wurden vereint und unter Einsatz eines Rotationsverdampfers (30 °C , 1. 30 mbar, 2. 20 mbar, 100 min) eingengt. Die erhaltene orangefarbene wachsartige Masse wurde über Nacht im Gefrierschrank (-26 °C) eingelagert. Der braune Rückstand in der Nutsche wurde 5 Tage offen im Abzug getrocknet und anschließend mit 82,59 g quantifiziert. Am Folgetag wurde zu der orangefarbenen wachsartigen Masse H_2O (500 ml) hinzugegeben und die erhaltene Suspension 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die trübe orangefarbene Suspension wurde zentrifugiert (5000 U min^{-1} , 4424 g, Raumtemperatur, 15 min). Das beige Sediment (K-HDS-S) ist verunreinigte 22-Hydroxydocosansäure¹. Der dunkelorange-farbene Überstand wurde dekantiert und zur Eliminierung verbliebener Schwebstoffe scharf abgesaugt. Anschließend wurde die klare dunkelorange-farbene Lösung mit verdünnter Salzsäure (3,7 %ig) auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt. Die erhaltene trübe cremefarbene Suspension wurde zentrifugiert (5000 U min^{-1} , 4424 g, Raumtemperatur, 15 min). Der klare grünliche Überstand wurde dekantiert und das beige-braune ölige Sediment isoliert und erneut mit einer Tischzentrifuge zentrifugiert (4427 g, 2 min). Der klare farblose Überstand wurde dekantiert und das beige-braune Sediment in Diethylether (250 ml) gelöst, mit Magnesiumsulfat versetzt und unter Rühren für eine Dauer von 19 Stunden getrocknet. Die hellbraune trübe Suspension wurde filtriert, der Kolben mit Diethylether (50 ml) gewaschen, der Filterkuchen mit Diethylether (50 ml) gespült und sämtliche klaren gelben Filtrate vereint. Die Lösung wurde unter Einsatz eines Rotationsverdampfers eingengt (30 °C , 1. 600 mbar, 2. $p_{\text{(Ende)}} = 16\text{ mbar}$, 6 min). Das Trocknen des erhaltenen Rückstandes wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C , $p_{\text{(Ende)}} = 1,3\text{ mbar}$, 10 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. Es wurden 13,15 g einer klaren, bernsteinfarbenen-braunen, viskosen Flüssigkeit erhalten. Das Rohprodukt (13,15 g) wurde mit Diethylether (40 ml) versetzt, wobei eine klare bernsteinfarbene Lösung erhalten wurde, die 24 Stunden im Gefrierschrank (-26 °C) platziert wurde. Die erhaltene Suspension wurde scharf abgesaugt und der sandfarbene Rückstand mit kaltem (-26 °C) Diethylether (50 ml) gespült. Die klaren braunen Filtrate wurden vereint, mittels Rotationsverdampfer (30 °C , 600 mbar) eingengt und die Trocknung unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C , $p_{\text{(Ende)}} = 2\text{ mbar}$) fortgesetzt. Die erhaltene klare, braune, viskose Flüssigkeit wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (**Abb. A67**) untersucht. Der sandfarbene

¹ Die erhaltene Masse wird in einem weiteren Schritt separat als Ausgangsmaterial eingesetzt und nachstehend mit K-HDS-S bezeichnet.

Rückstand wurde mit Diethylether (60 ml) versetzt und 2 Minuten auf 34 °C erwärmt. Dabei bildete sich eine leicht-trübe bräunliche Suspension, welche für 22 Stunden im Gefrierschrank (-26 °C) gelagert und anschließend scharf abgesaugt wurde. Der sandfarbene amorphe Feststoff wurde mit kaltem (-26 °C) Diethylether (30 ml) gewaschen. Nach der Trocknung im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,1$ mbar, 4 h) wurden 640 mg 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) (**Abb. A68**) als Rohprodukt erhalten. Aufgrund der geringen Rohausbeuten wurde die gesamte Depolymerisation mehrfach wiederholt.

Eine mittlere Säule (Länge = 40 cm, $V = 130$ ml, Außendurchmesser = 2,4 cm) wurde nass mit Kieselgel 60 (54 g) gepackt, wobei Diethylether als mobile Phase diente. Die Säule wurde mit Seesand abgeschlossen. Das Rohprodukt (SEF; 1 g) wurde trocken auf den Säulenkopf aufgetragen und mit Seesand überschichtet. Die „Säulenfiltration“ erfolgte mit Diethylether (900 ml) und einem Betriebsdruck von 200 mbar (Argon). Das leicht grünliche Filtrat wurde filtriert und unter Einsatz eines Rotationsverdampfers (30 °C, 1. 600 mbar, 2. $p_{(\text{Ende})} = 16$ mbar, 10 min) eingengt. Der nahezu weiße Rückstand (710 mg) wurde mit Diethylether (70 ml) versetzt und die Lösung anschließend für eine Dauer von 1 Minute auf 34 °C erwärmt, wobei ein Rückfluss beobachtet wurde. Die klare leicht grünliche Lösung wurde für 18 Stunden im Gefrierschrank (-26 °C) platziert. Anschließend wurde die erhaltene trübe Suspension scharf abgesaugt, der Rückstand mit kaltem (-26 °C) Diethylether (30 ml) gewaschen und der Rückstand im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,2$ mbar, 4,5 h) getrocknet. 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) wurde in Form von nahezu weißen Kristallen (**Abb. A69**) in 0,7 % Ausbeute (560 mg) bezogen auf 80 g mit Methanol erschöpfend extrahiertes und getrocknetes Korkpulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 3,65 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 2,91 (m, 2H); 2,34 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,43 (m, 26H) (**Abb. A70**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 179,01; 62,94; 57,36; 57,32; 33,99; 32,60; 29,45; 29,42; 29,28; 29,13; 28,92; 27,73; 27,70; 26,53; 26,48; 25,67; 24,66 (**Abb. A71**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3465 (w), 2927 (s), 2854 (s), 1707 (s), 823 (m) (**Abb. A72**).

Das erhaltene beige Sediment der verunreinigten 22-Hydroxydocosansäure (K-HDS-S) wurde mit H_2O (200 ml) versetzt und unter Rühren mit verdünnter Salzsäure (3,7 %ig) auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt. Es wurde 10 Minuten nachgerührt und anschließend die Suspension mit einer Tischzentrifuge zentrifugiert (4427 g, Raumtemperatur, 10 min). Der klare farblose Überstand wurde dekantiert und das beige Sediment mit Ethanol (96 %ig; 50 ml) versetzt. Anschließend wurde die ethanolische Suspension unter Rühren für 10 Minuten auf 78 °C erwärmt, wobei ein Rückfluss beobachtet wurde. Es wurde eine in der Siedehitze anhaltende leichte Trübung beobachtet. Anschließend wurde der Rührer und die Heizung abgeschaltet, das Gemisch langsam abgekühlt und die nach 22 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlte erhaltene Suspension scharf abgesaugt. Der Kolben wurde mit Ethanol (99 %ig; 20 ml) gespült, der Rückstand mit Ethanol (99 %ig; 20 ml) gewaschen und die klaren, leicht-gelben Filtrate vereint. Der weiße amorphe Rückstand wurde in Ethanol (99 %ig; 200 ml) aufgenommen und unter Rühren auf 78 °C erhitzt. Dabei wurde ein Rückfluss beobachtet und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die leicht-trübe

gelbliche Lösung wurde scharf abgesaugt. Das klare gelbe Filtrat wurde mittels Rotationsverdampfer (30 °C, 66 mbar) eingengt. Der erhaltene feste wachsartige Rückstand wurde mit Ethanol (99 %ig; 10 ml) versetzt und das Gemisch unter Rühren für 10 Minuten auf 78 °C erhitzt, wobei ein Rückfluss beobachtet wurde. Anschließend wurde die Heizung und der Rührer abgeschaltet und die klare Lösung langsam abgekühlt. Nach 24 Stunden wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension scharf abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Ethanol (99 %ig; 20 ml) gewaschen, 24 Stunden im Abzug gelagert und anschließend im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1,1$ mbar, 24 Stunden) getrocknet. 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) wurde als cremefarbener amorpher Feststoff (**Abb. A73**) in 0,76 % Ausbeute (608 mg) bezogen auf 80 g Korkpulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm] = 11,97 (s, 1H); 4,33 (s, 1H); 2,18 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,44 (m, 4H); 1,23 (s, 36H) (**Abb. A74**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm] = 174,40; 60,60; 33,54; 32,44; 29,00; 28,92; 28,86; 28,81; 28,64; 28,44; 25,40; 24,38 (**Abb. A75**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3273 (w), 2918 (s), 2850 (s), 1708 (s) (**Abb. A76**).

3.5 Untersuchungen an Birkenrinde

3.5.1 Mahlen der Birkenrinde

Birkenrinde (90 g) wurde vor ihrem Einsatz mit einer Universalmühle M 20 der Firma IKA unter Wasserkühlung der Mahlkammer zerkleinert (**Abb. A77**). Es wurde für eine Dauer von 30 Sekunden gemahlen und anschließend 10 Sekunden pausiert. Der Vorgang wurde 20 Mal wiederholt. Der gesamte Inhalt der Mühle wurde anschließend unverändert eingesetzt.

3.5.2 Bestimmung des Feuchtegehalts der gemahlene Birkenrinde

Zur Ermittlung des Feuchtegehaltes von Birkenrinde wurden 9 g gemahlene Birkenrinde eingewogen, 7,5 Stunden im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1$ mbar) getrocknet, wodurch 8,46 g getrocknete Birkenrinde erhalten wurde. Hieraus resultierte ein Feuchtegehalt der eingesetzten gemahlene Birkenrinde von 6 %.

3.5.3 Extraktion von gemahlener Birkenrinde mit Methanol

Die Isolierung von löslichen Bestandteilen der gemahlene und getrocknete Birkenrinde erfolgte mittels Soxhlet-Extraktion unter Einsatz von Methanol als Extraktionsmittel. Der erhaltene Extrakt wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (**Abb. A78**) charakterisiert. Die Soxhlet-Extraktionshülse wurde vor ihrer Verwendung 24 Stunden mit Methanol extrahiert, über Nacht offen im Abzug gelagert und anschließend im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1$ mbar, 50 Stunden) getrocknet. Die mittels Extraktion der gemahlene und getrocknete Birkenrinde jeweils erhaltenen Extrakte wurden unter Einsatz eines Rotationsverdampfers eingengt (30 °C, 1. 160 mbar, 2. $p_{\text{(Ende)}} = 18$ mbar, 20 min) und anschließend unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1,3$ mbar, 2 Stunden) und eines Rotationsverdampfers getrocknet (**Tab. 2**).

Tab. 2 Ergebnisse aus der Soxhlet-Extraktion von gemahlener und getrockneter Birkenrinde mit Methanol.

Durchführung	Einwaage Birkenrinde [g]	Dauer [h]	Extraktions- mittel	Extrakt [g]	Lösliche Bestandteile [%]	Auswaage Birkenrinde [g]
1	17,4	87	Methanol	4,6	26,5	12,72
2	17,3	86	Methanol	4,5	26	12,86

3.5.4 Depolymerisation von in Birkenrinde enthaltenem Suberin

In einem Vierhalskolben (1000 ml) ausgestattet mit einem KPG-Rührer, Thermometer und einem Rückflusskühler wurden 2-Propanol (800 ml) und Natriumhydroxid (17,6 g) vorgelegt. Die Suspension wurde mit einem Ölbad ($T_{(\text{Bad})} = 105\text{ °C}$) auf 83 °C erhitzt und dabei unter Rückfluss eine nahezu klare Lösung erhalten. Gemahlene und getrocknete, mit Methanol erschöpfend extrahierte und erneut getrocknete Birkenrinde (80 g) wurde langsam unter starkem Rühren zu der Lösung zudosiert und das Gemisch bei dieser Temperatur für eine Stunde nachgerührt. Die braune Suspension wurde heiß scharf abgesaugt. Hierbei waren 2 Filterwechsel erforderlich. Das heiße klare orangene Filtrat trübte beim Abkühlen ein. Der braune Rückstand in der Nutsche wurde in den Kolben zurückgeführt, mit 2-Propanol (400 ml) versetzt, erneut auf 83 °C erhitzt und weitere 20 Minuten unter Rückfluss nachgerührt. Anschließend wurde die trübe braune Suspension erneut heiß scharf abgesaugt. Das klare orangene Filtrat trübte beim Abkühlen wiederholt ein. Die Filtrate wurden vereint und unter Einsatz eines Rotationsverdampfers (30 °C , 1. 30 mbar, 2. 16 mbar, 100 min) eingengt. Die erhaltene orangefarbene wachsartige Masse wurde über Nacht im Gefrierschrank (-26 °C) eingelagert. Der braune Rückstand in der Nutsche wurde 5 Tage offen im Abzug gelagert und mit 91,37 g quantifiziert. Am Folgetag wurde zum orangefarbenen wachsartigen Feststoff H_2O (500 ml) hinzugegeben und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene trübe orangefarbene Suspension wurde zentrifugiert (5000 U min^{-1} , 4424 g, Raumtemperatur, 15 min). Das beige Sediment (B-HDS-S) ist verunreinigte 22-Hydroxydocosansäure². Der orangefarbene Überstand wurde dekantiert und zur Eliminierung verbliebener Schwebstoffe scharf abgesaugt. Anschließend wurde die erhaltene klare orangefarbene Lösung mit verdünnter Salzsäure (3,7 %ig) auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt. Die resultierende trübe Suspension wurde zentrifugiert (5000 U min^{-1} , 4424 g, Raumtemperatur, 15 min). Der klare farblose Überstand wurde dekantiert und das beige Sediment erneut mit einer Tischzentrifuge zentrifugiert (4427 g, 2 min). Der klare farblose Überstand wurde dekantiert und das beige Sediment in Diethylether (350 ml) gelöst, mit Magnesiumsulfat versetzt und unter Rühren für 19 Stunden getrocknet. Die farblose trübe Suspension wurde filtriert, der Kolben mit Diethylether (50 ml) gespült, der Filterkuchen mit Diethylether (50 ml) gewaschen und sämtliche klaren nahezu farblosen Filtrate vereint. Die Lösung wurde unter Einsatz eines Rotationsverdampfers eingengt (30 °C , 1. 600 mbar, 2. $p_{(\text{Ende})} = 16\text{ mbar}$, 6 min). Das Trocknen wurde unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C , $p_{(\text{Ende})} = 1,6\text{ mbar}$, 6 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt, wobei beige bis leicht-gelbliche Kristalle (2,02 g) erhalten wurden. Die Kristalle wurden mit Diethylether (160 ml) versetzt und die erhaltene klare leicht-gelbliche Lösung für 24 Stunden im Gefrierschrank (-26 °C) platziert. Die erhaltene Suspension wurde scharf abgesaugt und die

² Die erhaltene Masse wird in einem weiteren Schritt separat als Ausgangsmaterial eingesetzt und nachstehend mit B-HDS-S bezeichnet.

weißen Kristalle mit kaltem (-26 °C) Diethylether (50 ml) gewaschen. 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) wurde in Form von weißen Kristallen (**Abb. A79**) in 2 % Ausbeute (1,62 g) bezogen auf 80 g gemahlene, mit Methanol erschöpfend extrahierte und getrocknete Birkenrinde erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 3,65 (t, J = 6,6 Hz, 2H); 2,91 (m, 2H); 2,34 (t, J = 7,4 Hz, 2H); 1,44 (m, 26H) (**Abb. A80**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 179,01; 62,95; 57,36; 57,32; 33,99; 32,60; 29,46; 29,43; 29,29; 29,13; 28,92; 27,73; 27,70; 26,53; 26,48; 25,68; 24,66 (**Abb. A81**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3465 (w), 2927 (s), 2854 (s), 1707 (s), 1637 (m), 846 (m) (**Abb. A72**).

DSC (1. Kühllauf) T_{k1} = 52,1 °C (**Abb. A82**) (1. Kühllauf) T_{k2} = 59,6 °C (**Abb. A82**)
(2. Heizlauf) T_m = 80,4 °C (**Abb. A83**)

Das beige Sediment der verunreinigten 22-Hydroxydocosansäure (B-HDS-S) wurde mit H_2O (200 ml) versetzt und unter Rühren mit verdünnter Salzsäure (3,7 %ig) auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt. Es wurde 10 Minuten nachgerührt und anschließend die Suspension mit einer Tischzentrifuge zentrifugiert (4427 g, Raumtemperatur, 10 min). Der klare farblose Überstand wurde dekantiert und das beige Sediment mit Ethanol (96 %ig; 50 ml) versetzt. Anschließend wurde die ethanolische Suspension unter Rühren für eine Dauer von 10 Minuten auf 78 °C erwärmt, wobei ein Rückfluss beobachtet wurde. Es wurde eine in der Siedehitze anhaltende leichte Trübung erhalten. Anschließend wurde der Rührer abgeschaltet, das Gemisch langsam abgekühlt und die nach 19 Stunden erhaltene Suspension scharf abgesaugt. Der Kolben wurde mit Ethanol (99 %ig; 20 ml) gespült, der Rückstand mit Ethanol (99 %ig; 20 ml) gewaschen und die klaren, leicht-gelben Filtrate vereint. Der weiße und amorphe Rückstand wurde in Ethanol (99 %ig; 200 ml) aufgenommen und das Gemisch unter Rühren auf 78 °C erhitzt. Dabei wurde ein Rückfluss beobachtet und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die leicht-trübe gelbliche Lösung wurde scharf abgesaugt. Das klare gelbe Filtrat wurde mittels Rotationsverdampfer (30 °C, 66 mbar) eingengt. Der feste wachsartige Rückstand wurde mit Ethanol (99 %ig; 10 ml) versetzt und das Gemisch unter Rühren für eine Dauer von 10 Minuten auf 78 °C erhitzt, wobei ein Rückfluss beobachtet wurde. Anschließend wurde die Heizung und der Rührer abgeschaltet und die klare Lösung langsam abgekühlt. Nach 24 Stunden wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension scharf abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Ethanol (99 %ig; 20 ml) gewaschen, 24 Stunden im Abzug gelagert und anschließend im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{(\text{Ende})}$ = 1,2 mbar, 25 Stunden) getrocknet. 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) wurde als cremefarbener amorpher Feststoff (**Abb. A84**) in 0,9 % Ausbeute (720 mg) bezogen auf 80 g gemahlene, mit Methanol erschöpfend extrahierte und getrocknete Birkenrinde erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm] = 11,97 (s, 1H); 4,32 (s, 1H); 2,18 (t, J = 7,4 Hz, 2H); 1,44 (m, 4H); 1,23 (s, 36H) (**Abb. A85**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm] = 174,40; 60,60; 33,54; 32,44; 29,00; 28,92; 28,86; 28,81; 28,64; 28,44; 25,40; 24,38 (**Abb. A86**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3273 (w), 2918 (s), 2850 (s), 1708 (s) (**Abb. A76**).

DSC (1. Kühllauf) $T_{k1} = 70,1$ °C (**Abb. A87**) (1. Kühllauf) $T_{k2} = 89,7$ °C (**Abb. A87**)
(2. Heizlauf) $T_{m1} = 76,6$ °C (**Abb. A88**) (2. Heizlauf) $T_{m2} = 94,5$ °C (**Abb. A88**)

3.6 Synthese von Methacrylaten auf der Basis nachwachsender Rohstoffe

3.6.1 Synthese von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA)

In einem Vierhalskolben (1000 ml) ausgestattet mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter, zwei Gaskappen und fünf Schlifffklemmen wurden Dichlormethan (300 ml), 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on (500 mmol; 82,1 g) und Triethylamin (570 mmol; 79 ml) vorgelegt und das resultierende Gemisch mittels Eisbad unter langsamen Rühren gekühlt. Die Apparatur wurde mit Argon gespült und ein mit Argon gefüllter Ballon am Rückflusskühler angebracht. Die Temperatur der klaren beige-gelben homogenen Reaktionslösung wurde innerhalb von 45 Minuten mit Hilfe einer Kältemischung (Eis/Kochsalz) weiter auf -13 °C verringert. Die Apparatur wurde zum Ausschluss von Licht vollständig mit Alufolie umhüllt und die Drehzahl des Rührers deutlich erhöht. Eine klare leicht-rosafarbene Lösung aus destilliertem Methacryloylchlorid (600 mmol; 58,6 ml) in Dichlormethan (50 ml) wurde über einen Tropftrichter innerhalb von 3 Stunden unter Rühren zugetropft, wobei ein Anstieg der Temperatur auf 9 °C nach dem Ende des Zutropfens beobachtet wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde 17 Stunden nachgerührt, wobei der Rundkolben lichtgeschützt in der Kältemischung verblieb. Die gelbe Suspension wurde scharf abgesaugt, der Kolben mit Dichlormethan (3×10 ml) gespült und der Filterkuchen mit Dichlormethan (300 ml) gewaschen. Die vereinigte Lösung wurde nacheinander mit Salzsäure (3,6 % ig; 3×100 ml), wässriger Kaliumcarbonatlösung³ (1 M; 2×100 ml) und mit Wasser (3×100 ml) gewaschen. Die resultierende Lösung wurde 60 Minuten über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan (50 ml) gewaschen. Das klare farblose Filtrat wurde mittels Rotationsverdampfer (1. 25 °C, 350 mbar 2. 25 °C, $p_{(\text{Ende})} = 10$ mbar, 20 min) eingengt. Das Rohprodukt wurde als klare, hellgelbe/bernsteinfarbene, viskose Flüssigkeit in 75 % (87,1 g) Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on erhalten.

Das Rohprodukt (87 g) wurde in Ethylacetat (174 ml) unter Erhalt einer klaren hellgelben/bernsteinfarbenen Lösung gelöst. Eine große Säule (Länge = 60 cm, Volumen = 400 ml, Außendurchmesser = 3,3 cm) wurde mit Al_2O_3 (basisch; 490 g) gefüllt, durch leichtes Klopfen mit einem Korkring verdichtet, mit einer Schicht (2 cm) Seesand abgeschlossen und mit einem Tropftrichter (mit Druckausgleich) ausgestattet. Die homogene Lösung wurde mit Hilfe der Schwerkraft über die Säule geleitet und die Säule mit Ethylacetat (400 ml) gespült. Sämtliche Fraktionen wurden vereint und die Lösung mittels Rotationsverdampfer (1. 25 °C, 93 mbar, 2. 25 °C, $p_{(\text{Ende})} = 10$ mbar, 20 min) eingengt. Aus der „Säulenfiltration“ wurde 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on als klare

³ 27,6 g K_2CO_3 in 200 ml H_2O (1 M)

hellbernsteinfarbene Flüssigkeit in 92,5 % (80,5 g) Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte Rohprodukt erhalten.

Das aus der Säulenfiltration erhaltene 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (80,5 g) wurde bei Raumtemperatur mit einem Gemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat (4:1 v/v; 563 ml) vermischt und die resultierende klare farblose Lösung im Gefrierschrank (-20 °C) platziert. Nach 2 Stunden wurde die Lösung zur Auslösung der Kristallisation intensiv geschüttelt und anschließend zurück in den Gefrierschrank gestellt. Nach 18 Stunden wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt und unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (22 °C, $p_{(\text{Ende})} = 0,08$ mbar, 4 Stunden) getrocknet. Die weißen Kristalle wurden dann mit Argon überschichtet und im Gefrierschrank (-20 °C) gelagert. Der Überstand aus der Kristallisation wurde unter Einsatz eines Rotationsverdampfers (1. 25 °C, 150 mbar, 2. 25 °C, $p_{(\text{Ende})} = 10$ mbar) eingengt. Die erhaltene klare hellbernsteinfarbene Lösung wurde mit *n*-Hexan und Ethylacetat (4:1 v/v) vermischt und unter gleichen Bedingungen der Kristallisationsvorgang wiederholt. Insgesamt wurde dieser Prozess 4 Mal durchgeführt. Nach Trocknung der kristallinen Fraktionen mittels Drehschieberpumpe (22 °C, $p_{(\text{Ende})} = 0,08$ mbar, 4 Stunden) wurde 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on in Form weißer Kristalle in 81 % Ausbeute (65,2 g) in Bezug auf die eingesetzte Menge an mittels Säulenchromatographie gereinigtem Produkt erhalten. Bei der Synthese von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (**Abb. A89**) wurde eine Ausbeute von 56,2 % (65,2 g) in Bezug auf das eingesetzte 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,19 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H); 7,01 (m, 2H); 6,32 (s, 1H); 5,73 (s, 1H); 2,88 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 2,74 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 2,13 (s, 3H); 2,04 (s, 3H) (**Abb. A90**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 207,71; 165,93; 149,15; 138,49; 135,85; 129,26; 127,18; 121,53; 45,05; 30,07; 29,01; 18,38 (**Abb. A91**).

DSC (1. Kühllauf) $T_k = -3$ °C (**Abb. A92**) (2. Heizlauf) $T_m = 29,3$ °C (**Abb. A93**)

3.6.2 Synthese von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)-propyl)phenyldodecanoat / 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (Isomeregemisch) (MA-EEL) und säulenchromatographische Auftrennung der Konstitutionsisomere

In einem Dreihalskolben ausgestattet mit Rührfisch, Thermometer und Rückflusskühler wurden 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat, EEL; 12 mmol; 4,35 g), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (0,09 mmol; 10 mg) und Hydrochinon (0,09 mmol; 10 mg) vorgelegt. Unter Rühren wurde Methacrylsäure (22,77 mmol; 1,92 ml) bei Raumtemperatur zudosiert und der Reaktionsansatz 144 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether (30 ml) versetzt und mit gesättigter Natriumchloridlösung (ca. 36 g NaCl / Liter Wasser; 3 × 30 ml) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit Wasser (30 ml) gewaschen und mit Natriumsulfat unter Rühren 12 Stunden getrocknet. Die Suspension wurde filtriert, der

Filterkuchen mit Diethylether (30 ml) gewaschen und die klaren bernsteinfarbenen Filtrate vereint. Der Kolbeninhalt wurde unter Einsatz eines Rotationsverdampfers eingengt (1. 30 °C, 650 mbar, 2. 30 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 15$ mbar, 20 min). Anschließend wurde der Kolbeninhalt mit Ethylacetat (20 ml) versetzt, wobei eine klare gelbliche Lösung erhalten wurde, welche durch eine dünne mit Aluminiumoxid (basisch; 25 g) gefüllte Säule mittels Schwerkraft geleitet wurde. Die Säule wurde mit Ethylacetat (100 ml) nachgespült und die klare gelbliche Lösung unter Einsatz eines Rotationsverdampfers eingengt (1. 30 °C, 100 mbar, 2. 30 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 15$ mbar, 10 min). Das Trocknen des Rückstandes wurde mittels Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1,5$ mbar, 20 min) und eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. Das Isomerengemisch 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL) (**Abb. A94**) wurde als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit in 63,2 % (3,4 g) Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte EEL erhalten.

Eine große Säule (Länge = 60 cm, Volumen = 400 ml, Außendurchmesser = 3,3 cm) wurde mit Glaswolle (Boden) bestückt. Das Kieselgel 60 (180 g) wurde im Eluenten (*n*-Hexan / Ethylacetat 5:1 v/v; 420 ml) aufgeschlämmt, die Säule nass gepackt und mit einer Schicht Seesand (1 cm) abgeschlossen. Das MA-EEL Rohprodukt (3,02 g) wurde im Eluent (2 ml) unter Erhalt einer klaren und nahezu farblosen Lösung gelöst und auf den Säulenkopf aufgetragen. Der Kolben wurde mit weiteren 2 ml Eluent gespült und die Lösung in gleicher Weise auf den Säulenkopf aufgetragen. Es wurde ein Fraktionsvolumen von 250 ml und ein Betriebsdruck von 400 mbar (Ar) gewählt. Insgesamt wurden 10 Fraktionen gesammelt. Anschließend wurde die Säule mit Ethylacetat (700 ml) bei erhöhtem Betriebsdruck (1 bar) gespült und das Eluat in einer Fraktion gesammelt. Fraktion 10 und die Ethylacetat-Fraktion wurden filtriert und vereint. Die Lösung wurde unter Einsatz eines Rotationsverdampfers eingengt (1. 30 °C, 170 mbar, 2. 30 °C, 100 mbar, 25 min, 3. 30 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 18$ mbar, 5 min). Das Trocknen des Rückstandes wurde mittels Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1,7$ mbar, 20 min) und Einsatz eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. Das Isomerengemisch bestehend aus 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL) (Isomerengemisch) wurde in 83,1 % Ausbeute (2,51 g) in Bezug auf das zur Säulenchromatographie eingesetzte Rohprodukt als klare, hellbernsteinfarbene viskose Flüssigkeit erhalten. Aus der Synthese wurde eine Ausbeute an MA-EEL als Isomerengemisch von 46,7 % (2,51 g) in Bezug auf das eingesetzte EEL erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6,94 (m); 6,81 (m); 6,15 (s); 6,11 (s); 5,61 (s); 5,58 (s); 5,13 (m); 4,18 (m); 3,71 (m); 2,84 (m); 2,56 (m); 2,00 (m); 1,27 (m); 0,88 (m) (**Abb. A95**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 172,11; 172,01; 167,49; 167,27; 151,01; 150,92; 138,52; 136,24; 135,96; 135,73; 126,15; 126,02; 122,78; 122,66; 121,60; 121,43; 113,48; 113,41; 77,28; 76,08; 70,71; 67,83; 63,42; 55,80; 39,97; 36,58; 34,04; 31,92; 29,62; 29,52; 29,35; 29,30; 29,06; 25,04; 22,70; 18,35; 14,14 (**Abb. A96**).

DSC (2. Heizlauf) $T_g = -48$ °C (**Abb. A97**)

Zur säulenchromatographischen Auftrennung der Konstitutionsisomere wurde eine mittlere Säule (Länge = 40 cm, Volumen = 135 ml, Außendurchmesser = 2,4 cm) mit Glaswolle (Boden) bestückt. Kieselgel 60 (60 g) wurde im Eluent (*n*-Hexan / Ethylacetat 5:1 v/v; 150 ml) aufgeschlämmt, die Säule nass gepackt und mit einer Schicht Seesand (1 cm) abgeschlossen. Das Isomerengemisch MA-EEL (810 mg) wurde im Eluent (1 ml) gelöst, wobei eine klare farblose Lösung erhalten wurde, welche auf den Säulenkopf aufgetragen wurde. Der Kolben wurde mit Eluent (1 ml) gespült und die Lösung in gleicher Weise auf den Säulenkopf aufgetragen. Es wurde ein Fraktionsvolumen von je 30 ml gewählt. Der Betriebsdruck während der Säulenchromatographie wurde mit 600 mbar (Ar) gewählt. Insgesamt wurden 72 Fraktionen gesammelt.

Die Fraktionen 1 – 28 enthielten keine Substanzen.

Die Fraktionen 29 – 48 beinhalteten ein Isomer (MA-EEL Isomer 1). Diese Fraktionen wurden filtriert und vereint. Die klare farblose Lösung wurde mittels Rotationsverdampfer eingengt (1. 30 °C, 180 mbar, 2. 30 °C, 100 mbar, 3. 30 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 18$ mbar) und der Rückstand unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1,4$ mbar, 90 min) und eines Rotationsverdampfers getrocknet. Es wurde eine klare, nahezu farblose, viskose Flüssigkeit in 67,5 % Ausbeute (547 mg) in Bezug auf die zur säulenchromatographischen Auftrennung eingesetzte Probenmenge (810 mg) erhalten.

Die Fraktionen 49 – 60 beinhalteten eine Mischfraktion aus beiden Isomeren. Diese Fraktionen wurden nicht aufgearbeitet.

Die Fraktionen 61 – 72 beinhalteten das zweite Isomer (MA-EEL Isomer 2). Diese Fraktionen wurden ebenfalls filtriert und vereint. Die klare farblose Lösung wurde unter Einsatz eines Rotationsverdampfers (1. 30 °C, 180 mbar, 2. 30 °C, 100 mbar, 3. 30 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 16$ mbar) eingengt und der Rückstand unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1,5$ mbar, 240 min) und eines Rotationsverdampfers getrocknet. Es wurde eine klare nahezu farblose viskose Flüssigkeit in 7,8 % Ausbeute (63 mg) in Bezug auf die zur säulenchromatographischen Auftrennung eingesetzte Probenmenge (810 mg) erhalten.

2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 1):

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6,94 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 6,80 (m, 2H); 6,15 (s, 1H); 5,60 (s, 1H); 4,17 (m, 3H); 3,80 (s, 3H); 2,80 (m, 2H); 2,56 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 2,37 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H); 1,96 (s, 3H); 1,75 (m, 2H); 1,27 (m, 16H); 0,88 (m, 3H) (**Abb. A98**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 172,03; 167,47; 151,08; 138,62; 136,23; 136,02; 126,08; 122,80; 121,46; 113,56; 70,73; 67,86; 55,84; 40,00; 34,06; 31,92; 29,63; 29,52; 29,35; 29,30; 29,07; 25,06; 22,70; 18,33; 14,12 (**Abb. A99**).

DSC (2. Heizlauf) $T_g = -49$ °C (**Abb. A100**)

2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 2):

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6,93 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H); 6,81 (m, 2H); 6,11 (s, 1H); 5,58 (s, 1H); 5,14 (m, 1H); 3,79 (m, 3H); 3,75 (m, 1H); 3,68 (m, 1H); 2,96 (d, $J = 6,8$ Hz,

2H); 2,56 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H); 1,99 (m, 1H); 1,93 (s, 3H); 1,75 (m, 2H); 1,27 (m, 16H); 0,88 (m, 3H) (Abb. A101).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 171,96; 167,30; 151,00; 138,60; 136,23; 135,67; 126,01; 122,71; 121,62; 113,46; 76,16; 63,59; 55,84; 36,63; 34,06; 31,92; 29,62; 29,52; 29,35; 29,30; 29,08; 25,06; 22,69; 18,32; 14,12 (Abb. A102).

DSC (2. Heizlauf) $T_g = -48$ °C $T_k = -32,4$ °C $T_m = -26,7$ °C (Abb. A103)

3.6.3 Synthese von 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure / 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF)

In einem Rundkolben (50 ml) ausgestattet mit Rührfisch und Rückflusskühler wurden 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) (8,27 mmol; 2600 mg), Butylhydroxytoluol (77 mg), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (77 mg) und Methacrylsäure⁴ (12,9 ml) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf 70 °C erhitzt und die klare leicht gelbliche Lösung für 94 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die klare gelbliche Lösung mittels präparativer Säulenchromatographie aufgearbeitet. Hierzu wurde eine große Säule (Länge = 60 cm, Volumen = 400 ml, Außendurchmesser = 3,3 cm) mit Glaswolle (Boden) bestückt, mit Kieselgel 60 (180 g) nass gepackt und mit Seesand abgeschlossen. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan / Ethylacetat (1:1 v/v). Es wurde ein Fraktionsvolumen von je 250 ml und ein Betriebsdruck von 300 mbar (Ar) gewählt. Insgesamt wurden 12 Fraktionen gesammelt, wobei das Produkt in den Fraktionen 6 – 12 erhalten wurde. Die Produktfraktionen wurden filtriert, vereint und die erhaltene Lösung unter Einsatz eines Rotationsverdampfers eingeeengt (1. 30 °C, 170 mbar, 2. 30 °C, 100 mbar, 3. 30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 16$ mbar, 4 min). Der Rückstand wurde mittels Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,3$ mbar, 40 min) und unter Einsatz eines Rotationsverdampfers getrocknet. Nach der ersten säulenchromatographischen Reinigung wurde eine klare sehr leicht gelbliche viskose Flüssigkeit in 48,9 % (1,62 g) Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure erhalten.

Zur Abtrennung von verbliebenen Verunreinigungen wurde das Produkt quantitativ erneut säulenchromatographisch gereinigt. Hierzu wurde eine Säule (Länge = 40 cm, Volumen = 130 ml, Außendurchmesser = 2,4 cm) mit Glaswolle (Boden) bestückt, die Säule mit Kieselgel 60 (54 g) nass gepackt und mit Seesand abgeschlossen. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan / Ethylacetat (2:1 v/v). Es wurde ein Betriebsdruck von 400 mbar (Ar) gewählt. Zuerst wurden 24 Fraktionen mit einem Fraktionsvolumen von jeweils 100 ml gesammelt und danach das Fraktionsvolumen für die Fraktionen 25 – 30 auf 200 ml erhöht. Das saubere Produkt wurde in den Fraktionen 18 – 30 detektiert. Diese Fraktionen wurden filtriert und vereint. Die Lösung wurde mittels Rotationsverdampfer eingeeengt (1. 30 °C, 160 mbar, 2. 30 °C, 100 mbar, 3. 30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 16$ mbar, 10 min) und der Rückstand unter Einsatz einer Drehschieberpumpe (30 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,2$ mbar, 640 min) und eines Rotationsverdampfers getrocknet. Es wurde eine klare, nahezu farblose, viskose Flüssigkeit in 55,8 % (904 mg) Ausbeute in Bezug auf die zur säulenchromatographischen Reinigung

⁴ Methacrylsäure wurde unter Vakuum (83 °C, 5 mbar) und Einsatz einer Kapillare destilliert.

eingesetzte Probenmenge (1,62 g) erhalten. Aus der Synthese wurde 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF) (**Abb. A104**) mit einer Ausbeute von 27,3 % (904 mg) in Bezug auf die eingesetzte 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6,13 (s, 1H); 5,59 (s, 1H); 4,89 (m, 4H); 3,62 (t, J = 6,6 Hz, 3H); 2,31 (t, J = 7,5 Hz, 2H); 1,96 (s, 3H); 1,40 (m, 25H) (**Abb. A105**, **A106**(Auswertung der Isomerenverteilung)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 178,48; 173,73; 167,41; 167,18; 136,27; 135,87; 126,15; 125,77; 77,30; 76,94; 76,92; 72,46; 72,44; 72,32; 65,82; 62,79; 39,53; 39,46; 34,02; 33,35; 33,31; 32,51; 32,50; 30,47; 30,36; 29,42; 29,34; 29,27; 29,24; 29,09; 29,01; 28,93; 28,90; 25,65; 25,64; 25,54; 25,50; 25,32; 25,28; 24,68; 18,44; 18,24; 14,03; 13,96 (**Abb. A107**).

DSC (2. Heizlauf) T_g = -60 °C (**Abb. A108**)

3.6.4 Synthese von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS)

In einem Dreihalskolben (250 ml) ausgestattet mit einem Rückflusskühler, Thermometer, Septum und Rührfisch wurden 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) (8,42 mmol; 3 g) und Dichlormethan (20 ml) vorgelegt. Die Apparatur wurde mit Argon gespült und ein mit Argon gefüllter Ballon an dem Rückflusskühler angebracht. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren mit einem Eisbad gekühlt und Triethylamin (19,2 mmol; 2,66 ml) über das Septum hinzugefügt. Nachdem die Suspension eine Temperatur von 3 °C erreichte, wurde destilliertes Methacrylsäurechlorid (20,21 mmol; 1,97 ml) mittels einer Spritze über das Septum langsam hinzugefügt, sodass eine Sumpftemperatur von 5 °C nicht überschritten wurde. Nach der vollständigen Zugabe des Methacrylsäurechlorids wurde eine zunehmende Ausbildung von Triethylammoniumchlorid in Form von kleinen farblosen Nadeln beobachtet, wobei die in Dichlormethan schwerlösliche 22-HDS mit zunehmender Reaktionsdauer in Lösung ging. Der Kolben verblieb im Eisbad und das Reaktionsgemisch wurde für 21 Stunden nachgerührt. Hierbei wurde eine zunehmende Trübung des Reaktionsgemisches beobachtet. Anschließend wurde der Argon-Ballon entfernt, das Septum durch einen Stopfen ersetzt und die Drehzahl des Rührers deutlich erhöht. Salzsäure (37 %ig; 25 ml) wurde unter Ausbildung eines 2-Phasengemisches hinzugefügt, wobei das Triethylammoniumchlorid in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurde der gesamte Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase isoliert. Die wässrige Phase wurde unter mäßigem Schwenken mit Dichlormethan (20 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und mit verdünnter Salzsäure (3,7 %ig; 30 ml) unter mäßigem Schwenken gewaschen. Die isolierte leicht trübe gelbliche organische Phase wurde mit Dichlormethan (50 ml) verdünnt, mit Magnesiumsulfat versetzt und 20 Stunden unter Rühren getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und der Filterkuchen mit Dichlormethan (30 ml) gewaschen. Das klare gelbliche Filtrat wurde mittels Rotationsverdampfer eingeeengt (1. 30 °C, 400 mbar, 2. 30 °C, $p_{(\text{Ende})}$ = 21 mbar, 15 min). Hierbei wurde das Rohprodukt als beiger amorpher wachsartiger und stark nach Methacrylsäure riechender Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wurde unter Einsatz einer

Soxhlet-Apparatur (30 ml) extrahiert. Hierzu wurde die eingesetzte Extraktionshülse vor ihrem Einsatz für eine Dauer von 24 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol erschöpfend extrahiert und danach 12 Stunden im Abzug gelagert. Das Rohprodukt wurde in die Extraktionshülse gegeben und unter Einsatz von *n*-Hexan (300 ml) im Vakuum (40 °C, 160 mbar, 40 Stunden) erschöpfend extrahiert. Anschließend wurde der Extrakt für eine Dauer von 1 Minute auf 50 °C erwärmt und die nahezu klare farblose Lösung heiß filtriert. Das klare leicht gelbliche Filtrat wurde mittels Rotationsverdampfer (30 °C, 160 mbar) eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan (6 ml) versetzt. Anschließend wurde das Gemisch für wenige Sekunden auf 50 °C erhitzt und die klare gelbliche Lösung für 12 Stunden zur Auslösung der Kristallisation bei Raumtemperatur gelagert. Die von Kristallen durchsetzte gelbe Lösung wurde scharf abgesaugt. Der Kolben wurde mit *n*-Hexan (2 × 5 ml) gespült und das Gemisch scharf abgesaugt. Der kristalline Rückstand in der Filternutsche wurde mit *n*-Hexan (5 ml) gewaschen und die erhaltenen Kristalle in *n*-Hexan (50 ml) aufgenommen. Diese Lösung wurde in einem Wasserbad für wenige Sekunden auf 50 °C erhitzt, wobei eine nahezu klare Lösung erhalten wurde. Die heiße Lösung wurde mittels Spritzenfilter (0,2 µm) filtriert und der Spritzenfilter mit *n*-Hexan (50 °C; 5 ml) gespült. Die Filtrate aus der Spritzenfiltration wurden vereint und unter Einsatz eines Rotationsverdampfers (30 °C, 160 mbar) eingengt. Der weiße wachsartige Rückstand wurde mit *n*-Hexan (6 ml) versetzt und unter Erhalt einer leicht gelblichen Lösung für wenige Sekunden auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde die Lösung für eine Dauer von 12 Stunden bei Raumtemperatur zur Auslösung der Kristallisation gelagert. Danach wurden die weißen Kristalle abgesaugt, der Kolben mit *n*-Hexan (10 ml) gespült und der Rückstand mit *n*-Hexan (20 ml) gewaschen. Die erhaltenen weißen Kristalle wurden im Vakuumtrockenschrank (22 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1 \text{ mbar}$, 60 min) getrocknet. 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS) (**Abb. A109**) wurde in Form von weißen Kristallen (**Abb. A110**) in 23,3 % (831 mg) Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 11,38 (s, 1H); 6,10 (s, 1H); 5,55 (s, 1H); 4,14 (t, $J = 6,7 \text{ Hz}$, 2H); 2,35 (t, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 2H); 1,94 (s, 3H); 1,64 (m, 4H); 1,25 (m, 34H) (**Abb. A111**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 180,08; 167,62; 136,54; 125,19; 64,89; 34,06; 29,71; 29,66; 29,61; 29,59; 29,54; 29,45; 29,26; 29,07; 28,61; 25,99; 24,68; 18,35 (**Abb. A112**).

DSC	(1. Kühllauf, 5 K/min) (Abb. A113)	$T_k = 61,7 \text{ °C}$	(2. Heizlauf, 5 K/min) (Abb. A114)	$T_m = 76,5 \text{ °C}$
DSC	(1. Kühllauf, 10 K/min) (Abb. A115)	$T_k = 59,9 \text{ °C}$	(2. Heizlauf, 10 K/min) (Abb. A116)	$T_m = 76,8 \text{ °C}$

3.7 Reinigung von Photopolymeren aus der kationischen Polymerisation in dünnen Schichten und deren Analyse

Die aus den Photo-DSC-Untersuchungen erhaltenen Polymere⁵ Poly(epoxyeugenyllaurat), (PEEL); Poly(epoxyisoeugenyllaurat), (PEiEL); Poly(epoxycinnamyllaurat), (PECL); Poly(epoxymyrtenyllaurat), (PEML); Poly(epoxyestragol) (PEE) und Poly(epoxyanethol), (PEA) (**Abb. A124 – A129**) wurden zuerst in Chloroform unter Erhalt von Lösungen definierter Konzentration (10 mg/ml) gelöst und mittels Dünnschichtchromatographie (DC) untersucht. Mit Ausnahme von Poly(epoxyanethol), welches auf einer neutralen Aluminiumoxidplatte lief, wurden alle anderen bestrahlten Proben auf DC-Kieselgelplatten entwickelt und in der Jodkammer eingefärbt. Als Referenz diente das jeweilige Ausgangsmonomer. Danach wurden die Lösungen mittels Rotationsverdampfer eingeeengt (30 °C, 250 mbar, 15 min). Das Trocknen wurde mittels Drehschieberpumpe (40 °C, $p_{\text{Ende}} = 2$ mbar, 20 min) und unter Einsatz eines Rotationsverdampfers fortgesetzt. Anschließend wurde das jeweilige Polymer (PEEL, PEiEL, PECL, PEML, PEE oder PEA) in dem ausgewählten Eluenten (**Tab. 3**) gelöst. Eine kleine Säule (Länge = 20 cm, Volumen = 16 ml, Außendurchmesser = 1,3 cm) wurde mit Glaswolle (Boden) bestückt. Kieselgel 60 (6,74 g) wurde im ausgewählten Eluenten (**Tab. 3**) z.B. *n*-Hexan/Ethylacetat (18 ml) aufgeschlämmt, die Säule nass gepackt und mit einer Schicht (1 cm) Seesand abgeschlossen. Das jeweilige Photopolymer wurde im Eluenten (0,5 ml) gelöst und auf den Säulenkopf aufgetragen. Der Kolben wurde mit Eluent (0,5 ml) gespült und die Lösung in gleicher Weise auf den Säulenkopf aufgetragen. Eine Ausnahme bildete PEE, welches aufgrund der schlechten Löslichkeit in der mobilen Phase direkt mit Seesand aufgenommen wurde und auf den Säulenkopf aufgetragen wurde. Es wurden 16 Fraktionen mit einem Fraktionsvolumen von jeweils 13 ml bei einem Betriebsdruck von 300 mbar (Ar) erhalten. Anschließend wurde die Säule mit Methanol (50 ml) gespült und das Eluat filtriert. Die erhaltene Lösung wurde mittels Rotationsverdampfer (30 °C, 170 mbar, 60 min) eingeeengt. Das Trocknen wurde mittels Drehschieberpumpe (40 °C, 90 min) unter Einsatz eines Rotationsverdampfers fortgesetzt.

Bei Verwendung von Aluminiumoxid (neutral) als stationäre Phase für die Säulenchromatographie wurde die Säule trocken gepackt, mit *n*-Hexan beschickt und mit Seesand abgeschlossen. Anschließend wurde PEA in der mobilen Phase (1 ml) gelöst und auf den Säulenkopf aufgetragen. Der Kolben wurde mit Eluent (0,5 ml) gespült und die Lösung in gleicher Weise auf den Säulenkopf aufgetragen. Die ¹H-NMR-Spektren der nach vollständiger säulenchromatographischer Reinigung erhaltenen Polymere sind in **Abb. A130 – A135** dargestellt. Eine Übersicht über die Einsatzmengen an Polymer für die Untersuchung mittels DC, die jeweils gewählte mobile bzw. stationäre Phase, die erhaltenen R_f -Werte für das Monomer und die erhaltenen Ausbeuten an Photopolymer sind in **Tab. 3** aufgeführt.

⁵ Die ¹H-NMR- und UV-Vis-Spektren der mit dem Photoinitiator Bis-(4-*tert.*-butyl-phenyl)iodoniumtetrakis-(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) und 2-Isopropylthioxanthon (ITX) versetzten und vorbereiteten Proben für die Bestrahlungsexperimente sind in **Abb. A117 – A123** abgebildet. Zusätzlich sind die UV-Vis-Spektren der reinen Epoxidmonomere EEL, EiEL, ECL, EML, EE und EA ohne Photoinitiator und Sensibilisator dargestellt (**Abb. A123a**).

Tab. 3 Eingesetzte Menge an Polymer, Eluent, stationäre Phase für die Aufreinigung der Photopolymere nach erfolgter Photo-DSC-Untersuchung, R_f -Wert der jeweiligen Monomere und erhaltene Menge an gereinigtem Polymer.

Polymer	Einwaage	Eluent	Verhältnis [ml]:[ml]	Stationäre Phase	R_f -Wert Monomer	Auswaage
	[mg]					Photopolymer (gereinigt)
						[mg]
PEEL	58	<i>n</i> -Hexan / Ethylacetat	5:1	Kieselgel 60	0,14	30
PEiEL	45	<i>n</i> -Hexan / Ethylacetat	7:1	Kieselgel 60	0,22	20
PECL	25	<i>n</i> -Hexan / Ethylacetat	15:1	Kieselgel 60	0,26	14
PEML	35	<i>n</i> -Hexan / Ethylacetat	20:1	Kieselgel 60	0,18	11
PEE	40	<i>n</i> -Hexan / Ethylacetat	15:1	Kieselgel 60 ⁽¹⁾	0,16	21
PEA	36	<i>n</i> -Hexan	-	Aluminiumoxid (neutral)	0,41	25

(1) Die Probe wurde aufgrund der Unlöslichkeit in der mobilen Phase mit Seesand (500 mg) versetzt und auf den Säulenkopf aufgetragen.

Die aufgereinigten Proben wurden zusätzlich mittels FT-IR-Spektroskopie (**Abb. A136 – A141**) und mittels DSC (**Abb. A142 – A147**) untersucht. Neben den in **Tab. 3** aufgeführten synthetisierten Epoxidmonomeren erfolgte die photoinduzierte kationische Polymerisation von SEF. Hieraus wurde ein dünner, klarer, nahezu farbloser nicht-klebriger Film erhalten, welcher unmittelbar nach der Bestrahlung ohne Aufreinigung direkt mittels DSC (**Abb. A148**) untersucht wurde.

3.8 Freie radikalische Polymerisation ausgewählter Methacrylate in Dimethylsulfoxid

3.8.1 Lösungspolymerisation von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 2) in Dimethylsulfoxid

Ein mit 2 Gaskappen, Rückflusskühler, Rührer und Thermometer ausgestatteter Dreihalskolben (50 ml) wurde mit 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 2) (3,49 mmol; 1565 mg), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,043 mmol; 7,02 mg) und Dimethylsulfoxid (7,45 g) befüllt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch das Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (5 mbar). Der Kolben wurde über Ballons mit Argon belüftet und aufgetaut. Der Vorgang wurde insgesamt 3 Mal durchgeführt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch in einem Ölbad 21 Stunden bei 70 °C gerührt. Der Kolbeninhalt wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur tropfenweise in Methanol (70 ml) unter Rühren eingetragen. Der Überstand wurde dekantiert. Das gefällte und getrocknete Polymer wurde unter Rühren in Trichlormethan (3 ml) gelöst. Die viskose Lösung wurde anschließend unter Rühren in Methanol (30 ml) eingetroppt. Diese Umfällung wurde 3 Mal wiederholt und das

Polymer über Nacht im Abzug getrocknet. Anschließend wurde das Polymer im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{Ende}} = 1 \text{ mbar}$, 24 Stunden) getrocknet. Poly(MA-EEL) wurde als weißer Feststoff mit 42,2 % (661 mg) Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Menge an Monomer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6,81 (m); 4,02 (s); 3,74 (s); 2,71 (s); 2,51 (s); 1,89 (s); 1,71 (s); 1,26 (s); 0,88 (m) (**Abb. A149**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 177,42; 172,14; 171,93; 150,89; 138,51; 138,33; 136,58; 122,65; 121,45; 113,53; 77,27; 70,03; 68,63; 55,82; 45,07; 39,84; 34,02; 31,92; 29,66; 29,57; 29,37; 29,34; 29,12; 25,03; 22,70; 18,48; 14,15 (**Abb. A150**).

GPC: $M_n = 42 \text{ kg/mol}$ $M_w = 112 \text{ kg/mol}$ $\bar{D} = 2,7$

$P_n = 94$ $P_w = 250$

DSC (2. Heizlauf) $T_g = 52 \text{ °C}$ (**Abb. A151**)

3.8.2 Lösungspolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) in Dimethylsulfoxid

Ein mit 2 Gaskappen, Rückflusskühler, Rührer und Thermometer ausgestatteter Dreihalskolben (50 ml) wurde mit 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) (4,31 mmol; 1g), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,043 mmol; 7,02 mg) und Dimethylsulfoxid (9,2 g) befüllt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (5 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und das Reaktionsgemisch wieder aufgetaut. Der Vorgang wurde insgesamt 3 Mal durchgeführt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch in einem Ölbad 21 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Kolbeninhalt in Methanol (70 ml) unter Rühren eingetropfelt. Der Überstand wurde dekantiert. Das gefällte und getrocknete Polymer wurde in Trichlormethan (3 ml) unter Rühren gelöst. Die klare viskose Lösung wurde unter Rühren in Methanol (30 ml) eingetropfelt. Die Umfällung wurde 3 Mal wiederholt und das Polymer anschließend über Nacht im Abzug getrocknet. Danach wurde das Polymer im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{Ende}} = 1,1 \text{ mbar}$, 24 Stunden) getrocknet. Poly(HKMA) wurde als weißer spröder Feststoff mit 78,9 % (789 mg) Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Menge an Monomer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,03 (m); 2,80 (m); 2,13 (m); 1,45 (m) (**Abb. A152**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 207,68; 176,03; 175,65; 175,46; 175,17; 175,09; 148,82; 138,88; 129,46; 129,34; 129,17; 121,45; 121,20; 121,00; 77,35; 54,34; 46,28; 45,90; 45,70; 45,01; 30,17; 30,14; 29,00; 19,91; 18,28 (**Abb. A153**).

GPC: $M_n = 49,6 \text{ kg/mol}$ $M_w = 126,6 \text{ kg/mol}$ $\bar{D} = 2,6$

$P_n = 214$ $P_w = 545$

DSC (2. Heizlauf) $T_g = 83 \text{ °C}$ (**Abb. A154**)

3.8.3 Copolymerisation von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)-propyl)phenyldodecanoat / 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (Isomerengemisch) (MA-EEL) und 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) in Dimethylsulfoxid

Ein mit 2 Gaskappen, Rückflusskühler, Rührer und Thermometer ausgestatteter Dreihalskolben (50 ml) wurde mit 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (Isomerengemisch) (MA-EEL) (2,17 mmol; 975 mg), 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) (2,18 mmol; 508 mg), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,043 mmol; 7,1 mg) und Dimethylsulfoxid (9 g) befüllt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (5 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und anschließend das Reaktionsgemisch aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 21 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der trübe Kolbeninhalt in Methanol (80 ml) unter Rühren eingetropf, wobei ein weißer Niederschlag erhalten wurde. Der Überstand wurde dekantiert. Das gefällte und getrocknete Copolymer wurde in Trichlormethan (3 ml) unter Rühren gelöst. Die farblose viskose Lösung wurde unter Rühren in Methanol (30 ml) getropft. Der Vorgang wurde 2 Mal wiederholt. Das Copolymer wurde über Nacht im Abzug getrocknet und anschließend im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1,4$ mbar, 23 Stunden). Poly(MA-EEL-co-HKMA) wurde als weißer Feststoff mit 59,2 % (878 mg) Ausbeute in Bezug auf die eingesetzten Mengen an Monomeren erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6,91 (m); 4,02 (s); 3,72 (s); 2,83 (s); 2,72 (s); 2,52 (s); 2,11 (s); 1,72 (m); 1,26 (s); 0,87 (t, $J = 6,4$ Hz) (**Abb. A155**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 207,72; 177,14; 176,00; 175,67; 172,07; 171,86; 150,91; 148,78; 138,73; 138,57; 138,36; 136,49; 129,34; 122,68; 121,37; 121,14; 120,93; 113,47; 77,27; 69,99; 68,76; 55,79; 45,67; 45,19; 44,95; 39,86; 34,00; 31,90; 30,05; 29,63; 29,53; 29,35; 29,31; 29,08; 28,93; 25,02; 22,69; 19,89; 18,38 (**Abb. A156**).

GPC: $M_n = 88,9$ kg/mol $M_w = 784,5$ kg/mol $\bar{D} = 8,8$

DSC (2. Heizlauf) $T_g = 44$ °C (**Abb. A157**)

3.8.4 Lösungspolymerisation von 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)-octadecansäure / 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF) in Dimethylsulfoxid

Ein mit 2 Gaskappen, Rückflusskühler, Rührer und Thermometer ausgestatteter Dreihalskolben (50 ml) wurde mit 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure / 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF) (2 mmol; 800 mg), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,025 mmol; 4,02 mg) und Dimethylsulfoxid (5,17 g) befüllt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (5 mbar). Der Kolben

wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und das Reaktionsgemisch anschließend aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 21 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Kolbeninhalt in Wasser (destilliert; 60 ml) unter Rühren eingetropf. Das gefällte Polymer wurde isoliert, mit Methanol (20 ml) versetzt und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aufgrund der starken Trübung des Überstandes durch kleine Polymerpartikel wurde das Methanol mit Hilfe einer mit Spritzenfilter (0,2 µm) und Kanüle ausgestatteten Spritze entnommen und durch frisches Methanol (20 ml) ersetzt. Die im Spritzenfilter befindlichen Polymerpartikel wurden dem Kolbeninhalt wieder zugefügt, indem der Spritzenfilter mit frischem Methanol gespült wurde. Der Vorgang wurde insgesamt 6 Mal durchgeführt, das Polymer isoliert und über Nacht im Abzug getrocknet. Danach wurde das Polymer im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{Ende}} = 1,1$ mbar, 24 Stunden) getrocknet. Poly(MA-SEF) wurde als weißer Feststoff mit 82,6 % (661 mg) Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Menge an Monomer erhalten.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3391 (m), 2927 (s), 2854 (s), 1707 (s) (**Abb. A158**).

DSC (2. Heizlauf) $T_g = 10$ °C (**Abb. A159**)

3.8.5 Lösungspolymerisation von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS) in Dimethylsulfoxid

Ein mit 2 Gaskappen, Rückflusskühler, Rührer und Thermometer ausgestatteter Dreihalskolben (50 ml) wurde mit 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS) (1,5 mmol; 637 mg), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,018 mmol; 3,01 mg) und Dimethylsulfoxid (3,87 g) befüllt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (5 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und das Reaktionsgemisch anschließend aufgetaut. Der Vorgang wurde insgesamt 3 Mal durchgeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 21 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Kolbeninhalt in Methanol (40 ml) unter Rühren eingetropf, wobei das Polymer als farbloser Niederschlag erhalten wurde. Der klare farblose Überstand wurde dekantiert. Zum getrockneten Rückstand wurde Trichlormethan (2 ml) hinzugefügt und 15 Minuten nachgerührt. Hierbei wurden unlösliche Bestandteile beobachtet. Die erhaltene Suspension wurde unter Rühren in Methanol (20 ml) eingetropf. Anschließend wurde die trübe Suspension zentrifugiert (6624 g, Raumtemperatur, 2 min). Der klare farblose Überstand wurde dekantiert. Zu dem weißen, gallertartigen Rückstand wurde Tetrahydrofuran (6 ml) hinzugegeben und das Gemisch 20 Minuten nachgerührt. Die klare farblose Lösung wurde unter Rühren in Methanol (60 ml) eingetropf, wobei ein farbloser und gallertartiger Niederschlag erhalten wurde. Die Suspension wurde erneut zentrifugiert (6624 g, Raumtemperatur, 2 min). Der klare farblose Überstand wurde dekantiert. Das Polymer wurde in Tetrahydrofuran (1 ml) gelöst, wobei nach 2 Stunden eine viskose klare Lösung erhalten wurde. Die Lösung wurde unter Rühren in Methanol (10 ml) eingetropf und ein Niederschlag erhalten. Die Suspension wurde zentrifugiert (6624 g, Raumtemperatur, 2 min), der klare farblose Überstand dekantiert und das Polymer 10 Stunden im Abzug getrocknet. Anschließend wurde das Polymer im Vakuumtrockenschrank

(45 °C, $p_{\text{Ende}} = 1$ mbar, 24 Stunden) getrocknet. Poly(MA-HDS) wurde als weißer Feststoff in 17,7 % Ausbeute (113 mg) in Bezug auf die eingesetzte Menge an Monomer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ [ppm] = 10,64 (s); 3,93 (s); 2,21 (t, $J = 7,4$ Hz); 1,57 (s); 1,31 (m); 1,03 (m); 0,90 (m) (**Abb. A160**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ [ppm] = 178,50; 175,45; 66,29; 46,88; 46,57; 35,18; 31,73; 31,65; 31,60; 31,48; 31,32; 31,09; 30,15; 28,09; 25,93 (**Abb. A161**).

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3376 (w), 2918 (s), 2850 (s), 1708 (s) (**Abb. A162**).

DSC (1. Kühllauf, 5 K/min) $T_k = 63,6$ °C (2. Heizlauf, 5 K/min) $T_m = 73,9$ °C
(**Abb. A163**) (**Abb. A164**)

DSC (1. Kühllauf, 10 K/min) $T_k = 62,6$ °C (2. Heizlauf, 10 K/min) $T_m = 74,1$ °C
(**Abb. A165**) (**Abb. A166**)

3.9 Freie radikalische (Co)Polymerisation ausgewählter Methacrylate in Diethylcarbonat

3.9.1 Homopolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on

Ein Dreihalskolben (50 ml) wurde mit Rührer, Kühler, 2 Gaskappen und einem mit Argon gefüllten Ballon ausgestattet. 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (30 mmol; 6968 mg), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,3 mmol; 49,25 mg) und Diethylcarbonat (29559 mg) wurden hinzugefügt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch das Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (8 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und anschließend das Reaktionsgemisch aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 60 Minuten bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das erhaltene klare Reaktionsgemisch unter Rühren in Methanol (300 ml) getropft, wobei ein weißer Niederschlag erhalten wurde. Die Suspension wurde mit einem Uhrglas bedeckt und zur weiteren Sedimentation über Nacht im Abzug platziert. Der klare farblose Überstand wurde dekantiert und der weiße Rückstand wurde in Chloroform (3 ml) gelöst. Die farblose Lösung wurde unter Rühren in Methanol (30 ml) getropft, wobei ein weißer Niederschlag erhalten wurde. Der Vorgang wurde 3 Mal wiederholt und das erhaltene Polymer über Nacht im Abzug getrocknet. Anschließend wurde das Polymer im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{Ende}} = 1,3$ mbar, 24 Stunden) getrocknet. Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) wurde als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 19,6 % (1365 mg) in Bezug auf die eingesetzte Menge an Monomer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,03 (m, 4H); 2,13 (m, 12H) (**Abb. A167**).

GPC: $M_n = 36,8 \pm 0,9$ kg/mol $M_w = 94 \pm 1,9$ kg/mol $\bar{D} = 2,6$

$P_n = 158$ $P_w = 405$

DSC (2. Heizlauf) $T_g = 70$ °C (**Abb. A168**)

3.9.2 Homopolymerisation von Laurylmethacrylat

Ein Dreihalskolben (50 ml) wurde mit Rührer, Kühler, 2 Gaskappen und einem mit Argon gefüllten Ballon ausgestattet. Laurylmethacrylat (30 mmol; 7634 mg), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,3 mmol; 49,26 mg) und Diethylcarbonat (29548 mg) wurden hinzugefügt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch das Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (7 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und anschließend das Reaktionsgemisch aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 60 Minuten bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das erhaltene klare Reaktionsgemisch unter Rühren in Methanol (300 ml) getropft, wobei ein weißer Niederschlag erhalten wurde. Der trübe Überstand wurde dekantiert und der weiße Rückstand unter Rühren in Chloroform (3 ml) gelöst. Die farblose Lösung wurde unter Rühren in Methanol (30 ml) getropft, wobei ein weißer Niederschlag erhalten wurde. Der Vorgang wurde 3 Mal wiederholt und das Polymer über Nacht im Abzug getrocknet. Anschließend wurde das Polymer im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{Ende}} = 1,3$ mbar, 24 Stunden) getrocknet. Poly(laurylmethacrylat) wurde als klare stark klebrige viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 3,9 % (296 mg) in Bezug auf die eingesetzte Menge an Monomer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 3,91 (s, 2H); 1,27 (m, 28H) (**Abb. A169**).

GPC: $M_n = 39,3 \pm 1,6$ kg/mol $M_w = 96,2 \pm 1,8$ kg/mol $\bar{D} = 2,5 \pm 0,1$

$P_n = 154$ $P_w = 378$

DSC (2. Heizlauf) $T_g = -49$ °C (**Abb. A170**)

3.9.3 Statistische Copolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on mit Laurylmethacrylat in einem stöchiometrischen Verhältnis der Monomere

Ein Dreihalskolben (50 ml) wurde mit einem Rührer, Kühler, Septum, zwei Gaskappen und einem mit Argon gefüllten Ballon ausgestattet. 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (10,06 mmol; 2337 mg), Laurylmethacrylat (10 mmol; 2543 mg), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,201 mmol; 33,02 mg) und Diethylcarbonat (19700 mg) wurden hinzugefügt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (8 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und anschließend das Reaktionsgemisch aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 60 Minuten bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das erhaltene klare Reaktionsgemisch unter Rühren in Methanol (250 ml) getropft, wobei ein weißer Niederschlag erhalten wurde. Der Überstand wurde dekantiert und der weiße Niederschlag unter Rühren in Chloroform (7 ml) gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren in Methanol (70 ml) getropft und die erhaltene trübe Lösung zur Sedimentation für 24 Stunden gelagert. Der Überstand wurde dekantiert und der Rückstand unter Rühren in Chloroform (7 ml) gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren in Methanol (70 ml) getropft und der Überstand dekantiert. Das erhaltene weiße Copolymer wurde über Nacht im Abzug getrocknet. Die Trocknung wurde anschließend im

Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{Ende}} = 1,2$ mbar, 24 Stunden) fortgesetzt. Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-*co*-laurylmethacrylat) wurde als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 20,2 % (985 mg) in Bezug auf die eingesetzte Menge an Monomeren erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,06 (m); 3,95 (s); 2,81 (m); 2,14 (s); 1,24 (m) (**Abb. A171, Tab. A1**).

GPC: $M_n = 50 \pm 1,2$ kg/mol $M_w = 117 0,3$ kg/mol $\text{Đ} = 2,3$

DSC (2. Heizlauf) $T_g = 17$ °C (**Abb. A172**)

3.10 Erstellung eines Copolymerisationsdiagramms für die freie radikalische Copolymerisation ausgewählter Methacrylate in Lösung

3.10.1 Homopolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on, *n*-Butylmethacrylat und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in Dimethylsulfoxid

3.10.1.1 Homopolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on in Dimethylsulfoxid

Ein Dreihalskolben (50 ml) wurde mit einem Rührer, Kühler, Septum, 2 Gaskappen und einem mit Argon gefüllten Ballon ausgestattet. 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (39,99 mmol; 9289 mg), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,402 mmol; 66,04 mg) und Dimethylsulfoxid (39600 mg) wurden hinzugefügt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (8 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und anschließend aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Danach wurde der Kolben bei 70 °C gerührt. Die Proben wurden nach 20, 40 und 60 Minuten mit einer Spritze durch das Septum entnommen und unter Rühren in die 10-fache Menge an Methanol eingetropt. Der Überstand wurde dekantiert und die weißen getrockneten Homopolymere in Chloroform gelöst. Die erhaltene Lösung wurde unter Rühren in die 10-fache Menge Methanol getropft. Dieser Schritt wurde wiederholt und die Homopolymere über Nacht im Abzug getrocknet. Anschließend erfolgte die Trocknung im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{Ende}} = 1$ mbar, 24 Stunden). Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) wurde nach 20 Minuten Reaktionsdauer mit 46,4 %, nach 40 Minuten mit 65,6 % und nach 60 Minuten mit 61 % Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Menge an Monomer erhalten. Die Ergebnisse aus der Untersuchung der Homopolymere mittels GPC und DSC sind in **Tab. 4** zusammengefasst.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,04 (m, 4H); 2,80 (m, 4H); 2,13 (m, 5H); 1,45 (m, 3H) (**Abb. A173**_(20 min), **A174**_(40 min), **A175**_(60 min)).

Tab. 4 Zahlenmittlere Molmasse (M_n), Gewichtsmittlere Molmasse (M_w), Polymerisationsgrad (P_n und P_w), Dispersität des Molekulargewichts (\mathcal{D}) und Glasübergangstemperatur (T_g) von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) (Poly(HKMA)) nach 20, 40 und 60 Minuten Reaktionszeit aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in DMSO bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C.

Reaktionsdauer	M_n	M_w	P_n	P_w	\mathcal{D}	$T_g^{(1)}$
[min]	[kg mol ⁻¹]	[kg mol ⁻¹]				[°C]
20	144,3	493	622	2125	3,4	85
40	117,4	429,6	506	1852	3,7	83
60	112,7	448,4	485	1933	4,0	84

(1) Die Messkurven aus den Untersuchungen mittels DSC befinden sich im Anhang (**Abb. A176 – 178**).

3.10.1.2 Homopolymerisation von *n*-Butylmethacrylat in Dimethylsulfoxid

Ein Dreihalskolben (50 ml) wurde mit einem Rührer, Kühler, Septum, 2 Gaskappen und einem mit Argon gefüllten Ballon ausgestattet. *n*-Butylmethacrylat (39,96 mmol; 5682 mg), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,402 mmol; 65,98 mg) und Dimethylsulfoxid (39600 mg) wurden hinzugefügt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch das Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (8 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und anschließend das Reaktionsgemisch aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Danach wurde der Kolben bei 70 °C gerührt. Nach einer Reaktionsdauer von jeweils 20, 40 oder 60 Minuten wurde das gesamte auf Raumtemperatur abgekühlte homogene Reaktionsgemisch unter Rühren in Methanol (500 ml) getropft. Anschließend wurde der Dreihalskolben mittels Flüssigstickstoff abgekühlt, sodass sich der an der Kolbenwand befindliche Polymerfilm ablöste, und ebenfalls in das Methanol unter Rühren eingetragen. Der Überstand wurde dekantiert und das Polymer über Nacht im Abzug getrocknet. Anschließend wurde das Polymer in Chloroform (3 ml) unter Erhalt einer klaren viskosen Lösung gelöst und unter Rühren in Methanol (30 ml) getropft. Der Vorgang wurde wiederholt und das Polymer über Nacht im Abzug getrocknet. Anschließend erfolgte die Trocknung im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,2$ mbar, 24 Stunden). Poly(*n*-butylmethacrylat) wurde nach 20 Minuten Reaktionsdauer mit 6,1 %, nach 40 Minuten mit 10,1 % und nach 60 Minuten mit 18,4 % Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Menge an Monomer erhalten. Die Ergebnisse aus der Untersuchung der Homopolymere mittels GPC und DSC sind in **Tab. 5** zusammengefasst.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 3,94 (s, 2H); 1,70 (m, 6H); 0,95 (m, 6H) (**Abb. A179**_(20 min), **A180**_(40 min), **A181**_(60 min)).

Tab. 5 Zahlenmittlere Molmasse (M_n), Gewichtsmittlere Molmasse (M_w), Polymerisationsgrad (P_n und P_w), Dispersität des Molekulargewichts (\mathcal{D}) und Glasübergangstemperatur (T_g) von Poly(*n*-butylmethacrylat) (Poly(BMA)) nach 20, 40 und 60 Minuten Reaktionszeit aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in DMSO bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C.

Reaktionsdauer	M_n	M_w	P_n	P_w	\mathcal{D}	$T_g^{(1)}$
[min]	[kg mol ⁻¹]	[kg mol ⁻¹]				[°C]
20	33,5	50,8	236	357	1,5	31
40	33,3	50,8	234	357	1,5	31
60	32,8	51,7	231	364	1,6	32

(1) Die Messkurven aus den Untersuchungen mittels DSC befinden sich im Anhang unter **Abb. A182 – 184**.

3.10.1.3 Homopolymerisation von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in Dimethylsulfoxid

Ein Dreihalskolben (50 ml) wurde mit einem Rührer, Kühler, 2 Gaskappen und einem mit Argon gefüllten Ballon ausgestattet. 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (3148 mg; 20,02 mmol), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (0,201 mmol; 33,03 mg) und Dimethylsulfoxid (19700 mg) wurden hinzugefügt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch das Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (8 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und anschließend das Reaktionsgemisch aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Anschließend wurde der Kolben im Ölbad platziert und bei 70 °C gerührt. Nach 60 Minuten wurde das Reaktionsgemisch unter intensivem Rühren in *n*-Hexan (250 ml) getropft. Hierbei wurde ein 3-Phasengemisch erhalten. Die untere Phase bestand aus einer klaren, viskosen farblosen Masse, welche von Dimethylsulfoxid umgeben war. Die obere anteilsreichere farblose Phase bestand hauptsächlich aus *n*-Hexan. Nach dem Dekantieren des Überstands verblieb das Polymer als Sediment im Becherglas und wurde über Nacht offen im Abzug getrocknet. Am nächsten Tag wurde das Polymer unter Rühren in Aceton (6 ml) gelöst. Die klare farblose viskose Lösung wurde unter Rühren in ein binäres Fällungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Toluol (4:1 v/v; 60 ml) getropft. Das Polymer wurde als klare, farblose viskose Masse erhalten. Der Überstand wurde dekantiert und das Polymer erneut unter Rühren in Aceton gelöst (4 ml). Die Lösung wurde unter Rühren in das binäre Fällungsmittelgemisch (*n*-Hexan/Toluol 4:1 v/v; 40 ml) getropft und der Überstand dekantiert. Das Polymer wurde als klare, farblose, viskose klebrige Flüssigkeit erhalten und über Nacht im Abzug getrocknet. Die Trocknung wurde anschließend im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,1$ mbar, 24 Stunden) fortgesetzt. Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) wurde als farbloser Feststoff mit 23,3 % (733 mg) Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Menge an Monomer erhalten. Die Ergebnisse aus der Untersuchung der Homopolymere mittels GPC und DSC sind in **Tab. 6** zusammengefasst.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 4,05 (s, 2H); 2,56 (s 2H); 2,28 (s, 6H); 1,67 (m, 2H); 0,97 (m, 3H) (**Abb. A185**).

Tab. 6 Zahlenmittlere Molmasse (M_n), Gewichtsmittlere Molmasse (M_w), Polymerisationsgrad (P_n und P_w), Dispersität des Molekulargewichts (\mathfrak{D}) und Glasübergangstemperatur (T_g) von Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) (Poly(DMAEMA)) nach 60 Minuten Reaktionszeit aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in DMSO bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C.

Reaktionsdauer	M_n	M_w	P_n	P_w	\mathfrak{D}	T_g
[min]	[kg mol ⁻¹]	[kg mol ⁻¹]				[°C]
60	17	40 ± 2	108	253	2,3	19

(1) Die Messkurve aus den Untersuchungen mittels DSC befindet sich im Anhang unter **Abb. A186**.

3.10.2 Copolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on mit *n*-Butylmethacrylat in Dimethylsulfoxid mit $X_{(\text{HKMA})} = 80, 60, 40$ und 20 Mol-%

Ein Dreihalskolben (50 ml) wurde mit einem Rührer, Kühler, Septum, 2 Gaskappen und einem mit Argon gefüllten Ballon ausgestattet. 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on,

n-Butylmethacrylat, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) und Dimethylsulfoxid wurden hinzugefügt⁶. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch das Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (8 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und anschließend das Reaktionsgemisch aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Anschließend wurde der Kolben bei 70 °C gerührt. Die Proben wurden nach 20, 40 und 60 Minuten mit einer Spritze durch das Septum entnommen und unter Rühren in die 10-fache Menge an Methanol, bezogen auf das Probenvolumen, getropft. Der Überstand wurde dekantiert und der Rückstand in Chloroform unter Rühren gelöst. Die viskose Lösung wurde unter Rühren in die 10-fache Menge Methanol getropft. Der Vorgang wurde wiederholt und die Copolymere über Nacht offen im Abzug vorgetrocknet. Anschließend wurden die Copolymere im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1,1$ mbar, 24 Stunden) getrocknet. Die erhaltenen Polymere wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und DSC untersucht.

0,8 (¹H-NMR: **Abb. A187 – A189**, DSC: **Abb. A190 – A192**); 0,6 (¹H-NMR: **Abb. A193 – A195**, DSC: **Abb. A196 – A198**); 0,4 (¹H-NMR: **Abb. A199 – A201**, DSC: **Abb. A202 – A204**); 0,2 (¹H-NMR: **Abb. A205 – A207**, DSC: **Abb. A208 – A210**).

3.10.3 Copolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on mit 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in Dimethylsulfoxid für $X_{\text{(HKMA)}} = 80, 60$ und 40 Mol-%

Ein Dreihalskolben (50 ml) wurde mit Rührer, Kühler, 2 Gaskappen und einem mit Argon gefüllten Ballon ausgestattet. 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on, 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) und Dimethylsulfoxid wurden entsprechend der in **Tab. A2** angegebenen Mengen hinzugefügt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch das Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (8 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und anschließend das Reaktionsgemisch aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Anschließend wurde der Kolben bei 70 °C gerührt. Nach 60 Minuten wurde der gesamte auf Raumtemperatur abgekühlte Kolbeninhalt unter Rühren in die 10-fache Menge *tert*-Butylmethylether getropft. Der Überstand wurde dekantiert und der schleimige weiße Niederschlag in Aceton unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde in die 10-fache Menge *tert*-Butylmethylether unter Rühren eingetropft und der Überstand dekantiert. Der Vorgang wurde wiederholt und die Produkte über Nacht im Abzug vorgetrocknet. Anschließend wurden die Copolymere im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{\text{(Ende)}} = 1,2$ mbar, 24 Stunden) getrocknet. Die erhaltenen Polymere wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und DSC untersucht.

0,8 (¹H-NMR: **Abb. A211**, DSC: **Abb. A212**); 0,6 (¹H-NMR: **Abb. A213**, DSC: **Abb. A214**); 0,4 (¹H-NMR: **Abb. A215**, DSC: **Abb. A216**).

⁶ Die Einsatzmengen für jede Durchführung sind in **Tab. A2** zusammengefasst.

3.10.4 Copolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on mit 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in Dimethylsulfoxid für $X_{(\text{HKMA})} = 20 \text{ Mol-\%}$

Ein Dreihalskolben (50 ml) wurde mit Rührer, Kühler, 2 Gaskappen und einem mit Argon gefüllten Ballon ausgestattet. 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (1167 mg; 5,02 mmol), 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (3140 mg; 19,97 mmol), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (41 mg; 0,25 mmol) und Dimethylsulfoxid (24620 mg) wurden hinzugefügt. Die Entfernung von Sauerstoff erfolgte durch das Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Evakuierung (8 mbar). Der Kolben wurde über einen mit Argon gefüllten Ballon belüftet und anschließend das Reaktionsgemisch aufgetaut. Der Vorgang wurde 3 Mal durchgeführt. Anschließend wurde der Kolben bei 70 °C gerührt. Nach 60 Minuten wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte klare farblose Reaktionslösung in die 10-fache Menge *n*-Hexan (300 ml) unter Rühren eingetropf. Der Überstand wurde dekantiert und das zähflüssige geleeartige Sediment über Nacht im Abzug vorgetrocknet. Am Folgetag wurde der gebildete Überstand dekantiert. Der Rückstand wurde unter Rühren mit Aceton (14 ml) versetzt, wobei eine klare farblose Lösung erhalten wurde. Diese Lösung wurde unter Rühren in ein binäres Fällungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Toluol (4:1 v/v; 140 ml) getropft. Der Überstand wurde dekantiert und der Rückstand erneut unter Rühren in Aceton (6 ml) gelöst. Die Lösung wurde in die 10-fache Menge des binären Fällungsmittelgemisches (60 ml) getropft und der Überstand dekantiert. Das weiße Copolymer wurde über Nacht im Abzug getrocknet. Anschließend wurde das Copolymer im Vakuumtrockenschrank (45 °C, $p_{(\text{Ende})} = 1,2 \text{ mbar}$, 24 Stunden) getrocknet. Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) wurde als weißes Copolymer in 25,7 % (1106 mg) Ausbeute in Bezug auf die eingesetzten Monomeren erhalten. Das erhaltene Polymer wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (**Abb. A217**) und DSC (**Abb. A218**) untersucht.

3.11 Methoden und Geräte

3.11.1 NMR-Spektroskopie

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messungen wurden in ausgewählten deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K mit einem Bruker Fourier 300 NMR Spektrometer durchgeführt. Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte bei 300 MHz. Die Aufnahme der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren erfolgte bei 75 MHz.

3.11.2 FT-IR-Spektroskopie

Mit einem FT-IR-Spektrometer Spectrum Two von PerkinElmer wurden die FT-IR-Spektren der ausgewählten Monomere und Polymere im Bereich zwischen 4000 und 600 cm^{-1} unter Einsatz von universellem ATR-Zubehör aufgenommen.

3.11.3 DSC-Untersuchungen

DSC-Untersuchungen wurden mit einem Q2000 von TA Instruments durchgeführt. Dazu wurde die Probe (ca. 4,5 – 10 mg) in einen TA Tzero Aluminiumtiegel eingewogen und mit einem Deckel mit Hilfe einer Presse verschlossen. Die gewählte Heiz- und Kühlrate ist in der entsprechenden Abbildungsunterschrift der DSC-Kurve enthalten. Der zweite Heizlauf wurde

zur Bestimmung der physikalischen Vorgänge innerhalb der Polymerproben ausgewertet. Bei der Untersuchung von niedermolekularen Verbindungen wurde der Kühl- und Heizlauf ausgewertet. Der Spülgasstrom (Stickstoff) betrug während der Messung 50 ml min^{-1} .

3.11.4 Photo-DSC

Die photoinduzierte Polymerisation wurde mit einer DSC TA Q2000 von TA Instruments untersucht. Als Lichtquelle diente eine UV-LED, die bei einer Wellenlänge von 395 nm emittiert. Für die photoinduzierten kationischen Polymerisationen wurde eine Lichtintensität von 180 mW cm^{-2} und für die freien radikalischen Polymerisationen 100 mW cm^{-2} gewählt. Die Lichtintensität wurde mit einem USB 4000 Spektrometer von Ocean Optics bestimmt. Das Starten und Stoppen der Bestrahlungen wurde mit einem an der DSC angeschlossenen Shutter-System durchgeführt [79]. Die Proben (5 mg) wurden jeweils in einen TA Tzero-Aluminiumtiegel eingewogen. Die photoinduzierte Polymerisation wurde unter Stickstoffatmosphäre (50 ml min^{-1}) durchgeführt. Die Bestrahlungsdauer der synthetisierten Epoxide variierte nach Erreichen von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (EEL, EiEL, ECL, EML, EE und EA) zwischen 1 und 60 Minuten. Die Bestrahlung von SEF erfolgte bei einer Temperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Dauer von 40 Minuten. 22-HDS wurde nach dem Erreichen von $95 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Dauer von 40 Minuten bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer der Methacrylate variierte nach Erreichen von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (MA-EEL (Isomer 1), MA-EEL (Isomerengemisch), MA-SEF (Isomerengemisch), MA-HDS und LMA) zwischen 1 und 60 Minuten.

3.11.4.1 Photoinduzierte kationische Polymerisation von Epoxiden und 22-Hydroxydocosansäure in Masse

Die synthetisierten Epoxide (2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat, EEL), 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat, EiEL), (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-cinnamyllaurat, ECL), (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-myrtentyl-laurat, EML), 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxyestragnol, EE) und 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol, EA)) sowie die aus Birkenrinde und Korkpulver isolierte 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) wurden jeweils in Gegenwart von 4 Gew.-% Bis-(4-*tert.*-butyl-phenyl)iodoniumtetrakis-(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (Photoinitiator) und 0,1 Gew.-% 2-Isopropylthioxanthon (Sensibilisator), beides jeweils in Bezug auf die eingesetzte Masse an Monomer, kationisch polymerisiert. Die Einwaagen der eingesetzten Substanzen sind in **Tab. 7** zusammengefasst.

Tab. 7 Einwaage an Monomer, Photoinitiator und Sensibilisator (ITX), welche für eine Photo-DSC-Untersuchung eingesetzt wurden. Neben den synthetisierten Epoxidmonomeren (EEL, EiEL, ECL, EML, EE und EA) wurden die aus Korkpulver und Birkenrinde isolierte mittelständige Epoxidfettsäure SEF und als Modellsubstanz die ω -Hydroxyfettsäure 22-HDS als Monomere eingesetzt.

Monomer	Monomer [mg]	Photoinitiator [mg]	ITX [mg]
EEL	479,08	20,075	0,521
EiEL	478,97	19,982	0,492
ECL	479,03	20,052	0,511
EML	479,03	20,036	0,502
EE	479,08	20,014	0,52
EA	174,54	7,297	0,18
SEF	479,13	19,963	0,493
22-HDS	478,63	19,977	0,498

Zur weiteren Untersuchung wurden nach erfolgter Bestrahlung ausgewählte Proben säulenchromatographisch aufgereinigt (siehe Kapitel 3.7).

3.11.4.2 Photoinduzierte freie radikalische Polymerisation der synthetisierten Methacrylate in Masse

Die Monomere (2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-Methoxy-4-(3-hydroxy-2-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (Isomerengemisch) (MA-EEL) und 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure / 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF)) wurden jeweils als Konstitutionsisomerengemische unter Einsatz von Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinat (Irgacure[®] TPO-L; 1 Gew.-% in Bezug auf die jeweils eingesetzte Masse an Monomer) als Photoinitiator photoinduziert polymerisiert. Zusätzlich wurde das anteilsreichere isolierte Isomer 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 1) in gleicher Weise bestrahlt. Die Einsatzmengen für die Probenvorbereitung sind in **Tab. 8** aufgeführt.

Tab. 8 Übersicht über die Einwaagen an Methacrylatmonomer und Photoinitiator (Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinat (Irgacure[®] TPO-L)) für die Untersuchung mittels Photo-DSC.

Methacrylat	Monomer [mg]	Photoinitiator [mg]
MA-EEL (Isomerengemisch)	255,01	2,55
MA-SEF (Isomerengemisch)	213	2,12
MA-EEL (Isomer 1)	250,02	2,52
MA-HDS	202,04	2,03
LMA	311,33	3,12

3.11.5 Massenspektrometrische Charakterisierung mittels HRMS

Die neuen Epoxidmonomere EEL, EiEL, ECL und EML sowie das bereits bekannte Monomer EE wurden mit einem hochauflösenden HPLC/ESI(+)-QTOF-MS-System (HPLC: Nexera XR Flüssigchromatograph, Shimadzu; ESI(+)-QTOF-MS: X500R QTOF, Dual-Spray Elektrospray-Ionenquelle, Sciex) vermessen. Weitere Angaben sind der Referenz [80] zu entnehmen.

3.11.6 Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Untersuchungen der in THF löslichen Polymere wurden mit einer Viscotek GPCmax von Malvern Instruments durchgeführt, welche mit einem Säulenofen (35 °C), einer Vorsäule und zwei Säulen (T6000M, General Mixed, Org 300 x 8.0 mm, Viscotek) ausgestattet war. Die Detektion wurde mit einem Brechungsindexdetektor VE 3580 RI Detector von Viscotek durchgeführt. Die Flussrate des Eluenten THF betrug 1 ml min⁻¹. Poly(methylmethacrylat)-Standards der Firma Showa Denko (Molmassen 1850, 6830, 20100, 73200, 218000, 608000 und 1050000 g mol⁻¹) wurden für die Kalibrierung verwendet. Das zu untersuchende Polymer (10 mg) wurde in THF (2 ml) über einen Zeitraum von 8 Stunden mit Hilfe der Schüttelplatte gelöst und mittels PTFE-Spritzenfilter (0,2 µm) filtriert. Es wurden jeweils 50 µl der Polymerlösung injiziert.

3.11.7 Elementaranalyse

Ein Elementaranalysator Vario MICRO Cube wurde zur Untersuchung von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) (Poly(HKMA-co-DMAEMA)) mit X_(HKMA) = 40, 60 und 80 Mol-% im Comonomergemisch, sowie der Homopolymere Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) (Poly(HKMA)) und Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) (Poly(DMAEMA)) aus der mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid eingesetzt. Die Temperatur des Verbrennungsrohrs betrug 1150 °C und die des Reduktionsrohrs 850 °C. Bei den Messungen wurden Helium (1,25 bar mit 200 ml min⁻¹) und Sauerstoff (2 bar mit 28 – 30 ml min⁻¹) verwendet. Zur Signaldetektion wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit einer Genauigkeit von <0,1 % absolut verwendet. Vor der Messung der (Co)Polymere wurden die ersten beiden Plätze (1 und 2) im Probenkarussell nicht bestückt und mit der Methode "Blank ohne O₂" gemessen. Die Plätze 3 bis 6 wurden in gleicher Weise nicht bestückt und mit der Methode "Blank mit O₂" (3 und 4) und mit "Blank ohne O₂" (5 und 6) gemessen. Die Plätze 7 bis 10 wurden mit Acetanilid (2 mg +/- 10 Gew.-%) als RunIns in gefalteten Zinnschiffchen beladen und die Methode "2mgChem80s" gewählt. Die Positionen 11 bis 14 wurden für die Bestimmung des Tagesfaktors mit Sulfanilamid (2 mg +/- 10 Gew.-%) und der Methode "2mgChem80s" ausgewählt. Die zu messenden Proben (2 mg +/- 10 Gew.-%) wurden in Zinnschiffchen eingewogen, kubisch gefaltet und mit der "2mgChem80s"-Methode gemessen. Jede Probe wurde 3 Mal eingewogen und gemessen. Nach insgesamt 15 Messungen wurden 3 Einwaagen von Sulfanilamid (2 mg +/- 10 Gew.-%) mit der "2mgChem80s"-Methode gemessen, um den Tagesfaktor erneut zu bestimmen bevor anschließend die Proben untersucht wurden. Zusätzlich wurden die C/N- und C/H-Verhältnisse aus den Quotienten der Ergebnisse bestimmt. Aus der Dreifachbestimmung der jeweiligen Probe ergaben sich die nach **Gl. (1)** angegebenen Massen an elementarem Stickstoff (N) in Milligramm.

$$m(N[mg]) = (Probenmasse [mg] * N [\%])/100 \quad (1)$$

Diese Masse an Stickstoff wurde zunächst in Gramm umgerechnet (**Gl. (2)**).

$$m(N[g]) = m(N[mg])/1000 \quad (2)$$

Um anschließend die Stoffmenge an Stickstoff zu erhalten wurde die erhaltene Masse durch die molare Masse von Stickstoff geteilt (**Gl. (3)**).

$$n(N[mol]) = m(N[g])/M(N \left[\frac{g}{mol} \right]) \quad (3)$$

Unter der Voraussetzung, dass keine weiteren stickstoffhaltigen Gruppen oder Verunreinigungen in der Probe enthalten sind, kann die Stoffmenge an Stickstoff mit der Stoffmenge an DMAEMA gleichgesetzt werden (**Gl. (4)**).

$$n(N[mol]) = n(DMAEMA [mol]) \quad (4)$$

Über die molare Masse des stickstoffhaltigen Monomers DMAEMA (**Gl. (5)**) und der Stoffmenge an Stickstoff kann die absolute Masse an eingebautem Monomer nach **Gl. (6)** berechnet werden.

$$M(DMAEMA \left[\frac{g}{mol} \right]) = 157,1 \frac{g}{mol} \quad (5)$$

$$m(DMAEMA[g]) = n(DMAEMA[mol]) * M(DMAEMA \left[\frac{g}{mol} \right]) \quad (6)$$

Diese absolute Masse vom eingebauten DMAEMA wird benötigt, um auf die absolute Masse an HKMA in der Probe zu schließen (**Gl. (7)**). Unter der Voraussetzung, dass in der Probe keine Verunreinigungen wie Lösemittel oder Nebenprodukte enthalten sind, kann **Gl. (7)** angewendet werden.

$$m(HKMA[g]) = \text{Proben Gewicht [g]} - m(DMAEMA[g]) \quad (7)$$

Über die Molare Masse von HKMA aus **Gl. (8)** kann die Stoffmenge an HKMA mit **Gl. (9)** berechnet werden.

$$M(HKMA \left[\frac{g}{mol} \right]) = 232,3g/mol^* \quad (8)$$

$$n(HKMA[mol]) = m(HKMA[g])/M(HKMA \left[\frac{g}{mol} \right]) \quad (9)$$

Die gesamte Stoffmenge der Probe kann unter den beschriebenen Voraussetzungen aus **Gl. (10)**, als Summe der einzelnen Stoffmengen der beiden eingebauten Monomere berechnet werden.

$$n(\text{gesamt}[mol]) = n(HKMA[mol]) + n(DMAEMA[mol]) \quad (10)$$

Für die Molaritäten der einzelnen Monomere wird die jeweilige Stoffmenge durch die gesamte Stoffmenge geteilt (**Gl. (11) – Gl. (12)**).

$$\text{Molarität}(HKMA) = n(HKMA[mol])/n(\text{gesamt}[mol]) \quad (11)$$

$$\text{Molarität}(DMAEMA) = n(DMAEMA[mol])/n(\text{gesamt}[mol]) \quad (12)$$

In Summe ergeben die Molaritäten der eingesetzten Monomere definitionsgemäß immer 1 bzw. 100 % (Gl. (13)).

$$1 = \text{Molarität}(\text{DMAEMA}) + \text{Molarität}(\text{HKMA}) \quad (13)$$

3.11.8 Zentrifugen

Die wässrigen Proben aus der Suberin-Depolymerisation von Birkenrinde und Korkpulver wurden mit einer Avanti J-20 XP der Firma Beckman Coulter zentrifugiert. Die Zentrifuge wurde mit einem Festwinkelrotor mit 6 Plätzen á 500 ml ausgestattet. Nach dem Abtrennen des wässrigen Überstands wurde das Sediment erneut zentrifugiert. Hierzu wurde eine Tischzentrifuge Frontier 5706 von der Firma Ohaus eingesetzt. Die Zentrifuge verfügte über einen Festwinkelrotor, ausgestattet mit 6 Plätzen á 50 ml bzw. mit Reduzierstücken für 10 ml.

4. Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits erwähnt, können die in der Natur verfügbaren Sekundärmetabolite, wie z.B. Phenylpropanoide, Terpenoide oder die Rinde der Korkeiche (*Quercus suber*) und der Hängebirke (*Betula pendula*) wertvolle Ausgangsmaterialien auf der Suche nach neuen Monomeren darstellen. Die in ätherischen Ölen vorkommenden verdampfbaren Phenylpropanoide (Eugenol, Isoeugenol, Zimtalkohol, Estragol und Anethol) und ein Terpenoid (Myrtenol) werden zu bisher nicht in der Literatur beschriebenen monofunktionellen Epoxiden und Methacrylaten umgesetzt und anschließend polymerisiert. Die in den Naturstoffen Korkpulver und Birkenrinde enthaltenen ω -Hydroxyfettsäuren (9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS)) werden als Reinstoffe isoliert und als Monomere für eine direkte Anwendung in Polymerisationen untersucht. Zusätzlich erfolgt die Umsetzung der ω -Hydroxyfettsäuren zu monofunktionellen Methacrylaten. Die Methacrylmonomere werden polymerisiert und die Ergebnisse diskutiert.

Die erhaltenen Ergebnisse aus den photoinduzierten Polymerisationen werden hinsichtlich der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{max}), der Umsätze sowie der Zeit (t_{max}) zum Erreichen der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht und untereinander verglichen. Die Polymere werden hinsichtlich ihrer Molekulargewichtsverteilung und ihrer Glasübergangstemperatur untersucht. Neben den Homopolymeren der Methacrylate werden unter Einsatz kommerzieller Monomere (*n*-Butylmethacrylat, 2-(Dimethylamino)-ethylmethacrylat und Laurylmethacrylat) statistische Copolymere hergestellt. Hierbei wird die Zusammensetzung der Copolymere und ihr Anwendungsbereich diskutiert. Eine zusammenfassende Übersicht der bisher nicht in der Literatur beschriebenen Monomere ist in **Abb. 8** dargestellt.

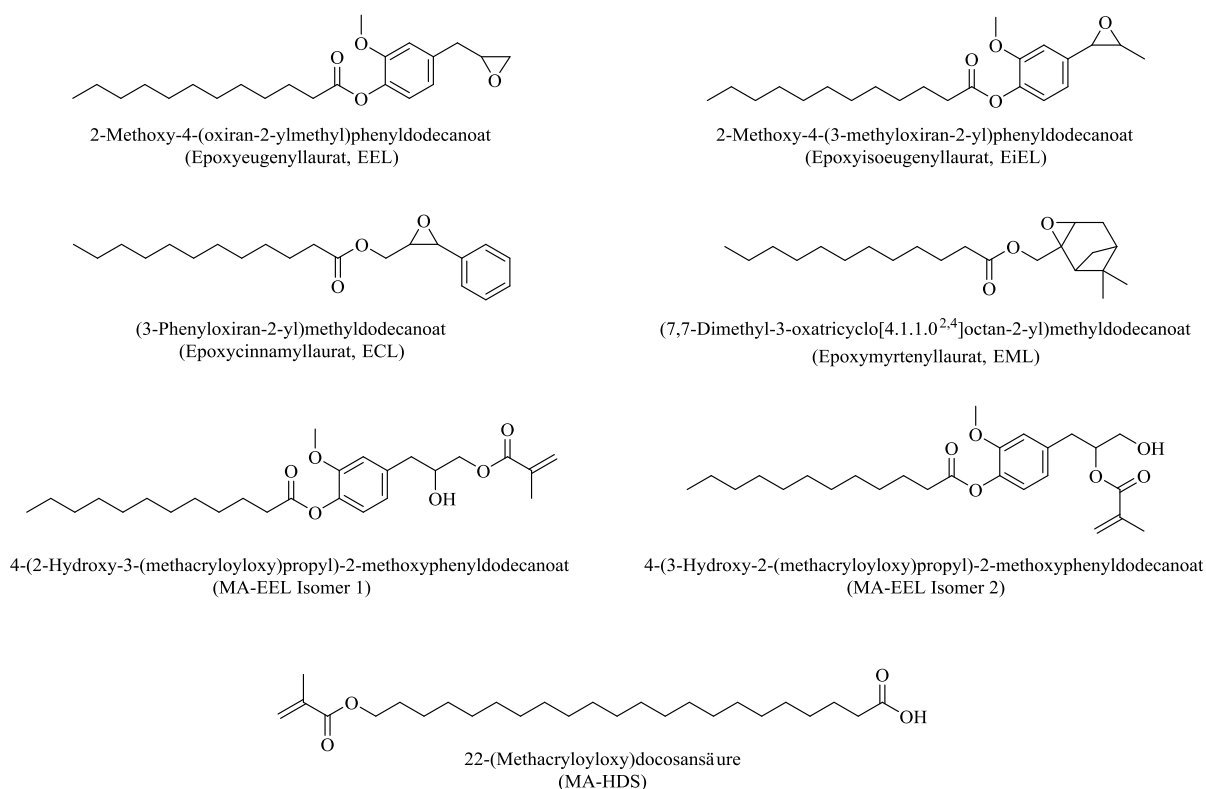


Abb. 8 Chemische Strukturformeln der im Rahmen dieser Arbeit auf der Basis nachwachsender Rohstoffe synthetisierten und bisher nicht in der Literatur beschriebenen Monomere 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat, EEL), 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat, EiEL), (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxycinnyllaurat, ECL), (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxymyrtenyllaurat, EML), 4-(2-Hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)-2-methoxyphenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 1), 4-(3-Hydroxy-2-(methacryloyloxy)propyl)-2-methoxyphenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 2) und 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS).

4.1 Synthese ausgewählter Laurylester aus Phenylpropanoiden und eines α -Pinens und die Epoxidierung olefinischer Strukturelemente

Die mit jeweils einer Hydroxygruppe substituierten Phenylpropanoide Eugenol, Isoeugenol, Zimtalkohol und das α -Pinenderivat Myrtenol wurden zur Vermeidung von Nebenreaktionen während der anschließenden Epoxidierungen zuerst mit Lauroylchlorid unter Einsatz einer aus der Literatur [81] bekannten Vorschrift verestert (**Abb. 9**). Die unterschiedlichen Laurylester Eugenyllaurat (EL), Isoeugenyllaurat (iEL), Cinnamyllaurat (CL) und Myrtenyllaurat (ML) wurden als Rohprodukte in hohen Ausbeuten (>95 %) in Bezug auf die eingesetzten Alkohole bzw. Phenole erhalten. Nach der ersten Reinigung mittels „Säulenfiltration“ unter Einsatz von Al₂O₃ (basisch) wurden Ausbeuten von >88 % ausgehend von den eingesetzten Rohprodukten erhalten. Die weitere Reinigung erfolgte für EL, iEL und CL mittels Umkristallisation und für ML unter Einsatz der Säulen chromatographie. Die Ausbeuten der Reinstoffe lagen zwischen 58 und 63 % in Bezug auf die eingesetzten Alkohole bzw. Phenole. Die Ausbeute der Laurylester steigt in der Reihenfolge CL < iEL < ML = EL (**Tab. 9**). Die Phenylpropanoide Estragol und Anethol enthalten eine Methoxygruppe. Diese Stoffe wurden daher direkt epoxidiert.

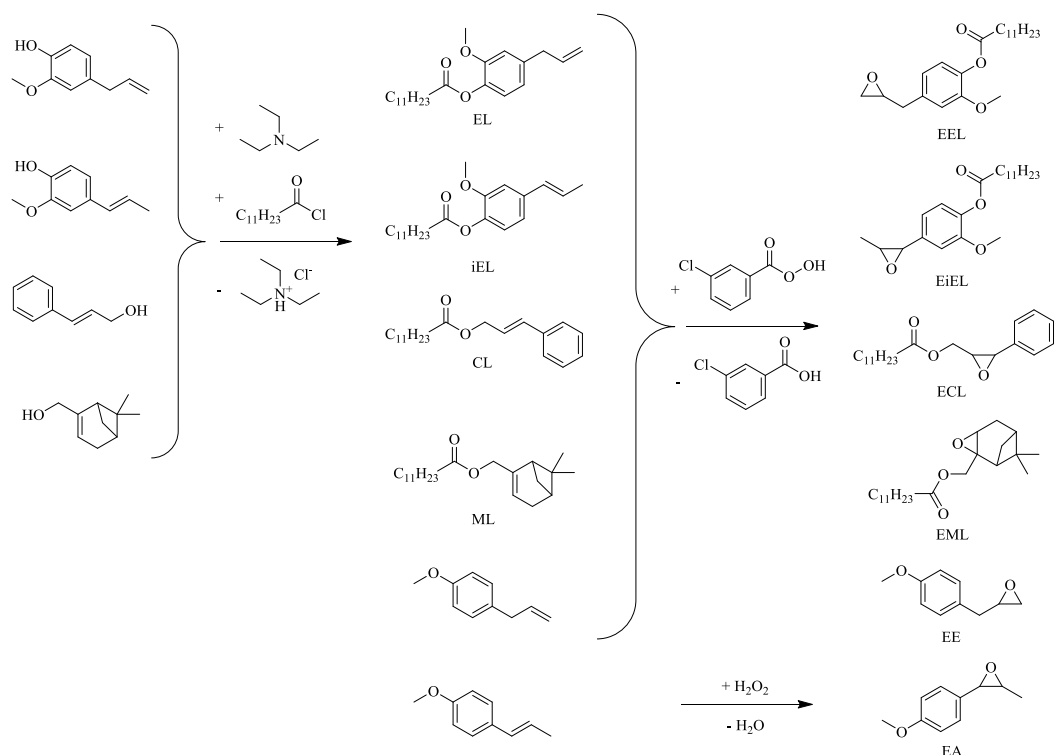


Abb. 9 Synthesewege zur Herstellung von Epoxyeugenyllaurat (EEL), Epoxyisoeugenyllaurat (EiEL), Epoxycinnamyllaurat (ECL), Epoxymyrtenyllaurat (EML), Epoxyestragol (EE) und Epoxyanethol (EA), ausgehend von Eugenol, Isoeugenol, Zimtalkohol, Myrtenol, Estragol und Anethol.

Die Epoxidierungen von EL, iEL, CL, ML und Estragol erfolgten ausgehend von Literaturvorschriften [43, 82]. Aufgrund der Bildung von Emulsionen und Einfärbungen während der Aufarbeitung wurde diese mit verdünnter Natronlauge anstelle von NaHSO₃-Lösung im Fall von Epoxyisoeugenyllaurat, Epoxymyrtenyllaurat und Epoxyestragol durchgeführt [44]. Da eine Epoxidierung von Anethol unter Einsatz von *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) zur Bildung von 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)-3,6-dimethyl-1,4-dioxan [83] aufgrund der Empfindlichkeit von Epoxyanethol gegenüber anwesenden Hydronium-Ionen [82] führt, erfolgte die Epoxidierung von Anethol unter Einsatz von Acetonitril, Methanol, Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid (30 %) in leicht-basischer Umgebung [45]. Die Aufreinigung der hergestellten Epoxide wurde entweder mittels Umkristallisation oder Säulenchromatographie durchgeführt. Die erhaltenen Ausbeuten und die Ergebnisse der thermischen Untersuchung von Epoxyeugenyllaurat (EEL), Epoxyisoeugenyllaurat (EiEL), Epoxycinnamyllaurat (ECL), Epoxymyrtenyllaurat (EML), Epoxyestragol (EE) und Epoxyanethol (EA) sind in **Tab. 9** zusammengefasst.

Tab. 9 Ausbeuten der synthetisierten Laurate (Eugenyllaurat (EL), Isoeugenyllaurat (iEL), Cinnamyllaurat (CL), Myrtenyllaurat (ML)), der synthetisierten Epoxidmonomere (Epoxyeugenyllaurat (EEL), Epoxyisoeugenyllaurat (EiEL), Epoxycinnamyllaurat (ECL), Epoxymyrtenyllaurat (EML), Epoxyestragol (EE) und Epoxyanethol (EA)) und das mittels DSC untersuchte Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Epoxide (**Abb. 9**).

		DSC ⁽⁴⁾					
		Epoxide					
Olefin	Epoxid	Ausbeute		Kühllauf	Heizlauf	Weitere Übergänge im Heizlauf	
		Olefin	Epoxid			T _k	T _m
		[%]	[%]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
EL	EEL	63,4 ⁽¹⁾	40,1 ⁽¹⁾	-35,6	29,8	-23,4 ⁽⁵⁾	-30,1 ⁽⁶⁾
iEL	EiEL	59,4 ⁽¹⁾	68,9 ⁽²⁾	-37,4	-27,6	-	-
CL	ECL	57,6 ⁽¹⁾	17,1 ⁽¹⁾	15,1	31,8	-	-
ML	EML	63,6 ^(2,3)	62,7 ⁽²⁾	-38,8	5,4	-	-
-	EE	-	75,3	-42,7	-3,2	-41,5 ⁽⁷⁾	-
-	EA	-	39,3 ⁽²⁾	-42,7	-5,8	-26,2 ⁽⁸⁾	-

(1) Aufreinigung mittels Umkristallisation

(2) Aufreinigung mittels Säulenchromatographie

(3) Das Rohprodukt ML wurde mit einer Ausbeute von 93,4 % erhalten und direkt in der anschließenden Epoxidierung eingesetzt.

(4) Methode: Aufheizen von Raumtemperatur auf 40 °C (5 K/min); Abkühlen von 40 °C auf -75 °C (5 K/min); isothermes Segment für 15 min vor dem zweiten Aufheizen von -75 °C auf 40 °C (5 K/min).

(5) Zusätzliches Signal einer Kristallisation im zweiten Heizlauf (**Abb. A33**).

(6) Zusätzliches Signal eines Schmelzens im zweiten Heizlauf (**Abb. A33**).

(7) Zusätzliches Signal einer Kristallisation im zweiten Heizlauf (**Abb. A57**).

(8) Zusätzliches Signal einer Kristallisation im zweiten Heizlauf (**Abb. A63**).

Die hergestellten Epoxide wurden mit Ausbeuten zwischen 17 und 75 % in der Reihenfolge steigender Ausbeute ECL << EA < EEL < EML < EiEL < EE erhalten und mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und FT-IR-Spektroskopie untersucht. Die thermische Untersuchung der Epoxide mittels DSC zeigte charakteristische Schmelz- und Kristallisationspeaks. Mit Ausnahme der bei Raumtemperatur erhaltenen festen Verbindungen EEL und ECL lagen die Schmelzpunkte von EiEL, EML, EE und EA deutlich unterhalb der Raumtemperatur (**Tab. 9**). Die relativ niedrigen Schmelzpunkte der Epoxidverbindungen sind für ein Vermischen der Monomere mit dem Photoinitiator und Sensibilisator vor einer photoinduzierten Polymerisation vorteilhaft.

4.2 Kinetik der kationischen photoinduzierten Polymerisation von Epoxiden auf Basis von derivatisierten Phenylpropanoiden und eines α -Pinens

Die photoinduzierte Polymerisation der synthetisierten Epoxidmonomere wurde mit 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator, der das Licht bei 395 nm absorbiert und dem Initiator Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)-aluminat [84] untersucht. Die UV-Vis-Spektren (**Abb. A123a**) der neuen Epoxidmonomere zeigen keine Absorption bei der für die photoinduzierte Polymerisation gewählten Bestrahlungswellenlänge (395 nm). Ausschließlich ITX absorbiert das Licht bei dieser Wellenlänge (**Abb. A123b**). Nach der Anregung von ITX mit Licht findet ein

photoinduzierter Elektronentransfer zwischen dem Sensibilisator und dem Photoinitiator statt, was zur Bildung einer konjugierten Säure führt. Letztere initiiert die photoinduzierte kationische Polymerisation der Epoxidverbindung. Obwohl sich die Substituenten R₁ und R₂ (**Abb. 6**) an jeweils beiden Kohlenstoffen der Epoxidgruppe bei EEL, EiEL, ECL, EML, EE und EA unterscheiden wurde erwartet, dass die Ringöffnungsreaktion der mittelständigen Epoxide EiEL, ECL, EML und EA zu zwei Isomeren führt, während die endständigen Epoxide EEL und EE bevorzugt eine Isomerstruktur des Ringöffnungsproduktes bilden sollten. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass die Isomerisierungsreaktion auch zur Bildung von Aldehyden bzw. Ketonen führt [85, 86, 87]. Die Untersuchung der Reaktionsgemische nach der Photopolymerisation mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zeigte nur unter Einsatz der endständigen Epoxide EEL (**Abb. A124**), EML (**Abb. A125**) und EE (**Abb. A126**) ein zusätzliches kleines Signal mit einer chemischen Verschiebung von ca. 9,8 ppm, was auf Aldehydprotonen hinweist. Daraus kann geschlossen werden, dass die kationische Polymerisation als Hauptreaktion abläuft und eine Isomerisierungsreaktion der Epoxidgruppe nur eine Nebenreaktion darstellt. Im Vergleich hierzu zeigten die ¹H-NMR-Spektren der mittelständigen Epoxide EiEL (**Abb. A127**), ECL (**Abb. A128**) und EA (**Abb. A129**) nach der Bestrahlung in diesem Bereich keine Signale. Auf Grundlage der Photo-DSC-Untersuchungen der Epoxide wurden deutliche Unterschiede in der Photopolymerisationskinetik zwischen den Epoxidmonomeren (**Abb. 10 – 11**) erhalten. In den ¹H-NMR-Spektren der aus ECL, EML, EE und EA hergestellten Photopolymere ist ein quantitativer Umsatz der Monomere erkennbar. Die quantitative Umsetzung dieser Monomere während der Photo-DSC-Untersuchungen diente als Grundlage für die Berechnung der Polymerisationsenthalpie (ΔH) gemäß **Gl. (14)**.

$$\Delta H = \frac{\int_{t_0}^{t_1} \frac{\Delta Q}{\Delta t} dt}{(C_0 - C_{\text{(nicht umgesetzte Epoxidgruppen)}})[\%] * \frac{1}{M}} * 100 \quad (14)$$

Hierbei wurde das erhaltene Integral des Wärmestroms durch das Produkt des auf Grundlage der ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelten Restgehalts an Monomer (C₀ - C_(nicht umgesetzte Epoxidgruppen)) und dem Kehrwert der Molmasse des Monomers (M⁻¹) dividiert. Für die Monomere EEL und EiEL wurde auf Grundlage der ¹H-NMR-Spektroskopie kein quantitativer Umsatz erhalten und daher die Polymerisationsenthalpie (-94,5 kJ/mol) für Ethylenoxid aus der Literatur [88] für die weiteren Berechnungen verwendet. Auf Grundlage der Polymerisationsenthalpie (ΔH) wurden die Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) (**Gl. (15)**) und der Umsatz (**Gl. (16)**) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer (t) berechnet.

$$R_p(t) \left[\frac{1}{s} \right] = \frac{\frac{\Delta Q}{\Delta t} \left[\frac{W}{g} \right]}{\Delta H \left[\frac{J}{mol} \right] * \frac{1}{M \left[\frac{g}{mol} \right]}} \quad (15)$$

$$\text{Umsatz}(t)[\%] = \frac{\int_{t_0}^{t_1} \frac{\Delta Q}{\Delta t} dt}{\Delta H^* \frac{1}{M}} * 100 \quad (16)$$

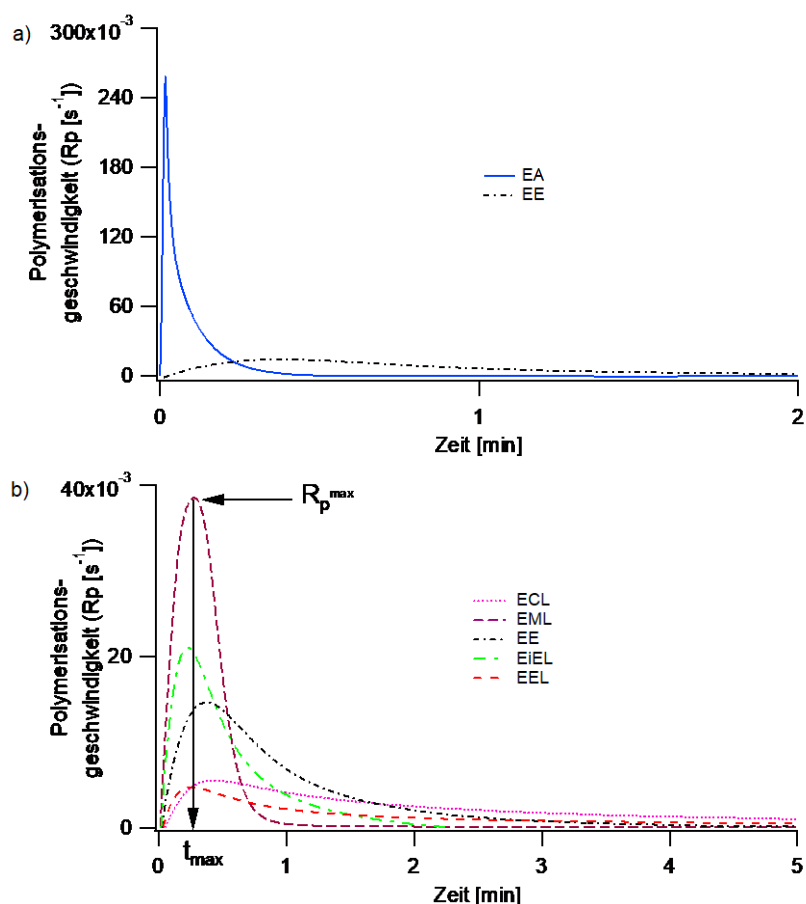


Abb. 10 Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei der photoinduzierten Polymerisation der Epoxidmonomere unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 40 °C.

a) Photoinduzierte Polymerisation von Epoxyanethol (EA, analysiert anhand des mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Umsatzes) und Epoxyestragnol (EE, analysiert anhand der aus der Literatur bekannten Polymerisationsenthalpie von Ethylenoxid (-94,5 kJ/mol) [88].
 b) Photoinduzierte Polymerisation von Epoxycinnamylaurat (ECL), Epoxymyrtentylaurat (EML), Epoxyestragnol (EE), Epoxyisoeugenylaurat (EiEL) und Epoxyeugenylaurat (EEL) unter Verwendung der aus der Literatur [88] bekannten Polymerisationsenthalpie von Ethylenoxid (-94,5 kJ/mol).

Wie in **Abb. 10a** dargestellt, zeigt EA die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit bei der photoinduzierten kationischen Polymerisation. Dieses Ergebnis kann auf eine bessere Stabilisierung des nach der Epoxidringöffnungsreaktion durch die konjugierte Säure gebildeten Carbokations zurückgeführt werden. Die direkte Bindung zwischen einem aromatischen Kohlenstoff und dem Kohlenstoff eines Epoxids kann diesen Effekt verursachen. Im Gegensatz zu EA ist EE weniger reaktiv (**Abb. 10a**). Neben den Auswirkungen der zwischen Epoxidgruppe und aromatischen Ring befindlichen Methylengruppe ist grundsätzlich die Position der Epoxidgruppe im betrachteten Molekül zu berücksichtigen. Interessanterweise ist der Endumsatz an Epoxidgruppen sowohl bei EA als auch EE nahezu quantitativ (**Abb. 11a**).

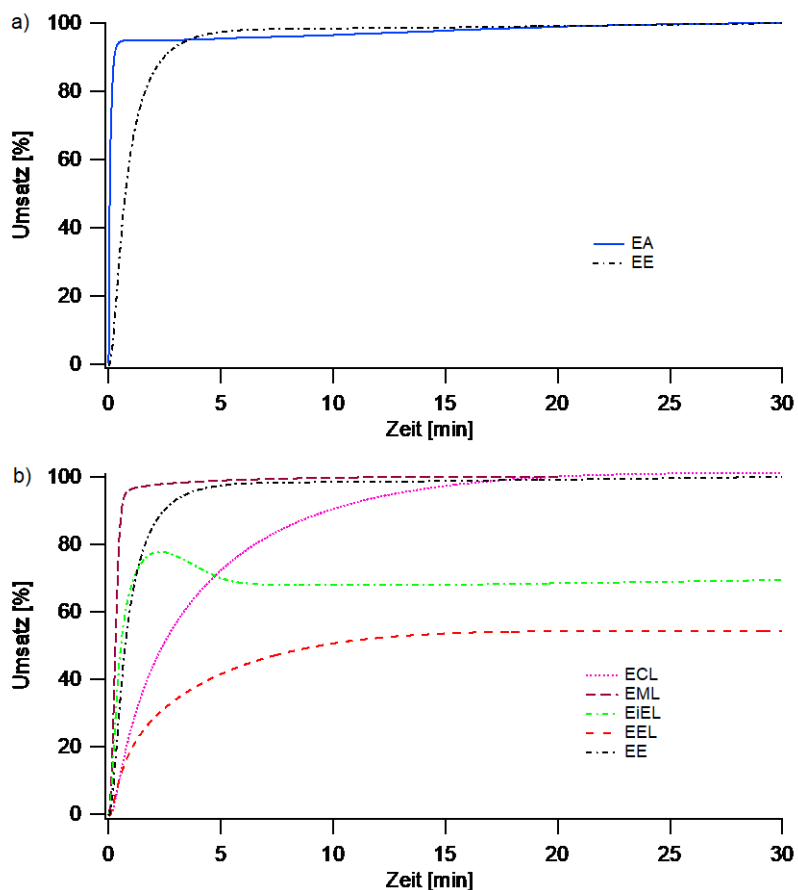


Abb. 11 Umsatz an Epoxidgruppen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei der photoinduzierten Polymerisation der Epoxidmonomere unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 40 °C. Hierzu wurde die mittels des erhaltenen Umsatzes aus der ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelte Polymerisationsenthalpie (ΔH) verwendet.

a) Photoinduzierte Polymerisation von Epoxyanethol (EA) und Epoxyestragol (EE).
 b) Photoinduzierte Polymerisation von Epoxycinnamyllaurat (ECL), Epoxymyrtenyllaurat (EML), Epoxisoeugenyllaurat (EiEL), Epoxyeugenyllaurat (EEL) und Epoxyestragol (EE).

Obwohl die Position der Epoxidgruppe im Fall von EiEL in Bezug auf den aromatischen Ring mit der von EA vergleichbar ist, sind sowohl die Polymerisationsgeschwindigkeit von EiEL (**Abb. 10b**) als auch der für diese Epoxidverbindung erhaltene Umsatz (**Abb. 11b**) im Vergleich zum eingesetztem EA deutlich niedriger. Der elektronenziehende Estersubstituent am Phenylring ist bei EiEL in der *para*-Position zur Epoxidgruppe und kann die Stabilisierungswirkung des Phenylrings für das nach der Epoxidringöffnungsreaktion von EiEL durch die konjugierte Säure gebildete Carbokation verringern. Der lange Laurylsubstituent kann durch seinen sterischen Anspruch die Polymerisationsgeschwindigkeit zusätzlich verringern.

Mit Hilfe der Photo-DSC wurde für EiEL eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu EEL ermittelt, und zwar von Beginn an bis zu einer Belichtungszeit von etwa 30 Sekunden (**Abb. 10b**). Die bessere Stabilisierung des gebildeten Carbokations durch den Phenylring im Falle von EiEL kann als Grund für die schnellere Polymerisationsgeschwindigkeit von EiEL im Vergleich zu EEL diskutiert werden.

Der erhaltene Endumsatz von EiEL ist mit 78 % (Photo-DSC, **Abb. 11b**) bzw. 73 % ($^1\text{H-NMR}$, **Tab. 10**) höher im Vergleich zu EEL, welcher mit 54 % (Photo-DSC, **Abb. 11b**) bzw. 69 % ($^1\text{H-NMR}$, **Tab. 10**) ermittelt wurde. Die Berechnung des Umsatzes erfolgt durch numerische Integration des Wärmestroms unter der Annahme, dass die kationische Polymerisation vollständig über einen exothermen Prozess abläuft. Die Verringerung des Umsatzes bei der Photopolymerisation von EiEL nach etwa 2,3 Minuten Bestrahlungsdauer deutet jedoch auf einen zweiten Vorgang hin. Da es sich um einen endothermen Prozess handelt, wird eine Isomerisierung als exothermer Prozess [89] ausgeschlossen. Das erhaltene Photopolymer ist ein glasbildendes Material (**Tab. 11**).

Tab. 10 Endumsatz für die photoinduzierte Polymerisation von Epoxyeugenyllaurat (EEL), Epoxyisoeugenyllaurat (EiEL), Epoxycinnamyllaurat (ECL), Epoxymyrtenyllaurat (EML), Epoxyestragol (EE) und Epoxyanethol (EA), ermittelt auf Grundlage der Photo-DSC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, berechnete Polymerisationsenthalpie (ΔH) für EE, EA, ECL und EML, Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{\max}) und Zeit bis zum Erreichen des R_p^{\max} -Wertes (t_{\max}).

Polymer	Umsatz		ΔH (ermittelt)	R_p^{\max}	t_{\max}
	$^1\text{H-NMR}$	Photo-DSC			
	[%]	[%]	[kJ/mol]	[s $^{-1}$]	[s]
PEEL	69	54 ⁽¹⁾	⁽⁵⁾	0,005	14
PEiEL	73	78 ⁽¹⁾	⁽⁵⁾	0,021	13
PECL	100	79 ⁽¹⁾	-80,2 ⁽⁴⁾	0,006 ⁽⁴⁾	26 ⁽⁴⁾
PEML	quantitativ ⁽³⁾	quantitativ ⁽²⁾	-114,1 ⁽⁴⁾	0,038 ⁽⁴⁾	17 ⁽⁴⁾
PEE	nahezu quantitativ	94 ⁽¹⁾	-89,2 ⁽⁴⁾	0,015 ⁽⁴⁾	23 ⁽⁴⁾
PEA	nahezu quantitativ	93 ⁽¹⁾	-88,2 ⁽⁴⁾	0,258 ⁽⁴⁾	1 ⁽⁴⁾

(1) Umsatz berechnet auf Grundlage der aus der Literatur [88] bekannten Polymerisationsenthalpie (-94,5 kJ/mol) für Ethylenoxid.

(2) Die Polymerisationsenthalpie für Ethylenoxid kann für EML nicht verwendet werden.

(3) Leichte Überlagerung einiger Signale im NMR-Spektrum.

(4) 100%iger Umsatz der Epoxidverbindung, bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen.

(5) Der Wert für ΔH wurde nicht bestimmt, da das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (PEEL **Abb. A124**, PEiEL **Abb. A127**) noch Signale der Epoxidgruppe mit einer chemischen Verschiebung im Bereich von ca. 3,00 ppm zeigte.

EML, das die Epoxidgruppe an einem cycloaliphatischen Ring enthält, zeigt sowohl eine höhere Reaktivität bei der kationischen photoinitierten Polymerisation im Vergleich zu den epoxidierten Phenylpropanoiden mit einer Lauratstruktur (**Abb. 10b**) als auch einen höheren Umsatz (mehr als 95 %, **Abb. 11b**). Überraschenderweise zeigt ECL ähnlich wie EEL eine niedrige Polymerisationsgeschwindigkeit (**Abb. 10b**), jedoch wurde der Endumsatz nach relativ langer Belichtungszeit (20 min, **Abb. 11b**) mit über 95 % erhalten. Hinsichtlich einer Isomerisierung von EML könnte dieser Prozess ähnlich einer in der Literatur [87] beschriebenen Isomerisierung von α -Pinenoxid erfolgen. Diese Annahme wird durch zusätzliche Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit einer chemischen Verschiebung zwischen 4 und 6 ppm von dem aus EML erhaltenen Photopolymer (**Abb. A125**) diskutiert. Die beschriebene Isomerisierung von α -Pinenoxid [87] führt zu verschiedenen Isomerisierungsprodukten, die sich in ihrer für die Isomerisierung der einzelnen Isomere berechneten Reaktionsenthalpie unterscheiden. Die Isomerisierungsenthalpie zeigt eine exotherme Reaktion [89] ähnlich wie bei einer Polymerisation. Während einer Polymerisation in der Photo-DSC wird hingegen die Summe der exothermen Prozesse erfasst.

Der Umsatz wurde anhand der aus der Literatur bekannten Polymerisationsenthalpie von Ethylenoxid berechnet [88]. Um diesen Wert für die untersuchten Epoxidverbindungen zu überprüfen, wurde der Monomerumsatz anhand der unmittelbar nach jeder photoinduzierten Polymerisation aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt (**Abb. A124 – A129**). Die nach quantitativer Umsetzung von EA, EE, EML und ECL ermittelte Polymerisationsenthalpie unterscheidet sich von der aus der Literatur [88] bekannten Polymerisationsenthalpie für Ethylenoxid (-94,5 kJ/mol) (**Tab. 10**). Für die Monomere EE, EA und ECL wurde im Vergleich zu Ethylenoxid eine weniger negative Polymerisationsenthalpie berechnet. Dagegen wurde für EML eine negativere Polymerisationsenthalpie ermittelt (**Tab. 10**). Die für EML ermittelte Reaktionsenthalpie ist auch weniger negativ im Vergleich zur Isomerisierungsenthalpie von α -Pinen. Verschiedene Isomerisierungsprodukte von α -Pinen werden in der Literatur diskutiert, wobei Campholenaldehyd das Hauptisomerisierungsprodukt ist [87, 90].

Die in dieser Arbeit für EE, EA, ECL und EML ermittelten Polymerisationsenthalpien wurden sowohl für die Berechnung des zeitabhängigen Umsatzes als auch für den Endumsatz dieser Monomere verwendet (**Tab. 10**). Im Gegensatz dazu wurde die aus der Literatur bekannte Polymerisationsenthalpie für Ethylenoxid [88] für die Berechnung des Umsatzes von EEL und EiEL verwendet (**Tab. 10**), da für diese Monomere keine quantitative Umwandlung beobachtet wurde, wie die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen der Photopolymerisationsmischungen nach der Bestrahlung zeigten (**Abb. A124, A127**).

Darüber hinaus wurden die erhaltenen Photopolymere gereinigt und ihre Struktur mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, GPC und DSC untersucht, um einen genaueren Einblick in ihre chemische Struktur und ihren Glasübergang zu erhalten. Letzteres ist wichtig für die Anwendung der Photopolymere, aber auch hilfreich, um die Kinetik der Photopolymerisation zu verstehen. Zusätzlich kann die NMR-spektroskopische Untersuchung der bestrahlten Proben Hinweise auf das Auftreten von Isomerisierungsreaktionen geben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsgemische nach erfolgter Photopolymerisation zeigen Spuren von Aldehydprotonen im Fall der aus EEL (**Abb. A124**), EML (**Abb. A125**) und EE (**Abb. A126**) gewonnenen Photopolymere.

4.3 Produkte aus der kationischen Polymerisation von Epoxiden auf Basis von derivatisierten Phenylpropanoiden und eines α -Pinens

Die gereinigten viskosen Photopolymere zeigen die typischen erwarteten Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (**Abb. A130 – A135**). Außerdem sind im Bereich des Fingerprints der aufgenommenen FT-IR-Spektren (**Abb. A136 – A141**) der gereinigten Photopolymere Unterschiede im Vergleich zu den FT-IR-Spektren der unbestrahlten Monomere (**Abb. A31, A37, A43, A49, A55, A61**) erkennbar. Die Ergebnisse der GPC-Analyse (**Tab. 11, Abb. 12**) weisen auf Oligomerstrukturen mit einem Polymerisationsgrad (P_n) zwischen 2 (PEA) und 6 (PEEL) und eine Dispersität des Molekulargewichts (\bar{M}) zwischen 1,2 (PEA) und 1,7 (PEE) hin. Der niedrige Polymerisationsgrad und der Dodecylsubstituent

verursachen die niedrige Glasübergangstemperatur der Photopolymere (**Abb. A142 – A147**), die bei allen Photopolymeren deutlich unter dem Gefrierpunkt von Wasser liegt (**Tab. 11**).

Tab. 11 Glasübergangstemperatur (T_g) der mittels Säulenchromatographie gereinigten Photopolymere, zahlenmittlere Molmasse (M_n), gewichtsmittlere Molmasse (M_w), Dispersität des Molekulargewichts (\bar{D}) und Polymerisationsgrad (P_n) der Photopolymere Poly(epoxyeugenyllaurat) (PEEL), Poly(epoxyisoeugenyllaurat) (PEiEL), Poly(epoxycinnamyllaurat) (PECL), Poly(epoxymyrtenyllaurat) (PEML), Poly(epoxyestragnol) (PEE) und Poly(epoxyanethol) (PEA).

Polymer	T_g	M_n	M_w	\bar{D}	P_n	P_w
	[°C]	[g/mol]	[g/mol]			
PEEL	-11 ⁽¹⁾	2340	3500	1,5	6	10
PEiEL	-8 ⁽¹⁾	1880	2600	1,4	5	7
PECL	-36 ⁽¹⁾	1440	2080	1,4	4	6
PEML	-48 ⁽²⁾	990	1420	1,4	3	4
PEE	-25 ⁽¹⁾	540	910	1,7	3	6
PEA	-31 ⁽¹⁾	370	460	1,2	2	3

(1) Kühlrate 10 K/min, Heizrate 10 K/min

(2) Kühlrate 2 K/min, Heizrate 10 K/min

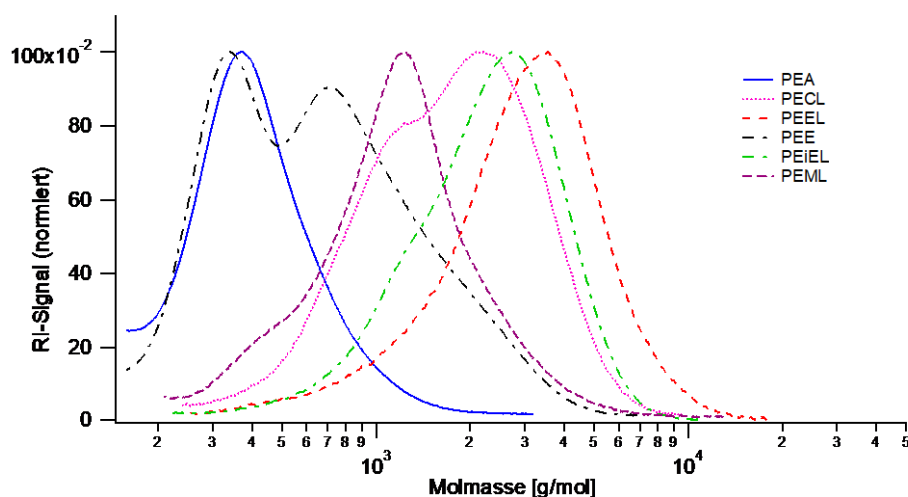


Abb. 12 GPC-Kurven der Photopolymere Poly(epoxyanethol) (PEA), Poly(epoxycinnamyllaurat) (PECL), Poly(epoxyeugenyllaurat) (PEEL), Poly(epoxyestragnol) (PEE), Poly(epoxyisoeugenyllaurat) (PEiEL) und Poly(epoxymyrtenyllaurat) (PEML), hergestellt durch photoinduzierte Polymerisation der Epoxidmonomere unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator nach erfolgter Bestrahlung bei 40 °C mit einer Lichtintensität von 180 mW/cm² und Reinigung.

Neben einer Verwendung verdampfbarer Sekundärmetabolite wie z.B. Phenylpropanoide oder Terpenoide dienen Korkpulver und Birkenrinde als nachwachsende Rohstoffe zur Synthese von Monomeren.

4.4 Untersuchung von Korkpulver und Birkenrinde sowie daraus gewonnener bzw. hergestellter Monomere

4.4.1 Isolierung von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS)

Der Feuchtegehalt von Korkpulver (KP) und gemahlener Birkenrinde (BR) wurde mit 5,1 Gew.-% (KP) bzw. 6 Gew.-% (BR) erhalten. In der Literatur [91] wird der Feuchtegehalt für KP in Abhängigkeit von der Korngröße mit 4 – 12 % bzw. 7,6 % [92] und für BR mit 6,9 Gew.-% angegeben [13]. Aus den von beiden getrockneten Ausgangsmaterialien durchgeführten Soxhlet-Extraktionen mit Methanol wurden lösliche Bestandteile erhalten (16 Gew.-% für KP und 26 Gew.-% für BR). Ein durchschnittlicher Gehalt an löslichen Bestandteilen wird in der Literatur für KP mit 8,5 – 24 % [93] und für BR unter Einsatz von Methanol mit ca. 12 Gew.-% angegeben [13]. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Rinde von *Betula pendula* in Abhängigkeit von der Stammhöhe [94] können Abweichungen in den Anteilen der löslichen Verbindungen erhalten werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der methanolischen Extrakte von KP (**Abb. A64**) und BR (**Abb. A78**) dominiert der Anteil an aliphatischen Verbindungen, wobei der Anteil von aromatischen Strukturen für KP mit 9 % und für BR mit 7 % ermittelt wurde. Zusätzlich wurde das getrocknete KP in gleicher Weise mit jeweils Ethanol und Aceton mittels Soxhlet-Extraktion erschöpfend extrahiert, wobei mit Ethanol 18 Gew.-% und mit Aceton 11 Gew.-% lösliche Bestandteile erhalten wurden. Im Vergleich zu den methanolischen Extrakten von KP zeigen die ethanolischen und die mittels Aceton gewonnenen Extrakte in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (**Abb. A65 – A66**) keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Anteile aromatischer Verbindungen. Nach Entfernung der in Kork und Birkenrinde enthaltenen in Methanol löslichen Bestandteile erfolgt die Isolierung von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) (**Abb. 13**) nach einer Depolymerisation von Suberin [38].

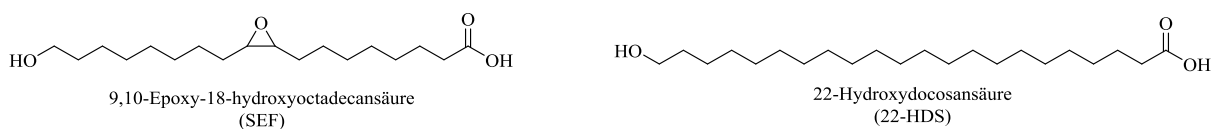


Abb. 13 Strukturformeln der aus Korkpulver und Birkenrinde isolierten Verbindungen 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS).

Aus dem Korkpulver wurde nach einer alkalischen Depolymerisation von Suberin bei einer Temperatur von 83 °C SEF mit einer Ausbeute von 0,7 % in Bezug auf die eingesetzte Menge an Ausgangsmaterial erhalten, wohingegen aus Birkenrinde SEF in 2 % Ausbeute gewonnen wurde. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der eingesetzten Pflanzenbestandteile der Birkenrinde in Abhängigkeit von der Stammhöhe [94] können Abweichungen von den in der Literatur [38] genannten Ausbeuten erhalten werden. Ein in der Literatur [10] beschriebener Vergleich einer Depolymerisation von äußerer Birkenrinde (*Betula pendula*) und Kork (*Quercus suber*) zeigt für die äußere Birkenrinde einen höheren Anteil von SEF und 22-HDS im Vergleich zu Kork. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegen, dass SEF sowohl aus Korkpulver (**Abb. A70**) als auch aus Birkenrinde (**Abb. A80**) als Reinstoff

isoliert wurde. Bei der Umkristallisation von SEF, welches aus KP isoliert wurde, konnte unter Einsatz von Diethylether eine zusätzliche Fraktion von einem klaren braunen Öl erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**Abb. A67**) weist neben Signalen im Bereich von ca. 0,75 – 2,50 ppm zusätzliche Signale von Protonen aliphatischer Strukturelemente mit einer chemischen Verschiebung von ca. 3,6 ppm auf. Eventuell wurde hier ein Gemisch aus kurzkettigen Fettsäuren isoliert, welche zusätzliche Hydroxygruppen an der Kohlenstoffkette tragen. Diese Verbindungen werden in der Literatur [37] als Bestandteil von Suberin in Kork beschrieben. Das diskutierte breite Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von ca. 3,6 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**Abb. A67**) kann auch auf Zucker wie z.B. Glukose, Xylose oder Arabinose zurückzuführen sein [95].

Aus der Depolymerisation von Suberin aus KP und BR wurde neben SEF eine zweite Hauptfraktion isoliert, welche mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (**Abb. A74, A85**) hauptsächlich als 22-HDS identifiziert wurde. 22-HDS wurde aus KP mit 0,8 Gew.-% und aus BR mit 0,9 Gew.-% erhalten. Die isolierten Naturstoffe SEF und 22-HDS (**Abb. 13**) wurden in der kationischen photoinduzierten Polymerisation untersucht. Zusätzlich erfolgte unter Einsatz von SEF bzw. 22-HDS als Ausgangsmaterial die Synthese von Methacrylaten, welche anschließend photoinduziert nach einem freien radikalischen Mechanismus polymerisiert wurden. Die Untersuchung von SEF aus Birkenrinde mittels DSC (**Abb. A82**) zeigte im Kühllauf 2 exotherme Vorgänge (**Tab. 12**). Hierbei handelt es sich vermutlich um eine Kristallisation und eine mögliche Reorganisation aufgrund der langen linearen Struktur von SEF (**Abb. 13**). Im Heizlauf (**Abb. A83**) wurde ein Schmelzpunkt mit 80,4 °C detektiert. Bei der Untersuchung von 22-HDS mittels DSC wurden im Kühllauf (**Abb. A87**) 2 exotherme Prozesse erhalten. Im Heizlauf wurden 2 endotherme Signale beobachtet (**Abb. A88, Tab. 12**), wobei eine Reorganisation neben einer Schmelze als Ursache diskutiert wird.

Tab. 12 Ergebnisse aus der Untersuchung von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS), welche aus der Depolymerisation von Birkenrinde gewonnen wurden, mittels DSC. Es wurde hierfür eine Heiz- und Kühlrate von 5 K/min gewählt.

Monomer	T_{k1} [°C]	T_{k2} [°C]	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]
SEF	52,1 ⁽¹⁾	59,6 ⁽¹⁾	80,4 ⁽²⁾	-
22-HDS	70,1 ⁽¹⁾	89,7 ⁽¹⁾	76,6 ⁽²⁾	94,5 ⁽²⁾

(1) Messwert aus dem Kühllauf

(2) Messwert aus dem Heizlauf

Ein Vergleich von Korkpulver und Birkenrinde als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von SEF und 22-HDS zeigt, dass Birkenrinde besser geeignet ist. Bei der Verwendung von Birkenrinde ist neben der leicht höheren Ausbeute von SEF und 22-HDS die geringere Anzahl an Arbeitsschritten für die Isolierung von SEF hervorzuheben. Da SEF eine Epoxidgruppe enthält wurde dieser Naturstoff in der kationischen photoinduzierten Polymerisation eingesetzt.

4.4.2 Kinetik der kationischen Photopolymerisation von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) und 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS)

Die aus Korkpulver und Birkenrinde isolierten Naturstoffe SEF und 22-HDS (**Abb. 13**) wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Monomer in der photoinduzierten kationischen Polymerisation untersucht. SEF enthält im Gegensatz zu 22-HDS eine mittelständige Epoxidgruppe und kann deshalb kationisch polymerisiert werden [54, 55, 56, 57, 67]. Geeignete Photoinitiatoren sind z.B. Iodoniumsalze [62, 68, 69, 70]. SEF enthält als freie Fettsäure neben der Carboxylgruppe und der Epoxidgruppe zusätzlich eine ω -Hydroxygruppe. Daher sind Stufenwachstumsreaktionen in Form von Polyesterbildungen zu berücksichtigen [55]. Für diese Untersuchungen wurde die mit Photoinitiator (S2617) und Sensibilisator (ITX) versetzte Modellverbindung (22-HDS) eingesetzt und bei einer Temperatur von 95 °C für eine Dauer von 40 Minuten bestrahlt. Die Bestrahlung der mit Photoinitiator (S2617) und Sensibilisator (ITX) versetzten ω -Hydroxyepoxyfettsäure (SEF) erfolgte bei 80 °C und für eine Dauer von 40 Minuten. Die Temperatur während der Polymerisation wurde nahe des Schmelzpunktes des eingesetzten Monomers gewählt ($T_{m(\text{SEF})} = 80,4 \text{ °C}$; $T_{m(22\text{-HDS})} = 94,5 \text{ °C}$). Die aus den Experimenten erhaltenen Wärmeströme als Funktion der Zeit sind in **Abb. 14** dargestellt. Hieraus wird für die Bestrahlung von 22-HDS ersichtlich, dass nach Beginn der Bestrahlung mit Ausnahme der zu Anfang detektierten Lampenwärme auch nach 10 Minuten weder endotherme noch exotherme Prozesse beobachtet wurden. Daher können unerwünschte Stufenwachstumsreaktionen wie z.B. Polyesterbildungsreaktionen unter diesen Bedingungen vernachlässigt werden.

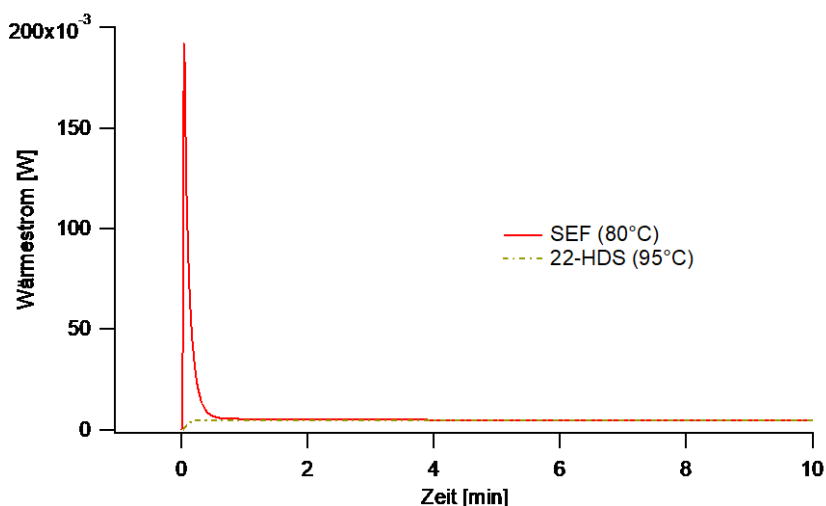


Abb. 14 Wärmestrom in Abhängigkeit von der Zeit bei der photoinduzierten Polymerisation des Epoxidmonomeren SEF (durchgezogene Linie) und 22-HDS (gestrichelte Linie) als Vergleich unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 80 °C (SEF) und 95 °C (22-HDS). Die Temperatur während der Bestrahlung wurde leicht oberhalb des Schmelzpunktes des jeweils eingesetzten Monomeren gewählt. Ausschnitt (0 – 10 Minuten) aus der Bestrahlung mit einer Gesamtdauer von 40 Minuten.

Im Gegensatz zur Bestrahlung von 22-HDS zeigt SEF einen ausgeprägten Wärmestrom (**Abb. 14**). Aus der photoinduzierten kationischen Polymerisation von SEF wurde ein elastischer, durchsichtiger und nahezu farbloser Film erhalten, welcher in Tetrahydrofuran und deuteriertem Chloroform unlöslich war. Nach einer Bestrahlungsdauer von 40 Minuten,

wurde das erhaltene Polymer mittels FT-IR-Spektroskopie auf noch vorhandene Epoxidgruppen untersucht. Das gesamte FT-IR-Spektrum ist in **Abb. 15** und ein Ausschnitt zwischen 600 – 1000 cm^{-1} in **Abb. 16** dargestellt.

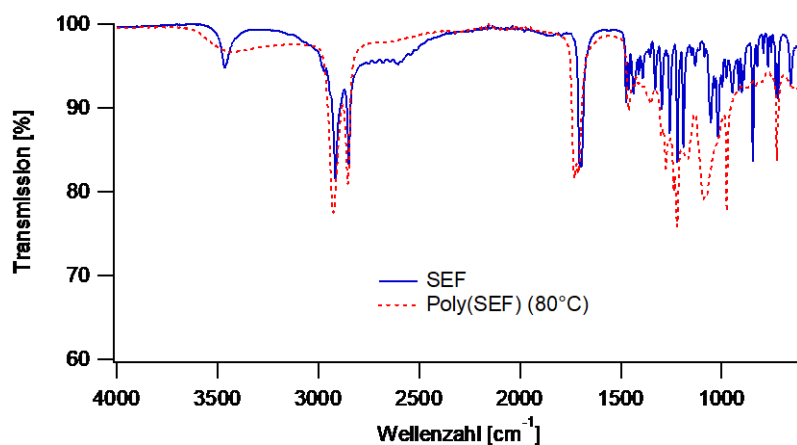


Abb. 15 FT-IR-Spektrum (Vollansicht) von SEF vor der Bestrahlung (durchgezogene Linie) und Poly(SEF) (gestrichelte Linie) aus der photoinduzierten kationischen Polymerisation in Masse unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 80 °C.

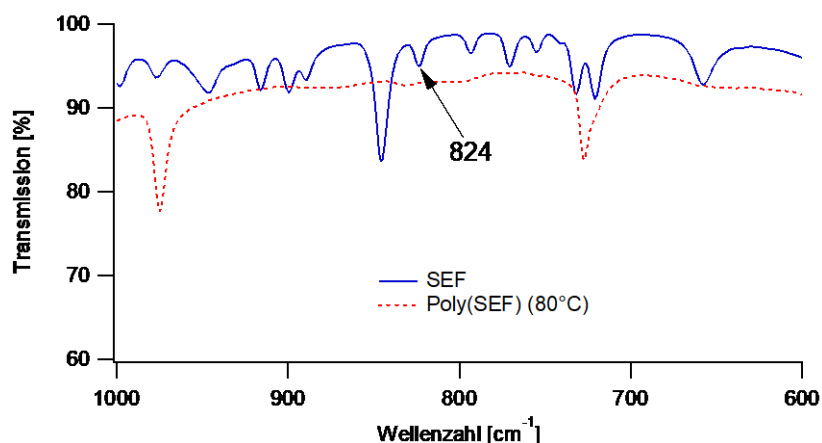


Abb. 16 FT-IR-Spektrum (Ausschnitt) von SEF vor der Bestrahlung (durchgezogene Linie) und Poly(SEF) (gestrichelte Linie) aus der photoinduzierten kationischen Polymerisation in Masse unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 80 °C.

In der Literatur [96] wird die C-O-Schwingung des Epoxidrings mit 823 cm^{-1} angegeben. Infolge der photoinduzierten kationischen Polymerisation von SEF wurde im FT-IR-Spektrum von Poly(SEF) (**Abb. 16**) ein quantitativer Umsatz der Epoxidgruppe beobachtet. Auf dieser Grundlage erfolgte die Berechnung [48] der Reaktionsenthalpie (ΔH) gemäß **Gl. (14)**, wobei ein Wert von $-98,5 \text{ kJ/mol}$ erhalten wurde. Aus dem Experiment wurde unter Einsatz von **Gl. (15)** eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit (R_p^{max}) von $0,119 \text{ s}^{-1}$ erhalten. Die Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bis zum Erreichen dieses Maximums (t_{max}) ist in **Abb. 17** dargestellt.

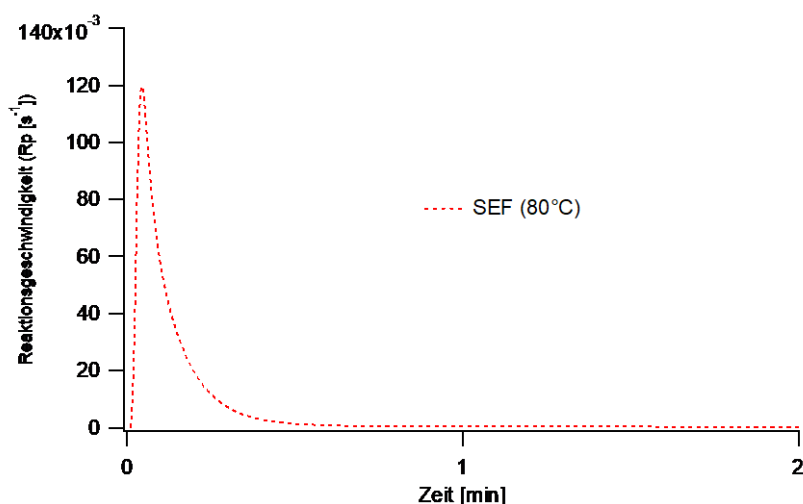


Abb. 17 Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei der photoinduzierten kationischen Polymerisation des Epoxidmonomers SEF unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 80 °C.

Der bei der Bestrahlung von SEF in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit erhaltene Umsatz (**Abb. 18**) zeigt innerhalb der ersten Minute einen sprunghaften Anstieg, welcher ab einem Umsatz von ca. 77 % nur noch sehr langsam ansteigt. Als Ursache hierfür wird ein spontaner Anstieg der Viskosität im System infolge einer Ringöffnungspolymerisation von SEF unter Ausbildung von Polyethern und eine zusätzliche Reaktion des Epoxids mit einer Carbonsäure [97] diskutiert, wodurch substituierte β -Hydroxyalkylester erhalten werden [98]. Aus der thermischen Untersuchung von Poly(SEF) mittels DSC (**Abb. A148**) wurde eine Glasübergangstemperatur von 3 °C erhalten, was die Bildung eines Polymers/Oligomers zeigt.

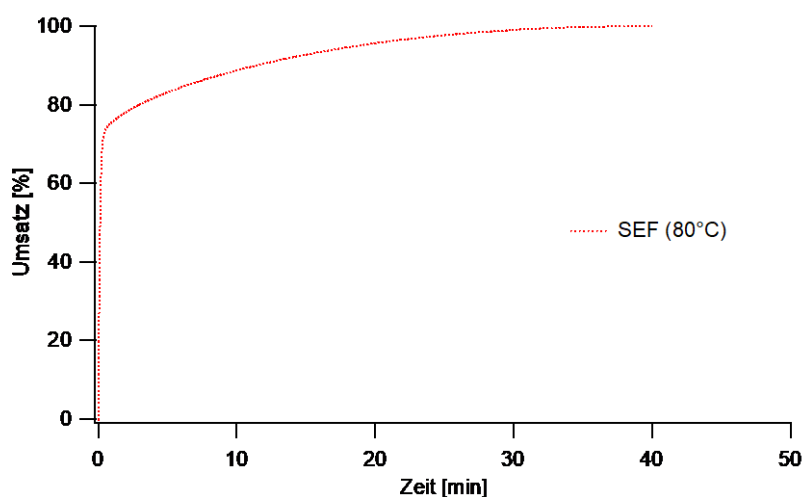


Abb. 18 Umsatz in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei der photoinduzierten kationischen Polymerisation des Epoxidmonomers SEF unter Verwendung von 2-Isopropylthioxanthon (ITX) als Sensibilisator und Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator bei 80 °C.

In der Literatur [99] wurde SEF durch enzymatische Katalyse mit Ethylenglykoldimethacrylat umgesetzt. Hierbei wurde die Hydroxygruppe in einen Methacrylsäureester überführt und die Carboxylgruppe von SEF zusätzlich mit dem Einsatzstoff verestert und das erhaltene Monomer polymerisiert.

Bei der Verwendung von SEF in der kationischen Photopolymerisation wurde eine ausgeprägte Reaktivität beobachtet. Da das erhaltene Polymer in Chloroform und Tetrahydrofuran unlöslich war, können Vernetzungsreaktionen nicht ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu SEF zeigte 22-HDS keine Reaktivität, auch nicht nach einer längeren Bestrahlungsdauer (>30 min). Daher können Polyesterbildungsreaktionen vernachlässigt werden. Zusammenfassend handelt es sich bei SEF um ein reaktionsfreudiges Epoxidmonomer, welches bei seinem Einsatz in der kationischen Photopolymerisation Vernetzungsreaktionen eingeht. Da bei der Bestrahlung von 22-HDS keine Reaktivität beobachtet wurde, wird angenommen, dass die in SEF vorhandene Epoxidgruppe (**Abb. 13**) einen erheblichen Einfluss auf die Reaktivität hat. Neben einer Verwendung von SEF als Monomer bzw. von Poly(SEF) als Oberflächenbeschichtungsmaterial auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen ist eine Verwendung von SEF aufgrund seiner hohen Reaktivität als Reaktivverdünner ebenfalls denkbar. Neben einer Verwendung von SEF als Monomer in der kationischen Photopolymerisation können die jeweils beide aus Korkpulver und Birkenrinde isolierten Naturstoffe SEF und 22-HDS als Ausgangsmaterial in der Synthese von Methacrylaten auf der Basis nachwachsender Rohstoffe eingesetzt werden.

4.5 Synthese von Methacrylaten auf der Basis nachwachsender Rohstoffe

Die Einführung eines Methacrylsubstituenten erfolgte im Rahmen dieser Arbeit bei Verbindungen mit Hydroxygruppen durch die Verwendung von Methacryloylchlorid und bei den Epoxiden unter Einsatz von Methacrylsäure. In der Literatur [100] ist bereits ein nachhaltiger Hybridweg zu erneuerbarer Methacrylsäure über aus Biomasse gewonnenes Citramalat beschrieben. Dies ermöglicht den Anteil an „grünem“ Kohlenstoff in den Methacrylatmonomeren zu erhöhen. Die Synthese von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) (**Abb. 19**) ausgehend von aus Birkenrinde isoliertem 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketon) als substituiertes Phenol wurde bereits in der Literatur [16] beschrieben.

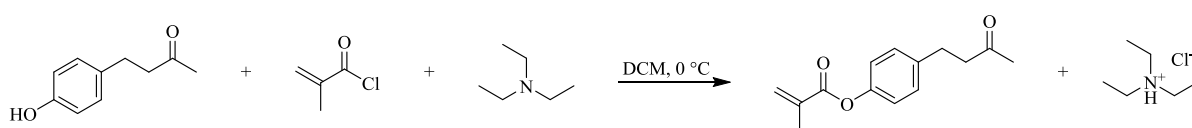


Abb. 19 Reaktionsgleichung einer Umsetzung von 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketon) mit Methacryloylchlorid unter Einsatz von Triethylamin als Hilfsbase in Dichlormethan (DCM).

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte neben einer Ansatzvergrößerung auf 0,5 mol die Verbesserung der Synthese von HKMA. Hierbei wurde die im Rahmen der Aufreinigung des aus der Synthese von HKMA erhaltenen Rohproduktes bisher notwendige präparative Säulenchromatographie durch eine „Säulenfiltration“ unter Einsatz von Aluminiumoxid (basisch) ersetzt. In dem ¹H-NMR-Spektrum (**Abb. A90**) von HKMA sind ausschließlich die Signale der Zielverbindung (HKMA) vorhanden. Das ¹H-NMR-Spektrum (**Abb. A90**) von HKMA enthält keine Signale aufgrund von Verunreinigungen mit z. B. der Ausgangsverbindung 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on oder Methacrylsäure aus einer Hydrolyse von Methacryloylchlorid. Ein weiteres Nebenprodukt in der Synthese von HKMA unter dem Einsatz von Methacryloylchlorid ist Methacrylsäureanhydrid. Das Anhydrid der Methacrylsäure wird aus einer Reaktion von Methacryloylchlorid und Methacrylsäure

erhalten und trägt 2 identische polymerisierbare Gruppen, welche in einer Polymerisation zu einem vernetzten Produkt führen können. Während eine Umsetzung von phenolischen Hydroxygruppen mit Methacryloylchlorid erfolgt (**Abb. 19**), führt die Reaktion eines Epoxids mit Methacrylsäure zur Ausbildung von substituierten Methacrylaten [46] (**Abb. 20**).

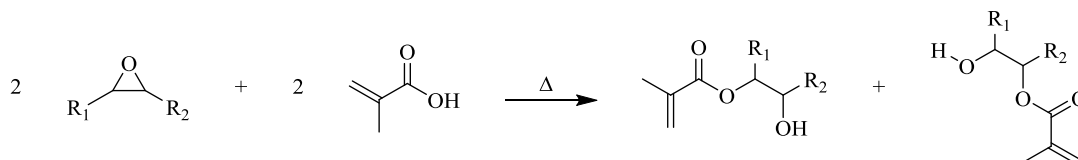


Abb. 20 Reaktionsgleichung einer Umsetzung von einem disubstituierten Epoxid mit Methacrylsäure unter Ausbildung eines Gemisches der erhaltenen β -Hydroxyester.

Ausgehend von Epoxyeugenyllaurat (EEL) erfolgte auf der Basis der Literatur [46] die Einführung eines Methacrylsubstituenten durch die Umsetzung von EEL mit Methacrylsäure. Dabei wurde eine mit der Literatur [46] vergleichbare Ausbeute mit 52,5 % erzielt. Hierbei wurde durch Integration der Vinylprotonen mit einer chemischen Verschiebung von 6,11 und 6,15 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**Abb. A95**) ein Gemisch aus 2 Konstitutionsisomeren (**Abb. 21**) identifiziert. Aus einer Untersuchung von MA-EEL als Isomerengemisch mittels DSC (**Abb. A97**) wurde eine Glasübergangstemperatur von $-48\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

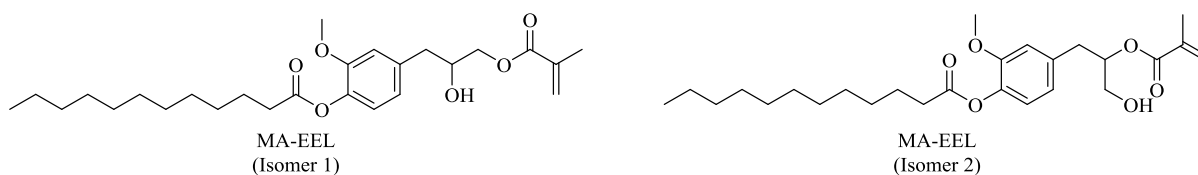


Abb. 21 Strukturformeln der aus einer Umsetzung von EEL mit Methacrylsäure erhaltenen Konstitutionsisomere 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL Isomer 2).

Aus einer Integration der Signale mit einer chemischen Verschiebung von 6,15 und 6,11 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von MA-EEL (**Abb. A95**) ist ersichtlich, dass ein Isomer bevorzugt gebildet wird. Die Umsetzung der Epoxidgruppe mit Methacrylsäure führte mit über 74 % zu Isomer 1 (**Abb. 21**), welches aus der säulenchromatographischen Auftrennung des Isomerengemisches mit 67,5 % Ausbeute erhalten wurde. Die bevorzugte Bildung des Isomers mit einem endständigen Methacrylat (MA-EEL 1) wird hierbei durch die Sterik der an den Kohlenstoffen der Epoxidgruppe von EEL befindlichen Substituenten beeinflusst (**Abb. 9, Abb. 21**). Die thermische Untersuchung für das anteilsreichere Isomer (MA-EEL Isomer 1) mittels DSC (**Abb. A100**) zeigte eine Glasübergangstemperatur von $-49\text{ }^\circ\text{C}$. Im Vergleich hierzu wurde für das zweite Isomer (MA-EEL Isomer 2) (**Abb. 21**) eine Glasübergangstemperatur von $-48\text{ }^\circ\text{C}$, eine Rekristallisationstemperatur von $-32,4\text{ }^\circ\text{C}$ und ein Schmelzpunkt von $-26,7\text{ }^\circ\text{C}$ aus der DSC erhalten (**Abb. A103**). Isomer 2 ist daher semikristallin. Als Ursache hierfür wird die mögliche dirigierende Eigenschaft der Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carbonylgruppe des Methacrylsubstituenten und der Hydroxygruppe diskutiert. Nach einer Lagerung von MA-EEL (Isomerengemisch und aufgetrennte Isomere) über einen Zeitraum von 6 Wochen bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ im Gefrierschrank wurde bei beiden isolierten Isomeren und im Isomerengemisch eine langsam einsetzende Kristallisation beobachtet. Neben den ausgehend

von Eugenol über Eugenyllaurat und Epoxyeugenyllaurat synthetisierten Monomere erfolgte die Verwendung der nachwachsenden Rohstoffe Korkpulver und Birkenrinde. Im Gegensatz zu dem verdampfbaren Phenylpropanoid Eugenol charakterisiert sich das in Korkpulver und Birkenrinde enthaltene Suberin als nicht-verdampfbare Biopolyester [40]. Im Gegensatz zu Ölen und Fetten findet Suberin als Nahrungsmittel keine Verwendung.

Die aus Korkpulver und Birkenrinde isolierte mittelständige Epoxyfettsäure SEF (**Abb. 13**) dient als Ausgangsstoff für die Synthese eines weiteren Monomers auf der Basis nachwachsender Rohstoffe. SEF wurde auf Grundlage einer Literaturvorschrift [46] mit Methacrylsäure zu einem Gemisch aus 2 Konstitutionsisomeren (**Abb. 22**) umgesetzt (**Abb. A104**), wobei MA-SEF mit 27,3 % Ausbeute erhalten wurde. Abweichend von der Literatur [46] wurde Butylhydroxytoluol anstelle von Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor eingesetzt, da die R_f -Werte von MA-SEF und Hydrochinon in der DC vergleichbar waren. Zur Vermeidung einer unbeabsichtigten thermisch induzierten Polymerisation wurde eine Reaktionstemperatur von 70 °C und eine Reaktionsdauer von 94 Stunden gewählt. Hierbei wurde auf Grundlage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (**Abb. A106**) der Zielverbindung ein Gemisch aus 2 Konstitutionsisomeren (**Abb. 22**) erhalten.

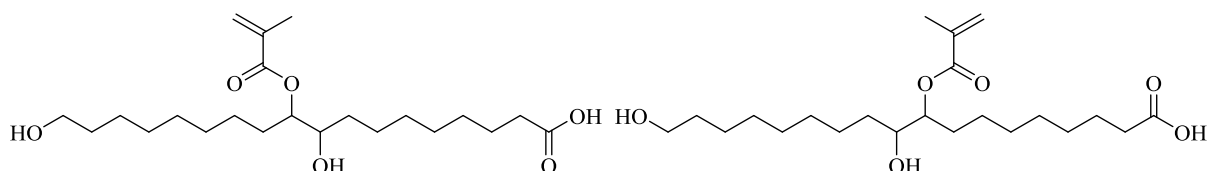


Abb. 22 Strukturformeln der aus einer Umsetzung von SEF mit Methacrylsäure erhaltenen Konstitutionsisomere 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure (links) und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (rechts) als Isomerengemisch (MA-SEF).

Auf der Grundlage einer Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**Abb. A106**) von MA-SEF wurde das Isomer 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure mit ca. 88 % bevorzugt gebildet. Hierbei sind die gewählten Reaktionsbedingungen als mögliche Ursache zu diskutieren, wobei aus Vorversuchen bei einer Temperatur von unter 70 °C auf Grundlage einer Umsatzkontrolle mittels DC nur geringe Reaktionsumsätze beobachtet wurden. Aus einer thermischen Untersuchung des Isomerengemisches MA-SEF mittels DSC (**Abb. A108**) wurde ein Glasübergang bei -60 °C erhalten. Neben SEF wurde auch die aus KP und BR isolierte 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) in einer 2-Stufenreaktion zu einem monofunktionellen Methacrylat umgesetzt (**Abb. 23**).

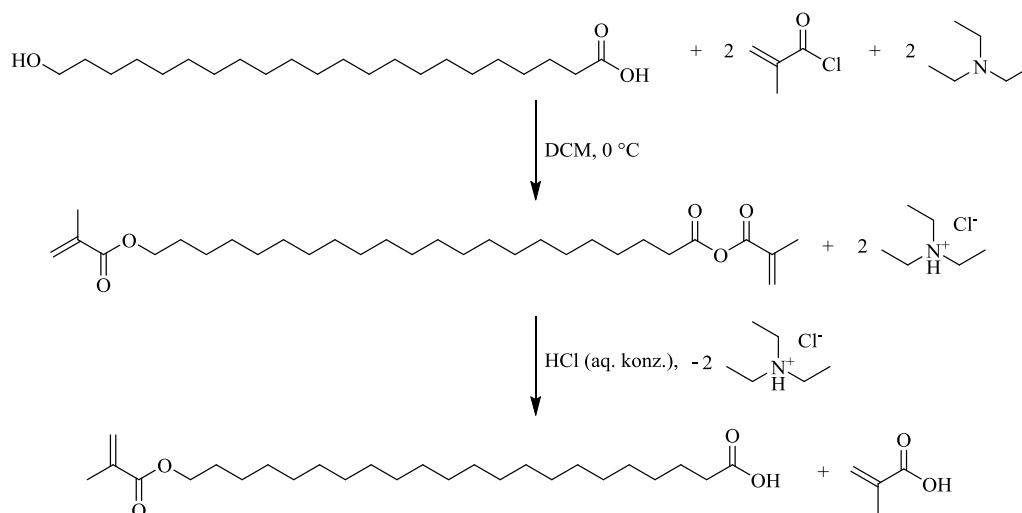


Abb. 23 Reaktionsgleichung zur Umsetzung von 22-HDS mit Methacryloylchlorid in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase.

22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS) wurde in Form weißer Kristalle (**Abb. A110**) mit 23,2 % Ausbeute erhalten. Dieses neue Monomer wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (**Abb. A111**) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie (**Abb. A112**) untersucht. Die thermische Analyse mittels DSC (**Abb. A113, A114**) zeigte mit einer Kühl- und Heizrate von 5 K/min im Kühllauf eine Kristallisation bei 61,7 °C und im Heizlauf einen Schmelzpunkt bei 76,5 °C. Mit einer Kühl- und Heizrate von 10 K/min wurde mittels DSC (**Abb. A115, A116**) im Kühllauf eine Kristallisation bei 59,9 °C und im Heizlauf ein Schmelzpunkt bei 76,8 °C erhalten. MA-HDS ist daher ein bei Raumtemperatur festes kristallines Monomer. Die Ergebnisse sind in **Tab. 13** zusammengefasst.

Tab. 13 Ausbeuten, Glasübergangstemperaturen (T_g), Kristallisationspunkte (T_k) und Schmelzpunkte (T_m) der synthetisierten Methacrylate MA-EEL, MA-SEF und MA-HDS. Die thermische Untersuchung erfolgte mittels DSC.

Monomer		Ausbeute [%]	T_g ⁽¹⁾ [°C]	T_k ⁽²⁾ [°C]	T_m ⁽¹⁾ [°C]
	Isomerengemisch	52,5	-48	(3), (4)	(3)
MA-EEL	Isomer 1		-49	(3), (4)	(3)
	Isomer 2		-48	-32,4	-26,7
MA-SEF	Isomerengemisch	27,3	-60	(3)	(3)
MA-HDS			(3)	61,7 ⁽⁵⁾	76,5 ⁽⁵⁾
		23,2	(3)	59,9 ⁽⁶⁾	76,8 ⁽⁶⁾

(1) Übergang im Heizlauf

(2) Übergang im Kühllauf

(3) Nicht beobachtet

(4) Langsam einsetzende Kristallisation nach 6 Wochen Lagerung im Gefrierschrank (-26 °C)

(5) Kühlrate 5 K/min, Heizrate 5 K/min

(6) Kühlrate 10 K/min, Heizrate 10 K/min

Nach erfolgter Charakterisierung der synthetisierten Monomere MA-EEL, MA-SEF und MA-HDS wurden diese photoinduziert nach einem freien radikalischen Mechanismus polymerisiert und die Ergebnisse gegenübergestellt.

4.6 Photoinduzierte freie radikalische Polymerisation ausgewählter Methacrylatmonomere in Masse

Die photoinduzierte freie radikalische Polymerisation der Monomere MA-EEL (Isomerengemisch und Isomer 1), MA-SEF (Isomerengemisch), MA-HDS und dem kommerziellen Monomer Laurylmethacrylat (LMA) (**Abb. 24**) erfolgte aufgrund des hohen Schmelzpunktes von MA-HDS bei einer Temperatur von 80 °C.

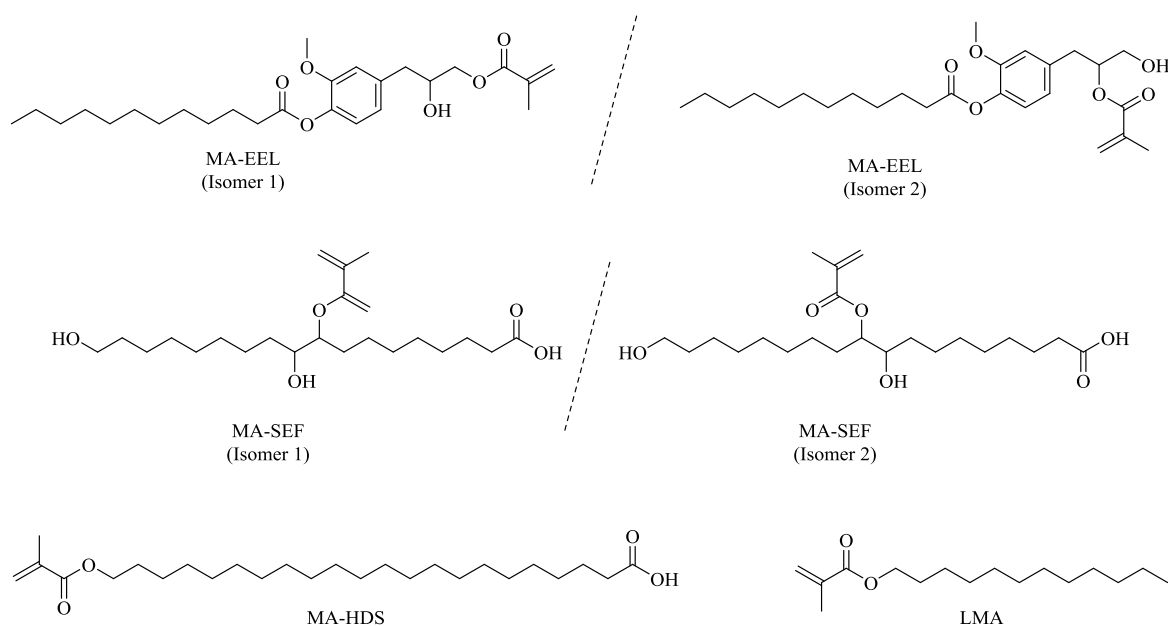


Abb. 24 Strukturformeln der in der freien radikalischen photoinduzierten Polymerisation eingesetzten synthetisierten Monomere 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl dodecanoat (MA-EEL Isomer 1), 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl dodecanoat (MA-EEL Isomer 2), 10,18-Dihydroxy-9-(methacryloyloxy)octadecansäure (MA-SEF Isomer 1), 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure (MA-SEF Isomer 2), 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS) und das kommerzielle Monomer Laurylmethacrylat.

Die aus der Bestrahlung der Monomere erhaltenen Wärmeströme und die daraus berechneten Polymerisationsgeschwindigkeiten und Umsätze (**Abb. 25**) zeigen deutliche Unterschiede. Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{\max}) der eingesetzten Monomere sinkt in der Reihenfolge MA-EEL (I-1) > MA-EEL (IG) > MA-SEF > MA-HDS > LMA. Mit Ausnahme von LMA wurde nach einer Bestrahlung von 300 Sekunden ein quantitativer Umsatz der Monomere beobachtet.

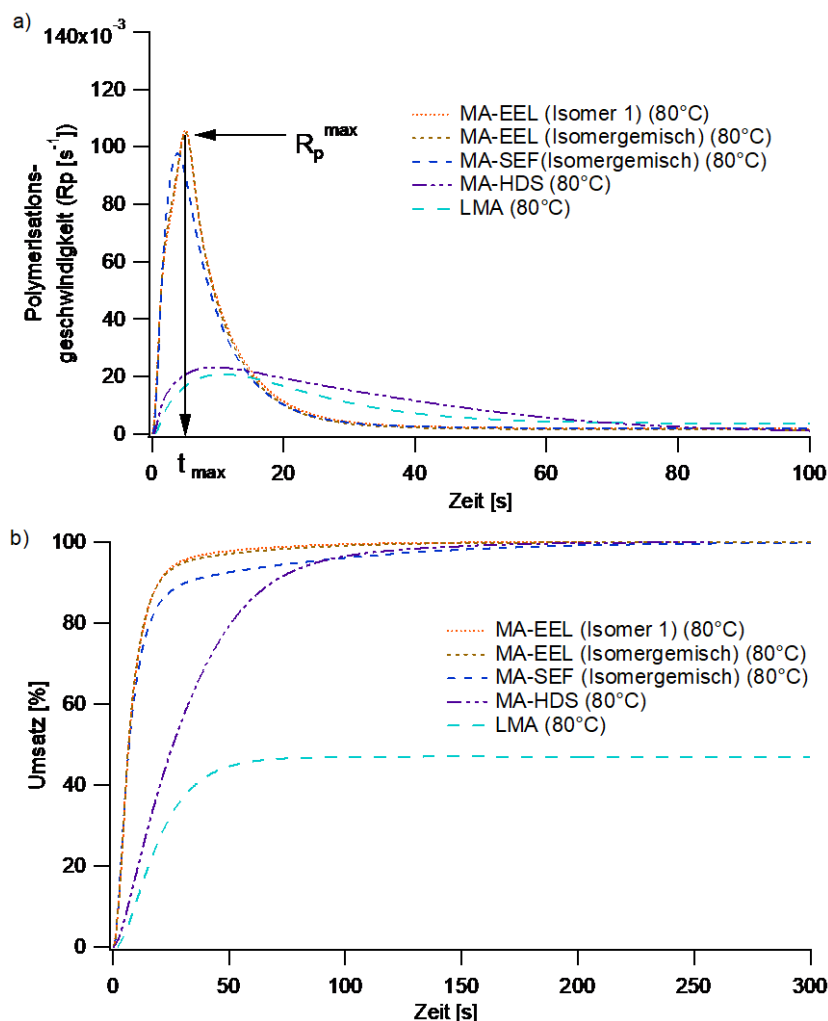


Abb. 25 Photoinduzierte Polymerisation der Methacrylatmonomere MA-EEL (Isomergemisch und Isomer 1), MA-SEF (Isomergemisch), MA-HDS und Laurylmethacrylat unter Verwendung von Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinat (Irgacure® TPO-L, BASF) als Photoinitiator bei 80 °C. a) Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Die Polymerisationsenthalpien für MA-EEL (Isomergemisch und Isomer 1), MA-SEF und MA-HDS wurden auf Basis eines quantitativen Umsatzes der Monomere ermittelt. Für die Polymerisation von Laurylmethacrylat wurde die Polymerisationsenthalpie für Methacrylate der Literatur [101] entnommen. b) Umsatz in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.

Ein Vergleich der Monomere (**Abb. 24**) zeigt, dass MA-EEL ein aromatisches System in seiner Struktur aufweist, wohingegen MA-SEF, MA-HDS und LMA aliphatische Strukturen sind. MA-EEL und MA-SEF verfügen zusätzlich über jeweils eine Hydroxygruppe am Kohlenstoff in α -Position zum Methacrylsubstituenten, welche aus der Ringöffnung der Epoxide mit Methacrylsäure erhalten wurde. Die Anwesenheit dieser Gruppe kann zu möglichen Vernetzungen bzw. Kettenübertragungsreaktionen an dem Kohlenstoff in α -Position zum Kohlenstoff an der Hydroxygruppe führen und der Grund für die Unlöslichkeit der erhaltenen Polymere sein. Aus der Photopolymerisation von MA-EEL (Isomergemisch und Isomer 1), MA-SEF (Isomergemisch), MA-HDS und dem kommerziellen Monomer LMA wurden in CDCl_3 lösliche und unlösliche Polymere erhalten. Zu den unlöslichen und tendenziell verzweigten bzw. vernetzten Polymeren zählen Poly(MA-EEL) (Isomergemisch und Isomer 1) und Poly(MA-SEF) (Isomergemisch). Diese Polymere wurden daher mittels FT-IR-Spektroskopie (**Abb. A219**, **Abb. A220**) untersucht. Die Bande mit einer Wellenlänge von 1638 cm^{-1} ist charakteristisch für Methacrylate. Bei der

Untersuchung von Poly(MA-EEL) (Isomerengemisch und Isomer 1) (**Abb. A219**) und Poly(MA-SEF) (Isomerengemisch) (**Abb. A220**) mittels FT-IR-Spektroskopie wurde diese Bande nicht erhalten. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die eingesetzten Monomere quantitativ umgesetzt sind. Eine Änderung der Reaktionstemperatur von 80 °C auf 40 °C zeigt bei der Polymerisation von MA-EEL (Isomerengemisch und Isomer 1) keine Veränderung dieses Signals. Dies ermöglicht die Polymerisation von MA-EEL auch bei geringerer Temperatur. Die erhaltenen Photopolymere Poly(MA-HDS) und Poly(LMA) waren hingegen in CDCl_3 löslich und wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (**Abb. A221**, **Abb. A222**) untersucht. Das Protonenspektrum von Poly(MA-HDS) (**Abb. A221**) zeigt im Bereich der chemischen Verschiebung 5,5 – 6,1 ppm keine Signale, welche den Vinylprotonen des Methacrylsubstituenten zugeordnet werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Photopolymers Poly(LMA) (**Abb. A222**) zeigt dagegen noch deutliche Signale im Bereich von ca. 5,5 – 6,5 ppm. Poly(MA-HDS) wurde im Gegensatz zu Poly(LMA) quantitativ umgesetzt. Beide Protonenspektren zeigen charakteristische breite Signale von Polymeren im Bereich mit einer chemischen Verschiebung von ca. 1 ppm. Aus einer Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**Abb. A222**) von Poly(LMA) mit einer chemischen Verschiebung von 4,14 ppm und 3,92 ppm wurde der Polymeranteil in der Probe mit 47,1 % bestimmt. Dieser ist mit dem erhaltenen Umsatz aus der Photo-DSC (**Abb. 25b**) mit 46,4 % vergleichbar. Als Grund für die nicht-quantitative Umsetzung von LMA im Vergleich zu MA-HDS wird die fehlende Carboxylgruppe vermutet, welche zusätzlich orientierend wirken kann. Zusätzlich wird durch den unpolaren Dodecylsubstituenten von LMA der sterische Anspruch erhöht und als weitere Ursache für die Bildung des niedrigen Grenzumsatzes diskutiert.

Aus der thermischen Analyse der Photopolymere mittels DSC wurde für Poly(MA-EEL) (Isomerengemisch) (**Abb. A223**) und für Poly(MA-EEL) (Isomer 1) (**Abb. A224**) eine vergleichbare Glasübergangstemperatur von ca. 45 °C erhalten. Der Glasübergang von Poly(MA-SEF) (**Abb. A225**) wurde mit 19 °C erhalten. Aufgrund der elastischen Eigenschaften oberhalb von 19 °C und dem transparenten und nahezu farblosen Erscheinungsbild des erhaltenen Polymers wird ein Einsatz zum Schutz von Oberflächen vor z.B. Witterungseinflüssen diskutiert. Neben einer Verwendung als isoliertes Monomer ergeben sich aufgrund der ausgeprägten Reaktivität von MA-SEF in der Photopolymerisation Einsatzmöglichkeiten als Comonomer bzw. Reaktivmonomer in Gemischen für die Oberflächenveredelung, wie z.B. einer Versiegelung. Im Gegensatz hierzu wurden aus der thermischen Untersuchung von Poly(MA-HDS) ($T_k = 62,9$ °C; $T_m = 76,8$ °C) mittels DSC (**Abb. A226**, **Abb. A227**) anstelle einer Glasstufe Schmelz- und Kristallisationsvorgänge beobachtet, welche mit dem Monomer MA-HDS ($T_k = 59,9$ °C; $T_m = 76,8$ °C) (**Abb. A115**, **Abb. A116**) vergleichbar sind.

In der Literatur [102, 103, 104, 105, 106] wiesen die aus einer Polymerisation von Methacrylaten mit einer langen Alkylkette erhaltenen Polymere kristalline Eigenschaften mit einem Schmelzpunkt von 77 °C auf. Die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den langen Alkylketten können zur Bildung von kristallinen Domänen im Polymer führen. Die in Poly(MA-HDS) enthaltene Carboxylgruppe am Ende der Wiederholungseinheit kann zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen eingehen und den diskutierten Effekt verstärken. Das aus der Photopolymerisation von LMA erhaltene Gemisch bestand überwiegend aus

Monomer (**Abb. A228**, **Abb. A229**). Zusätzlich wurde eine gering ausgeprägte Glasstufe mit -5 °C erhalten. Dies zeigt die Bildung von Polymer. Die Ergebnisse aus den Bestrahlungsexperimenten sind in **Tab. 14** zusammengefasst.

Tab. 14 Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{\max}), Zeit bis zum Erreichen des R_p^{\max} -Wertes (t_{\max}), ermittelte Polymerisationsenthalpie (ΔH), Grenzumsatz nach definierter Reaktionsdauer, Endumsatz nach 300 Sekunden Bestrahlungsdauer, Kristallisations- (T_k), Schmelz- (T_m) und Glasübergangstemperatur (T_g) der bestrahlten Monomere MA-EEL (Isomerengemisch und Isomer 1), MA-SEF (Isomerengemisch), MA-HDS und LMA.

Monomer	R_p^{\max} [s ⁻¹]	t_{\max} [s]	ΔH (ermittelt) [kJ/mol]	Grenzumsatz [s]	Grenzumsatz [%]	Endumsatz (300 Sek.) [%]	$T_k^{(2,3)}$ [°C]	$T_m^{(2,4)}$ [°C]	$T_g^{(2)}$ [°C]
MA-EEL	(IG) 0,105	5	-60,95	95	99	100	-	-	46
	(I-1) 0,106	5	-60,89	80	99	100	-	-	45
MA-SEF	(IG) 0,098	3,8	-57,9	190	99	100	-	-	19
MA-HDS	0,023	9,6	-53,2	150	99	100	62,9	76,8	-
LMA	0,021	10,8	-54,6 ⁽¹⁾	70	46,4	47	-35,3	-25,7	-5

(IG) Isomerengemisch

(I-1) Isomer 1

(1) Literaturwert [101] für Methacrylate

(2) Kühlrate 10 K/min, Heizrate 10 K/min

(3) Übergang im Kühllauf

(4) Übergang im Heizlauf

Die Polymerisationsgeschwindigkeit und der Umsatz der Monomere MA-EEL und MA-SEF war vergleichbar. Es wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Monomeren MA-EEL (Isomer 1) und MA-EEL (Isomerengemisch) in der Photopolymerisation beobachtet. Mit Ausnahme von LMA wurden die eingesetzten Monomere quantitativ umgesetzt und können daher als geeignete Monomere auf der Basis nachwachsender Rohstoffe für die Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden. Neben einer Photopolymerisation der synthetisierten Methacrylate MA-EEL, MA-SEF, MA-HDS (**Abb. 24**) und des kommerziellen Monomers LMA wurde zusätzlich eine mittels AIBN initiierte Polymerisation in Lösung durchgeführt. Hierzu wurde Dimethylsulfoxid als grünes [107] Lösungsmittel ausgewählt.

4.7 Freie radikalische Polymerisation von MA-EEL, HKMA, MA-SEF und MA-HDS in Dimethylsulfoxid

Aus der Homopolymerisation von MA-EEL (Isomerengemisch) und HKMA wurden nach einer Reaktionsdauer von 21 Stunden weiße rieselfähige Feststoffe mit unterschiedlichen Ausbeuten erhalten. Diese betragen für Poly(MA-EEL) 42,2 % und für Poly(HKMA) 78,9 %. Aus **Tab. 15** wird ersichtlich, dass die erhaltenen Werte für P_n und P_w von Poly(MA-EEL) im Vergleich zu Poly(HKMA) annähernd die Hälfte betragen. Ein Grund für diese Beobachtung wird mit der unterschiedlichen Sterik beider Monomere und der unterschiedlichen Substitution der aromatischen Systeme von HKMA [59] und ME-EEL begründet. Die Dispersität mit 2,7 von Poly(MA-EEL) war mit der von Poly(HKMA) vergleichbar. Das in der Literatur [16] beschriebene Monomer HKMA wurde mit dem neuen synthetisierten Monomer MA-EEL unter dem Einsatz äquimolarer Stoffmengen unter identischen

Bedingungen copolymerisiert. Die GPC-Kurven von Poly(MA-EEL) (Isomerengemisch), Poly(HKMA) und des Copolymers Poly(MA-EEL-*co*-HKMA) sind in **Abb. 26** dargestellt.

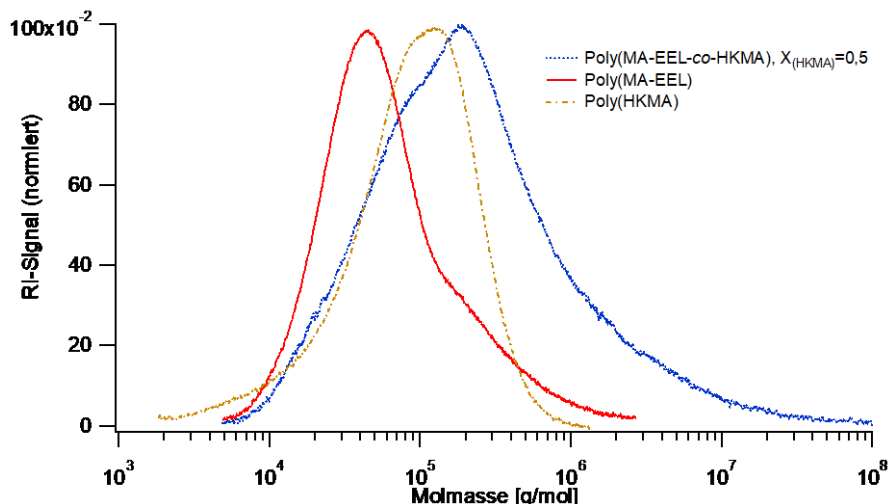


Abb. 26 GPC-Kurven der aufgereinigten und getrockneten Homopolymere Poly(MA-EEL), Poly(HKMA) und des statistischen Copolymers Poly(MA-EEL-*co*-HKMA), welche aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homo- bzw. Copolymerisation unter Einsatz von DMSO als Lösungsmittel erhalten wurden.

Im Vergleich zu den Homopolymeren Poly(MA-EEL) und Poly(HKMA) zeigt **Abb. 26** für das statistische Copolymer Poly(MA-EEL-*co*-HKMA) eine deutlich breitere Verteilung in die Richtung höherer Molmassen und eine leichte Schulter in Richtung niedriger Molmassen. Aus einer Untersuchung der erhaltenen Polymere mittels DSC wurden Glasübergangstemperaturen oberhalb der Raumtemperatur erhalten. Diese betragen für Poly(MA-EEL-*co*-HKMA) 44 °C (**Abb. A157**), für Poly(MA-EEL) (**Abb. A151**) 52 °C und für Poly(HKMA) (**Abb. A154**) 83 °C . Hieraus ergeben sich für das Copolymer mögliche Anwendungen in der Beschichtung von Oberflächen.

Neben den phenolischen Monomeren MA-EEL und HKMA wurden die aliphatischen Methacrylate MA-SEF und MA-HDS (**Abb. 24**) in Dimethylsulfoxid mittels AIBN initiiert polymerisiert. MA-SEF und MA-HDS zählen zu den substituierten Fettsäuren. MA-SEF ist in einem Patent [108] erwähnt, jedoch bisher in der Literatur nicht umfassend charakterisiert. MA-HDS ist bisher nicht in der Literatur beschrieben. MA-SEF und MA-HDS tragen jeweils einen Methacrylsubstituenten, welcher bei MA-SEF mittelständig und bei MA-HDS endständig ist. Poly(MA-SEF) wurde durch das Ausfällen aus dem Reaktionsgemisch in Wasser mit 82,6 % Ausbeute isoliert. Es ist ein in Chloroform, Dimethylsulfoxid, Methanol, Pyridin und Tetrahydrofuran unlösliches Polymer. Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxyl- und Hydroxygruppen von Poly(MA-SEF) werden als Erklärung für die Unlöslichkeit diskutiert. Daher wurde das erhaltene und aufgereinigte Poly(MA-SEF) mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht. Das FT-IR-Spektrum des Polymers (**Abb. A158**) zeigt kein für Methacrylate charakteristisches Signal bei 1637 cm^{-1} . Die Bande mit einer Wellenzahl von 3465 cm^{-1} ist bei Poly(MA-SEF) im Vergleich zu MA-SEF und SEF deutlich schmaler ausgeprägt und ist ein Zeichen von gering assoziierten Hydroxygruppen. Das schwerlösliche nahezu farblose und mit einer Glasübergangstemperatur von 10 °C (**Abb. A159**) erhaltene Polymer Poly(MA-SEF) eignet sich daher in der Anwendung als Beschichtung. Im Vergleich hierzu wurde Poly(MA-HDS)

als ein in Chloroform unlösliches und in Tetrahydrofuran lösliches Polymer in 17,7 % Ausbeute erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(MA-HDS) (**Abb. A160**) zeigt keine Signale von verbliebenen Vinylprotonen des Methacrylsubstituenten im Bereich mit einer chemischen Verschiebung von 5,5 – 6,1 ppm, jedoch zusätzliche neue breite Signale. Die diskutierten breiten Signale im Bereich mit einer chemischen Verschiebung von 3,93; 1,57; 1,03 und 0,90 ppm zeigen die Bildung von Polymer. Aus dem FT-IR-Spektrum von Poly(MA-HDS) (**Abb. A162**) wird ersichtlich, dass das Polymer frei von Monomerrückständen ist. Aus der thermischen Untersuchung von Poly(MA-HDS) mittels DSC (**Abb. A163 – A166**) wurden anstelle einer Glasstufe Schmelz- und Kristallisationsvorgänge beobachtet, welche mit dem Monomer MA-HDS (**Abb. A115, Abb. 116**) vergleichbar sind. Dieses Verhalten wurde bei der Photopolymerisation von MA-HDS ebenso beobachtet. Die Ergebnisse sind in **Tab. 15** zusammengefasst.

Tab. 15 Ergebnisse aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation von MA-EEL, HKMA, MA-SEF und MA-HDS in DMSO und aus der statistischen Copolymerisation von MA-EEL und HKMA unter Einsatz stöchiometrischer Mengen an Monomer sowie die anschließende Charakterisierung der erhaltenen Polymere mittels GPC und DSC.

Monomer	Ausbeute [%]	M_n [kg/mol]	P_n	M_w [kg/mol]	P_w	\bar{D}	T_g [°C]	T_k [°C]	T_m [°C]
MA-EEL ⁽¹⁾	42,2	42	94	112	250	2,7	52	-	-
HKMA	78,9	49,6	214	126,6	545	2,6	83	-	-
MA-EEL ⁽¹⁾ / HKMA	59,2	88,9	-	784,5	-	8,8	44	-	-
MA-SEF ⁽¹⁾	82,6	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	10	-	-
MA-HDS	17,7	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	-	63,6 ⁽⁴⁾ 62,6 ⁽⁵⁾	73,9 ⁽⁴⁾ 74,1 ⁽⁵⁾

(1) Isomerengemisch

(2) In THF unlösliches Polymer

(3) GPC-Messung nicht möglich, da System ungeeignet

(4) Heiz- und Kühlrate 5 K/min

(5) Heiz- und Kühlrate 10 K/min

Im Gegensatz zu der photoinduzierten Polymerisation von MA-EEL, MA-SEF und MA-HDS wurden aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Polymerisation in Dimethylsulfoxid lösliche Produkte erhalten. Diese Beobachtung wird auf das eingesetzte Lösungsmittel zurückgeführt. Die Monomere HKMA und LMA wurden für weitere Polymerisationen eingesetzt. Hierbei wurde anstelle von DMSO Diethylcarbonat als grünes Lösungsmittel verwendet, da LMA in DMSO ein 2-Phasengemisch ausbildet. Die Polymerisationsdauer wurde von 21 Stunden auf 60 Minuten reduziert, um mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie einen Einblick in die chemische Struktur des gebildeten Polymers kurz nach Beginn seiner Bildung zu erhalten. Zusätzlich erfolgte eine statistische Copolymerisation von HKMA und LMA unter Einsatz äquimolarer Stoffmengen der Monomere.

4.8 Freie radikalische (Co)Polymerisation von HKMA und LMA in Diethylcarbonat

Aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) und Laurylmethacrylat (LMA) in Diethylcarbonat (DEC) wurde nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten Poly(HKMA) mit 19,6 % und Poly(LMA) mit 3,9 % Ausbeute erhalten. Die niedrigen Ausbeuten können auf den Einsatz von DEC zurückzuführen sein. Als Beispiele für die Einteilung der Polarität dient die von Reichardt entwickelte E_T^N -Polaritätsskala, die Lewis-Basizität von Gal und Maria und π^* der Kamlet-Taft-Parameter [109, 110, 111]. Alle drei Polaritätsskalen zeigen eine höhere Polarität von DMSO im Vergleich zu DEC, was ein Einflussfaktor auf die radikalische Polymerisation sein kann. Die erhaltenen Produkte sind in Chloroform löslich und werden als lineare Polymerketten diskutiert. Aus einer Untersuchung der erhaltenen Polymere mittels GPC wurden für beide Polymere vergleichbare Polymerisationsgrade ($P_n \triangleq \text{ca. } 150$ und $P_w \triangleq \text{ca. } 400$) und eine vergleichbare Dispersität mit ca. 2,5 (**Tab. 16**) erhalten. Aus einem Vergleich der Polymerisationsgrade kann von einer annähernd vergleichbaren Reaktivität der eingesetzten Monomere in einer freien radikalischen Polymerisation in Diethylcarbonat als Lösungsmittel nach einer Dauer von 60 Minuten ausgegangen werden. Die GPC-Kurven der Homopolymere (**Abb. 27**) zeigen monomodale Verteilungen. Neben der Homopolymerisation von HKMA und LMA in DEC erfolgte die statistische Copolymerisation unter Einsatz äquimolarer Stoffmengen der Monomere in dem Reaktionsgemisch.

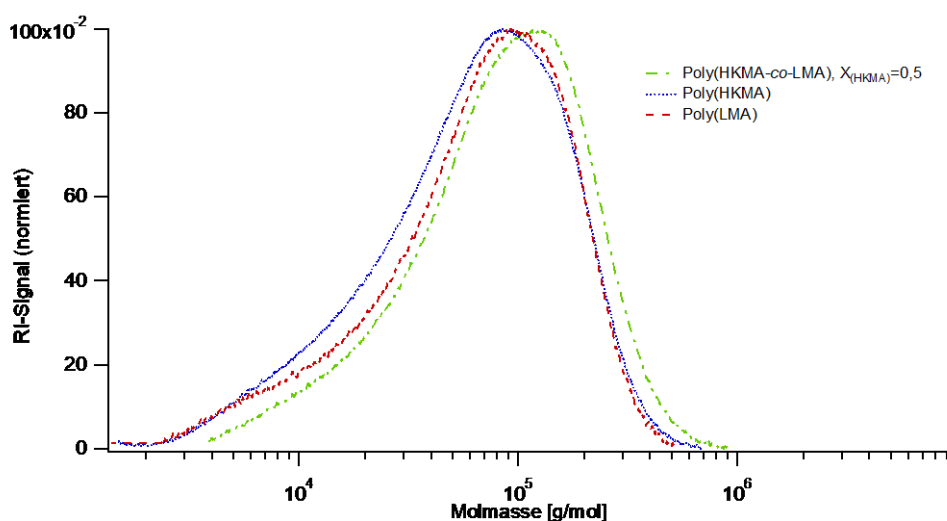


Abb. 27 GPC-Kurven der Homopolymere Poly(HKMA) und Poly(LMA) im Vergleich zum Copolymer Poly(HKMA-co-LMA), welches unter Einsatz äquimolarer Stoffmengen an Monomer, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) als Initiator und Diethylcarbonat als Lösungsmittel nach 60 Minuten Reaktionsdauer erhalten wurde. Alle Polymere wurden gereinigt und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht.

Die Molmasse des Copolymers Poly(HKMA-co-LMA) ist um ca. 25 % höher im Vergleich zu den erhaltenen Homopolymeren Poly(HKMA) und Poly(LMA). Aus der statistischen Copolymerisation von HKMA und LMA unter Einsatz äquimolarer Stoffmengen der Monomere wurde Poly(HKMA-co-LMA) mit einer Ausbeute von 20,2 % erhalten, welche mit der Ausbeute von Poly(HKMA) vergleichbar ist. Die Ausbeute von Poly(HKMA) betrug im Vergleich zu der von Poly(LMA) das 5-fache. Die Untersuchung des Copolymers mittels GPC (**Abb. 27**) zeigt eine im Vergleich zu den Homopolymeren geringfügig schmalere

Verteilung mit leicht erhöhten Molmassen (M_n und M_w) und eine um ca. 8 % geringere Dispersität im Vergleich zu den Homopolymeren (**Tab. 16**). Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(HKMA-*co*-LMA) (**Abb. A171**) ist ein bevorzugter Einbau von HKMA-Segmenten mit 63,5 % zu erkennen, obwohl 50,2 % HKMA-Segmente unter der Voraussetzung einer idealen Copolymerisation zu erwarten wären (**Tab. A1**). Dies deutet auf eine höhere Reaktivität von HKMA im Vergleich zu LMA in einer freien radikalischen Polymerisation in DEC hin. Aus einem Vergleich der Ergebnisse einer thermischen Untersuchung von Poly(HKMA-*co*-LMA) (**Abb. A172**) und Poly(HKMA) (**Abb. A168**) wurde für das Copolymer eine um 53 K niedrigere Glasübergangstemperatur mit 17 °C erhalten. Dies wird auf die linearen Dodecylsubstituenten im erhaltenen Copolymer zurückgeführt. Im Vergleich hierzu wurde in der Literatur [16] aus einer mittels AIBN initiierten freien radikalischen Homopolymerisation von HKMA in Dimethylsulfoxid ein Glasübergang bei 83 °C beobachtet. Für Poly(LMA) wird in der Literatur [89] eine Glasübergangstemperatur mit -65 °C angegeben. Die Glasübergangstemperatur von Poly(HKMA-*co*-LMA) leicht unterhalb der Raumtemperatur ermöglicht eine Anwendung in der Beschichtung von Oberflächen. Im Gegensatz hierzu eignet sich Poly(LMA) aufgrund der weit unter dem Gefrierpunkt von Wasser befindlichen Glasübergangstemperatur als Klebstoff. Die Ergebnisse sind in **Tab. 16** zusammengefasst.

Tab. 16 Charakterisierung der (Co)Polymere mittels GPC und DSC, welche in einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten (Co)Polymerisation von HKMA und LMA in Diethylcarbonat (DEC) nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten hergestellt wurden.

Monomer	Ausbeute [%]	M_n [kg/mol]	P_n	M_w [kg/mol]	P_w	\bar{D}	T_g [°C]
HKMA	19,6	36,8	158	94	405	2,6	70
LMA	3,9	39,3	154	96,2	379	2,5	-49
HKMA / LMA	20,2	50	-	117	-	2,3	17

Neben einem Einsatz äquimolarer Stoffmengen der Monomere in einer statistischen Copolymerisation können durch Verwendung von definierten Stoffmengenanteilen der Monomere die Eigenschaften wie z.B. die Glasübergangstemperatur gezielt beeinflusst werden. Durch die Untersuchung von Copolymeren mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie werden Informationen über die Zusammensetzung des hergestellten Polymers erhalten, welche als Grundlage für die Erstellung von Copolymerisationsdiagrammen dienen.

4.9 Copolymerisationsdiagramme auf Basis einer freien radikalischen (Co)Polymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on mit *n*-Butylmethacrylat und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in Lösung

In vorangegangenen Arbeiten wurde 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) erfolgreich radikalisch polymerisiert. Hierzu zählt die mittels AIBN initiierte Polymerisation, die enzymatische Polymerisation unter Einsatz von Meerrettichperoxidase in Kombination mit Wasserstoffperoxid und Acetylaceton [16] und die photoinduzierte Polymerisation in

Gegenwart von Bis(4-methoxybenzoyl)diethylgermanium als Photoinitiator in Kombination mit Ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinat als Sensibilisator in Gegenwart von Licht [59]. Da der aromatische Ring direkt an die Methacrylatgruppe gebunden ist, könnte eine Kombination von HKMA mit aliphatischen Methacrylaten in einer Copolymerisation interessant sein. Daher wurden *n*-Butylmethacrylat (BMA) und 2-(Dimethylamino)-ethylmethacrylat (DMAEMA) als aliphatische Methacrylate für eine Copolymerisation mit HKMA bei 70 °C in DMSO ausgewählt und die Polymerisation mittels AIBN initiiert. Für die Synthese der Homopolymere Poly(HKMA) und Poly(BMA) und den dazugehörigen statistischen Copolymeren Poly(HKMA-*co*-BMA) wurden Reaktionszeiten von 20, 40 und 60 Minuten ausgewählt. Das Homopolymer Poly(DMAEMA) und die statistischen Copolymere Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) konnten erst nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten als Feststoffe isoliert werden. Die erhaltenen Homopolymere und die statistischen Copolymere (**Abb. 28**) werden hinsichtlich Ausbeute, Molekulargewichtsverteilung, Dispersität und ihrer Glasübergangstemperatur verglichen (**Tab. 17**).

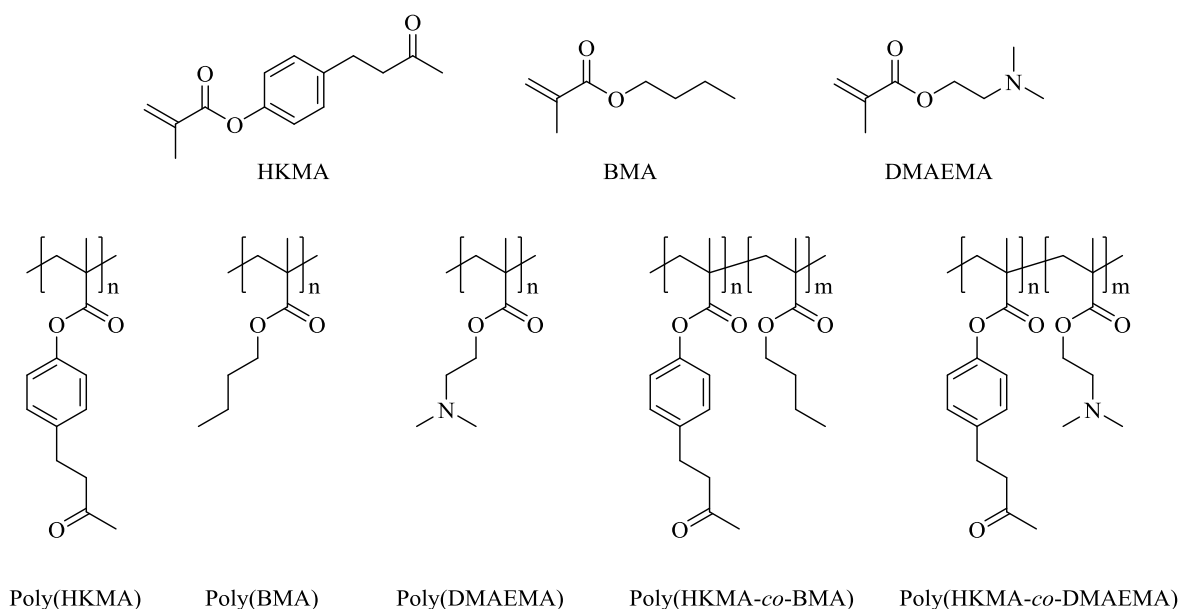


Abb. 28 Strukturformeln der für die Copolymerisationen verwendeten Monomere: 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA), *n*-Butylmethacrylat (BMA) und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) und der daraus resultierenden Homopolymere Poly(HKMA), Poly(BMA) und Poly(DMAEMA) sowie der statistischen Copolymere Poly(HKMA-*co*-BMA) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA).

Die Ausbeute von Poly(HKMA) ist höher im Vergleich zu den anderen Homopolymeren Poly(BMA) und Poly(DMAEMA), was unter den gewählten Bedingungen auf eine höhere Reaktivität von HKMA im Vergleich zu BMA und DMAEMA schließen lässt. Das Molekulargewicht, die Dispersität und die Glasübergangstemperatur der Homopolymere Poly(BMA) und Poly(DMAEMA) sind niedriger im Vergleich zu Poly(HKMA) (**Tab. 17**). Die Ausbeute von Poly(HKMA-*co*-BMA) nimmt mit steigender Polymerisationsdauer zu (**Tab. 17**), ist jedoch von Poly(HKMA-*co*-BMA) tendenziell niedriger als die von Poly(HKMA), jedoch höher als die des Homopolymers Poly(BMA). Ein vergleichbarer Trend wird auch für das statistische Copolymer Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten beobachtet (**Tab. 17**). Diese Ergebnisse können auf eine niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeit von BMA und DMAEMA im Vergleich zu

HKMA zurückgeführt werden. Diese Hypothese wird durch den niedrigeren Polymerisationsgrad der Homopolymere Poly(BMA) und Poly(DMAEMA) im Vergleich zu Poly(HKMA) gestützt (**Tab. 18**). Da sich die Struktur der Monomersegmente von Poly(HKMA) und Poly(DMAEMA) unterscheiden, wurde der aus der zahlenmittleren Molmasse errechnete Polymerisationsgrad (P_n) für einen Vergleich der Homopolymere herangezogen (**Tab. 18**). Grundsätzlich unterscheidet sich das Monomer HKMA durch sein aromatisches System im Vergleich zu BMA und DMAEMA und wird als Ursache für die Beobachtungen diskutiert. Insbesondere der in *para*-Stellung vorhandene Oxobutylsubstituent von HKMA (**Abb. 19**) ist zu berücksichtigen, welcher einen positiven Einfluss auf die Reaktivität des Monomers ausübt. Die in einer Photopolymerisation eingesetzten Monomere Phenylmethacrylat und HKMA wiesen Unterschiede hinsichtlich ihrer Kinetik und des Umsatzes auf [59].

Tab. 17 Ausbeute an Polymer, zahlenmittlere Molmasse (M_n), gewichtsmittlere Molmasse (M_w) und Dispersität ($\bar{D} = M_w/M_n$) der Homopolymere (Poly(HKMA), Poly(BMA) und Poly(DMAEMA) und der Copolymere, die aus verschiedenen molaren Anteilen von HKMA (X_{HKMA}) in der Ausgangsmonomermischung erhalten wurden sowie die Glasübergangstemperatur (T_g) der Polymere aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid (DMSO) nach einer ausgewählten Polymerisationszeit (t).

Nr.	Monomer		X_{HKMA}	t [min]	Ausbeute [%]	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	\bar{D}	T_g [°C]
	1	2							
1	-	BMA	0	20	6,1	$34 \pm 0,1$	$51 \pm 0,4$	1,5	31
2	-	BMA	0	40	10,1	33	$51 \pm 0,4$	1,5	31
3	-	BMA	0	60	18,4	$33 \pm 0,2$	52	1,6	32
4	HKMA	BMA	0,2	20	19,1	$88 \pm 0,4$	$140 \pm 0,1$	1,6	45
5	HKMA	BMA	0,2	40	22,4	$75 \pm 0,3$	$126 \pm 0,1$	1,7	44
6	HKMA	BMA	0,2	60	21,1	$68 \pm 0,1$	$113 \pm 0,3$	1,7	44
7	HKMA	BMA	0,4	20	29,1	110	218 ± 1	2	56
8	HKMA	BMA	0,4	40	44	$100 \pm 0,3$	$203 \pm 0,7$	2	56
9	HKMA	BMA	0,4	60	49,1	$90 \pm 0,3$	$192 \pm 0,9$	2,2	57
10	HKMA	BMA	0,6	20	26	$94 \pm 0,1$	$205 \pm 1,2$	2,2	66
11	HKMA	BMA	0,6	40	37,2	$86 \pm 1,7$	$194 \pm 2,4$	2,3	65
12	HKMA	BMA	0,6	60	43,8	$83 \pm 1,3$	$194 \pm 1,4$	2,4	66
13	HKMA	BMA	0,8	20	43,9	$152 \pm 1,9$	$433 \pm 0,3$	2,8	77
14	HKMA	BMA	0,8	40	58,6	$127 \pm 0,6$	$426 \pm 1,1$	3,4	75
15	HKMA	BMA	0,8	60	63,8	$114 \pm 2,7$	$438 \pm 3,4$	3,8	74
16	HKMA	-	1	20	46,4	$144 \pm 2,1$	$493 \pm 7,4$	3,4	85
17	HKMA	-	1	40	65,6	$117 \pm 2,6$	$430 \pm 0,4$	3,7	83
18	HKMA	-	1	60	61	$113 \pm 1,4$	$448 \pm 13,6$	4	84
19	-	DMAEMA	0	60	23,5	$17 \pm 0,1$	$40 \pm 2,4$	2,3	19
20	HKMA	DMAEMA	0,2	60	25,7	$15 \pm 0,1$	$35 \pm 2,6$	2,4	37
21	HKMA	DMAEMA	0,4	60	36,3	$34 \pm 0,4$	$80 \pm 0,1$	2,4	51
22	HKMA	DMAEMA	0,6	60	55,7	$37 \pm 1,2$	$108 \pm 1,5$	3	63
23	HKMA	DMAEMA	0,8	60	58,3	$51 \pm 0,8$	174 ± 5	3,4	72
24	HKMA	-	1	60	61	$113 \pm 1,4$	$448 \pm 13,6$	4	84

Tab. 18 Polymerisationsgrad ($P_n = M_n/M_{(\text{Monomer})}$) für die Homopolymere Poly(HKMA), Poly(BMA) und Poly(DMAEMA), die in Dimethylsulfoxid (DMSO) mittels einer freien radikalischen Polymerisation hergestellt wurden.

Polymer	Reaktionsdauer	M_n	P_n
	[min]	[kg mol ⁻¹]	
Poly(HKMA)	20	144	620
	40	117	504
	60	113	486
Poly(BMA)	20	34	239
	40	33	232
	60	33	232
Poly(DMAEMA)	60	17	108

Wie aus **Tab. 18** ersichtlich ist, nimmt der Polymerisationsgrad der erhaltenen Homopolymere in der Reihenfolge Poly(HKMA) > Poly(BMA) > Poly(DMAEMA) ab. Außerdem führt eine schrittweise Erhöhung der Polymerisationszeit von 20 min auf 60 min zu einer Abnahme der aus den zahlenmittleren Molmassen errechneten Polymerisationsgrade (P_n) von Poly(HKMA). Bei Poly(BMA) hingegen wurde keine signifikante Änderung der zahlenmittleren Molmasse und des daraus resultierenden Wertes für P_n bei Erhöhung der Reaktionsdauer beobachtet. Eine Zunahme des Stoffmengenanteils von HKMA in dem Reaktionsgemisch resultiert tendenziell in einem Anstieg der Dispersität der erhaltenen Copolymere Poly(HKMA-*co*-BMA) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA). Die GPC-Kurven (**Abb. 29**) der Homopolymere Poly(HKMA), Poly(BMA), Poly(DMAEMA) und der erhaltenen statistischen Copolymere Poly(HKMA-*co*-BMA) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) zeigen eine monomodale Verteilung.

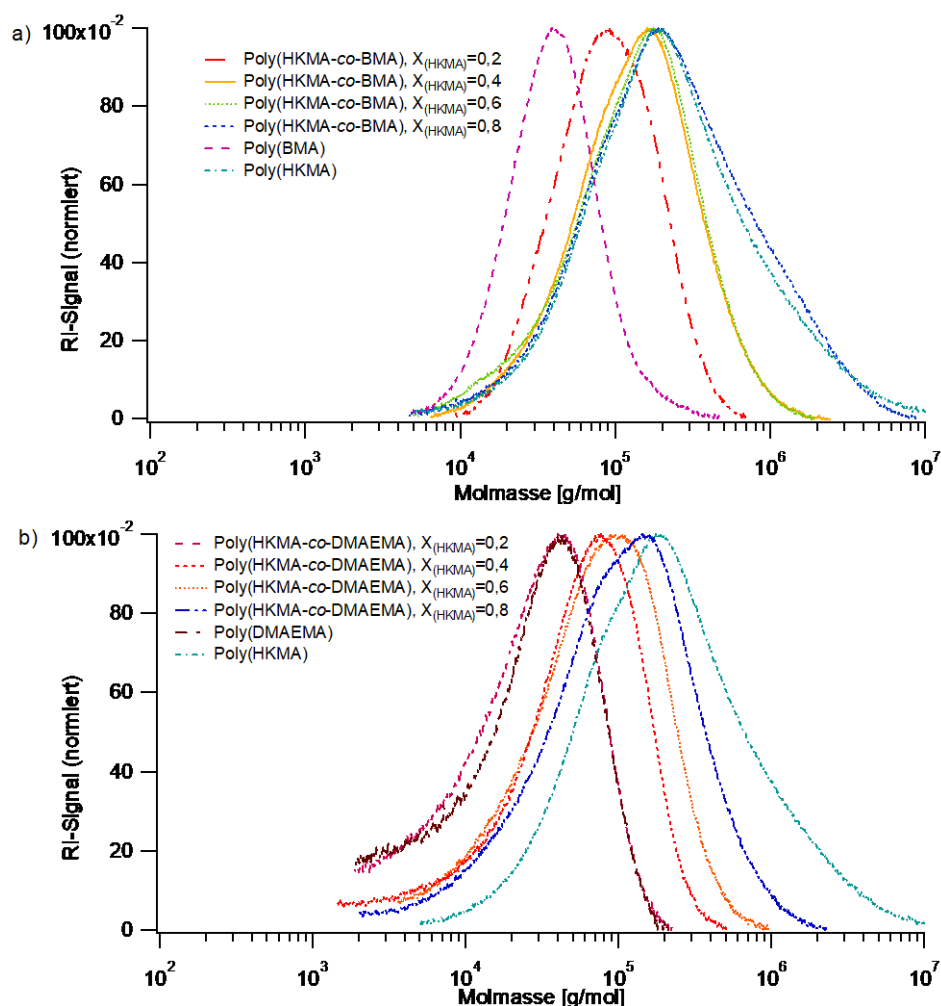


Abb. 29 GPC-Kurven (a) der Homopolymere (Poly(HKMA) und Poly(BMA)) und der Copolymere (Poly(HKMA-co-BMA)), welche mit unterschiedlichen Anteilen von $X_{(\text{HKMA})}$ zwischen 0,8 und 0,2 in der Monomermischung hergestellt wurden und (b) der Homopolymere (Poly(HKMA) und Poly(DMAEMA)) und der Copolymere (Poly(HKMA-co-DMAEMA)), welche mit unterschiedlichen Anteilen von $X_{(\text{HKMA})}$ zwischen 0,8 und 0,2 in der Monomermischung hergestellt wurden.

Die diskutierten Reaktivitätsunterschiede von HKMA, BMA und DMAEMA können sich auf die Zusammensetzung der erhaltenen Copolymere auswirken und ihre Eigenschaften beeinflussen. Hierzu zählt z.B. die Glasübergangstemperatur. Eine ideale azeotrope Copolymerisation und somit ein gleichmäßiger Einbau der Monomere in ein Copolymer kann nicht grundsätzlich vorausgesetzt werden kann. Daher erfolgte eine Charakterisierung der erhaltenen Copolymere mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Poly(HKMA-co-BMA) und Poly(HKMA-co-DMAEMA) resultiert ein leicht bevorzugter Einbau von HKMA-Segmenten in das jeweilige Copolymer. Dieser ist unabhängig von dem gewählten Stoffmengenanteil von HKMA in dem Reaktionsgemisch und der Reaktionsdauer zwischen 20 und 60 Minuten (**Tab. 19**).

Tab. 19 Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmte Copolymerzusammensetzung von Poly(HKMA-*co*-BMA) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) nach Ausfällung der Polymere aus der Polymerisationslösung, Aufreinigung und Trocknung.

Copolymer	$X_{(\text{HKMA})}$ (Reaktionsgemisch)	Dauer [min]	$^1\text{H-NMR}$ Untersuchung Copolymer		
			Gehalt		
			HKMA [%]	BMA [%]	DMAEMA [%]
Poly(HKMA- <i>co</i> - BMA)	0,8	20	83	17	-
		40	82,6	17,4	-
		60	81,6	18,4	-
	0,6	20	66,2	33,8	-
		40	65,4	34,6	-
		60	65,6	34,4	-
	0,4	20	46,5	53,5	-
		40	45,8	54,2	-
		60	45,4	54,6	-
	0,2	20	23,7	76,3	-
		40	23,6	76,4	-
		60	23,6	76,4	-
Poly(HKMA- <i>co</i> - DMAEMA)	0,8	60	80	-	20
	0,6	60	62,1	-	37,9
	0,4	60	44,9	-	55,1
	0,2	60	25,8	-	74,2

Die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersuchten Copolymere Poly(HKMA-*co*-BMA) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA), welche unter Einsatz unterschiedlicher Molaritäten von HKMA ($X_{(\text{HKMA})} = 0,8; 0,6; 0,4$ und $0,2$) in der Ausgangsmischung hergestellt wurden, dienen als Grundlage für die Erstellung von Copolymerisationsdiagrammen (**Tab. A3, Abb. 30**). Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der in DMSO synthetisierten Copolymere Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) wurde ein geringfügig höherer Gehalt an Monomersegmenten von HKMA im Copolymer erhalten (**Tab. 19**). Zusätzlich zur $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde bei diesen Copolymeren die Elementaranalyse (Elem.An.) verwendet, um die Zusammensetzung von Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) zu bestimmen (**Tab. 20**), da die DMAEMA-Segmente Stickstoff enthalten, der in den HKMA-Segmenten nicht vorhanden ist.

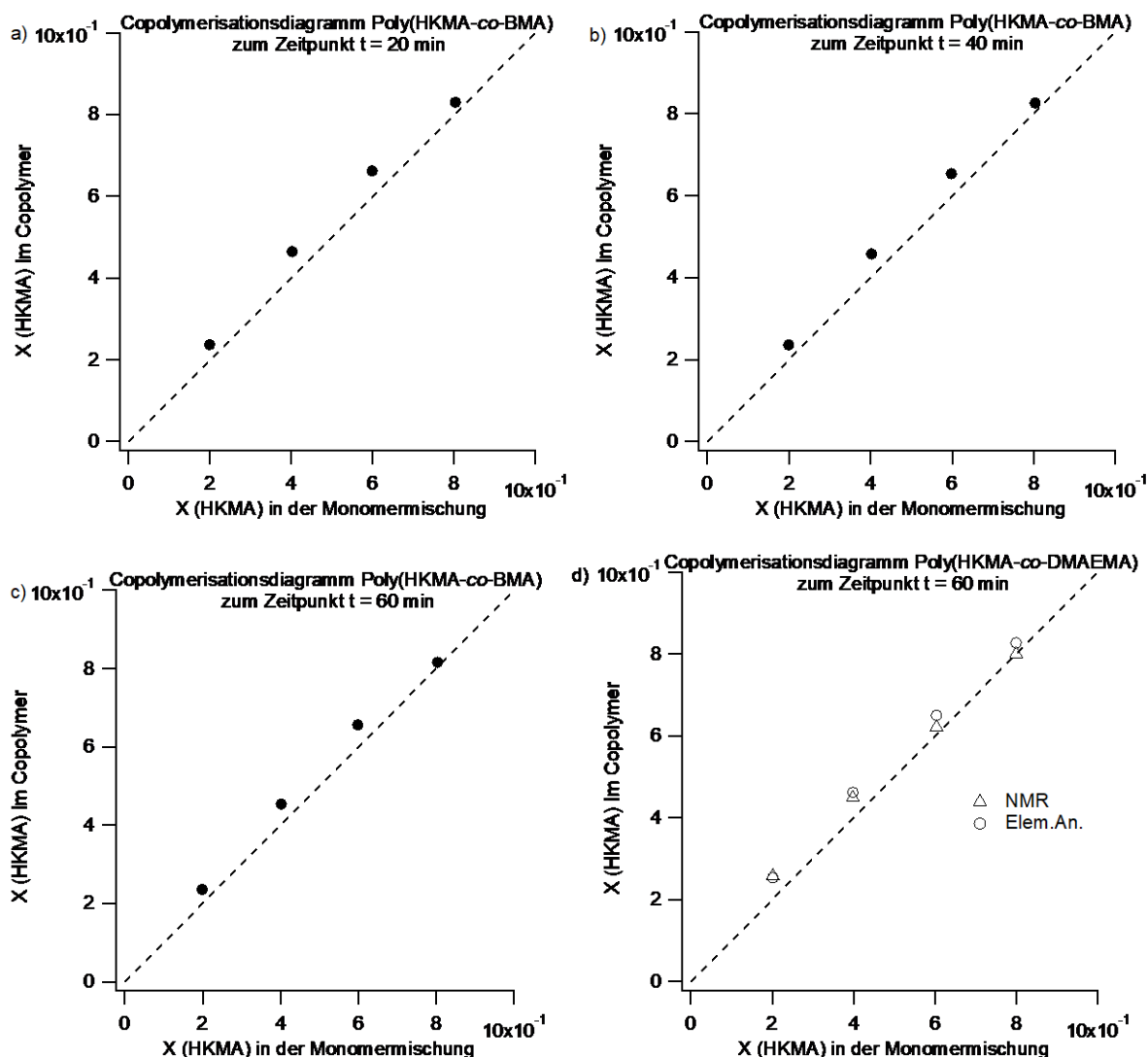


Abb. 30 Copolymerisationsdiagramme von Poly(HKMA-co-BMA) aus der Copolymerisation in DMSO unter Variation des Monomerverhältnisses HKMA : BMA zwischen 0,2 und 0,8 und einer Polymerisationszeit von 20 min (a), 40 min (b) und 60 min (c) basierend auf der Analyse der Copolymere mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Copolymerisationsdiagramm von Poly(HKMA-co-DMAEMA) unter Variation des Monomerverhältnisses von HKMA : DMAEMA zwischen 0,2 und 0,8 unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel nach einer Polymerisationszeit von 60 Minuten (d), basierend auf der Analyse des Copolymers durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (NMR) und Elementaranalyse (Elem.An.).

Die in **Tab. 20** zusammengefassten Ergebnisse aus der Elementaranalyse sind mit den Ergebnissen aus der Protonenspektroskopie vergleichbar (**Abb. 30d**).

Tab. 20 Ergebnisse der Untersuchung von Poly(HKMA-co-DMAEMA), welches mit ausgewählten Molanteilen an HKMA $X_{(\text{HKMA})}$ in der Monomermischung zwischen 0,2 und 0,8 hergestellt und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht wurde.

Molanteil $X_{(\text{HKMA})}$ in der Monomermischung	Molanteil $X_{(\text{HKMA})}$ im Copolymer	
	$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie	Elementaranalyse
HKMA	HKMA	HKMA
0,2	0,258	0,254
0,4	0,449	0,462
0,6	0,621	0,65
0,8	0,8	0,827

Die Copolymerisationsdiagramme für die Copolymerisation von HKMA mit BMA (**Abb. 30a, 30b, 30c**) und die Copolymerisation von HKMA mit DMAEMA (**Abb. 30d**) zeigen einen etwas höheren Anteil an HKMA-Segmenten in den erhaltenen Copolymeren im Vergleich zur Ausgangsmonomermischung. Die Zusammensetzung der Copolymere hat einen Einfluss auf ihre Glasübergangstemperatur [55] (**Tab. 17**). Die Glasübergangstemperatur nimmt mit steigendem Gehalt an HKMA-Segmenten in den Copolymeren Poly(HKMA-*co*-BMA) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) deutlich zu (**Abb. 31**). Aus den erhaltenen Ergebnissen wird geschlussfolgert, dass unter den gewählten Bedingungen HKMA als Monomer in einer statistischen Copolymerisation mit BMA oder DMAEMA für die Einstellung der Glasübergangstemperatur, der Molmassenverteilung und der Dispersität eines Copolymers geeignet ist. Für eine gezielte Synthese von Copolymeren mit definierten Eigenschaften wie z.B. die Glasübergangstemperatur kann eine theoretische Ermittlung der einzusetzenden Stoffmengenanteile der Monomere unter Anwendung der modifizierten Gibbs-DiMarzio-Gleichung (**Gl. (17)**) [112] erfolgen.

$$T_g = w_1 * T_{g1} + w_2 * T_{g2} \quad (17)$$

Die Berechnung der Glasübergangstemperatur (T_g in K) des Copolymers (**Gl. (17)**) basiert auf den Gewichtsanteilen w_1 ($w_{(\text{HKMA})}$) der Monomer-1-Segmente (HKMA) und w_2 ($w_{(\text{BMA})}$) der Monomer-2-Segmente (BMA) im Copolymer Poly(HKMA-*co*-BMA), die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymere bestimmt wurden und den Glasübergangstemperaturen der Homopolymere (T_{g1} für Poly(HKMA) und T_{g2} für Poly(BMA) (in K)). Die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere wurden mittels DSC-Analyse bestimmt. Da die Glasübergangstemperatur von Poly(DMAEMA) niedriger ist als die von Poly(BMA), sind die T_g -Werte für Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) (**Abb. 31b**) im Vergleich zu Poly(HKMA-*co*-BMA) (**Abb. 31a**) ebenfalls niedriger. Auf Grundlage der Gibbs-DiMarzio-Gleichung (**Gl. (17)**) [112] wurde die Glasübergangstemperatur der Copolymere Poly(HKMA-*co*-BMA) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) unter den gewählten Bedingungen zuverlässig ermittelt. Ähnliche Diagramme wie in **Abb. 31** wurden für das Copolymer Poly(HKMA-*co*-BMA) nach einer Polymerisationszeit von 20 min und 40 min erhalten [113]. Hieraus resultiert eine Eignung von HKMA aufgrund seiner Reaktivität und dem annähernd idealen Verhalten in den durchgeführten statistischen Copolymerisationen als Monomer für die Synthese von Polymeren mit einer definierten Glasübergangstemperatur.

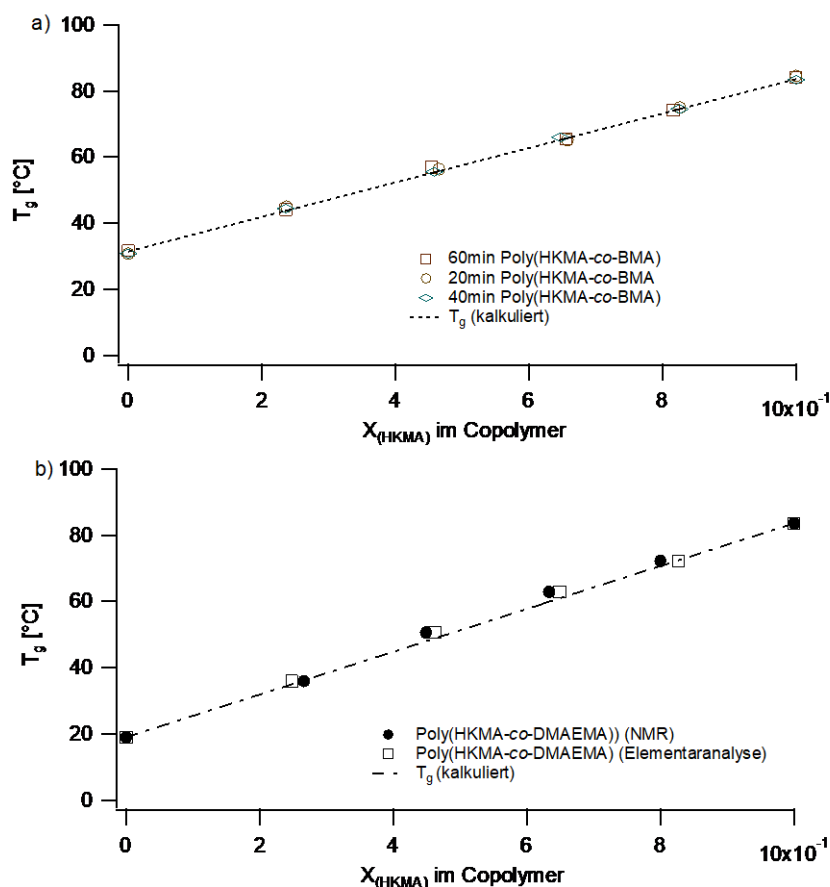


Abb. 31 Experimentell mittels DSC bestimmte Glasübergangstemperatur (T_g) der Copolymere Poly(HKMA-co-BMA) (a) und Poly(HKMA-co-DMAEMA) (b), die mittels AIBN Initiierung der freien radikalischen (statistischen) (Co)Polymerisation in DMSO innerhalb von 60 min synthetisiert wurden, als Funktion des molaren Anteils der HKMA-Segmente ($X_{(HKMA)}$) im Copolymer im Vergleich zu den unter Verwendung der modifizierten Gibbs-DiMarzio-Gleichung (Gl. (17)) [112] kalkulierten Glasübergangstemperaturen.

5. Zusammenfassung

Die Herstellung von industriellen Produkten in unserer modernen Gesellschaft erfolgt derzeit überwiegend aus petrochemischen Erzeugnissen, welche in ihrem Vorrat begrenzt sind. Hieraus resultiert ein verstärktes Interesse an nachwachsenden Rohstoffen und ein Umdenken in der Industrie. Dennoch werden die Monomere als kleinste Bausteine für die Herstellung von Kunststoffen überwiegend aus Erdöl gewonnen. Auf der Suche nach Alternativen sind die von der Natur bereitgestellten sekundären Pflanzenstoffe von besonderer Bedeutung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte Sekundärmetabolite auf ihre Eignung als Monomer in einer Polymerisation untersucht und als Grundbaustein in der Synthese von Monomeren auf der Basis nachwachsender Rohstoffe eingesetzt.

Die in ätherischen Ölen und Pflanzenextrakten enthaltenen Naturstoffe Eugenol, Isoeugenol, Zimtalkohol, Anethol, Estragol und Myrtenol wurden als Ausgangsmaterialien ausgewählt. Als weitere Einsatzstoffe dienten aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit in der Holzverarbeitenden Industrie die Rinde der Korkeiche (*Quercus suber*) und der Hängebirke (*Betula pendula*). Viele nachwachsende Rohstoffe, z.B. Pflanzenöle oder Zucker sind häufig Lebensmittel. Daher erfolgte die Untersuchung von Korkpulver und Birkenrinde auf ihre

Anwendung in der Gewinnung von Ausgangsverbindungen für die Synthese von Monomeren. Die Phenylpropanoide Eugenol, Isoeugenol und Zimtalkohol sowie das Terpenoid Myrtenol wurden in einem ersten Schritt in die Laurylester 2-Methoxy-4-allylphenyldodecanoat (Eugenyllaurat), 2-Methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenyldodecanoat (Isoeugenyllaurat), Cinnamyl-dodecanoat (Cinnamyllaurat) und (6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methyldodecanoat (Myrtenyllaurat) umgesetzt und mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. In einem zweiten Schritt wurde das olefinische Strukturelement der unterschiedlich substituierten Laurylester epoxidiert und die Epoxidmonomere mittels ^1H -, ^{13}C -NMR-, FT-IR-Spektroskopie sowie dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) charakterisiert. Die 4 bisher nicht in der Literatur erfassten monofunktionellen Epoxidmonomere 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat, $T_m = 29,8\text{ °C}$), 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat, $T_m = -27,6\text{ °C}$), (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-cinnamyllaurat, $T_m = 31,8\text{ °C}$) und (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-myrtentyllaurat, $T_m = 5,4\text{ °C}$) wurden als kristalline Verbindungen erhalten. Aus einer anschließenden photoinduzierten kationischen Polymerisation der Epoxidmonomere bei einer Temperatur von 40 °C in Masse, wurden bei Raumtemperatur flüssige Oligomere mit einem niedrigen Polymerisationsgrad zwischen 3 und 6 erhalten. Die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Polyether lagen unter dem Gefrierpunkt von Wasser und wurden mit Werten zwischen -8 °C und -48 °C erhalten. Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{\max}), die Zeit (t_{\max}) bis zum Erreichen von R_p^{\max} und der Umsatz wurden für die Epoxidmonomere gegenübergestellt. Hierbei wurden für die 4 Epoxidmonomere Werte für R_p^{\max} zwischen $0,005\text{ s}^{-1}$ und $0,038\text{ s}^{-1}$ erhalten. Die Dauer (t_{\max}) bis zum Erreichen von R_p^{\max} betrug zwischen 13 Sekunden und 26 Sekunden.

Neben einer photoinduzierten kationischen Polymerisation der synthetisierten Epoxidmonomere erfolgte eine Umsetzung von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat mit Methacrylsäure. Das erhaltene Isomerengemisch und die präparativ isolierten Isomere 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (Isomer 2) wurden bei Raumtemperatur als viskose Flüssigkeiten erhalten. Die hergestellten Methacrylate wurden mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und FT-IR-Spektroskopie sowie DSC untersucht. Die Glasübergangstemperatur des Isomerengemisches der beiden Methacrylate betrug annähernd -50 °C und war mit den Werten der präparativ isolierten Isomere vergleichbar. Zusätzlich wurde für das Isomer 2 eine Kristallisation bei $-32,4\text{ °C}$ und ein Schmelzpunkt bei $-26,7\text{ °C}$ bestimmt. Aus einer Untersuchung des erhaltenen Isomerengemisches mittels ^1H -NMR-Spektroskopie wurde das endständige Methacrylat 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (Isomer 1) mit einem Anteil von fast 75 % bevorzugt gebildet. Diese Beobachtung wird auf die unterschiedlichen Substituenten an den beiden Kohlenstoffen der Oxiranstruktur von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat zurückgeführt. Im Gegensatz zu den Epoxiden erfolgte die Photopolymerisation der hergestellten Methacrylate 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (Isomer 2) nach einem freien radikalischen Mechanismus. Hierbei wurden für die Methacrylate (Isomerengemisch und

Isomer 1) nach einer Reaktionsdauer von ca. 50 Sekunden Umsätze von $\geq 80\%$ erhalten und nach 5 Minuten Bestrahlungsdauer ein quantitativer Umsatz erzielt. Die Glasübergangstemperaturen der in deuteriertem Chloroform unlöslichen Photopolymere betrug für Poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat) (Isomerengemisch) $46\text{ }^\circ\text{C}$ und für Poly(2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat) (Isomer 1) $45\text{ }^\circ\text{C}$. Die aus der Photopolymerisation des Isomerengemisches bestehend aus 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat ($R_p^{\max} = 0,105\text{ s}^{-1}$; $t_{\max} = 5\text{ Sekunden}$) und 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat (Isomer 1; $R_p^{\max} = 0,106\text{ s}^{-1}$; $t_{\max} = 5\text{ Sekunden}$) erhaltenen Werte für die Umsätze und Polymerisationsgeschwindigkeiten waren unter den gewählten Bedingungen vergleichbar. Anschließend wurde das Isomerengemisch bestehend aus 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat in Dimethylsulfoxid mittels 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) initiiert polymerisiert. Die erhaltenen in deuteriertem Chloroform und Tetrahydrofuran löslichen Polymere wurden mittels ^1H -, ^{13}C -NMR-, FT-IR-Spektroskopie, DSC und Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Hieraus wurde für das bei Raumtemperatur feste Polymer Poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat) (Isomerengemisch) eine Glasübergangstemperatur bei $52\text{ }^\circ\text{C}$ und ein zahlenmittlerer Polymerisationsgrad mit 94 erhalten. Im Gegensatz zu dem Epoxidmonomer 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat, welches in der Photopolymerisation einen Grenzumsatz von 54% erreichte und bei Raumtemperatur als Flüssigkeit erhalten wurde, waren die hergestellten Methacrylate deutlich reaktiver. Die als Isomerengemisch eingesetzten Monomere 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat erreichten nach 95 Sekunden einen Grenzumsatz von 99% . Die Ergebnisse des Isomerengemisches sind mit denen des präparativ isolierten und bestrahlten Isomers 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat vergleichbar. Die photopolymerisierten Methacrylate wurden bei Raumtemperatur als Feststoffe mit einer Glasübergangstemperatur von annähernd $45\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Aus den erhaltenen Ergebnissen wird abgeleitet, dass die Methacrylate 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat im Vergleich zu dem Epoxidmonomer 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat unter den gewählten Bedingungen die geeigneteren Monomere für die Beschichtung von Oberflächen darstellen.

Als weitere sekundäre Pflanzenstoffe wurden die Rinden der Korkeiche (*Quercus suber*) und der Hängebirke (*Betula pendula*) als nachwachsende Rohstoffe außerhalb der Nahrungskette ausgewählt. Aus beiden Ausgangsmaterialien wurden jeweils 2 ω -Hydroxyfettsäuren als Reinstoffe isoliert und mittels ^1H -, ^{13}C -NMR-, FT-IR-Spektroskopie und DSC analysiert. Die isolierten ω -Hydroxyfettsäuren 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure ($T_m = 80,4\text{ }^\circ\text{C}$) und 22-Hydroxydocosansäure ($T_m = 94,5\text{ }^\circ\text{C}$) wurden in einer photoinduzierten kationischen Polymerisation in Masse untersucht. 22-Hydroxydocosansäure diente als Modellverbindung

zur Untersuchung von unerwünschten Polyesterbildungsreaktionen in der Schmelze. Aus der Photopolymerisation von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure wurde ein bei Raumtemperatur fester, elastischer, transparenter und nahezu farbloser Film erhalten, wohingegen von 22-Hydroxydocosansäure keine Reaktion ausging. Besonders hervorzuheben ist eine deutlich ausgeprägte Reaktivität von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure unter den gewählten Bedingungen. Neben einer Anwendung in der Beschichtung von Oberflächen ergeben sich weitere Einsatzmöglichkeiten z.B. als Reaktivmonomer. Neben einer direkten Verwendung von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure als Epoxidmonomer in einer Photopolymerisation wurde durch eine Ringöffnungsreaktion des mittelständigen Epoxids mit Methacrylsäure ein bei Raumtemperatur zähflüssiges Isomerengemisch erhalten. Die Charakterisierung der monofunktionellen Methacrylate erfolgte mittels ^1H -, ^{13}C -NMR-, FT-IR-Spektroskopie und DSC. Die Glasübergangstemperatur des aus den beiden Isomeren 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure bestehenden Gemisches betrug $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Das aus einer Methacrylierung von 22-Hydroxydocosansäure erhaltene bei Raumtemperatur kristalline Monomer 22-(Methacryloyloxy)docosansäure ist bisher in der Literatur nicht beschrieben und wurde als Monomer in einer Photopolymerisation eingesetzt. Die nach einem freien radikalischen Mechanismus ablaufenden Photopolymerisationen von 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) sowie 22-(Methacryloyloxy)docosansäure wurden aufgrund des hohen Schmelzpunktes von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure ($T_m = 76,5\text{ }^\circ\text{C}$) bei einer Temperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{\max}), die Zeit (t_{\max}) bis zum Erreichen von R_p^{\max} und der Umsatz wurden untersucht. Das kommerzielle Monomer Laurylmethacrylat wurde für einen Vergleich der Ergebnisse ausgewählt und unter identischen Bedingungen polymerisiert. Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit und der Umsatz in einer Photopolymerisation von 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch; $R_p^{\max} = 0,098\text{ s}^{-1}$; $t_{\max} = 3,8\text{ Sekunden}$) ist in ihren Werten mit 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (Isomerengemisch; $R_p^{\max} = 0,105\text{ s}^{-1}$; $t_{\max} = 5\text{ Sekunden}$) vergleichbar. Im Gegensatz hierzu betrug die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure ($R_p^{\max} = 0,023\text{ s}^{-1}$; $t_{\max} = 9,6\text{ Sekunden}$) nur ein Fünftel und ist hinsichtlich der Ergebnisse mit dem kommerziellen Monomer Laurylmethacrylat ($R_p^{\max} = 0,021\text{ s}^{-1}$; $t_{\max} = 10,8\text{ Sekunden}$) vergleichbar. Aus den Photopolymerisationen der synthetisierten Methacrylate wurden nach einer Bestrahlungsdauer zwischen 80 und 190 Sekunden bereits Umsätze von $\geq 99\%$ erhalten, wohingegen der Grenzumsatz des kommerziellen Monomers Laurylmethacrylat nach einer Bestrahlungsdauer von 300 Sekunden unter 50 % verblieb. Aus der Untersuchung von Poly(9,18-dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure / 9-(methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure) (Isomerengemisch) mittels DSC wurde eine Glasübergangstemperatur mit $19\text{ }^\circ\text{C}$ und für Poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat) (Isomerengemisch) mit $46\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Aufgrund der quantitativen Umsätze nach einer Bestrahlungsdauer von ca. 3 Minuten der auf Basis von nachwachsenden

Rohstoffen synthetisierten Methacrylate ergeben sich mögliche Anwendungen in der Beschichtung von Oberflächen und als filmbildendes Material. Allein Poly(22-(methacryloyloxy)docosansäure) zeichnete sich durch seine kristallinen Eigenschaften aus. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Photopolymers Poly(22-(methacryloyloxy)docosansäure) ($T_m = 76,8 \text{ °C}$) war mit dem von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure ($T_m = 76,8 \text{ °C}$) vergleichbar. Mittels $^1\text{H-NMR}$ - und FT-IR-Spektroskopie konnte die Bildung von Poly(22-(methacryloyloxy)docosansäure) gezeigt werden. Die endständigen freien Carboxylgruppen der in Tetrahydrofuran löslichen Poly(22-(methacryloyloxy)docosansäure) können aufgrund ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine „Ankerfunktion“ in der Verkapselung von Pigmenten und bei der Beschichtung von Oberflächen darstellen.

Neben einer Photopolymerisation der auf Grundlage von Korkpulver und Birkenrinde hergestellten Methacrylatmonomere 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) sowie 22-(Methacryloyloxy)docosansäure erfolgte eine mittels AIBN initiierte Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid. Die Glasübergangstemperatur von Poly(9,18-dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure / 9-(methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure) (Isomerengemisch) betrug 10 °C . Mittels FT-IR-Spektroskopie wurden keine Signale von verbliebenen Methacrylatgruppen im Polymer nachgewiesen. Aus der mittels AIBN initiierten Polymerisation von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure wurde Poly(22-(methacryloyloxy)docosansäure) als ein bei Raumtemperatur festes kristallines Polymer mit einem Schmelzpunkt $T_m = 74,1 \text{ °C}$ erhalten. Dieser Schmelzpunkt ist mit dem des Photopolymers ($T_m = 76,8 \text{ °C}$) vergleichbar. 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)-octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure sind aufgrund ihrer ω -Hydroxygruppe und der terminalen Carboxylgruppe und den damit verbundenen Eigenschaften zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen interessante Monomere für die Beschichtung von Oberflächen oder zur Verkapselung von Pigmenten.

Neben der Synthese von Homopolymeren erfolgte eine mittels AIBN initiierte statistische Copolymerisation des Isomerengemisches bestehend aus 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat mit 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on in Dimethylsulfoxid. Das bereits bekannte und aus dem Ausgangsstoff Birkenrinde hergestellte Methacrylat 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on charakterisiert sich durch sein aromatisches System. Die erhaltenen statistischen Copolymere wurden mittels ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, DSC und GPC untersucht. Hierbei wurde gezeigt, dass ein äquimolarer Einsatz von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on in dem Reaktionsgemisch zu höheren Ausbeuten, einem deutlichen Anstieg der Dispersität (\bar{M}) und zu höheren Molmassen des erhaltenen Copolymers im Vergleich zu den beiden Homopolymeren führte. Die Glasübergangstemperatur des erhaltenen statistischen Copolymers Poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat-co-4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) wurde mit 44 °C erhalten.

Weiterhin erfolgte eine Homopolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on und Laurylmethacrylat in dem „grünen“ Lösungsmittel Diethylcarbonat, da Laurylmethacrylat mit Dimethylsulfoxid ein 2-Phasengemisch ausbildet. Die Reaktionsdauer wurde auf 60 Minuten begrenzt und die erhaltenen Polymere mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, DSC und GPC untersucht. Es wurden vergleichbare Polymerisationsgrade von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) und Poly(laurylmethacrylat) mit einem Wert von ca. 150 erhalten. Die Glasübergangstemperatur von Poly(laurylmethacrylat) betrug $-49\text{ }^\circ\text{C}$ und die von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) $70\text{ }^\circ\text{C}$. Aus der mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation unter Einsatz äquimolarer Stoffmengen von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on und Laurylmethacrylat in dem Reaktionsgemisch wurde das statistische Copolymer Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-laurylmethacrylat) erhalten. Eine Untersuchung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergab einen leicht bevorzugten Einbau von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-Segmenten in das Copolymer. Die Glasübergangstemperatur dieses Copolymers betrug $17\text{ }^\circ\text{C}$ und wird auf die Dodecylsubstituenten zurückgeführt.

Der Einsatz von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on als Monomer in statistischen Copolymerisationen mit den kommerziellen Monomeren *n*-Butylmethacrylat und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat wurde untersucht. Hierzu wurde eine Reaktionsdauer von 60 Minuten gewählt. Die erhaltenen Copolymere wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, DSC und GPC untersucht. Die Zusammensetzung des statistischen Copolymers Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) wurde zusätzlich mittels Elementaranalyse bestimmt. Die auf dieser Grundlage erstellten Copolymerisationsdiagramme mit den Molenbrüchen $X_{(4-(4\text{-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on})} = 0,2; 0,4; 0,6$ und $0,8$ zeigten für die erhaltenen statistischen Copolymere Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-butylmethacrylat) und Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) ein annähernd ideales Copolymerisationsverhalten. Dennoch wurde ein leicht bevorzugter Einbau von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-Segmenten in die Copolymere und eine Korrelation zwischen einem Anstieg der Ausbeute, der Glasübergangstemperatur der erhaltenen Copolymere mit zunehmenden Stoffmengenanteil $X_{(4-(4\text{-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on})}$ in dem Reaktionsgemisch beobachtet. Die zu erwartenden Glasübergangstemperaturen der Copolymere wurden unter Einsatz der modifizierten Gibbs-DiMarzio-Gleichung zusätzlich theoretisch ermittelt. Die berechneten Glasübergangstemperaturen stimmen mit den gemessenen Werten überein. Hieraus ergeben sich Möglichkeiten für die Synthese von Copolymeren mit definierten Eigenschaften, wie z.B. einer erforderlichen Glasübergangstemperatur.

Es konnte gezeigt werden, dass die ausgewählten Sekundärmetabolite Eugenol, Isoeugenol, Zimtalkohol, Myrtenol, Estragol und Anethol geeignete Ausgangsstoffe für die Synthese von Epoxid- und Methacrylatmonomeren darstellen. Die aus der Rinde der Korkeiche (*Quercus suber*) und der Hängebirke (*Betula pendula*) isolierte natürliche 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure ist aufgrund ihrer ausgeprägten Reaktivität in einer kationischen Photopolymerisation von besonderem Interesse. Neben den als Isomergemisch vorliegenden Monomeren 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und

9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure wird ein Einsatz von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure als Epoxidmonomer in der Beschichtung von Oberflächen oder als Reaktivmonomer in Gemischen vorgeschlagen. In Verbindung mit weiteren mono- oder höherfunktionellen Epoxidmonomeren kann eine verbesserte und beschleunigte Aushärtung erreicht werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] B. Kamm, P. R. Gruber und M. Kamm, *Biorefineries – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.
- [2] K. Waldron, *Bioalcohol production - Biochemical conversion of lignocellulosic biomass*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, **2010**.
- [3] C. Baskar, S. Baskar und R. S. Dhillon, *Biomass Conversion - The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science*, Berlin: Springer-Verlag, **2012**.
- [4] J. P. A. Ferreira, T. Quilhó und H. Pereira, „Characterization of *Betula pendula* Outer Bark Regarding Cork and Phloem Components at Chemical and Structural Levels in View of Biorefinery Integration“, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, Bd. 37, Nr. 1, 10 – 25, **2017**.
- [5] M. Tognolini, E. Barocelli, V. Ballabeni, R. Bruni, A. Bianchi, M. Chiavarini und M. Impicciatore, „Comparative screening of plant essential oils: Phenylpropanoid moiety as basic core for antiplatelet activity“, *Life Sciences*, Bd. 78, Nr. 13, 1419 – 1432, **2006**.
- [6] H. P. Makkar, P. Siddhuraju und K. Becker, *Plant Secondary Metabolites*, New Jersey: Humana Press Inc., **2007**.
- [7] A. Crozier, M. N. Clifford und H. Ashihara, *Plant Secondary Metabolites - Occurrence, Structure and Role in the Human Diet*, Oxford: Blackwell Publishing Ltd, **2006**.
- [8] M. Wink, *Annual Plant Reviews Volume 39 - Functions and Biotechnology of Plant Secondary Metabolites*, Blackwell Publishing Ltd, **2010**.
- [9] M. Rosenkranz, Y. Chen, P. Zhu und C. A. Vlot, „Volatile terpenes – mediators of plant-to-plant communication“, *The Plant Journal*, Bd. 108, Nr. 3, 617 – 631, **2021**.
- [10] P. C. Pinto, A. F. Sousa, A. J. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, C. Eckerman und B. Holmbom, „*Quercus suber* and *Betula pendula* outer barks as renewable sources of oleochemicals: A comparative study“, *Industrial Crops and Products*, Bd. 29, Nr. 1, 126 – 132, **2009**.

- [11] O. Malagón, C. Bravo, G. Vidari, N. Cumbicus und G. Gilardoni, „Essential Oil and Non-Volatile Metabolites from *Kaunia longipetiolata* (Sch.Bip. ex Rusby) R. M. King and H. Rob., an Andean Plant Native to Southern Ecuador“, *Plants*, Bd. 11, Nr. 21, 2972 – 2987, **2022**.
- [12] P. Claeson, U. P. Claeson, P. Tuchinda und V. Reutrakul, „Occurrence, structure and bioactivity of 1,7-diarylheptanoids“, *Studies in Natural Products Chemistry*, Bd. 26, Part G, 881 – 908, **2002**.
- [13] N. Strehmel, D. Strunk und V. Strehmel, „White Birch Trunk Extracts as a Source of Organic Compounds“, *ChemistrySelect*, Bd. 2, Nr. 29, 9607 – 9619, **2017**.
- [14] T. Esatbeyoglu, P. Huebbe, I. M. A. Ernst, D. Chin, A. E. Wagner und G. Rimbach, „Curcumin – vom Molekül zur biologischen Wirkung“, *Angewandte Chemie*, Bd. 124, Nr. 22, 5402 – 5427, **2012**.
- [15] E. Riethmüller, G. Tóthc, Á. Alberti, K. Végh, I. Burlini, Á. Könczöl, G. T. Balogh und Á. Kérya, „First characterisation of flavonoid- and diarylheptanoid-type antioxidant phenolics in *Corylus maxima* by HPLC-DAD-ESI-MS“, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Bd. 107, 159 – 167, **2015**.
- [16] V. Strehmel, D. Strunk, M. Heinz und S. Walther, „A Green Step to New Monomers and Their Polymerization“, *Chemistry Select*, Bd. 5, Nr. 39, 12109 – 12114, **2020**.
- [17] P. M. Dey und J. B. Harborne, *Plant Biochemistry*, Kalifornien: Academic Press, **1997**.
- [18] H.-W. Heldt, *Plant Biochemistry*, Burlington: Elsevier Academic Press, **2005**.
- [19] F. Burčul, I. Blažević, M. Radana und O. Politeo, „Terpenes, Phenylpropanoids, Sulfur and Other Essential Oil Constituents as Inhibitors of Cholinesterases“, *Current Medicinal Chemistry*, Bd. 27, Nr. 26, 4297 – 4343, **2020**.
- [20] S. N. Guha und K. I. Priyadarsini, „Kinetic and Redox Characteristics of Phenoxy Radicals of Eugenol and Isoeugenol: A Pulse Radiolysis Study“, *International Journal of Chemical Kinetics*, Bd. 32, Nr. 1, 17 – 23, **2000**.
- [21] E. Y. Backheet, „Micro Determination of Eugenol, Thymol and Vanillin in Volatile Oils and Plants“, *Phytochemical Analysis*, Bd. 9, Nr. 3, 134 – 140, **1998**.
- [22] Y.-H. Li, Z.-H. Sun und P. Zheng, „Determination of Vanillin, Eugenol and Isoeugenol by RP-HPLC“, *Chromatographia*, Bd. 60, 709 – 713, **2004**.
- [23] T. Koeduka, E. Fridman, D. R. Gang, D. G. Vassa, B. L. Jackson, C. M. Kish, I. Orlova, S. M. Spassova, N. G. Lewis, J. P. Noel, T. J. Baiga, N. Dudareva und E. Pichersky, „Eugenol and isoeugenol, characteristic aromatic constituents of spices, are biosynthesized via reduction of a coniferyl alcohol ester“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Bd. 103, Nr. 26, 10128 – 10133, **2006**.

- [24] Y. Akhtar, E. Pages, A. Stevens, R. Bradbury, C. A. da Camara und M. B. Isman, „Effect of chemical complexity of essential oils on feeding deterrence in larvae of the cabbage looper“, *Physiological Entomology*, Bd. 37, Nr. 1, 81 – 91, **2012**.
- [25] M. S. Ntamila und A. Hassanali, „Isolation of Oil of Clove and Separation of Eugenol and Acetyl Eugenol“, *Journal of Chemical Education*, Bd. 53, Nr. 4, 263, **1976**.
- [26] T. H. Peterson, J. H. Bryan und T. A. Keevil, „A kinetic study of the isomerization of eugenol: The quantitative use of NMR, GC, and HPLC in a single organic laboratory experiment that demonstrates alternative approaches to solving a problem“, *Journal of Chemical Education*, Bd. 70, Nr. 4, A96 – A98, **1993**.
- [27] M. Dal Pozzo, É. S. Loreto, D. F. Santurio, S. H. Alves, L. Rossatto, A. C. de Vargas, J. Viegas und M. M. da Costa, „Antibacterial Activity of Essential Oil of Cinnamon and Trans-cinnamaldehyde against *Staphylococcus* spp. Isolated from Clinical Mastitis of Cattle and Goats“, *Acta Scientiae Veterinariae*, Bd. 40, Nr. 4, 1 – 5, **2012**.
- [28] J.-C. Chalchat, R.-P. Garry und J.-P. Mathieu, „Composition of the Volatile Fraction from Honduras Styrax, *Liquidambar styraciflua* L.“, *Journal of Essential Oil Research*, Bd. 6, Nr. 1, 73 – 75, **1994**.
- [29] F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, R. Matissek, G. Pohnert, A. Rühling, S. Schmidt und G. Sprenger, „Zimtalkohol, RD-26-00317, RÖMPP Online“, RÖMPP-Redaktion, **2019**. [Online]. Available: <https://roemthieme.de/lexicon/RD-26-00317>. [Zugriff am 14.08.2022].
- [30] K. Hüsnü Can Baser und G. Buchbauer, *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications*, Florida: Taylor and Francis Group, **2010**.
- [31] G. Richter, *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen - Physiologie und Biochemie des Primär- und Sekundärstoffwechsels*, 6. Auflage, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, **1998**.
- [32] E. Breitmaier, *Terpene - Aromen, Dufte, Pharmaka, Pheromone*, 2. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, **2005**.
- [33] G. Habermehl, P. E. Hammann, H. C. Krebs und W. Ternes, *Naturstoffchemie - Eine Einführung*, Berlin: Springer-Verlag, **2008**.
- [34] G. P. Moss, P. A. S. Smith und D. Tavernier, „Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995)“, *Pure and Applied Chemistry*, Bd. 67, Nr. 8/9, 1307 – 1375, **1995**.
- [35] V. Varlet und M. Augsburger, „Monitoring of aglycons of yew glycosides (3,5-dimethoxyphenol, myrtenol and 1-octen-3-ol) as first indicator of yew presence“, *Drug Testing and Analysis*, Bd. 5, Nr. 6, 474 – 479, **2013**.

- [36] A. Stoll, E. Seebeck und D. Stauffacher, „Isolierung und Charakterisierung von bisher unbekanntem Inhaltsstoffen aus dem Neutralteil des frischen Baldrians. 2. Mitteilung über Valeriana“, *Helvetica Chimica Acta*, Bd. 40, Nr. 5, 1205 – 1229, **1957**.
- [37] M. Belgacem und A. Gandini, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Oxford: Elsevier Science, **2008**.
- [38] P. A. Krasutsky, R. M. Carlson und I. V. Kolomitsyn, „Isolation of natural Products from Birch Bark“. Patent US20030109727A1, **2003**.
- [39] P. A. Krasutsky, „Birch Bark Research and Development“, *Natural Product Reports*, Bd. 23, Nr. 6, 919 – 942, **2006**.
- [40] Y. Li-Beisson, „Cutin and Suberin“, *Encyclopedia of Life Sciences*, 1 – 9, **2011**.
- [41] A. Gandini, C. P. Neto und A. J. Silvestre, „Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials“, *Progress in Polymer Science*, Bd. 31, Nr. 10, 878 – 892, **2006**.
- [42] P. J. Holloway und A. H. B. Deas, „Epoxyoctadecanoic acids in plant cutins and suberins“, *Phytochemistry*, Bd. 12, Nr. 7, 1721 – 1735, **1973**.
- [43] A. G. Dalling, T. Yamauchi, N. G. McCreanor, L. Cox und J. F. Bower, „Carbonylative C-C Bond Activation of Electron-Poor Cyclopropanes: Rhodium-Catalyzed (3+1+2) Cycloadditions of Cyclopropylamides“, *Angewandte Chemie International Edition*, Bd. 58, Nr. 1, 221 – 225, **2019**.
- [44] K. Schwetlick, *Organikum*, 21. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, **2001**.
- [45] J. Ping, L. Hai-Yu und M. Wei, „Study on synthesis of anethole derivatives“, *Chemistry and Industry of Forest Products*, Bd. 31, Nr. 1, 86 – 90, **2011**.
- [46] S. Walther, N. Strehmel, M. Schlörholz, B. Strehmel und V. Strehmel, „Photopolymerization of Functionalized Monomers Derived from Oleic Acid“, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Bd. 29, Nr. 1, 123 – 132, **2016**.
- [47] S. Walther, B. Strehmel und V. Strehmel, „Functionalization of an alkyd resin with (meth)acrylate groups for photoinitiated polymerization“, *Progress in Organic Coatings*, Bd. 125, 316 – 324, **2018**.
- [48] B. Sanay, B. Strehmel und V. Strehmel, „Green Approach of Photoinitiated Polymerization Using Monomers Derived from Oleic Acid and Ionic Liquid“, *ChemistrySelect*, Bd. 4, Nr. 35, 10214 – 10218, **2019**.
- [49] E. Breitmaier und G. Jung, *Organische Chemie*, 6. Auflage, Stuttgart: Thieme-Verlag, **2009**.

- [50] S. P. Bunker und R. P. Wool, „Synthesis and Characterization of Monomers and Polymers for Adhesives from Methyl Oleate“, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Bd. 40, Nr. 4, 451 – 458, **2002**.
- [51] M. A. R. Meier, J. O. Metzger und U. S. Schubert, „Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science“, *Chemical Society Reviews*, Bd. 36, Nr. 11, 1788 – 1802, **2007**.
- [52] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Heidelberg/Berlin: Springer, **2004**.
- [53] R. Kakuchi, K. Wongsanoh, V. P. Hoven und P. Theato, „Activation of Stable Polymeric Esters by Using Organo-Activated Acyl Transfer Reactions“, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Bd. 52, Nr. 9, 1353 – 1358, **2014**.
- [54] M. D. Lechner, K. Gehrke und E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 4. Auflage, Basel: Birkhäuser Verlag, **2010**.
- [55] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4. Auflage, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- [56] H. G. Elias, *Makromoleküle - Chemische Strukturen und Synthesen*, Bd. 1, Weinheim: Wiley-VCH, **1999**.
- [57] B. Tiede, *Makromolekulare Chemie - Eine Einführung*, 3. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, **2014**.
- [58] M. S. Malik, S. Schlögl, M. Wolfahrt und M. Sangermano, „Review on UV-Induced Cationic Frontal Polymerization of Epoxy Monomers“, *Polymers*, Bd. 12, Nr. 9, 2146 – 2179, **2020**.
- [59] B. Sanay, B. Strehmel und V. Strehmel, „Photoinitiated polymerization of methacrylates comprising phenyl moieties“, *Journal of Polymer Science*, Bd. 58, Nr. 22, 3196 – 3208, **2020**.
- [60] B. Jędrzejewska und B. Ośmiałowski, „Difluoroboranyl derivatives as efficient panchromatic photoinitiators in radical polymerization reactions“, *Polymer Bulletin*, Bd. 75, 3267 – 3281, **2018**.
- [61] M. A. Tehfe, F. Louradour, J. Lalevée und J.-P. Fouassier, „Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry“, *Applied Sciences*, Bd. 3, Nr. 2, 490 – 514, **2013**.
- [62] J.-P. Fouassier und J. Lalevée, *Photoinitiators*, Weinheim: Wiley-VCH, **2021**.
- [63] C. Dietlin, T. T. Trinh, S. Schweizer, B. Graff, F. Morlet-Savary, P.-A. Noirot und J. Lalevée, „New Phosphine Oxides as High Performance Near-UV Type I Photoinitiators of Radical Polymerization“, *Molecules*, Bd. 25, Nr. 7, 1671 – 1679, **2020**.

- [64] H. Rietschel, *Raumklimatechnik - Grundlagen*, 16. Auflage, Bd. 1, Berlin Heidelberg: Springer, **2008**.
- [65] U. Kolczak, G. Rist, K. Dietliker und J. Wirz, „Reaction Mechanism of Monoacyl- and Bisacylphosphine Oxide Photoinitiators Studied by ^{31}P -, ^{13}C -, and ^1H -CIDNP and ESR“, *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 118, Nr. 27, 6477 – 6489, **1996**.
- [66] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado und N. S. Allen, „Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances“, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Bd. 159, Nr. 2, 103 – 114, **2003**.
- [67] P. Kubisa, „Cationic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Ethers“, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Bd. 4, 141 – 164, **2012**.
- [68] W. Schnabel, *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications*, Weinheim: Wiley-VCH, **2007**.
- [69] J.-P. Fouassier und J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, Weinheim: Wiley-VCH, **2012**.
- [70] C. Noè, M. Hakkarainen und M. Sangermano, „Cationic UV-Curing of Epoxidized Biobased Resins“, *Polymers - Applied Bio-Based Materials*, Bd. 13, Nr. 1, 89 – 104, **2021**.
- [71] J. V. Crivello, „The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators“, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Bd. 37, Nr. 23, 4241 – 4254, **1999**.
- [72] J.-P. Fouassier und J. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Springer Dordrecht, **1993**.
- [73] Z. Gomurashvili und J. V. Crivello, „Monomeric and Polymeric Phenothiazine Photosensitizers for Photoinitiated Cationic Polymerization“, *Macromolecules*, Bd. 35, Nr. 8, 2962 – 2969, **2002**.
- [74] M. R. Rodrigues und M. G. Neumann, „Mechanistic Study of Tetrahydrofuran Polymerization Photoinitiated by a Sulfonium Salt/Thioxanthone System“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Bd. 202, Nr. 13, 2776 – 2782, **2001**.
- [75] U. Bulut und J. V. Crivello, „Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization“, *Macromolecules*, Bd. 38, Nr. 9, 3584 – 3595, **2005**.
- [76] A. Bello, E. Perez und J. M. Gomez Fatou, „The role of the termination by the polymer chain in the cationic polymerization of oxetane and 3,3-dimethyloxetane“, *Makromolekulare Chemie*, Bd. 185, Nr. 2, 249 – 253, **1984**.

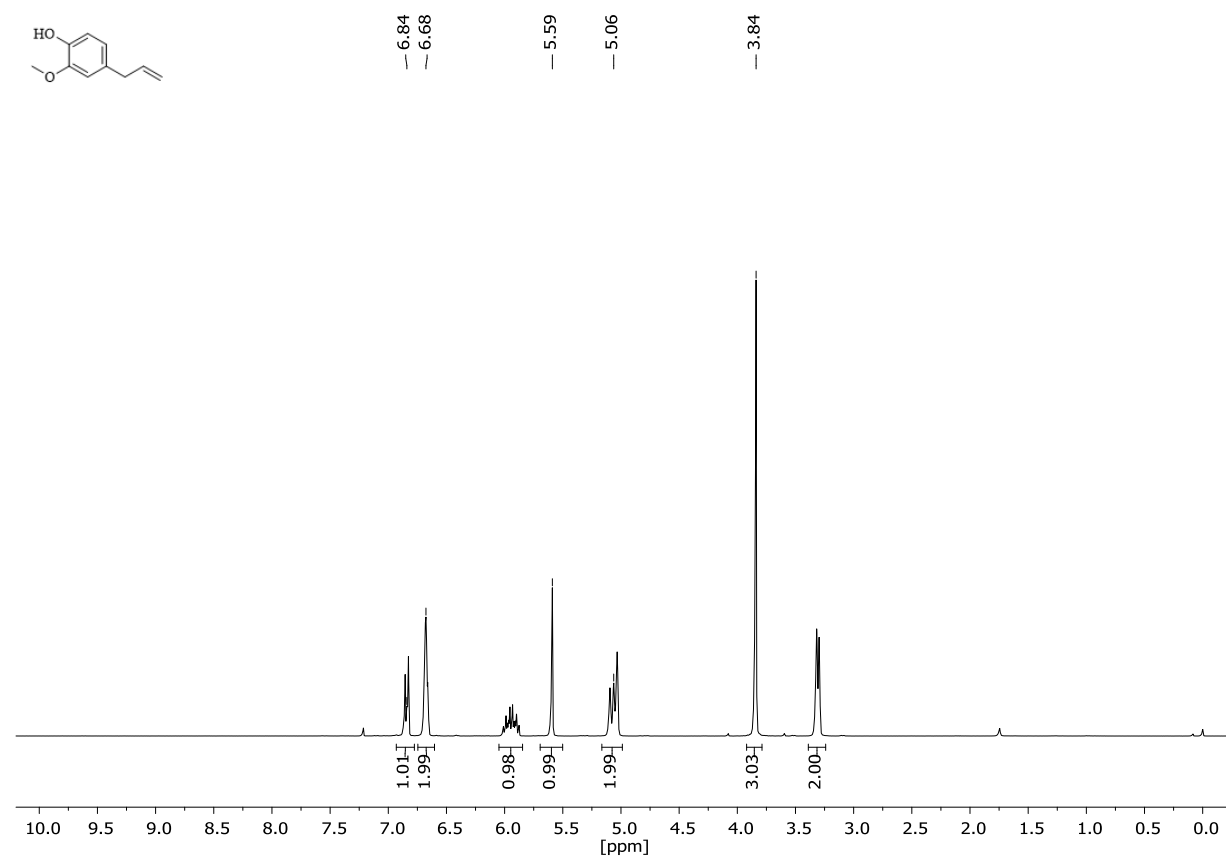
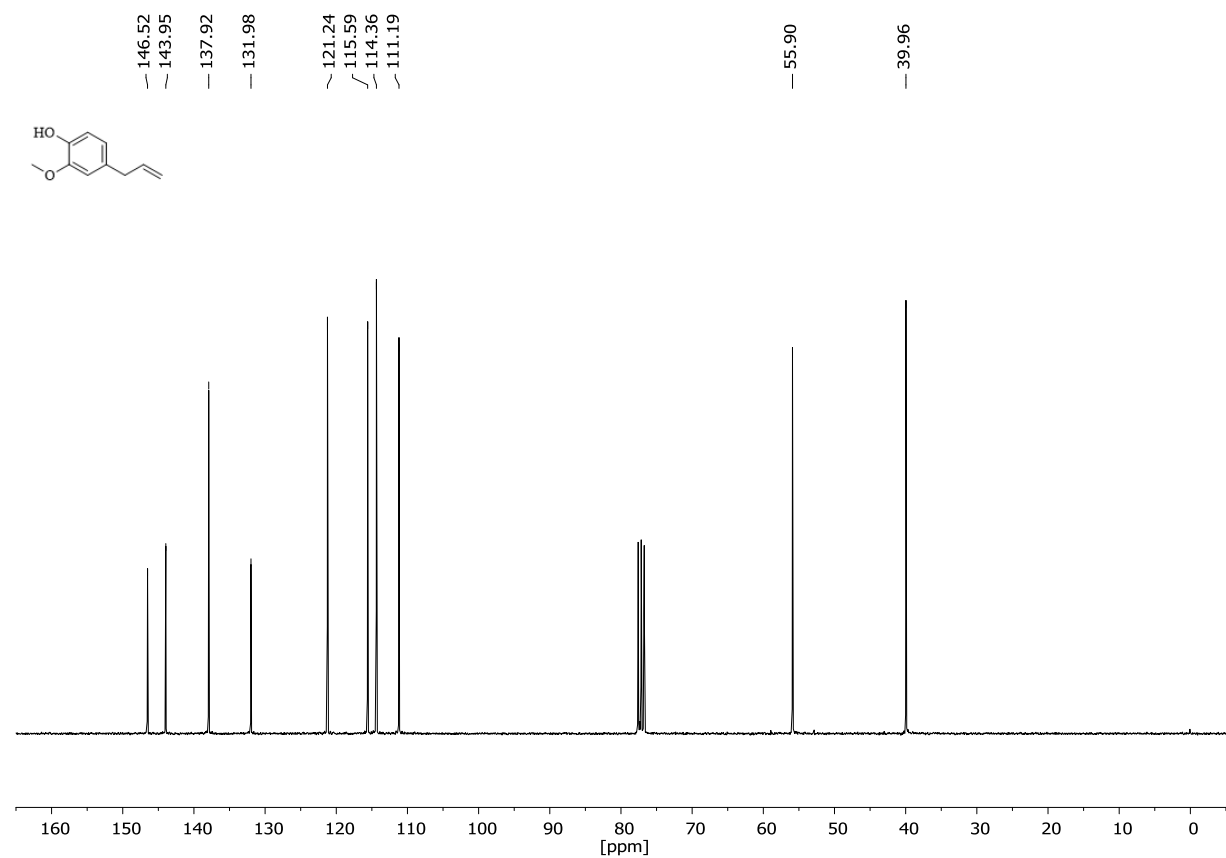
- [77] P. Dubois, O. Coulembier und J.-M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Weinheim: Wiley-VCH, **2009**.
- [78] S. Koltzenburg, M. Maskos und O. Nuyken, *Polymere - Synthesen, Eigenschaften und Anwendungen*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, **2014**.
- [79] T. Brömme, D. Oprych, J. Horst, P. S. Pinto und B. Strehmel, „New iodonium salts in NIR sensitized radical photopolymerization of multifunctional monomers“, *RSC Advances*, Bd. 5, Nr. 86, 69915 – 69924, **2015**.
- [80] M. Heinz, M. Kepkow, N. Theofel, B. Strehmel und V. Strehmel, „Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of epoxidized phenylpropanoid and α -pinene derivatives“, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, Bd. 29, 100766 – 100779, **2022**.
- [81] R. Kakuchi, K. Wongsanoh, V. P. Hoven und P. Theato, „Activation of Stable Polymeric Esters by Using Organo-Activated Acyl Transfer Reactions“, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Bd. 52, Nr. 9, 1353 – 1358, **2014**.
- [82] R. S. Mohan und D. L. Whalen, „Acid-catalyzed hydrolysis of cis- and trans-anethole oxides: discrete carbocation intermediates and syn/anti hydration ratios“, *The Journal of Organic Chemistry*, Bd. 58, Nr. 10, 2663 – 2669, **1993**.
- [83] E. M. Elgendy und S. A. Khayyat, „Oxidation Reactions of Some Natural Volatile Aromatic Compounds: Anethole and Eugenol“, *Russian Journal of Organic Chemistry*, Bd. 44, Nr. 6, 823 – 829, **2008**.
- [84] A. Kocaarslan, C. Kütahya, D. Keil, Y. Yagci und B. Strehmel, „Near-IR and UV-LED Sensitized Photopolymerization with Onium Salts Comprising Anions of Different Nucleophilicities“, *ChemPhotoChem*, Bd. 3, Nr. 11, 1127 – 1132, **2019**.
- [85] P. Mäki-Arvela, N. Kumar, S. Faten Diáz, A. Aho, M. Tenho, J. Salonen, A.-R. Leino, K. Kordás, P. Laukkanen, J. Dahl, I. Sinev, T. Salmi und D. Y. Murzin, „Isomerization of β -pinene oxide over Sn-modified zeolites“, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Bd. 366, 228 – 237, **2013**.
- [86] J. E. Sánchez-Velandia, J.-F. Gelves, L. Dorkis, M.-A. Márquez und A.-L. Villa, „Ring-opening of β -pinene epoxide into high-added value products over Colombian natural zeolite“, *Microporous and Mesoporous Materials*, Bd. 287, 114 – 123, **2019**.
- [87] J. E. Sánchez-Velandia, J.-A. Becerra, S. M. Mejía, A. L. Villa und F. Martínez O, „Thermodynamics of the Isomerization of Monoterpene Epoxides“, *ACS Omega*, Bd. 6, Nr. 50, 34206 – 34218, **2021**.
- [88] B. Golaz, V. Michaud und J.-A. E. Månson, „Photo-polymerized epoxy primer for adhesion improvement at thermoplastics/metallic wires interfaces“, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Bd. 48, 171 – 180, **2013**.

- [89] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe und D. R. Bloch, *Polymer Handbook: 2 Volumes Set*, Canada: John Wiley & Sons, **1999**.
- [90] S. M. Bruno, A. A. Valente, M. Pillinger, J. Amelse, C. C. Romão und I. S. Gonçalves, „Efficient Isomerization of α -Pinene Oxide to Campholenic Aldehyde Promoted by a Mixed-Ring Analogue of Molybdenocene“, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Bd. 7, Nr. 16, 13639 – 13645, **2019**.
- [91] J. C. Sánchez-González, J. García-Olmo und C. Prades, „Estimation of moisture curves in cork granulate by Vis/NIRS technology“, *Wood Science and Technology*, Bd. 49, 1003 – 1020, **2015**.
- [92] L. Rego, S. Mota, A. Torres, C. Pinto, S. Cravo, J. Rocha e Silva, R. N. M. J. Páscoa, A. Almeida, F. Amaro, P. Guedes Pinho, H. Cidade, J. P. Silva, J. M. Sousa Lobo und I. F. Almeida, „*Quercus suber* Bark as a Sustainable Source of Value-Added Compounds: Experimental Studies with Cork By-Products“, *Forests*, Bd. 14, Nr. 3, 543 – 558, **2023**.
- [93] L. Yafang, J. Ting und S. Xiaozhou, „Chemical Composition of Cork from *Quercus variabilis*“, *Wood and Fiber Science*, Bd. 44, Nr. 2, 214 – 219, **2012**.
- [94] D. N. Vedernikov, N. Y. Shabanova und V. I. Roshchin, „Change in the Chemical Composition of the Crust and Inner Bark of the *Betula pendula* Roth. Birch (Betulaceae) with Tree Height“, *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, Bd. 37, Nr. 7, 877 – 882, **2011**.
- [95] S. Mota, C. Pinto, S. Cravo, J. Rocha e Silva, C. Afonso, J. M. Sousa Lobo, M. E. Tiritan, H. Cidade und I. F. Almeida, „*Quercus suber*: A Promising Sustainable Raw Material for Cosmetic Application“, *Applied Sciences*, Bd. 12, Nr. 9, 4604 – 4621, **2022**.
- [96] N. G. Rad, Z. Karami, M. J. Zohuriaan-Mehr, A. Salimi und K. Kabiri, „Linseed oil-based reactive diluents preparation to improve tetra-functional epoxy resin properties“, *Polymers for Advanced Technologies*, Bd. 30, Nr. 9, 2361 – 2369, **2019**.
- [97] W. Denissen, J. M. Winne und F. E. Du Prez, „Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity“, *Chemical Science Journal*, Bd. 7, Nr. 1, 30 – 38, **2016**.
- [98] Z. Yan, Z. Ma, J. Deng und G. Luo, „Mechanism and kinetics of epoxide ring-opening with carboxylic acids catalyzed by the corresponding carboxylates“, *Chemical Engineering Science*, Bd. 242, 116746 – 116754, **2021**.
- [99] S. Torron, S. Semlitsch, M. Martinelle und M. Johansson, „Polymer Thermosets from Multifunctional Polyester Resins Based on Renewable Monomers“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Bd. 215, Nr. 22, 2198 – 2206, **2014**.

- [100] Y. Wu, M. Shetty, K. Zhang und P. J. Dauenhauer, „Sustainable Hybrid Route to Renewable Methacrylic Acid via Biomass-Derived Citramalate“, *ACS Engineering Au*, Bd. 2, Nr. 2, 92 – 102, **2022**.
- [101] K. S. Anseth, C. M. Wang und C. N. Bowman, „Kinetic Evidence of Reaction Diffusion during the Polymerization of Multi(meth)acrylate Monomers“, *Macromolecules*, Bd. 27, Nr. 3, 650 – 655, **1994**.
- [102] B. Maiti und P. De, „RAFT polymerization of fatty acid containing monomers: controlled synthesis of polymers from renewable resources“, *RSC Advances*, Bd. 3, Nr. 47, 24983 – 24990, **2013**.
- [103] G. Cayli und M. A. R. Meier, „Polymers from renewable resources: Bulk ATRP of fatty alcohol-derived methacrylates“, *European Journal of Lipid Science and Technology*, Bd. 110, Nr. 9, 853 – 859, **2008**.
- [104] E. Hempel, H. Huth und M. Beiner, „Interrelation between side chain crystallization and dynamic glass transitions in higher poly(*n*-alkyl methacrylates)“, *Thermochimica Acta*, Bd. 403, Nr. 1, 105 – 114, **2003**.
- [105] Y. Xu, H. Becker, J. Yuan, M. Burkhardt, Y. Zhang, A. Walther, S. Bolisetty, M. Ballauff und A. H. E. Müller, „Double-Grafted Cylindrical Brushes: Synthesis and Characterization of Poly(lauryl methacrylate) Brushes“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Bd. 208, Nr. 15, 1666 – 1675, **2007**.
- [106] S. Zhou, Y. Zhao, Y. Cai, Y. Zhou, D. Wang, C. C. Han und D. Xu, „Supramolecular complexes: lamellar structure and crystalline transformation“, *Polymer*, Bd. 45, Nr. 18, 6261 – 6268, **2004**.
- [107] W. Xie, T. Li, C. Chen, H. Wu, S. Liang, H. Chang, B. Liu, E. Drioli, Q. Wang und J. C. Crittenden, „Using the Green Solvent Dimethyl Sulfoxide To Replace Traditional Solvents Partly and Fabricating PVC/PVC-g-PEGMA Blended Ultrafiltration Membranes with High Permeability and Rejection“, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Bd. 58, Nr. 16, 6413 – 6423, **2019**.
- [108] M. H. B. Mahmood, R. A. Tajau, M. Z. B. Salleh und R. B. C. Ismail, „Method for Manufacturing Palm Oil Based HydroxyI Containing Products for Use in Making Polyurethane Materials“. Patent MY142814A, **2004**.
- [109] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**.
- [110] P. C. Maria und J. F. Gal, „A Lewis Basicity Scale for Nonprotogenic Solvents: Enthalpies of Complex Formation with Boron Trifluoride in Dichloromethane“, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 89, Nr. 7, 1296 – 1304, **1985**.

- [111] C. Laurence, P. Nicolet, M. T. Dalati, J.-L. M. Abboud und R. Notario, „The Empirical Treatment of Solvent-Solute Interactions: 15 Years of π^* “, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 98, Nr. 23, 5807 – 5816, **1994**.
- [112] H. Daimon, H. Okitsu und J. Kumanotani, „Glass Transition Behaviors of Random and Block Copolymers and Polymer Blends of Styrene and Cyclododecyl Acrylate. I. Glass Transition Temperatures“, *Polymer Journal*, Bd. 7, Nr. 4, 460 – 466, **1975**.
- [113] M. Heinz, M. Kepkow und V. Strehmel, „Statistical Copolymers Comprising Bio-Based Aromatic Methacrylate Segments and Their Influence on the Glass Transition Temperature“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Bd. 224, Nr. 12, 2300031 – 2300041, **2023**.

7. Anhang

Abb. A1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Eugenol, gelöst in CDCl_3 .Abb. A2 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Eugenol, gelöst in CDCl_3 .

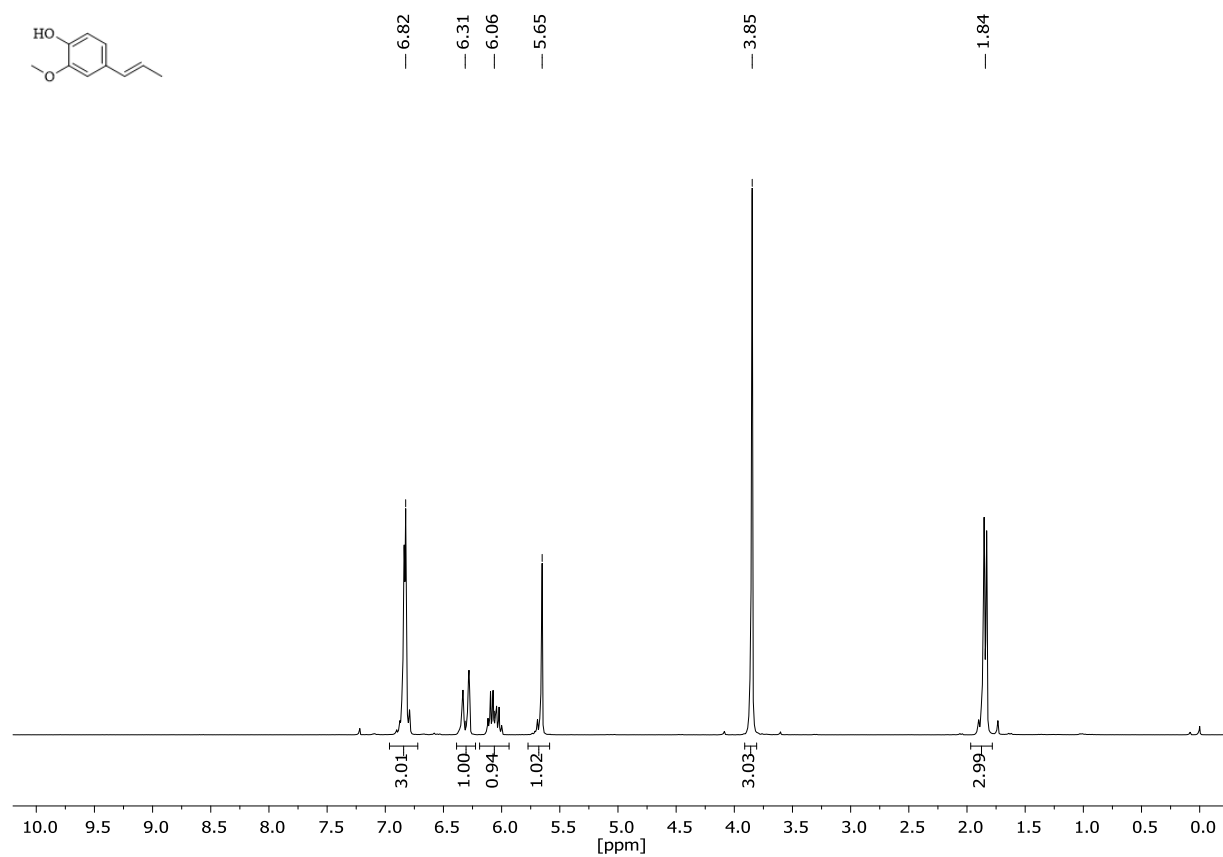


Abb. A3 ^1H -NMR-Spektrum von Isoeugenol, gelöst in CDCl_3 .

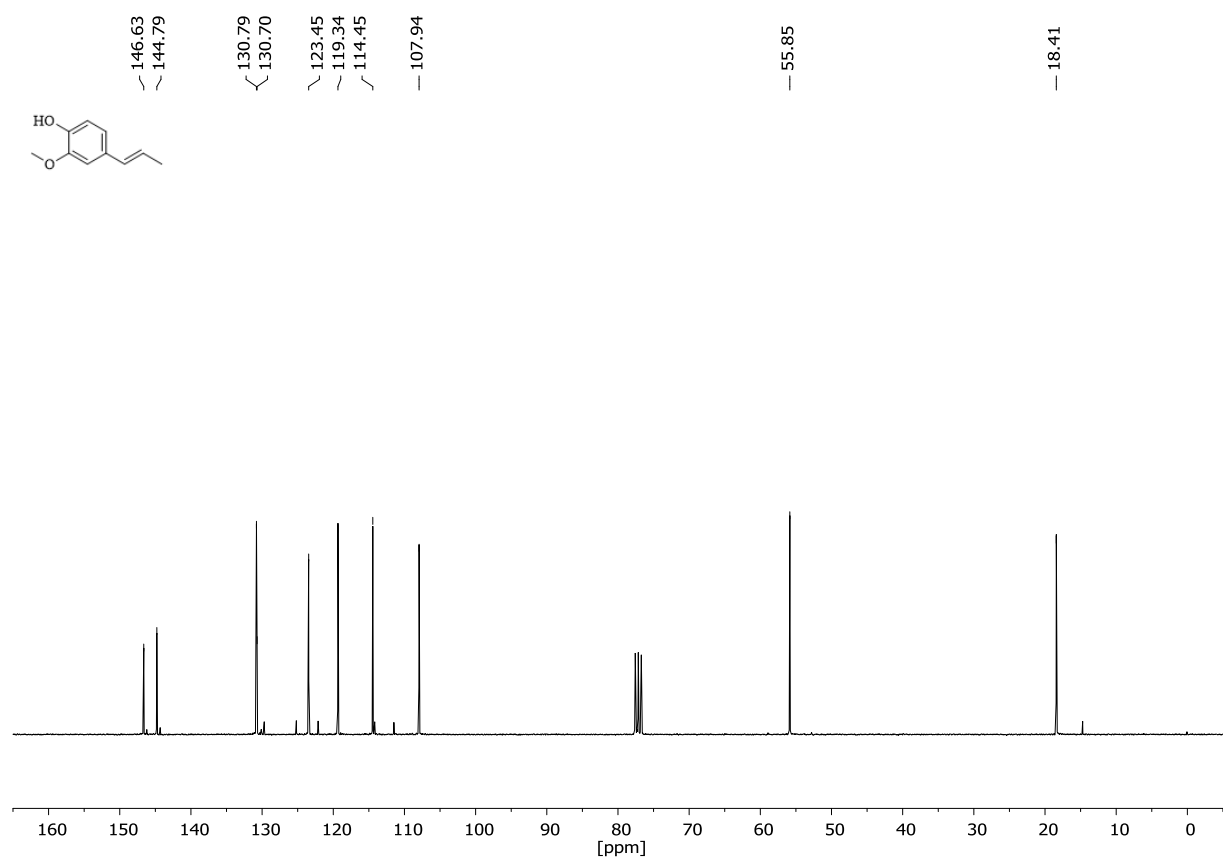


Abb. A4 ^{13}C -NMR-Spektrum von Isoeugenol, gelöst in CDCl_3 .

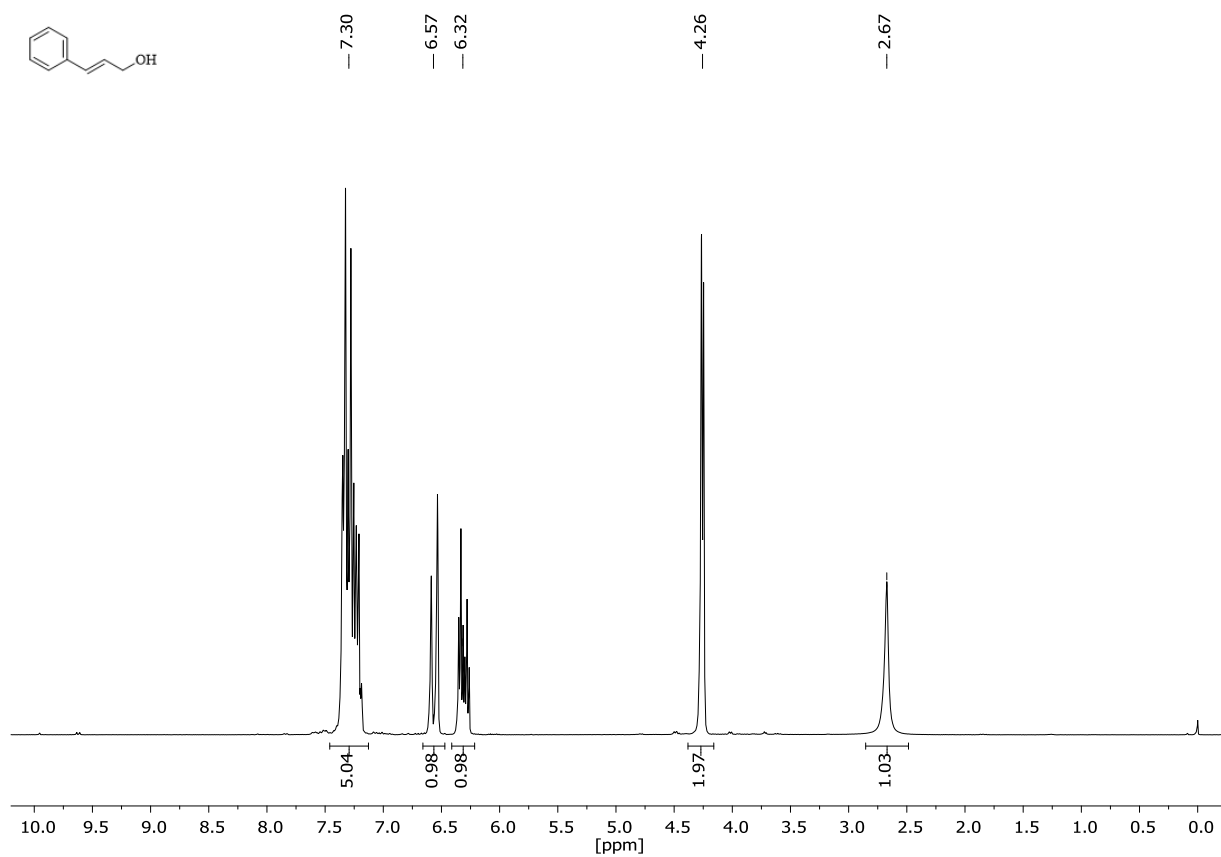


Abb. A5 ^1H -NMR-Spektrum von Zimtalkohol, gelöst in CDCl_3 .

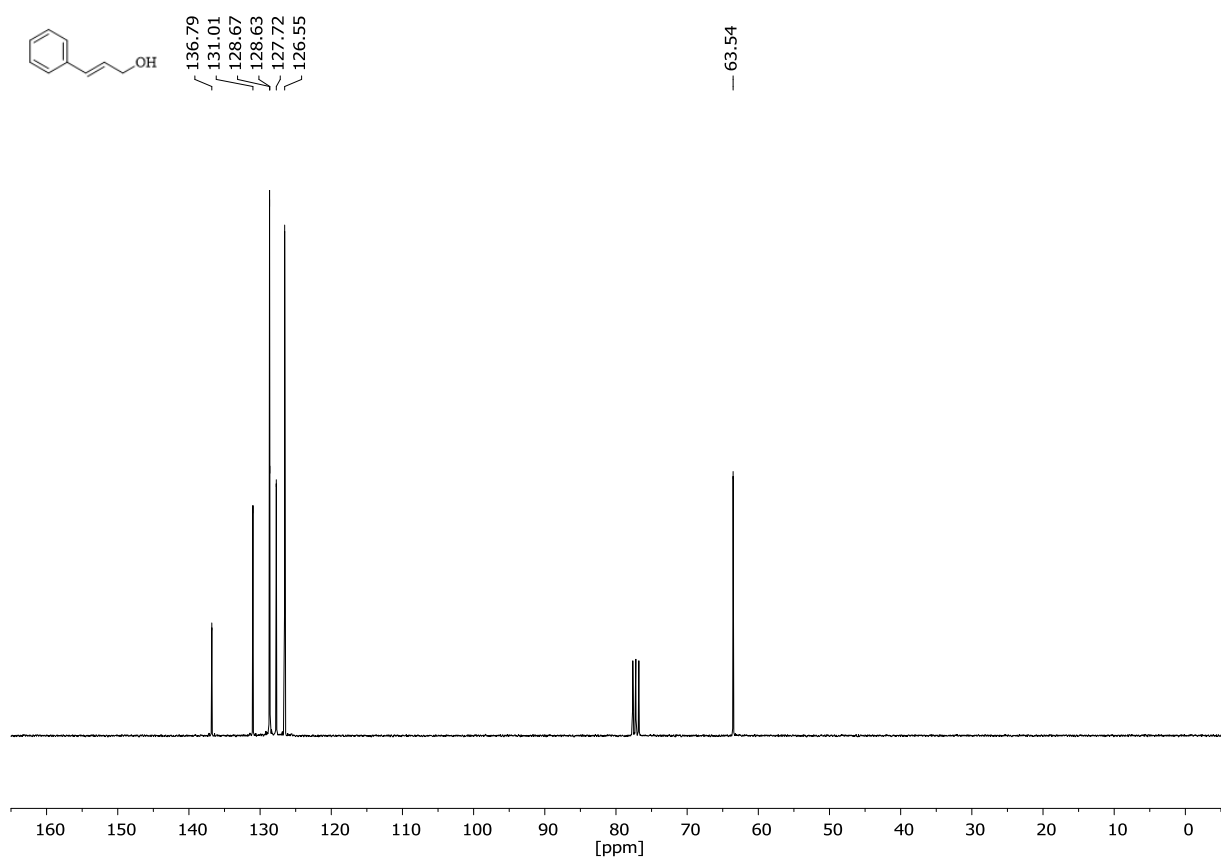


Abb. A6 ^{13}C -NMR-Spektrum von Zimtalkohol, gelöst in CDCl_3 .

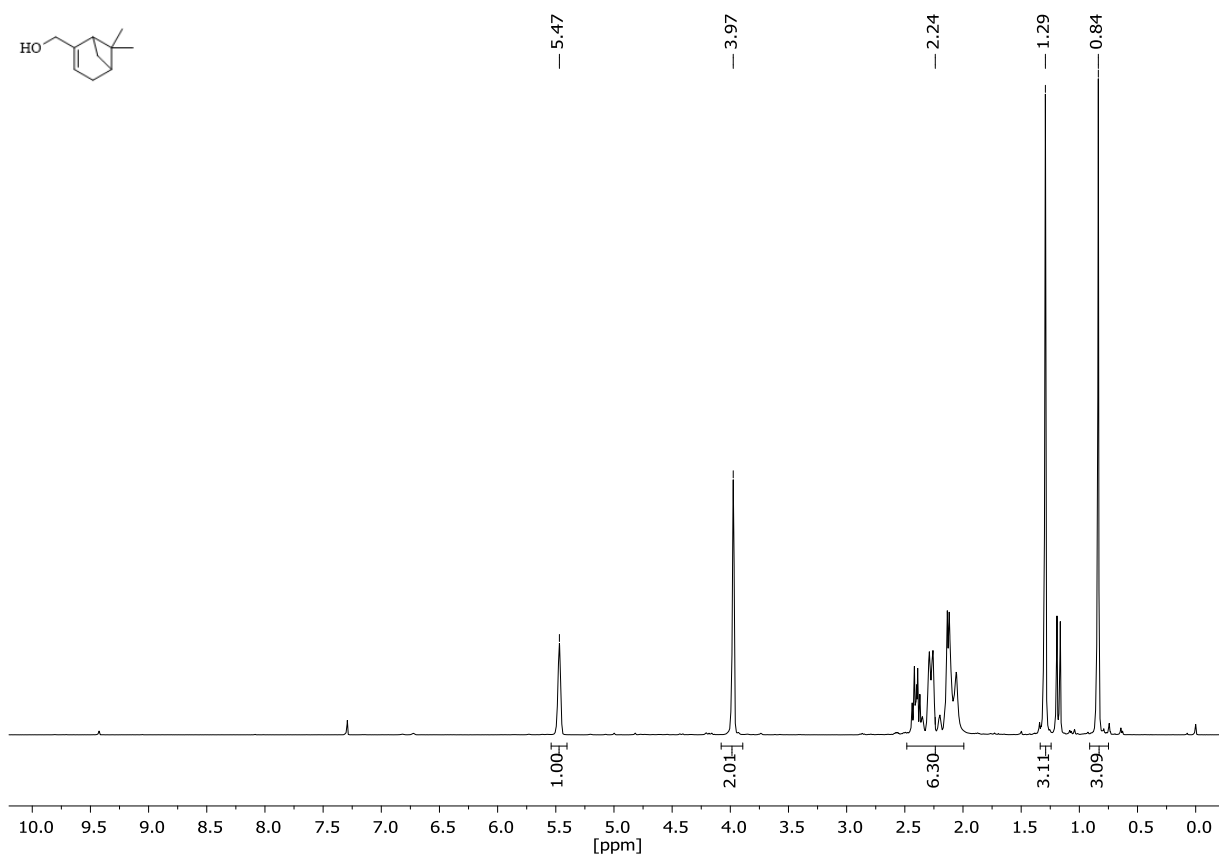


Abb. A7 ¹H-NMR-Spektrum von Myrtenol, gelöst in CDCl₃.

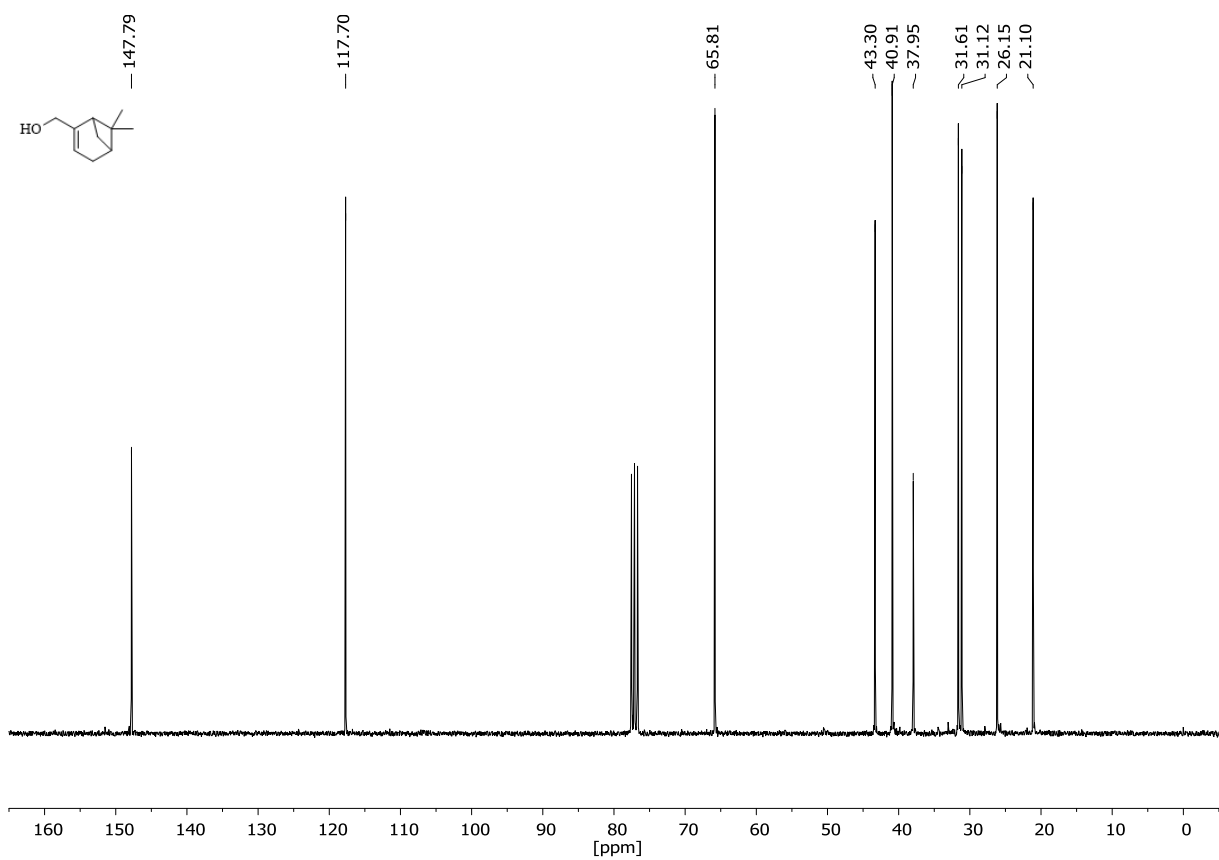


Abb. A8 ¹³C-NMR-Spektrum von Myrtenol, gelöst in CDCl₃.

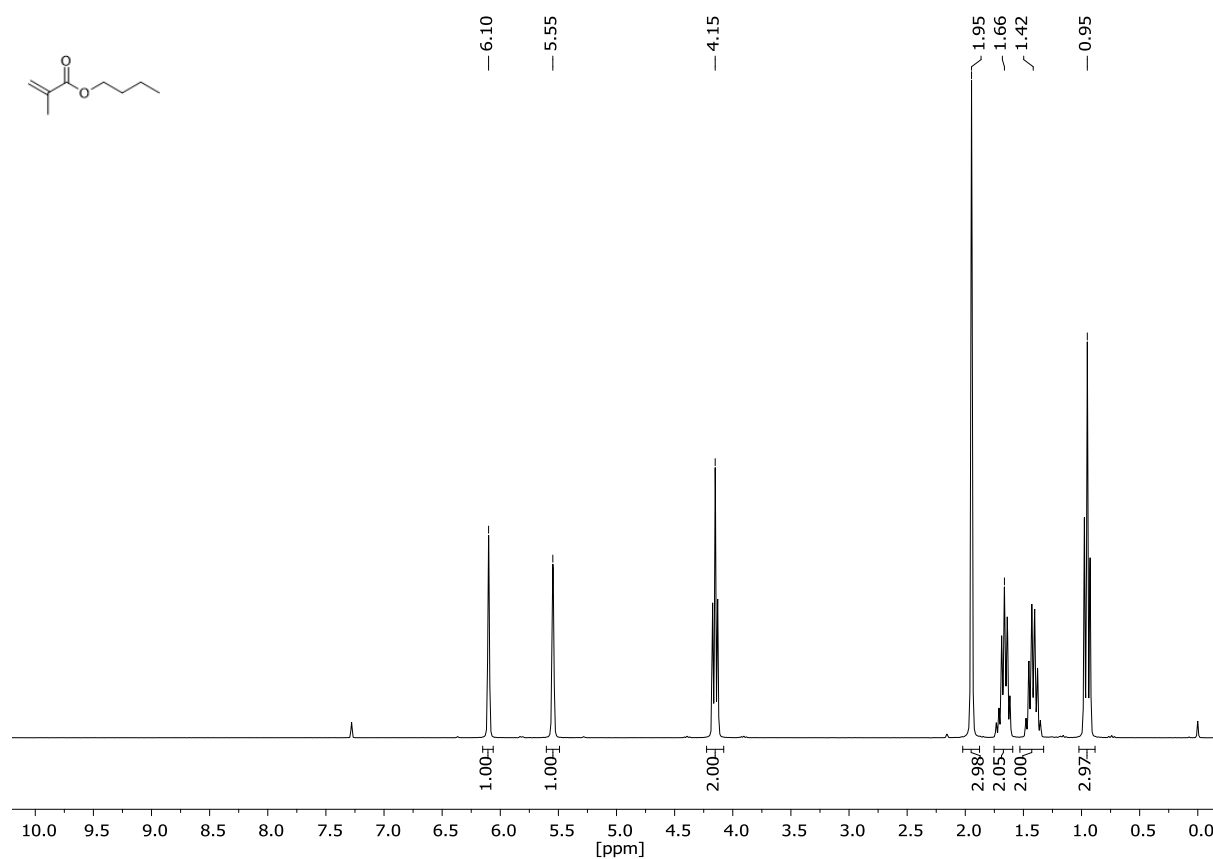


Abb. A9 ^1H -NMR-Spektrum von *n*-Butylmethacrylat, gelöst in CDCl_3 .

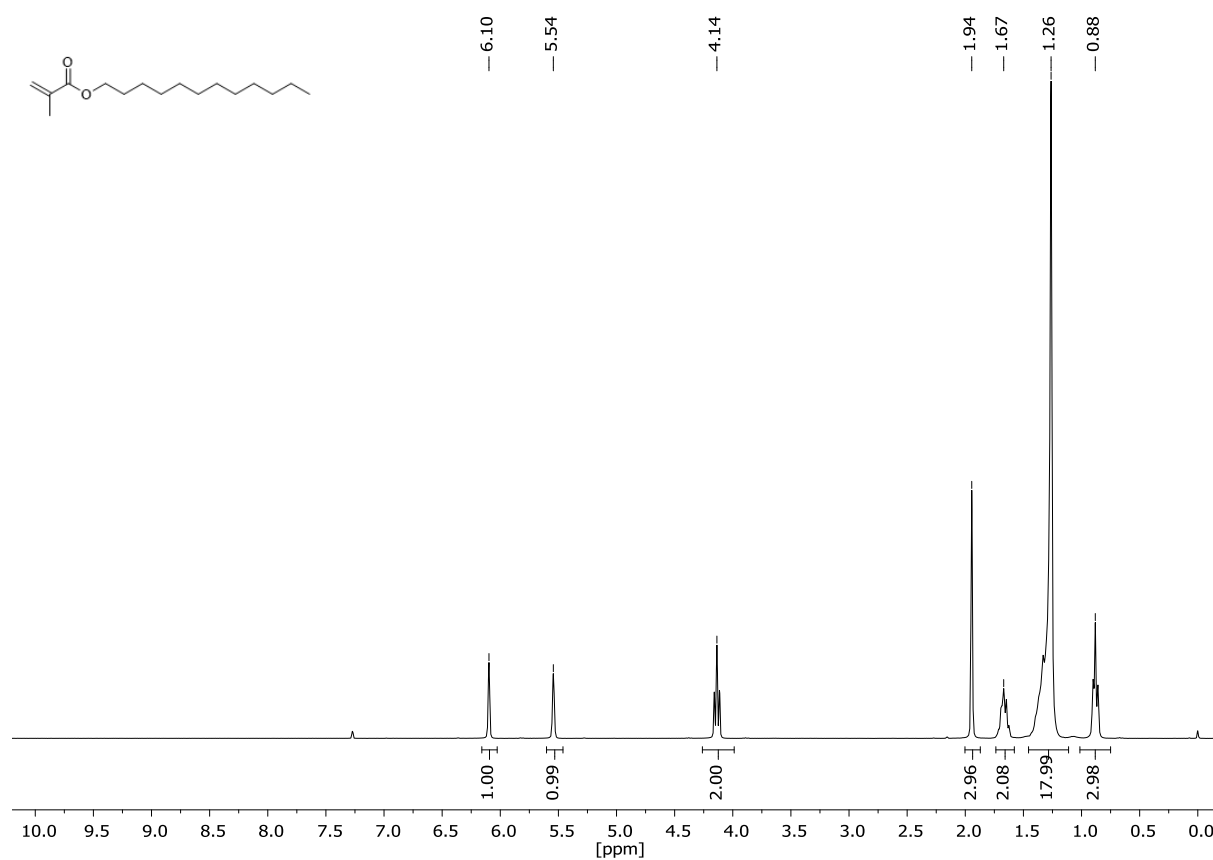


Abb. A10 ^1H -NMR-Spektrum von Laurylmethacrylat, gelöst in CDCl_3 .

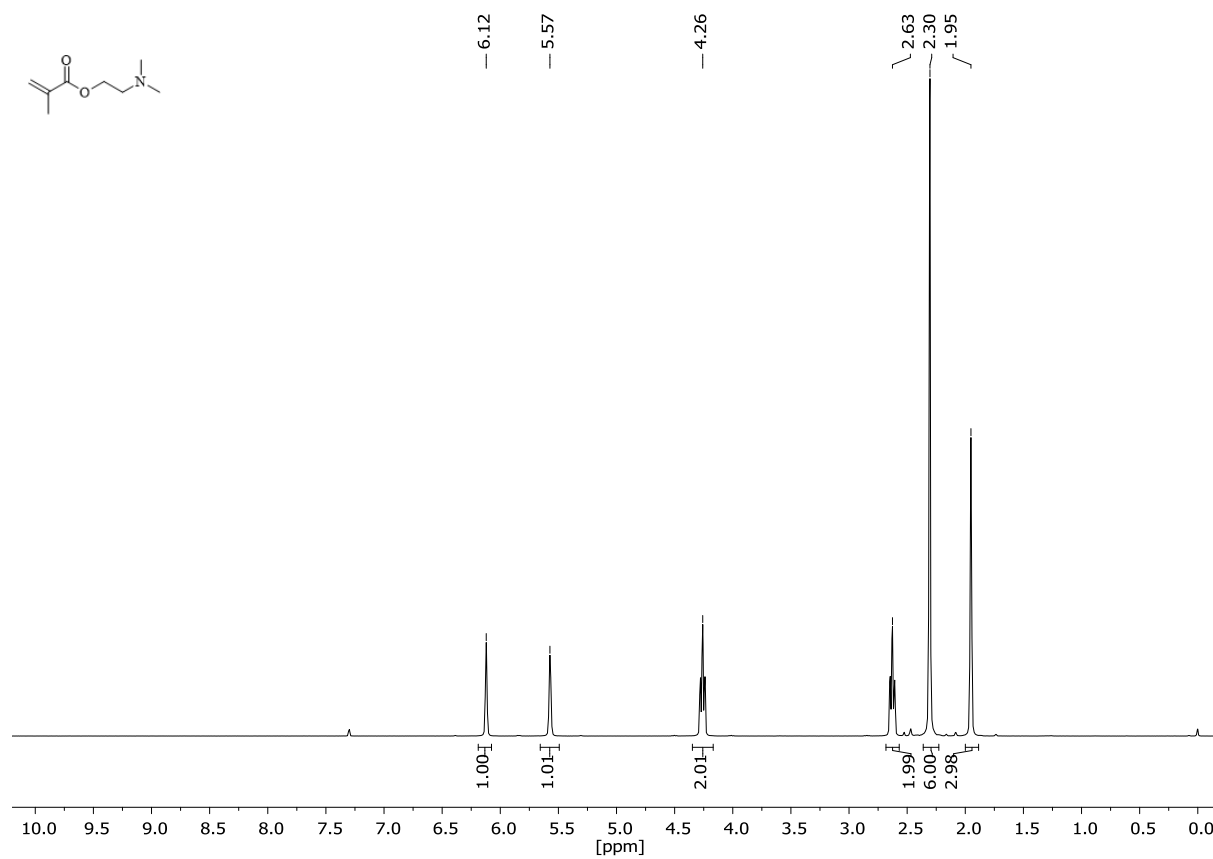


Abb. A11 ^1H -NMR-Spektrum von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, gelöst in CDCl_3 .



Abb. A12 Korkpulver von AB Kork-Handel GmbH & Co. KG.



Abb. A13 Birkenrinde von der Firma Jens Jakob Herbathek vor dem Mahlprozess.



Abb. A14 Foto des kristallinen 2-Methoxy-4-allylphenyldodecanoat (Eugenyllaurat) nach Umkristallisation aus Aceton/Ethanol (1:1 v/v).

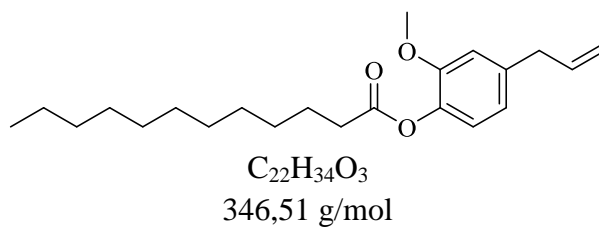


Abb. A15 Chemische Strukturformel, Summenformel und Molgewicht von 2-Methoxy-4-allylphenyldodecanoat (Eugenyllaurat).

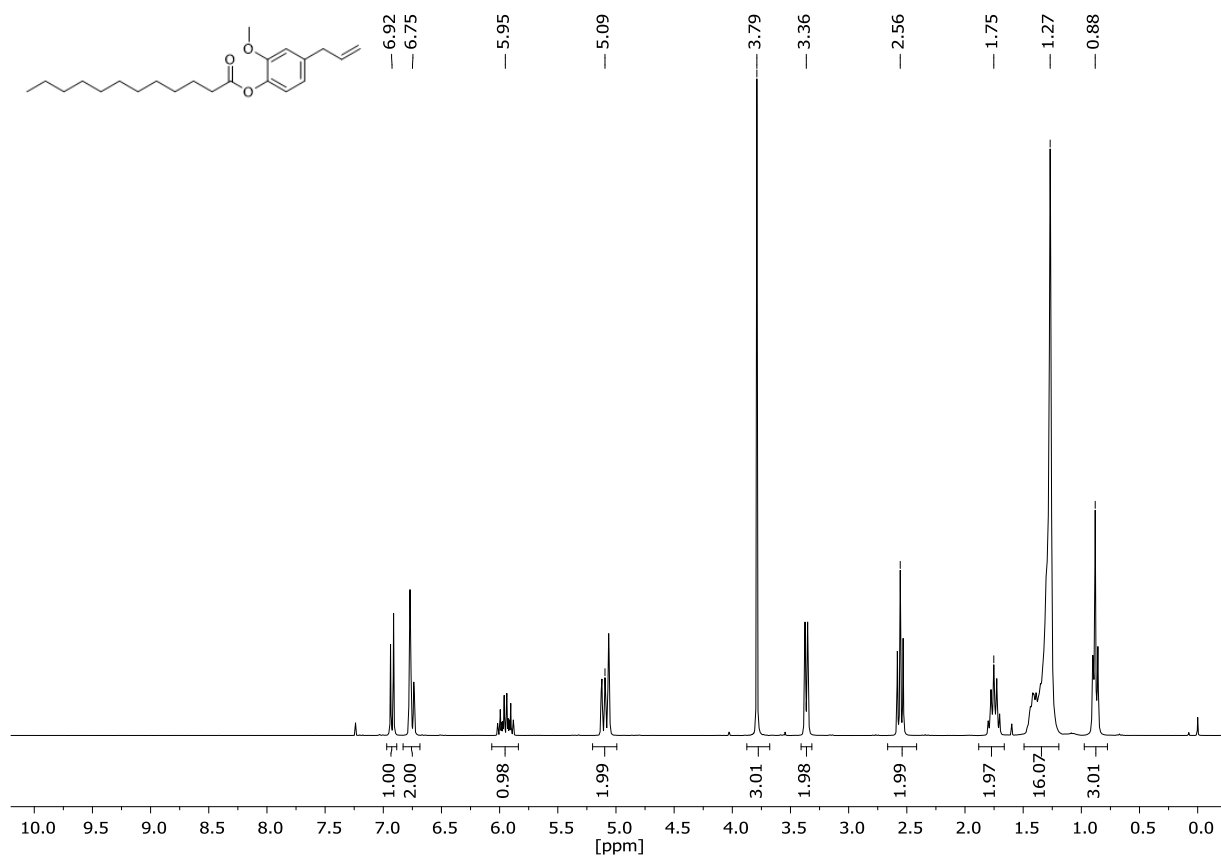


Abb. A16 ¹H-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-allylphenyl dodecanoat (Eugenyllaurat), gelöst in CDCl₃.

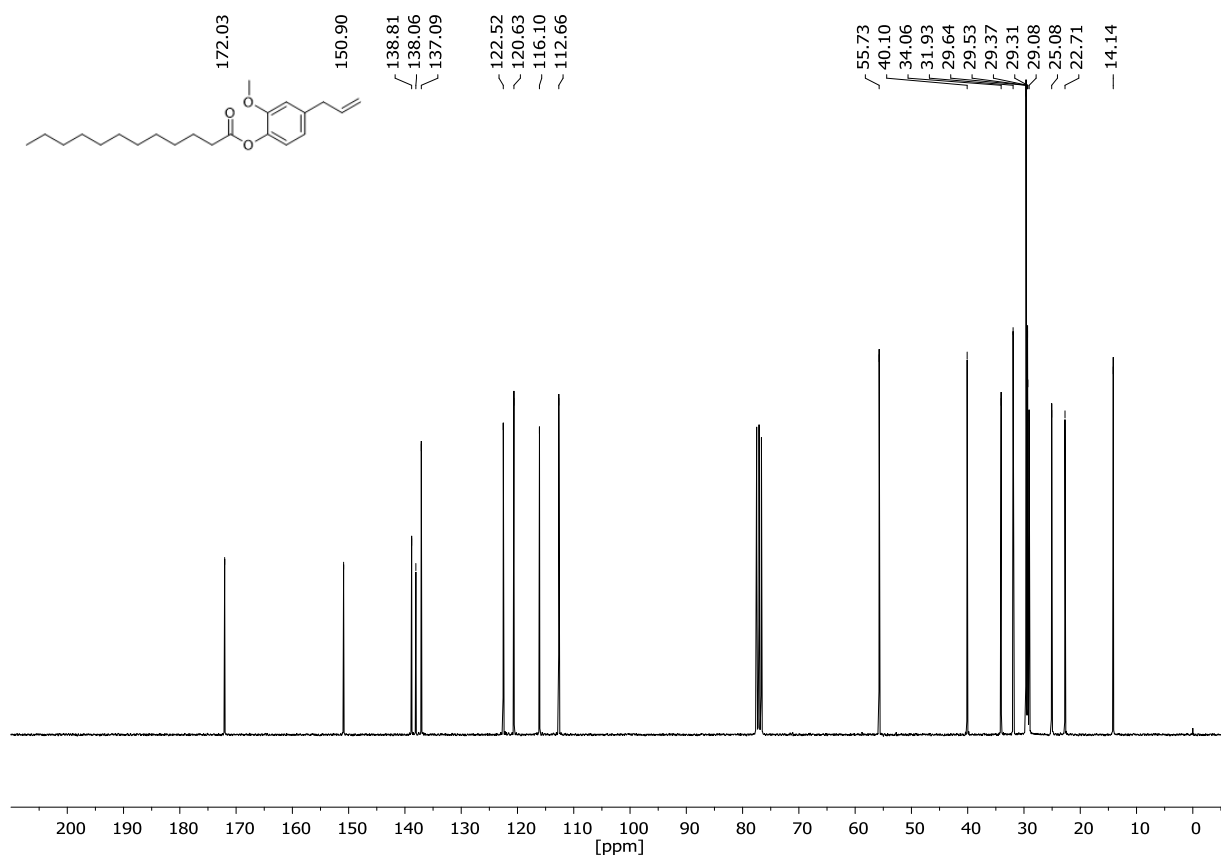
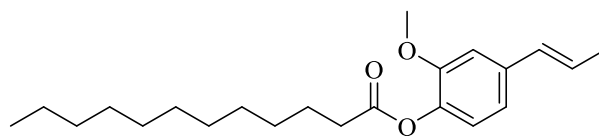


Abb. A17 ¹³C-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-allylphenyl dodecanoat (Eugenyllaurat), gelöst in CDCl₃.



$C_{22}H_{34}O_3$
346,51 g/mol

Abb. A18 Chemische Strukturformel von 2-Methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenyl dodecanoat (Isoeugenyllaurat), Summenformel und Molgewicht.

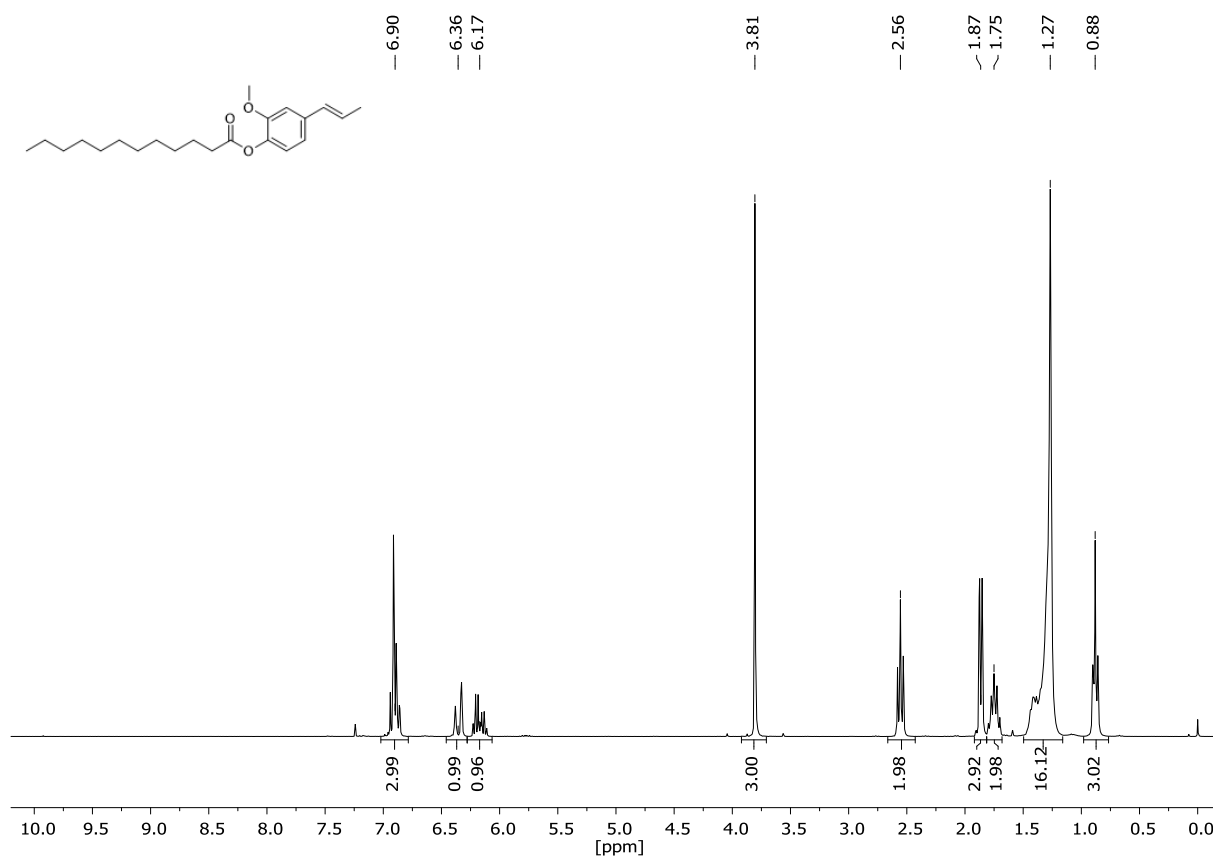


Abb. A19 1H -NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenyl dodecanoat (Isoeugenyllaurat), gelöst in $CDCl_3$.

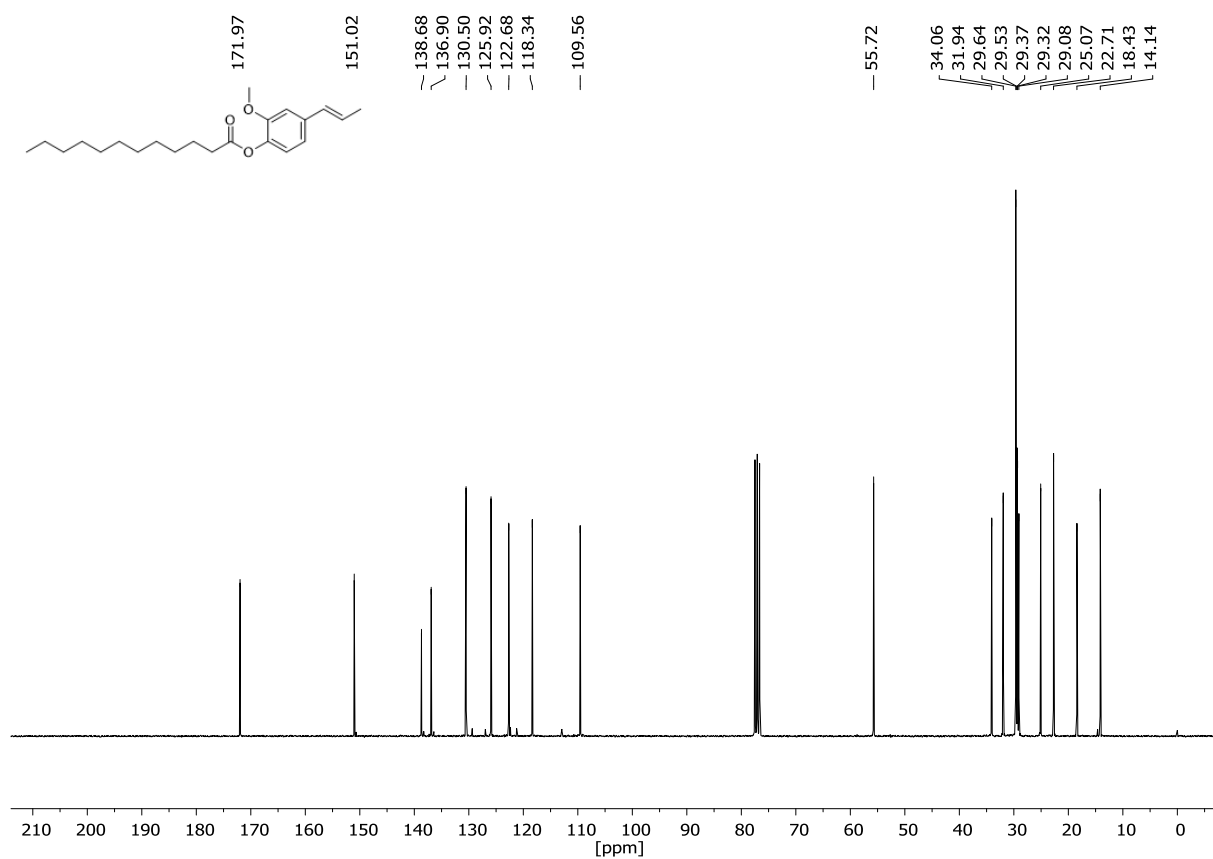


Abb. A20 ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenyl dodecanoat (Isoeugenyllaurat), gelöst in CDCl_3 .

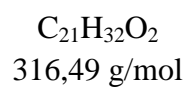
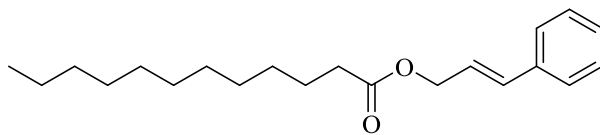


Abb. A21 Chemische Strukturformel von Cinnamyl dodecanoat (Cinnamyllaurat), Summenformel und Molgewicht.

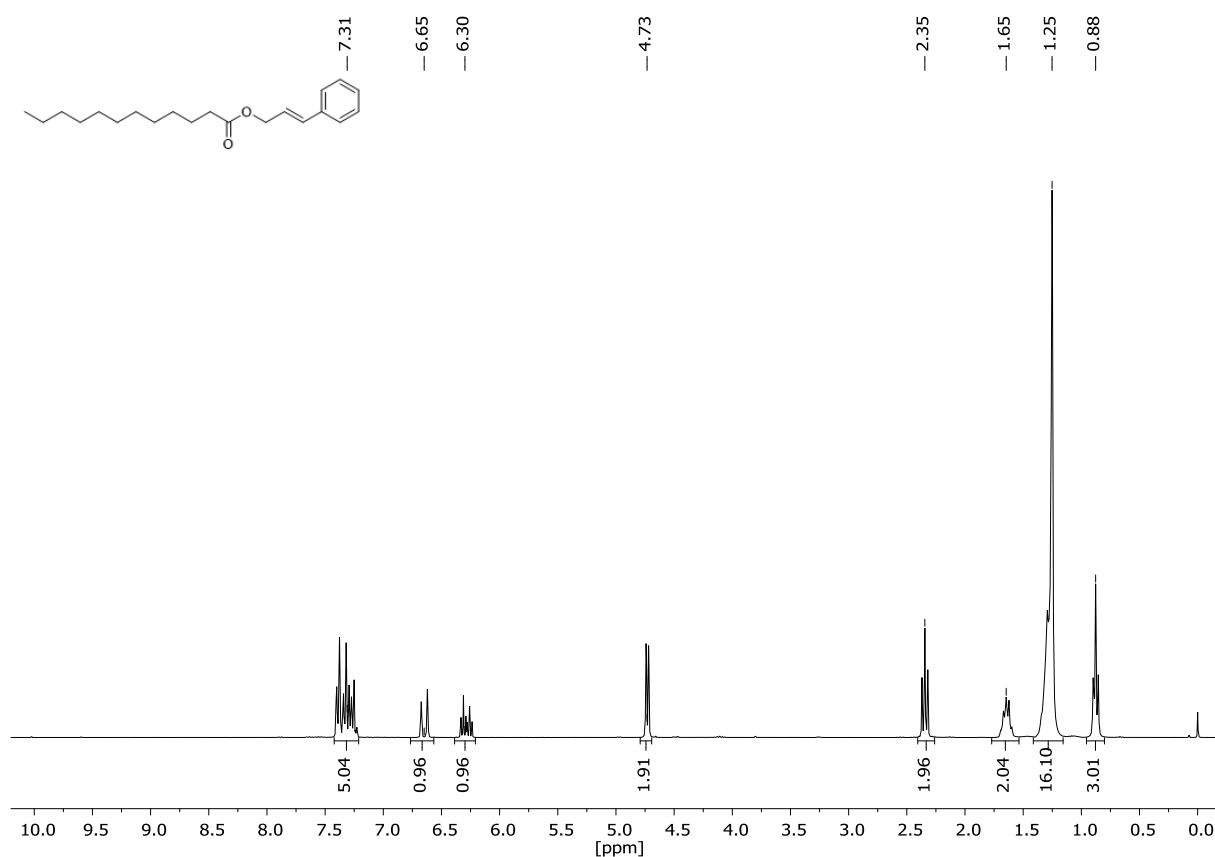


Abb. A22 ¹H-NMR-Spektrum von Cinnamyl dodecanoat (Cinnamylaurat), gelöst in CDCl₃.

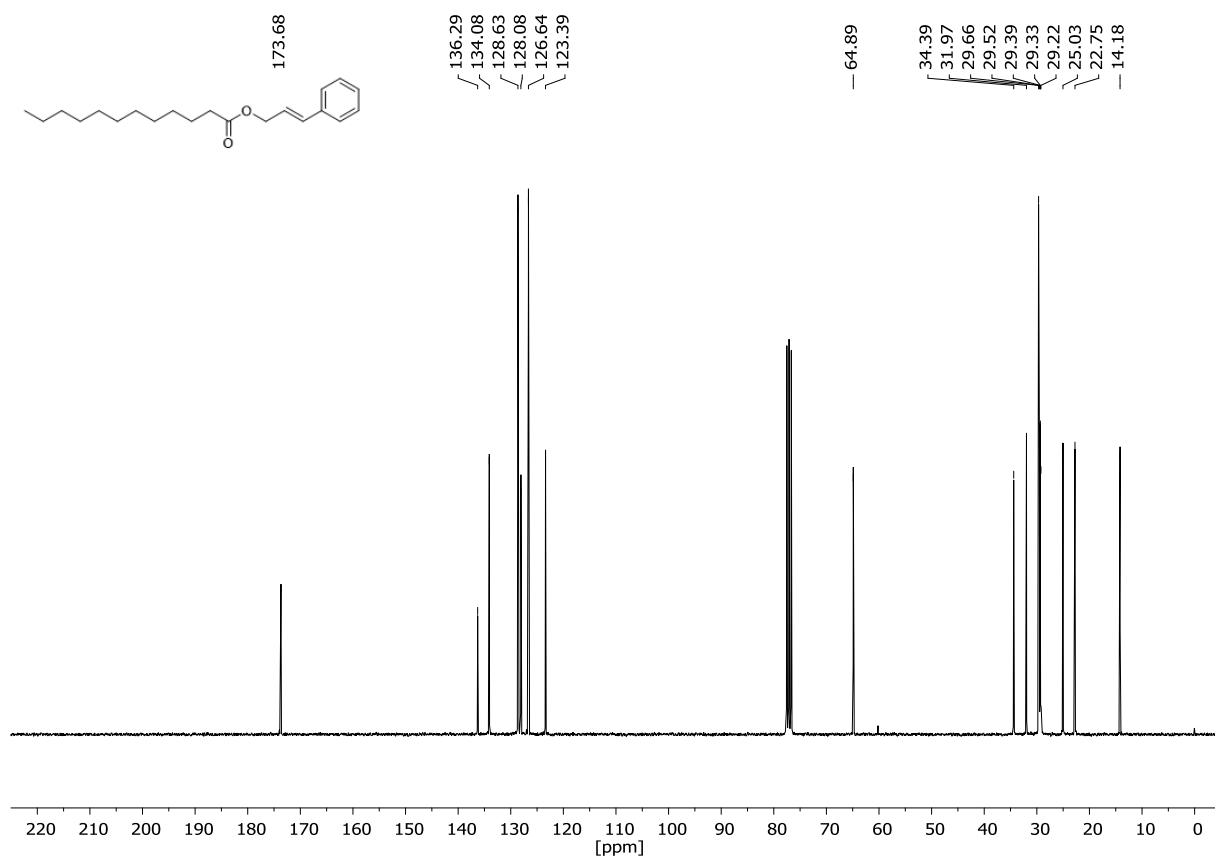
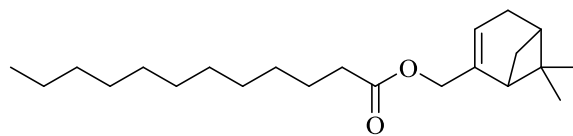


Abb. A23 ¹³C-NMR-Spektrum von Cinnamyl dodecanoat (Cinnamylaurat), gelöst in CDCl₃.



$C_{22}H_{38}O_2$
334,54 g/mol

Abb. A24 Chemische Strukturformel von (6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methyldodecanoat (Myrtenyllaurat), Summenformel und Molgewicht.

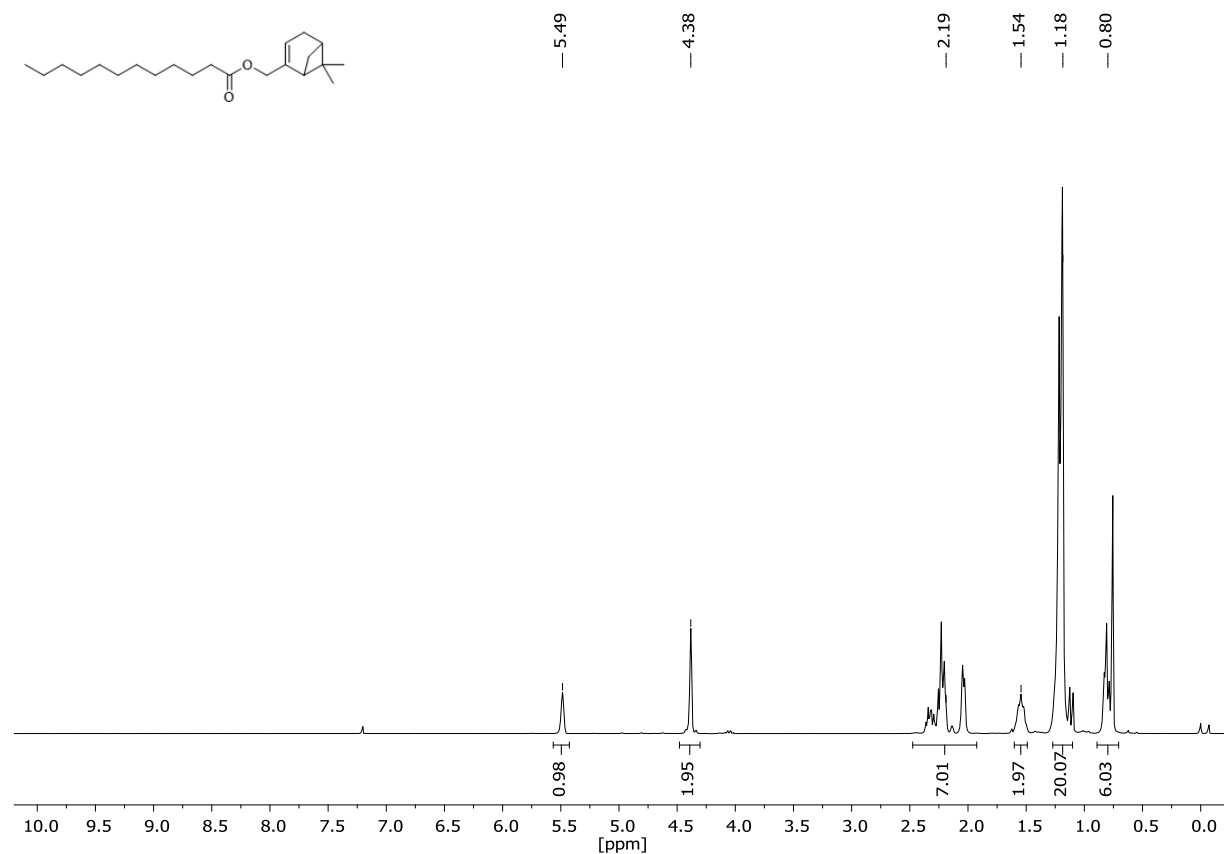


Abb. A25 1H -NMR-Spektrum von (6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methyldodecanoat (Myrtenyllaurat), gelöst in $CDCl_3$.

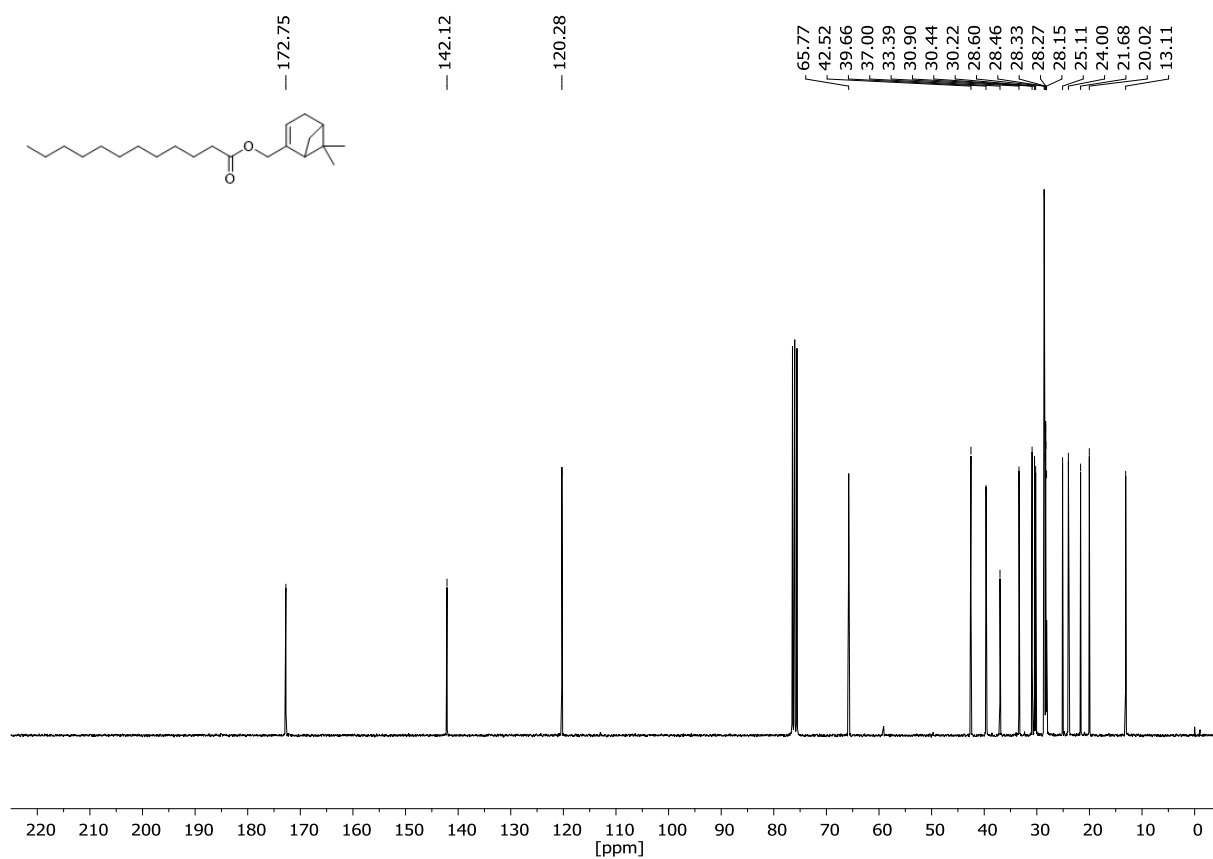


Abb. A26 ^{13}C -NMR-Spektrum von (6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methyldodecanoat (Myrtenyllaurat), gelöst in CDCl_3 .

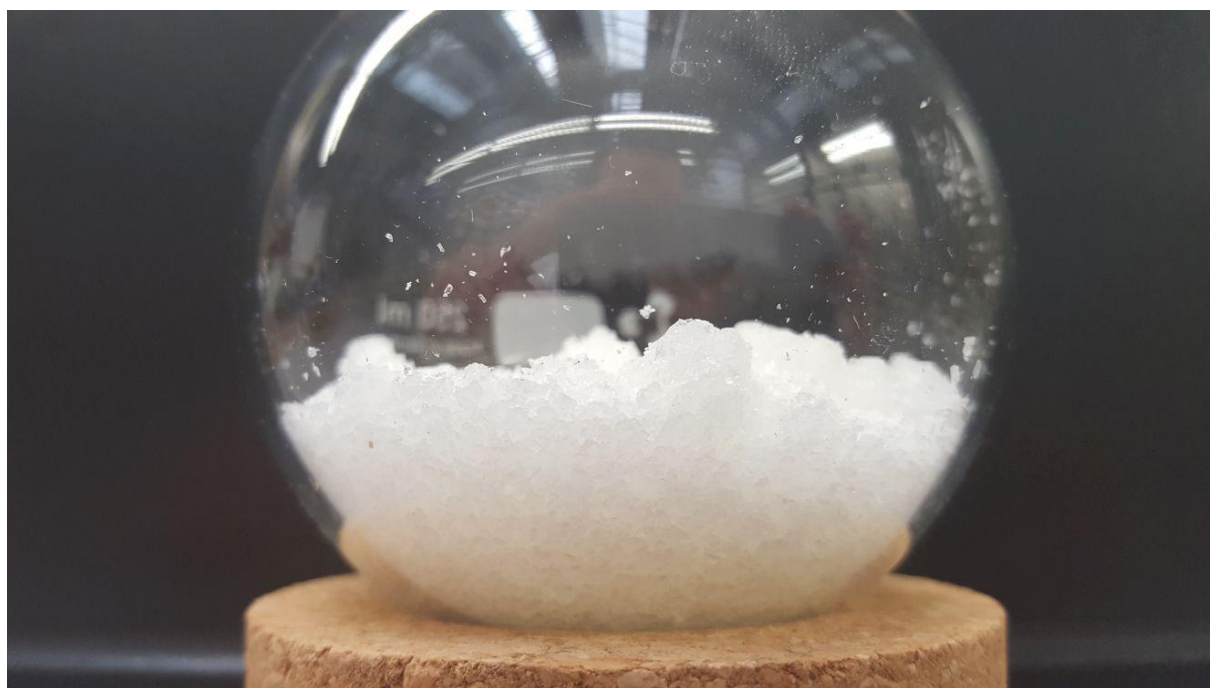
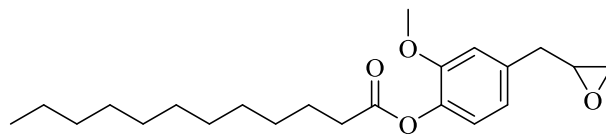


Abb. A27 Foto von kristallinem 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat) aus der Umkristallisation aus Aceton/Ethanol (1:1 v/v).



$C_{22}H_{34}O_4$
362,51 g/mol

Abb. A28 Chemische Strukturformel von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyl dodecanoat (Epoxyeugenyllaurat), Summenformel und Molgewicht.

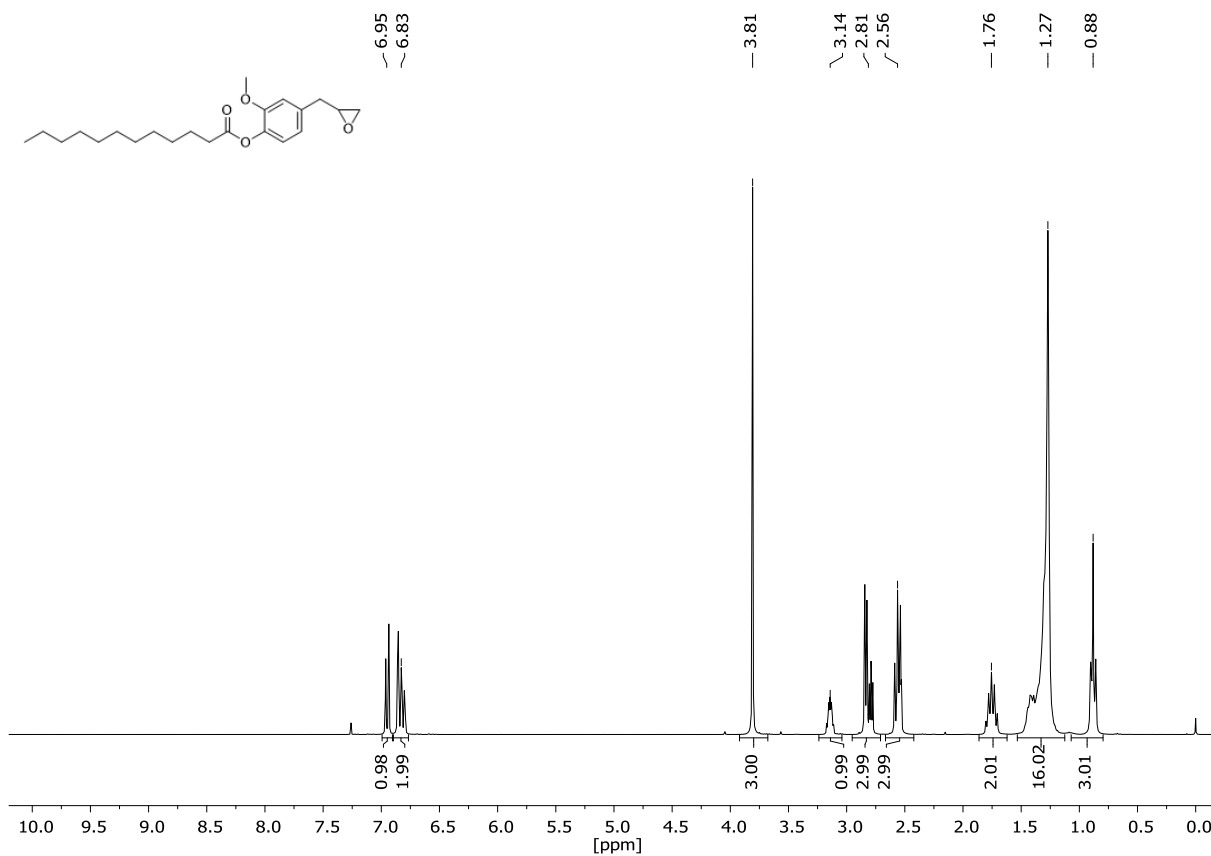


Abb. A29 1H -NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyl dodecanoat (Epoxyeugenyllaurat), gelöst in $CDCl_3$.

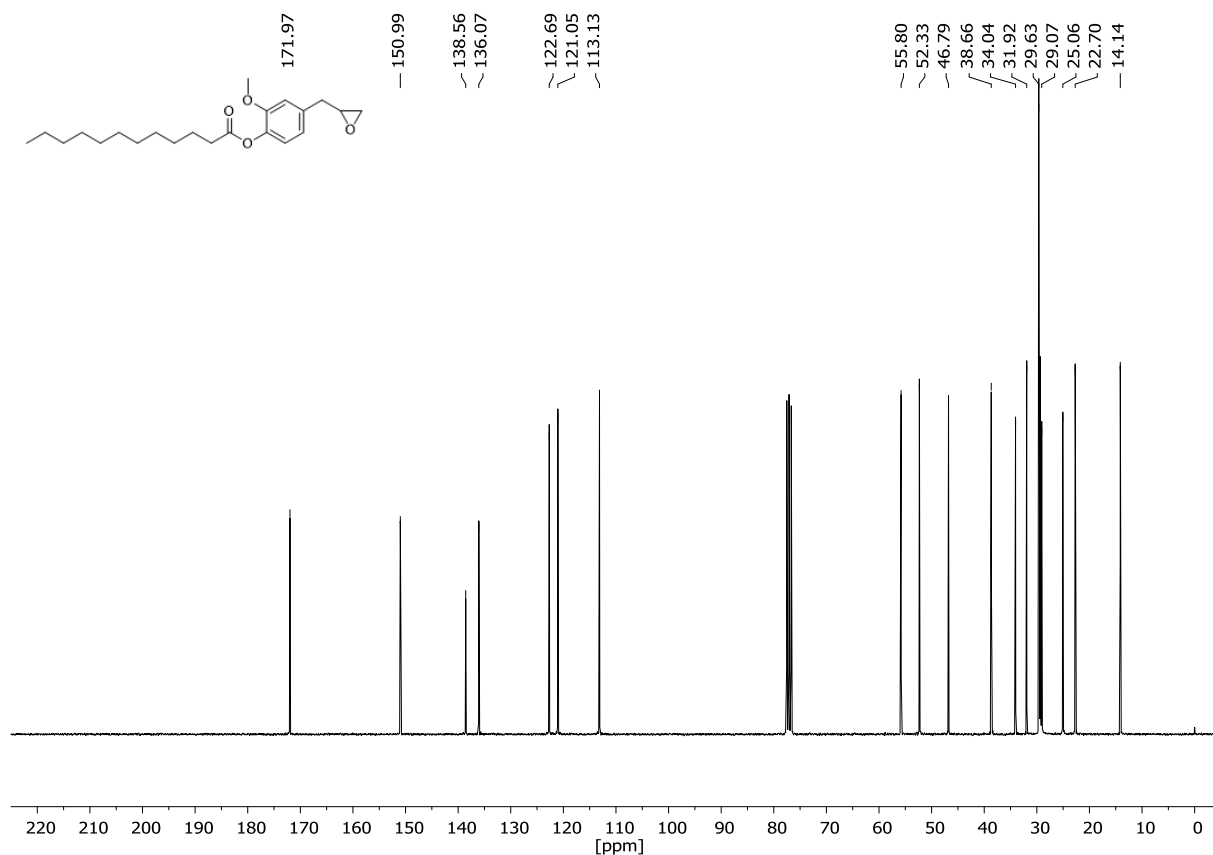


Abb. A30 ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyl dodecanoat (Epoxyeugenyllaurat), gelöst in CDCl_3 .

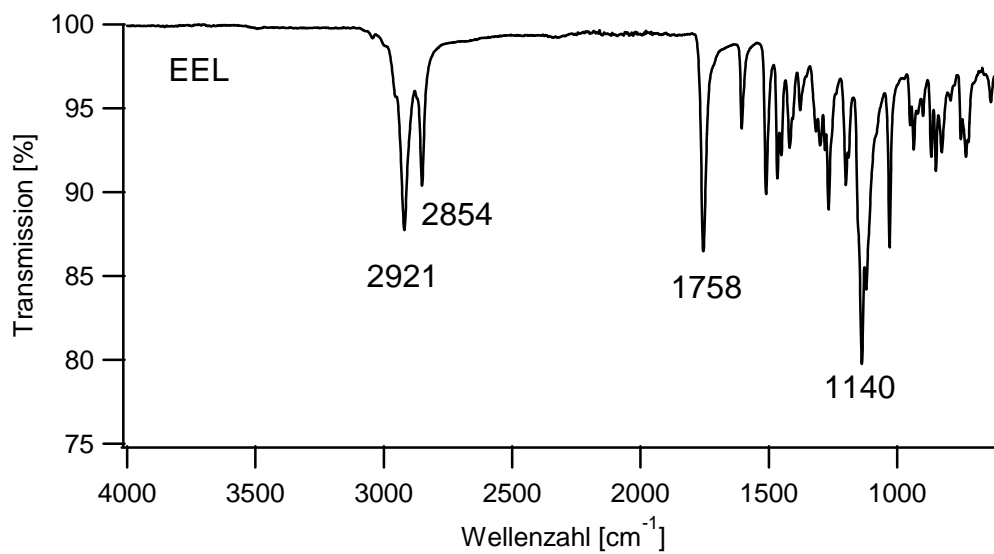


Abb. A31 FT-IR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyl dodecanoat (Epoxyeugenyllaurat) (EEL).

Sample: MH-Mono-EEL-Syn-v070421-250122
Size: 8.0080 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon

DSC

File: F:\...MH-Mono-EEL-Syn-v070421-250122.003

Run Date: 25-Jan-2022 11:37
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

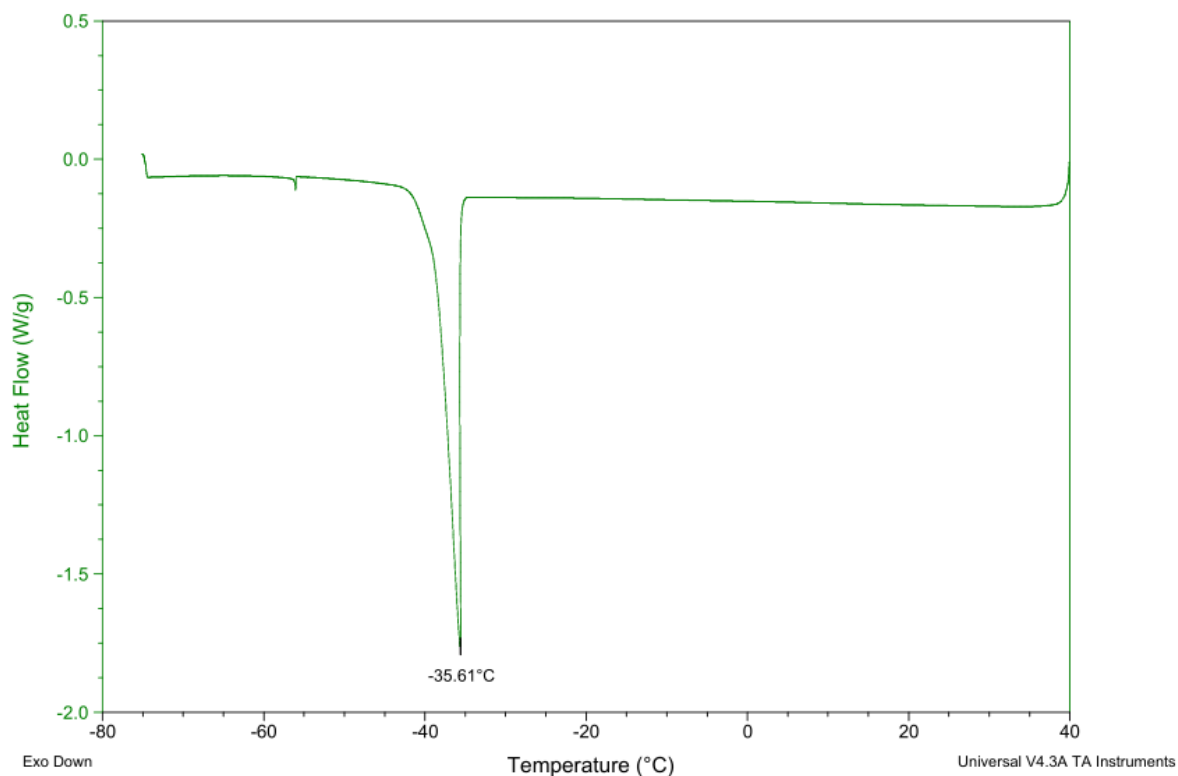


Abb. A32 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat) nach erfolgter Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).

Sample: MH-Mono-EEL-Syn-v070421-250122
 Size: 8.0080 mg
 Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon

DSC

File: F:\...MH-Mono-EEL-Syn-v070421-250122.003

Run Date: 25-Jan-2022 11:37
 Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

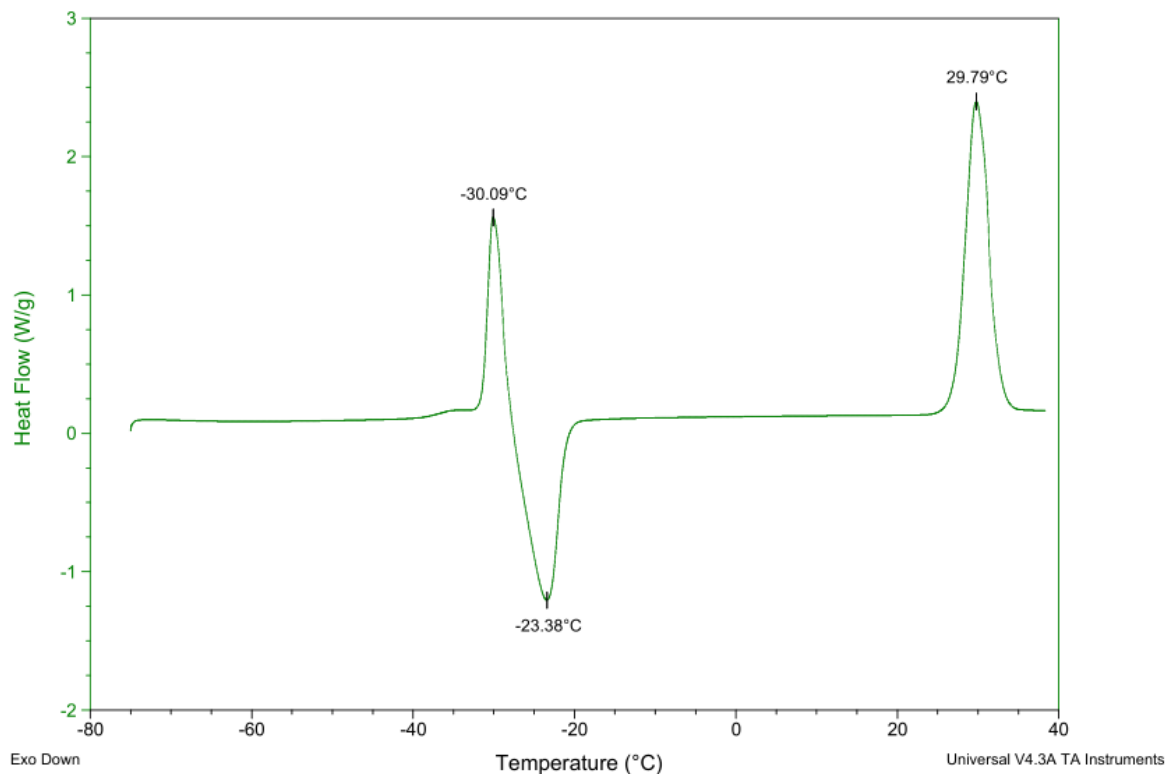
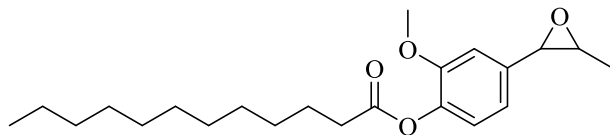


Abb. A33 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat) nach erfolgter Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).



$C_{22}H_{34}O_4$
 362,51 g/mol

Abb. A34 Chemische Strukturformel von 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat), Summenformel und Molgewicht.

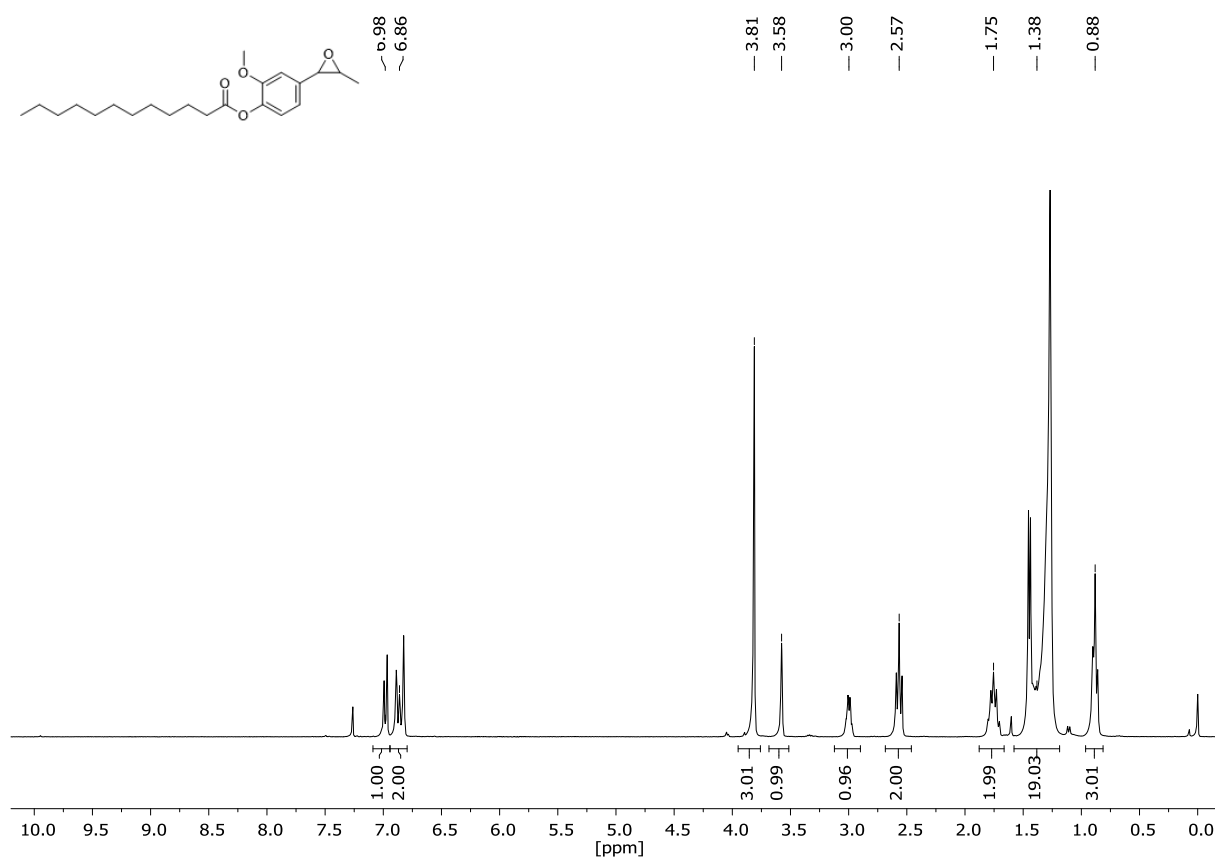


Abb. A35 ¹H-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyl dodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat), gelöst in CDCl₃.

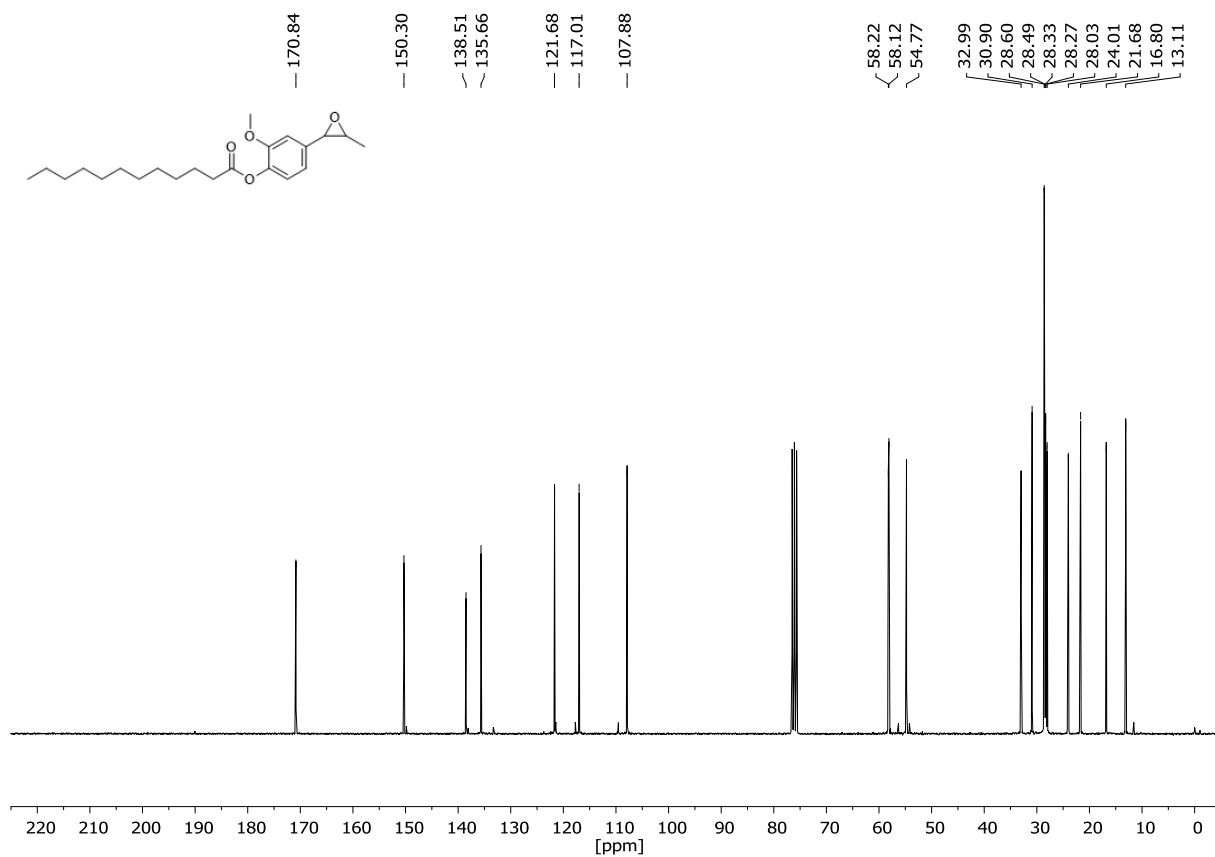


Abb. A36 ¹³C-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyl dodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat), gelöst in CDCl₃.

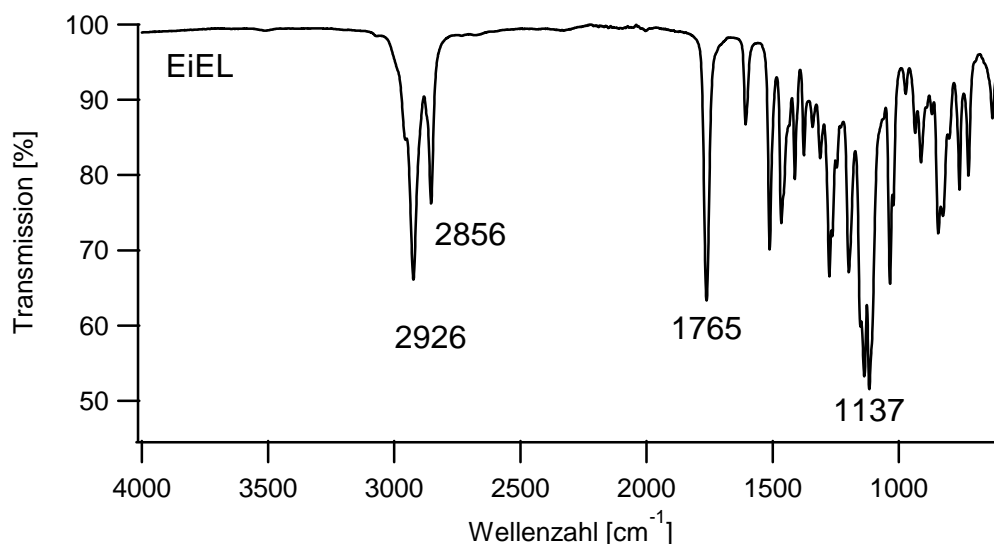


Abb. A37 FT-IR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat) (EiEL).

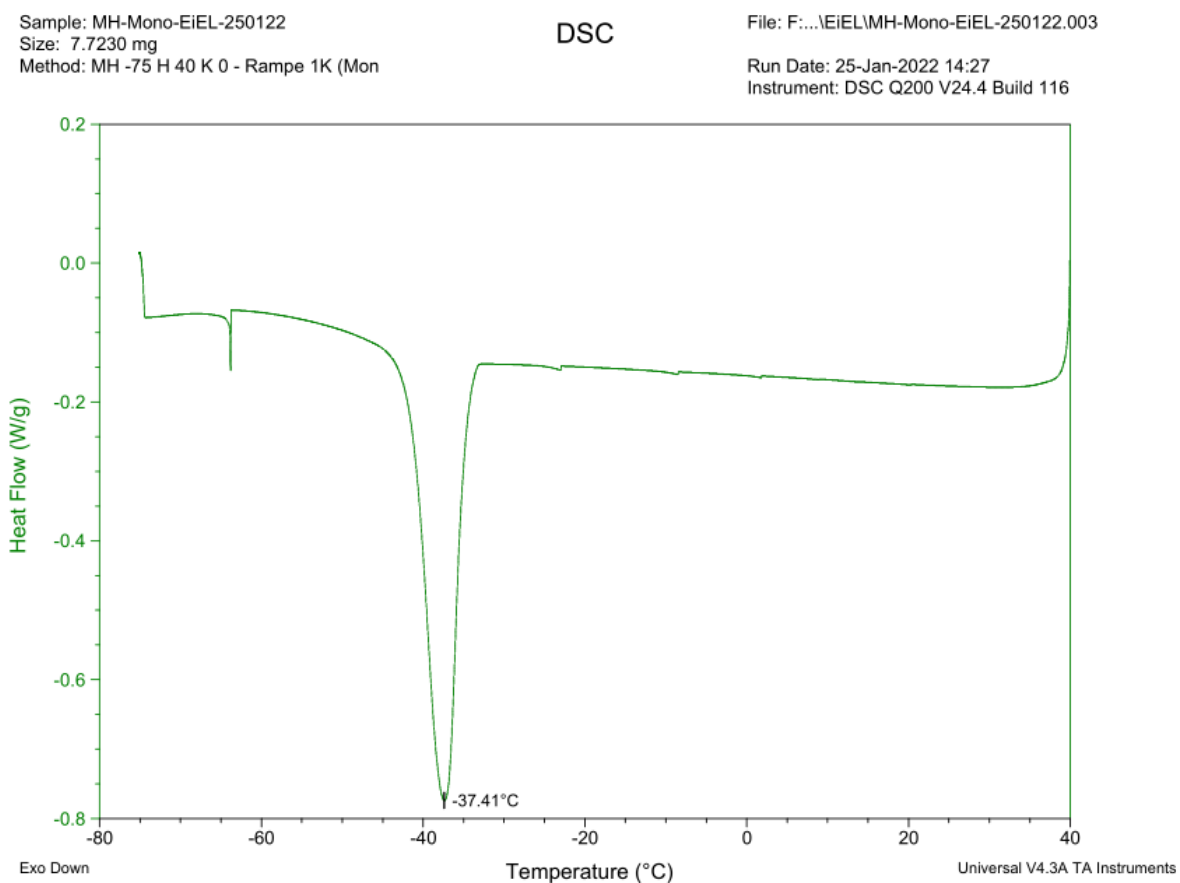


Abb. A38 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).

Sample: MH-Mono-EiEL-250122
 Size: 7.7230 mg
 Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon

DSC

File: F:\...EIEL\MH-Mono-EiEL-250122.003

Run Date: 25-Jan-2022 14:27
 Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

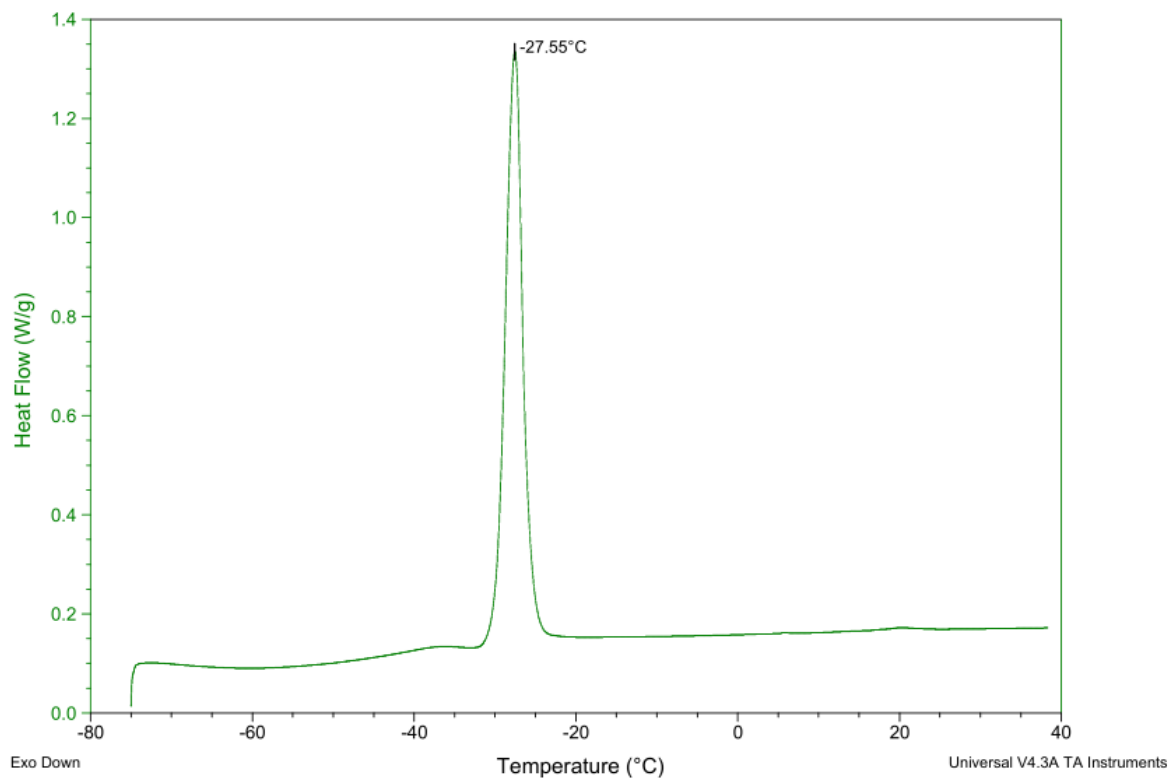
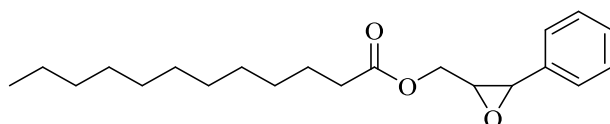


Abb. A39 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).



$C_{21}H_{32}O_3$
 332,48 g/mol

Abb. A40 Chemische Strukturformel von (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxycinnyllaurat), Summenformel und Molgewicht.

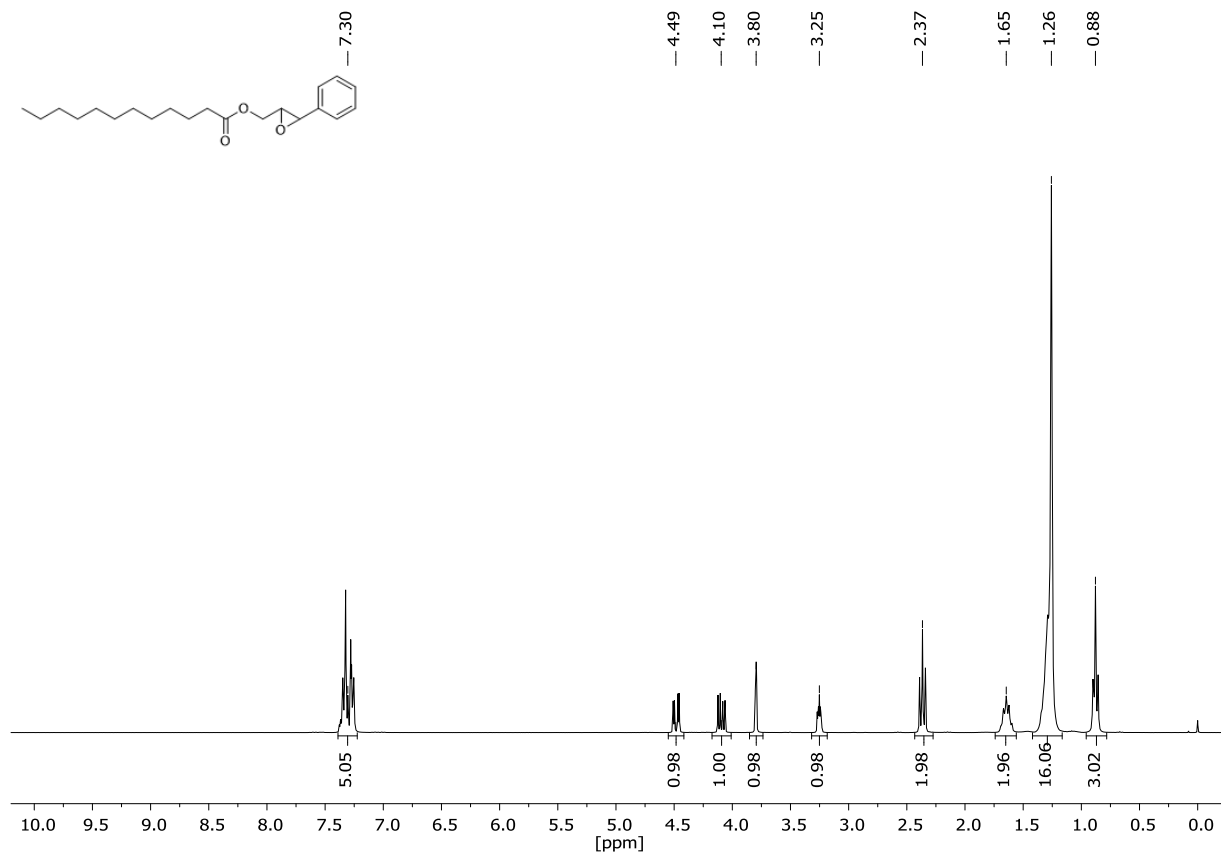


Abb. A41 ¹H-NMR-Spektrum von (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-cinnamylaurat), gelöst in CDCl₃.

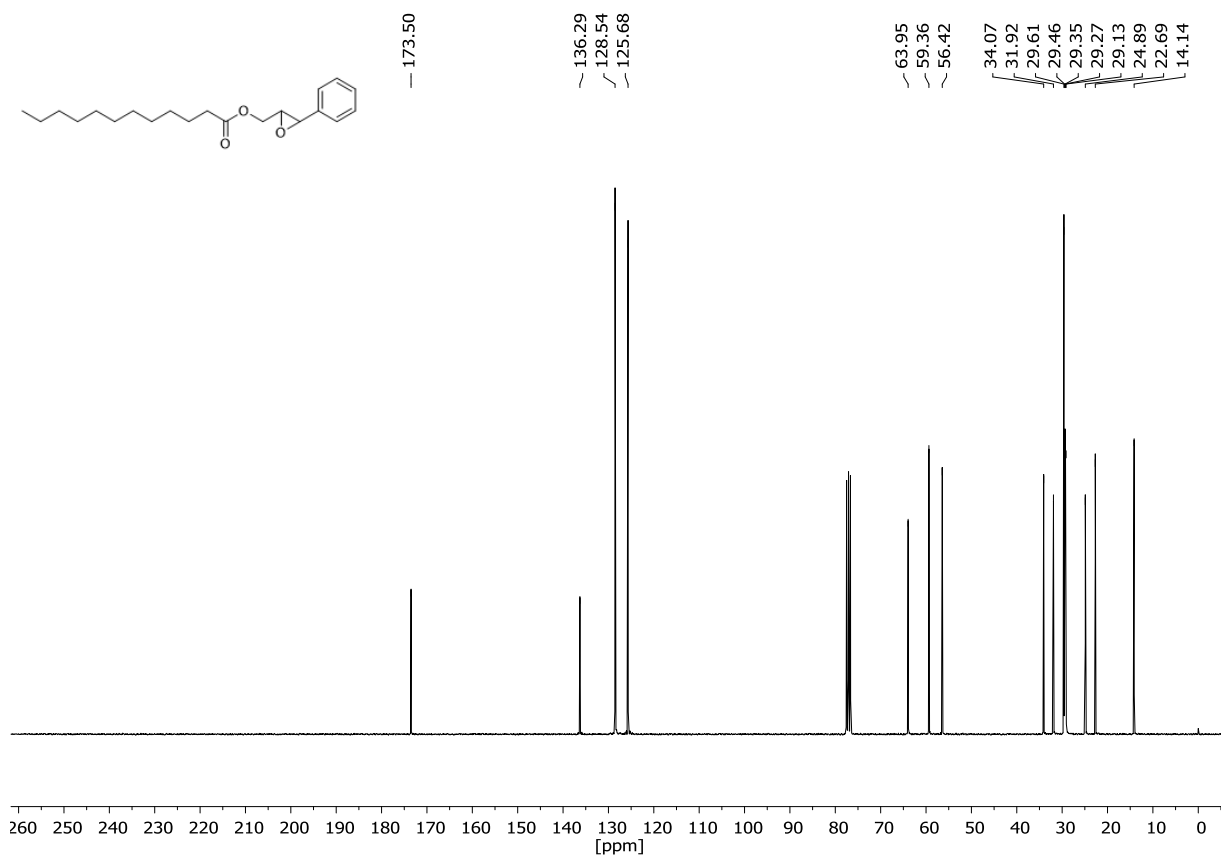


Abb. A42 ¹³C-NMR-Spektrum von (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-cinnamylaurat), gelöst in CDCl₃.

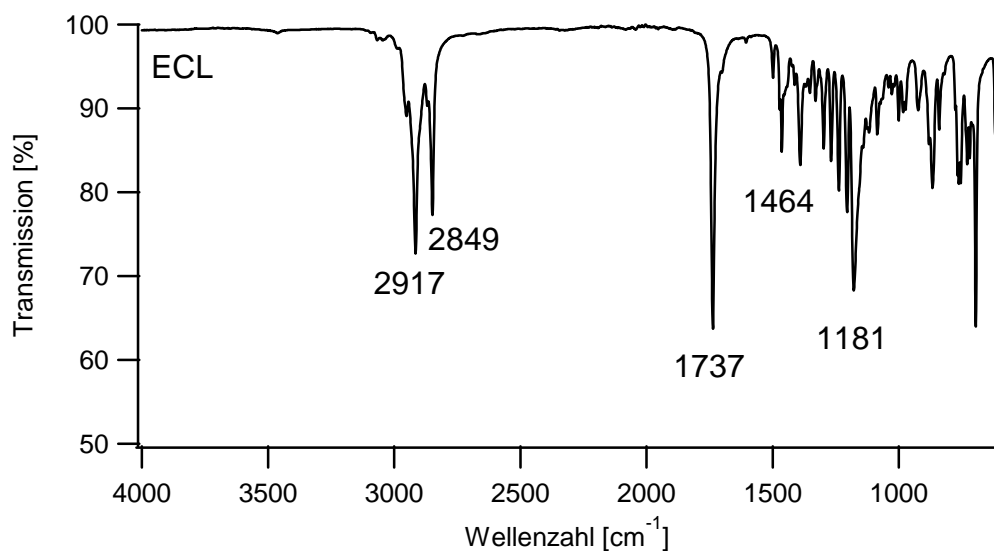


Abb. A43 FT-IR-Spektrum von (3-Phenylloxiran-2-yl)methyl dodecanoat (Epoxyacryllaurat) (ECL).

Sample: MH-Mono-ECL-Synv190421-1F-250122
Size: 7.7460 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon)

DSC

File: ...MH-Mono-ECL-Synv190421-1F-250122.003

Run Date: 25-Jan-2022 16:58

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

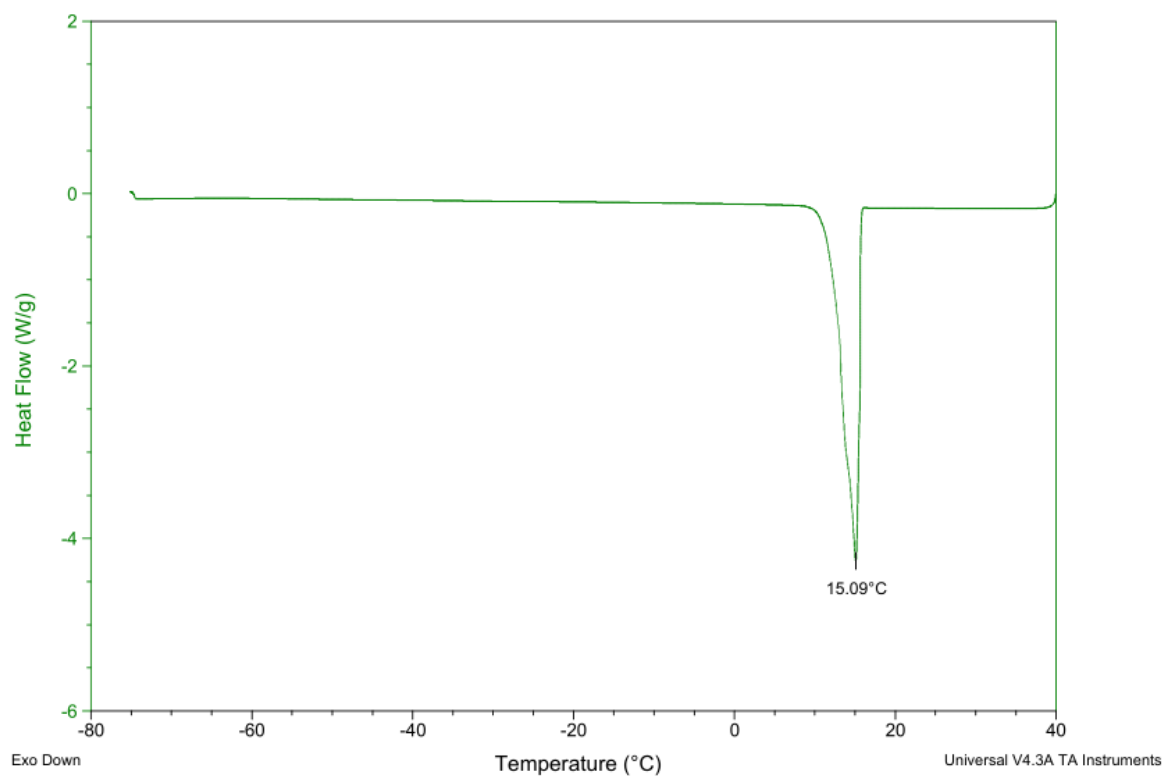


Abb. A44 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von (3-Phenylloxiran-2-yl)methyl dodecanoat (Epoxyacryllaurat) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).

Sample: MH-Mono-ECL-Synv190421-1F-250122
 Size: 7.7460 mg
 Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon)

DSC

File: ...MH-Mono-ECL-Synv190421-1F-250122.003

Run Date: 25-Jan-2022 16:58
 Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

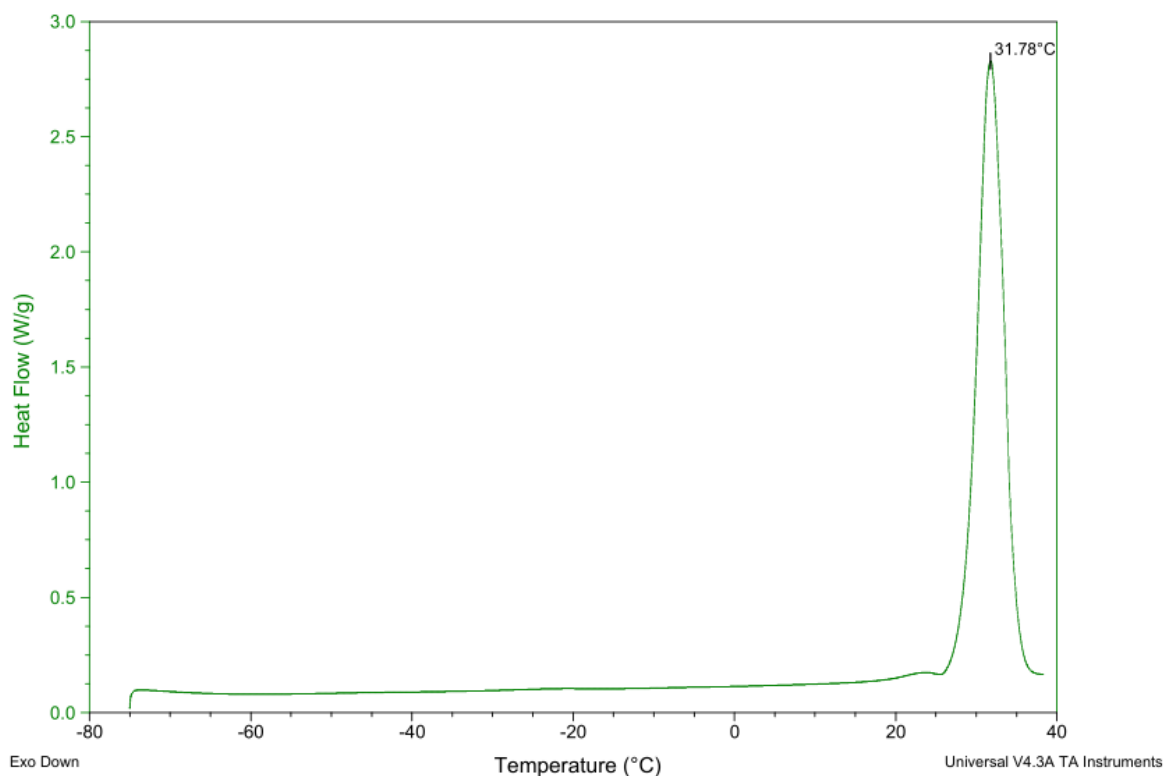
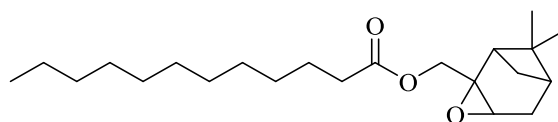


Abb. A45 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von (3-Phenylloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-cinnamylaurat) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).



$C_{22}H_{38}O_3$
 350,54 g/mol

Abb. A46 Chemische Strukturformel von (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-myrtenylaurat), Summenformel und Molgewicht.

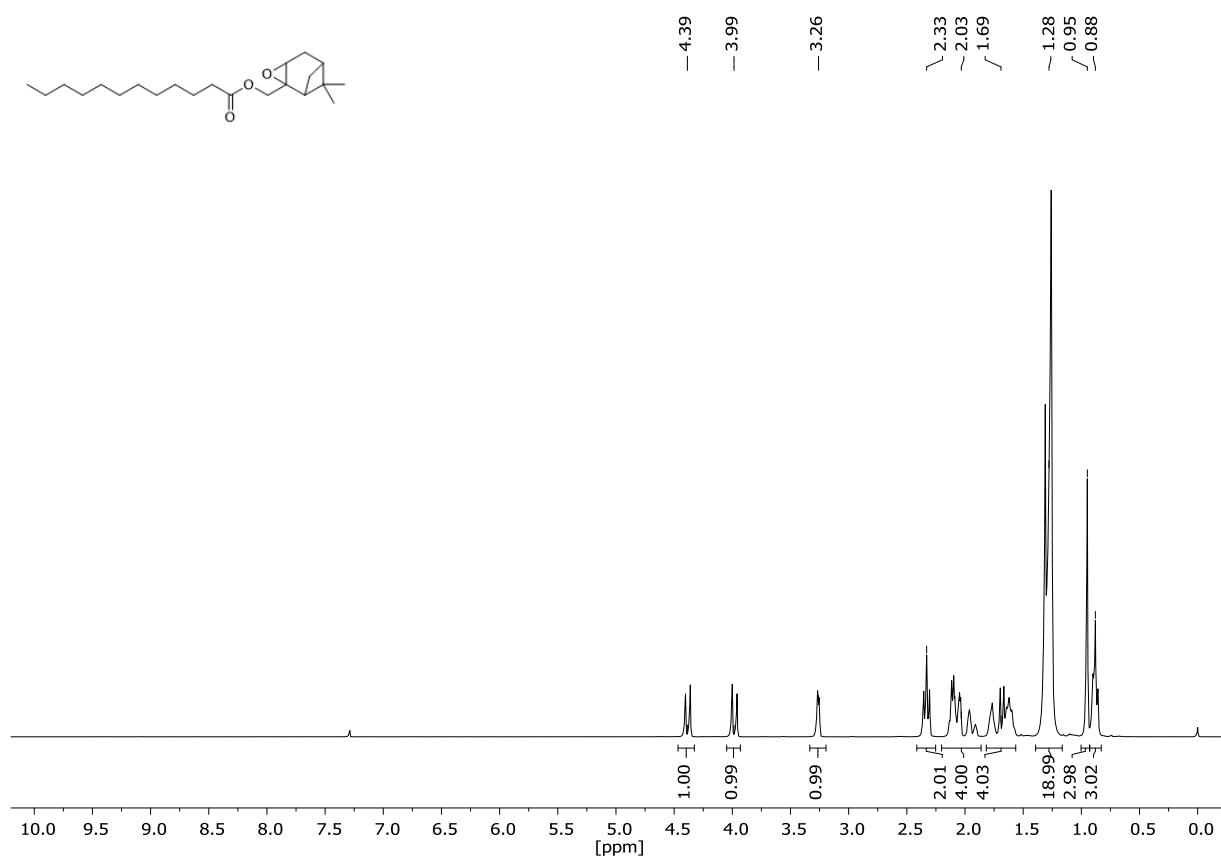


Abb. A47 ¹H-NMR-Spektrum von (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-myrtenyllaurat), gelöst in CDCl₃.

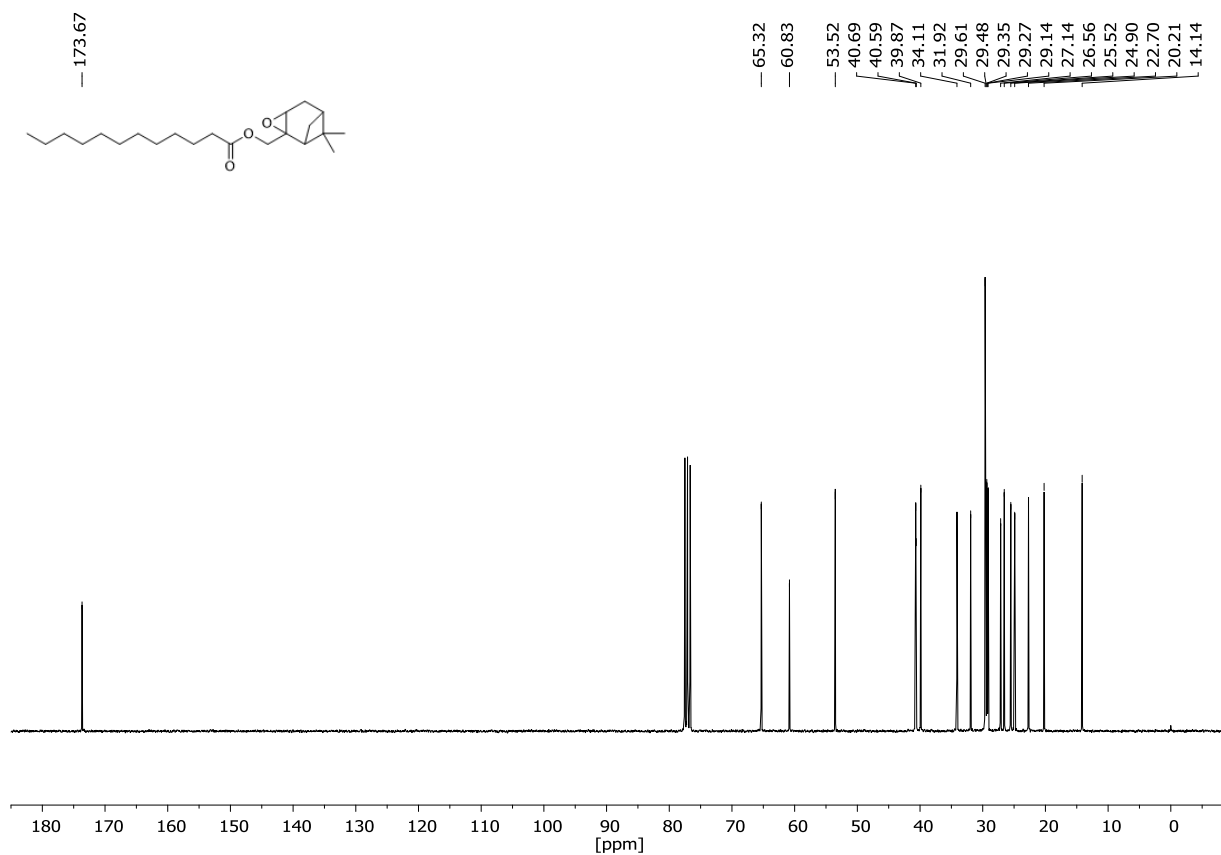


Abb. A48 ¹³C-NMR-Spektrum von (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-myrtenyllaurat), gelöst in CDCl₃.

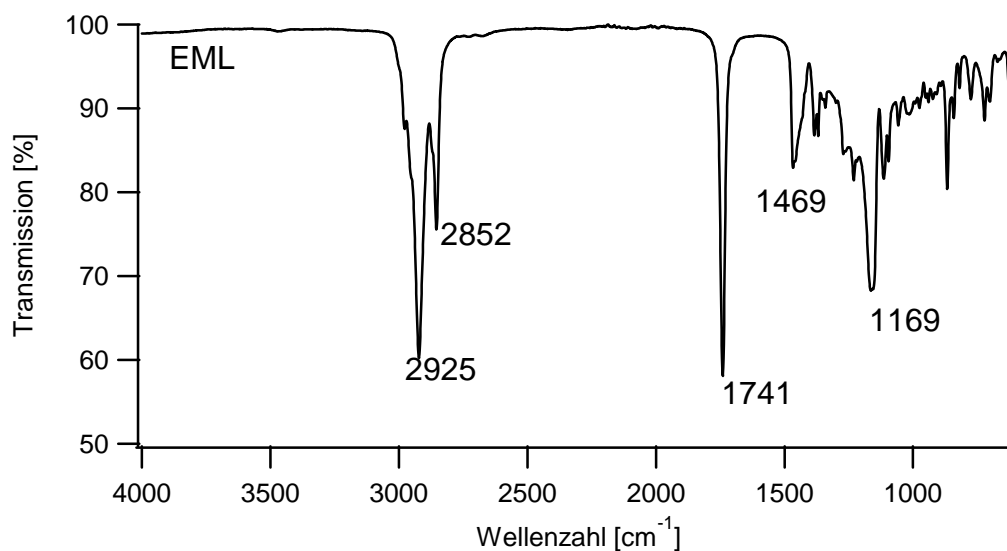


Abb. A49 FT-IR-Spektrum von (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-myrtenyllaurat) (EML).

Sample: MH-Mono-EML-v081021-F16-40-26012
Size: 7.7510 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon)

DSC

File: MH-Mono-EML-v081021-F16-40-260122.003

Run Date: 26-Jan-2022 12:04

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

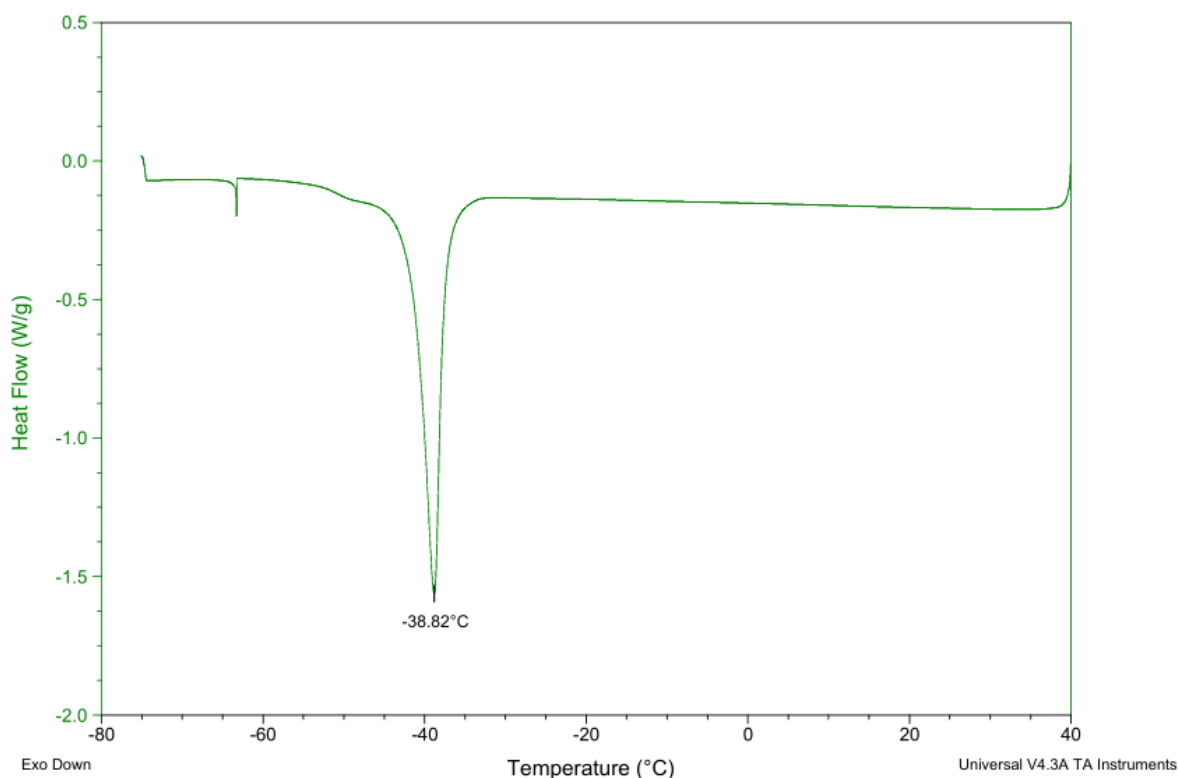


Abb. A50 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy-myrtenyllaurat) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).

Sample: MH-Mono-EML-v081021-F16-40-26012
Size: 7.7510 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon

DSC

File: MH-Mono-EML-v081021-F16-40-260122.003

Run Date: 26-Jan-2022 12:04
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

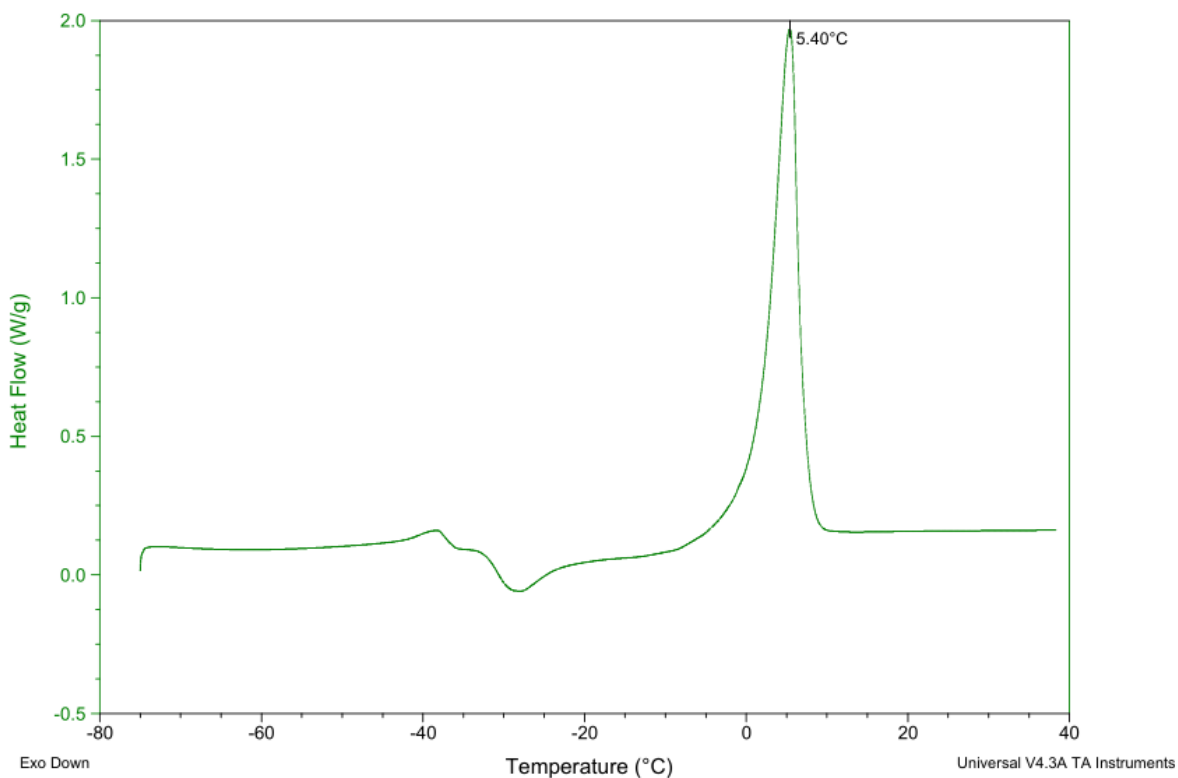
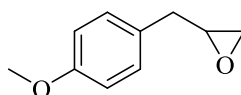


Abb. A51 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxymerenyllaurat) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).



$C_{10}H_{12}O_2$
164,20 g/mol

Abb. A52 Chemische Strukturformel von 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxyestragol), Summenformel und Molgewicht.

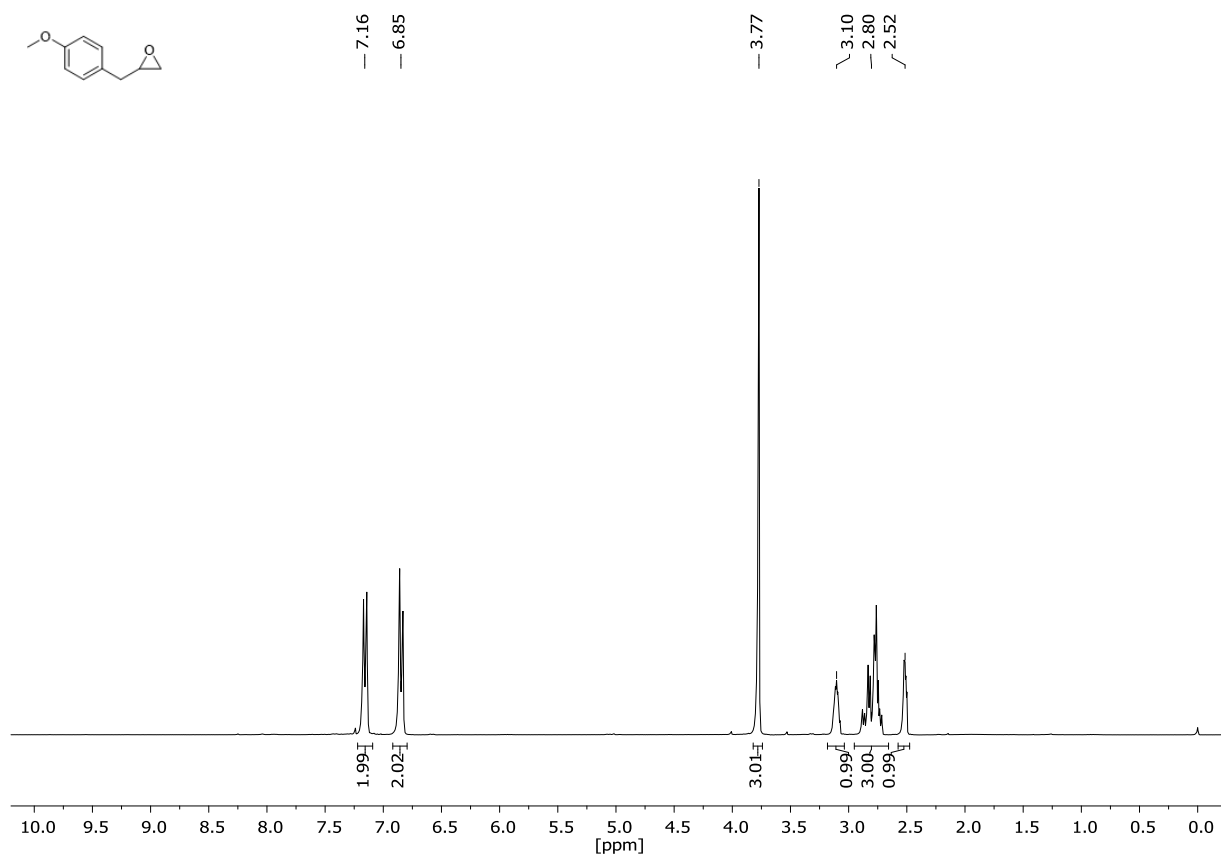


Abb. A53 ¹H-NMR-Spektrum von 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxyestragol), gelöst in CDCl₃.

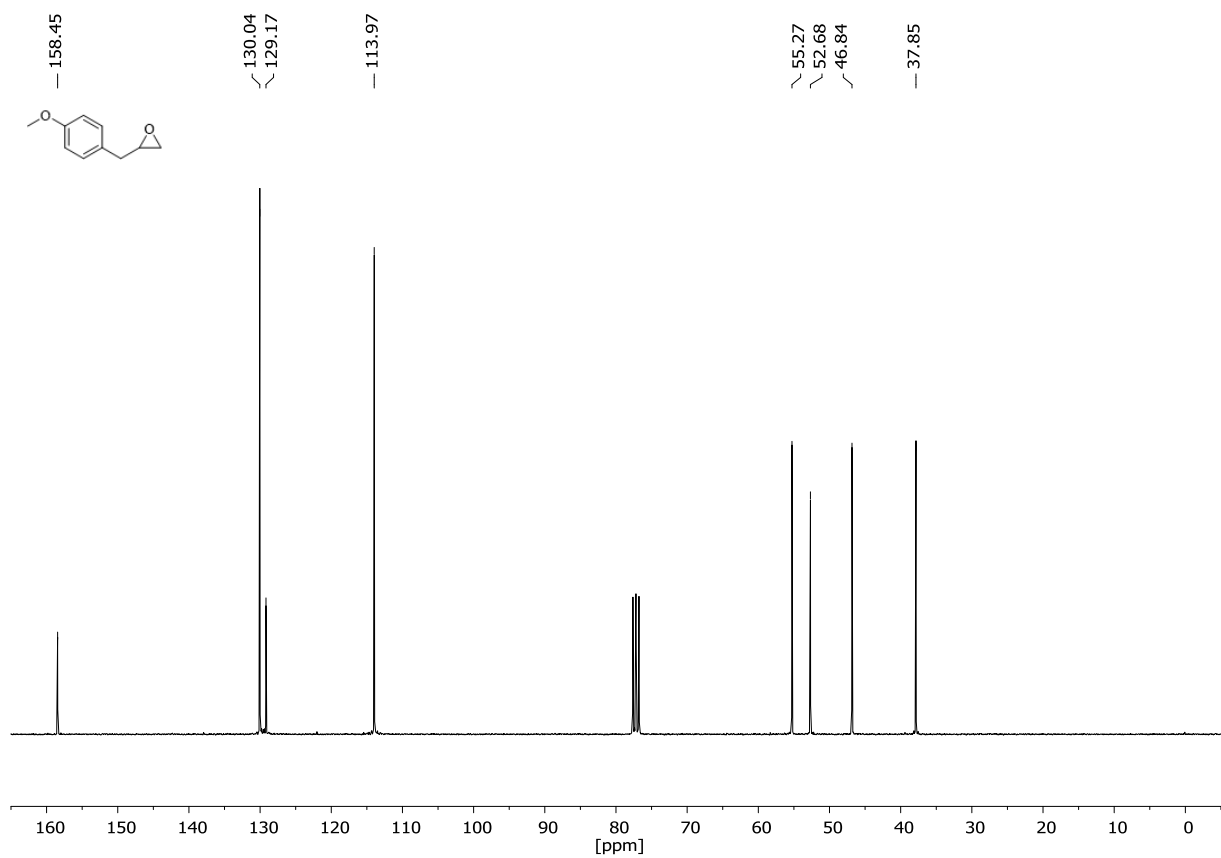


Abb. A54 ¹³C-NMR-Spektrum von 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxyestragol), gelöst in CDCl₃.

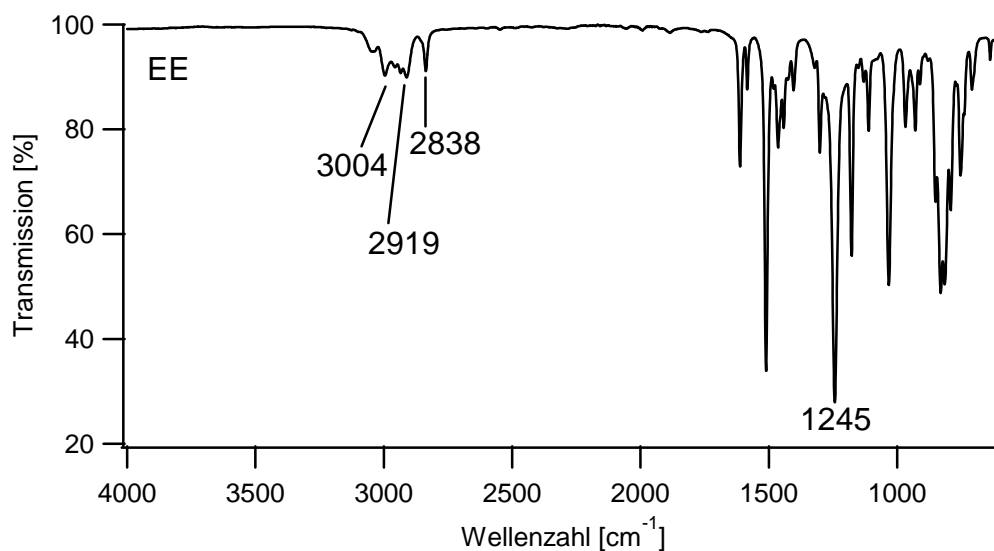


Abb. A55 FT-IR-Spektrum von 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxyestragol) (EE).

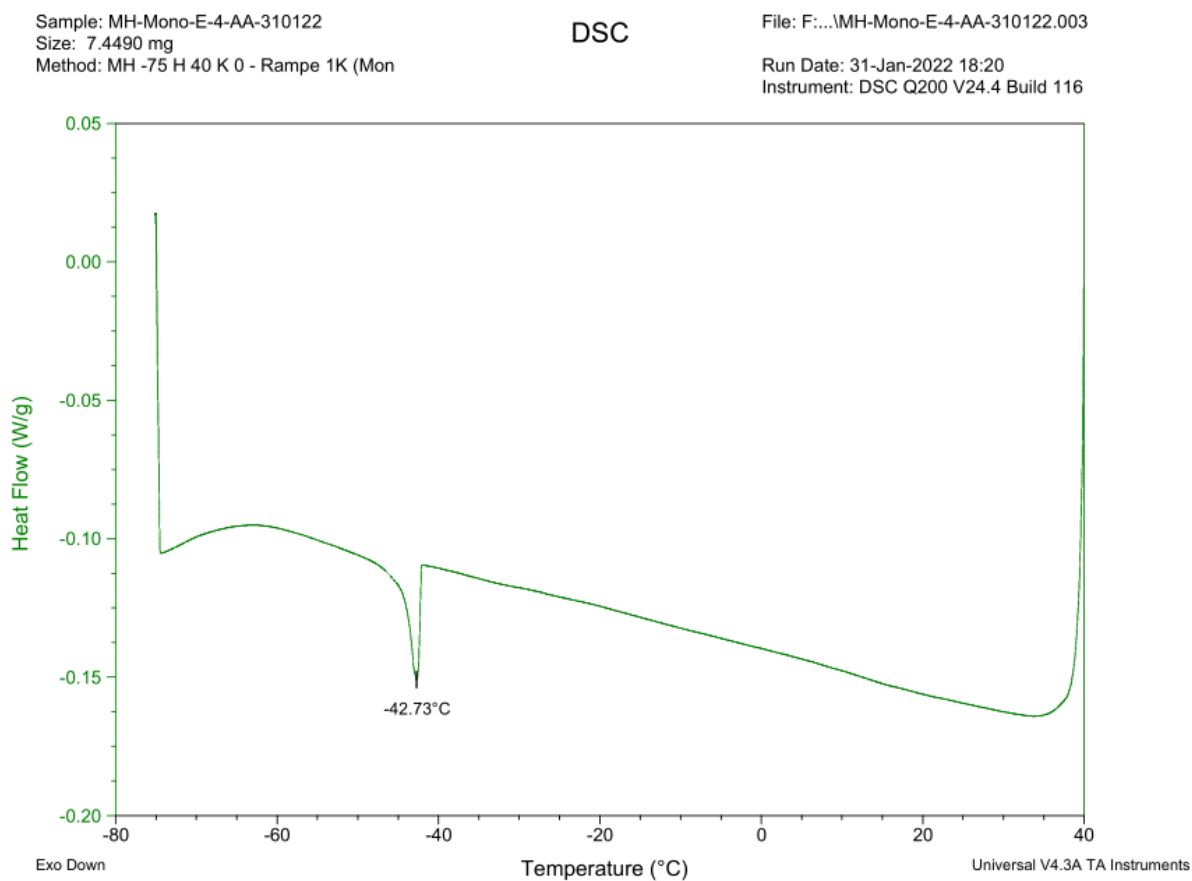


Abb. A56 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxyestragol) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).

Sample: MH-Mono-E-4-AA-310122
Size: 7.4490 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon

DSC

File: F:\...MH-Mono-E-4-AA-310122.003

Run Date: 31-Jan-2022 18:20

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

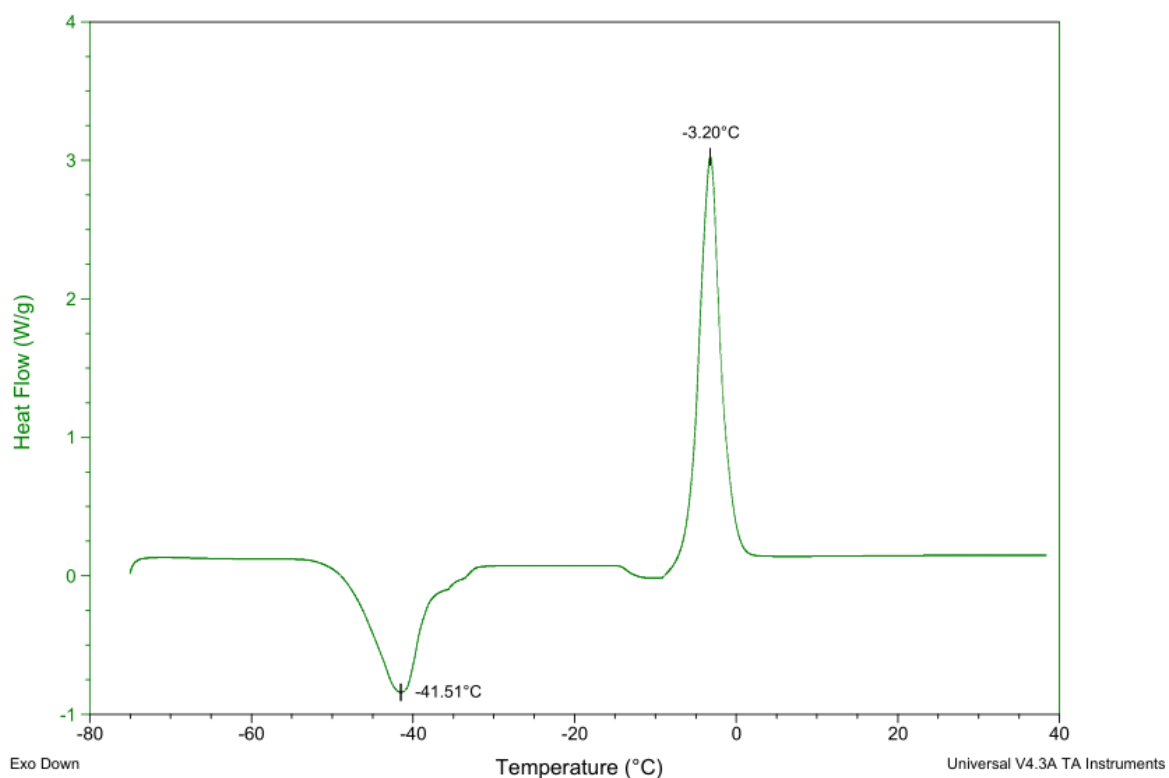
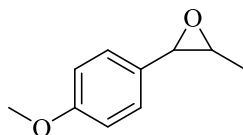


Abb. A57 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxyestragol) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).



$C_{10}H_{12}O_2$
164,08 g/mol

Abb. A58 Chemische Strukturformel von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol), Summenformel und Molgewicht.

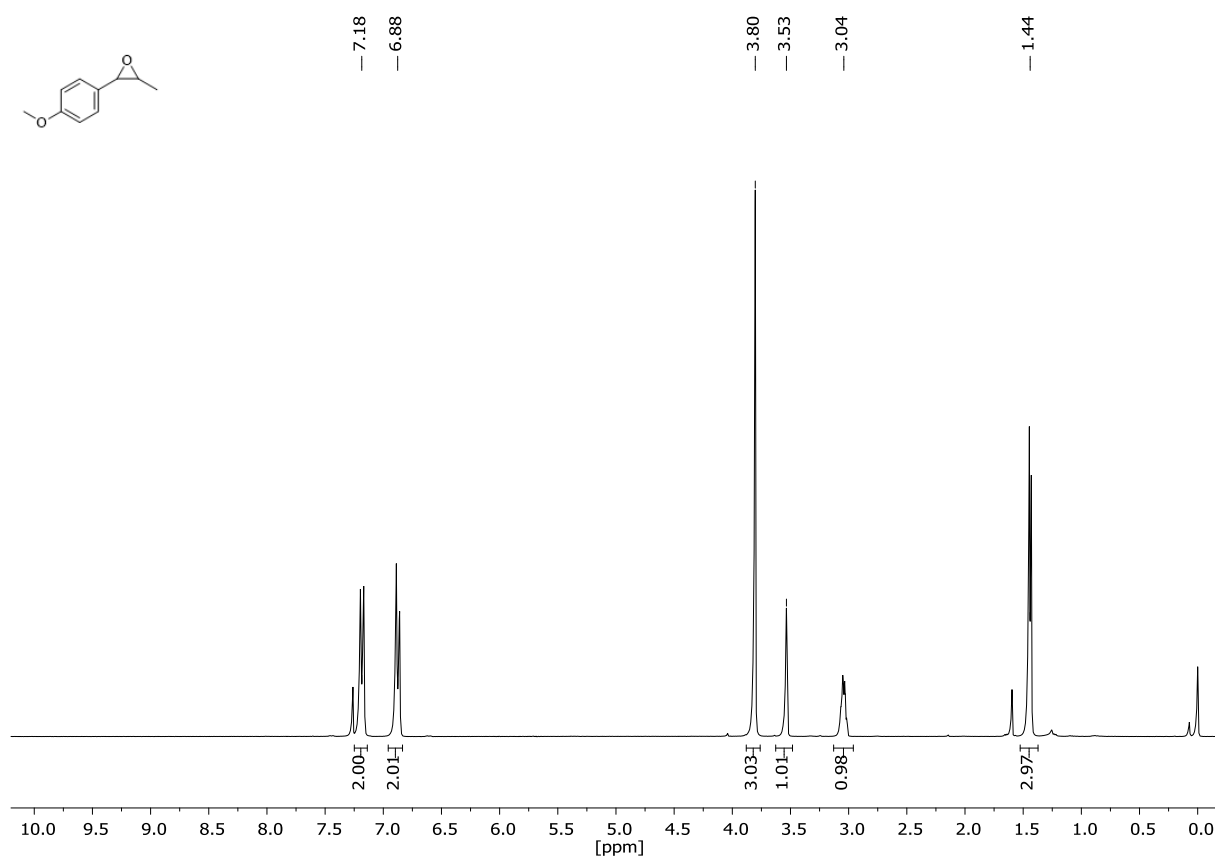


Abb. A59 ¹H-NMR-Spektrum von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol), gelöst in CDCl₃.

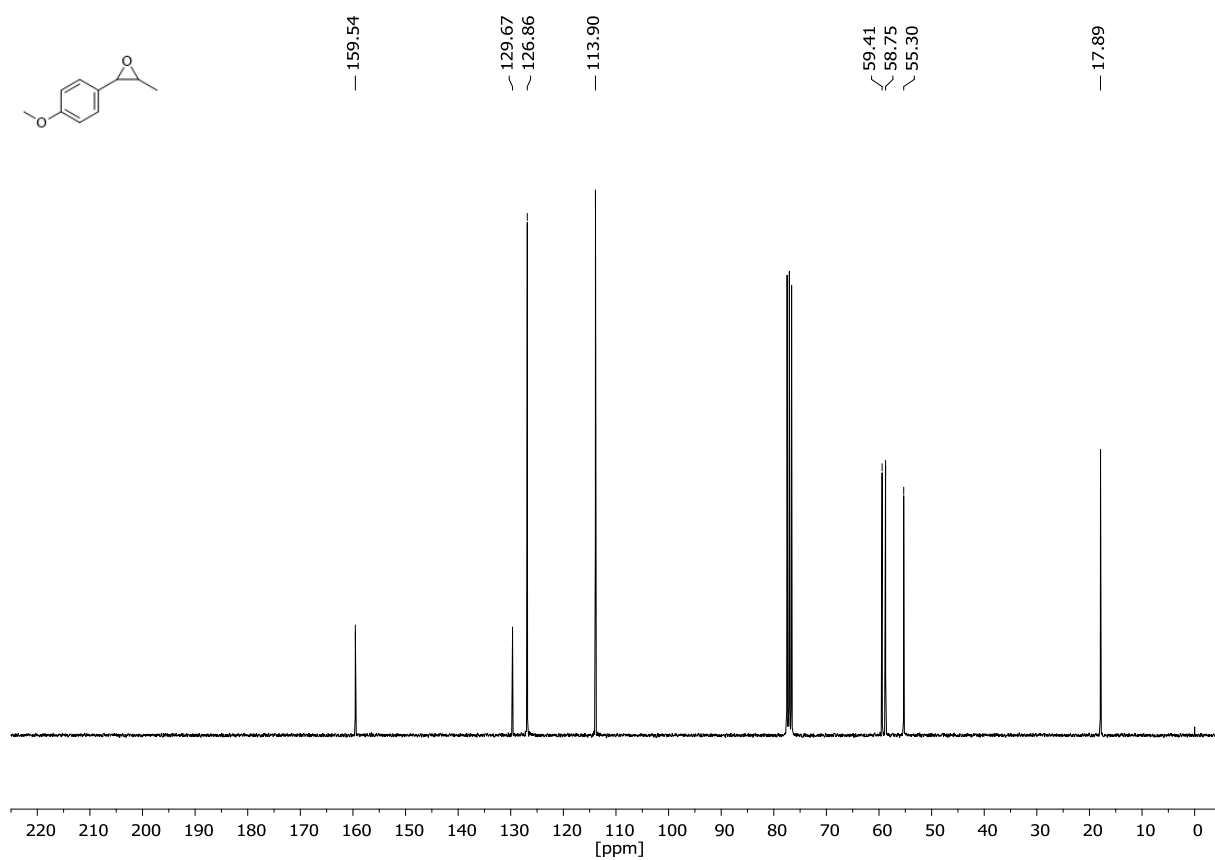


Abb. A60 ¹³C-NMR-Spektrum von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol), gelöst in CDCl₃.

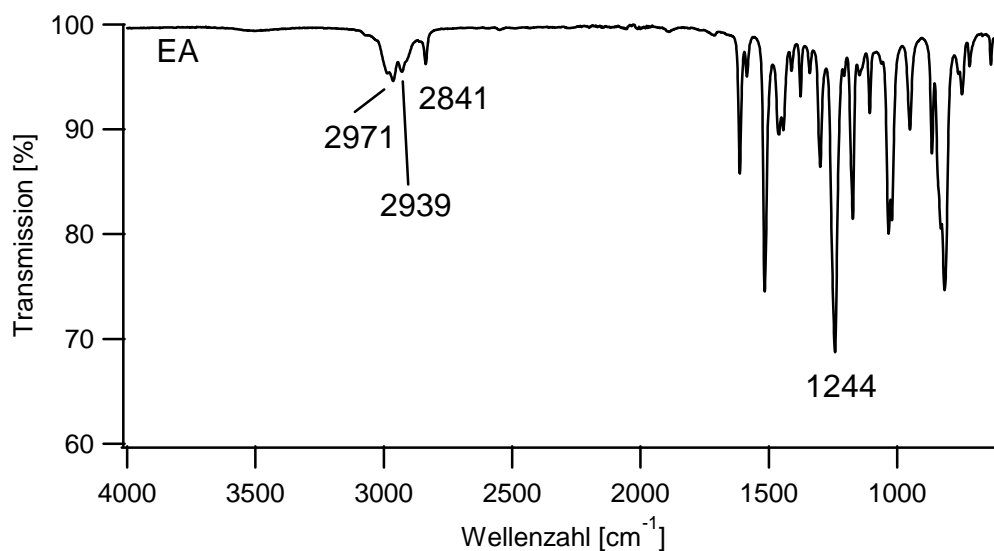


Abb. A61 FT-IR-Spektrum von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol) (EA).

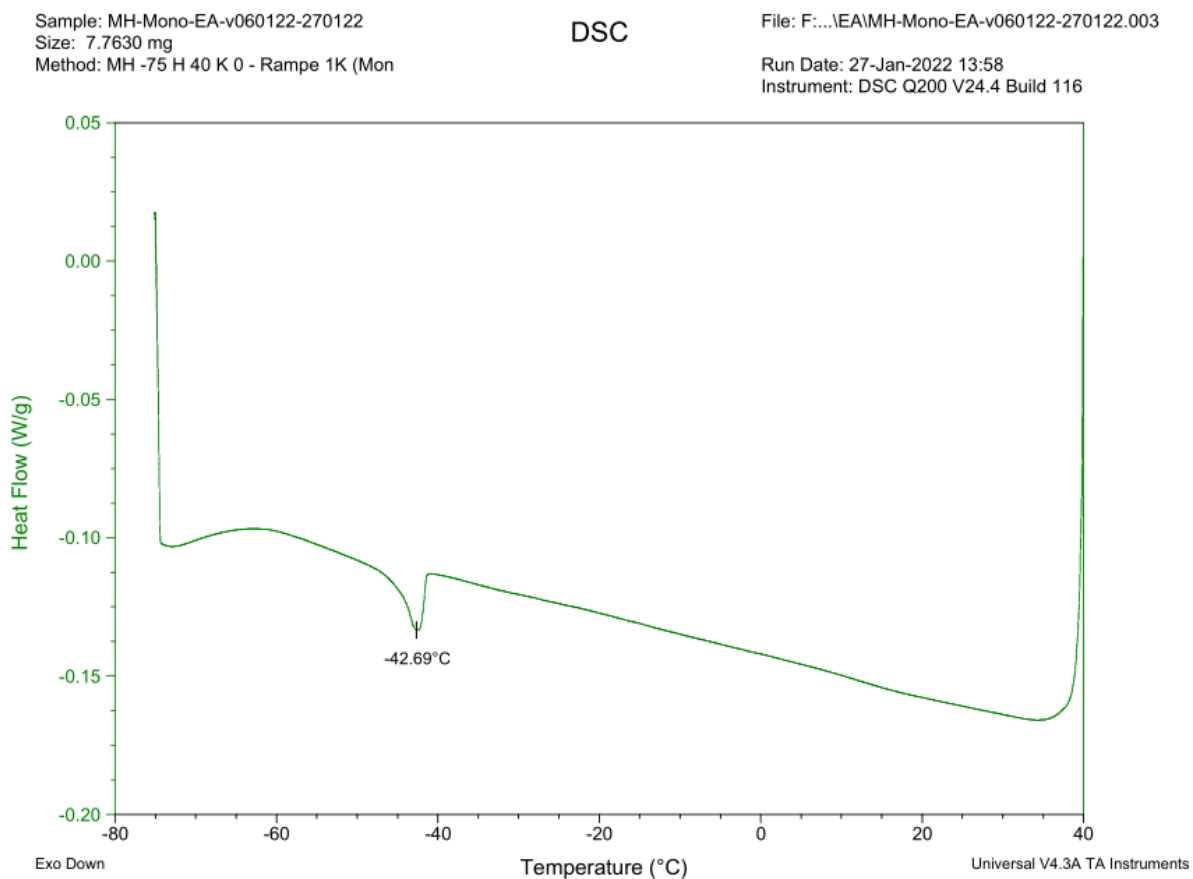


Abb. A62 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).

Sample: MH-Mono-EA-v060122-270122
Size: 7.7630 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon

DSC

File: F:\...EA\MH-Mono-EA-v060122-270122.003

Run Date: 27-Jan-2022 13:58
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

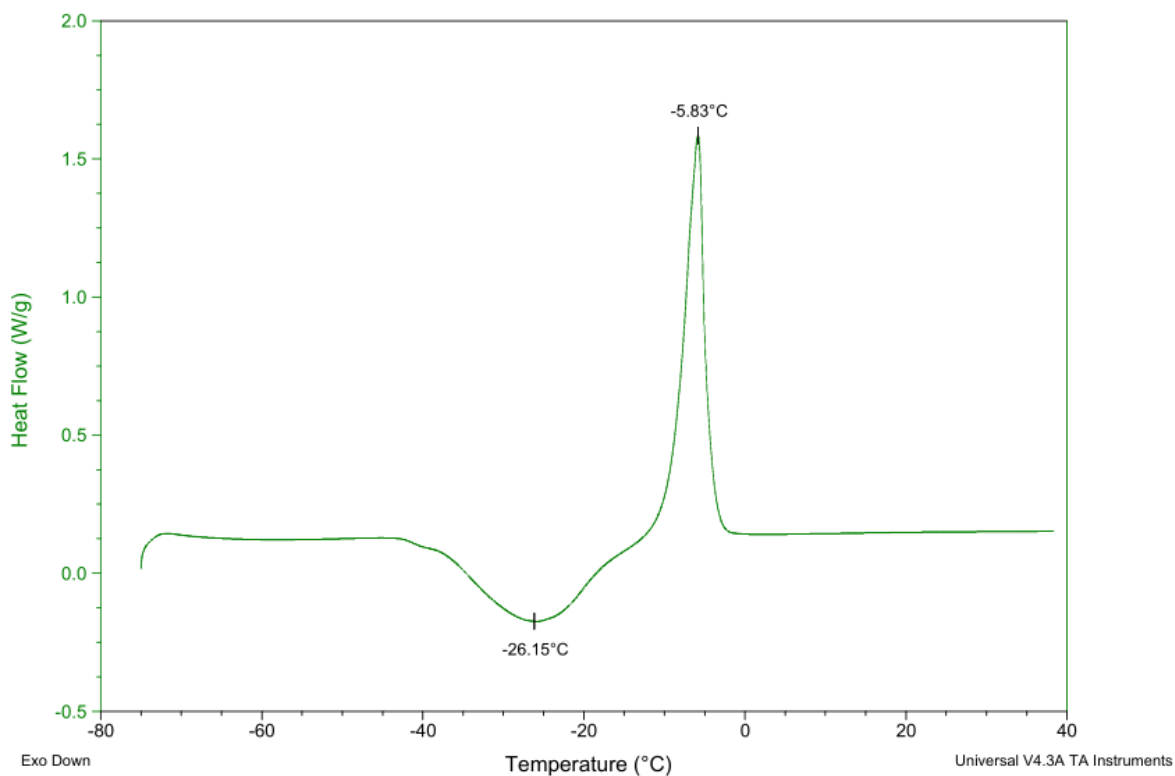


Abb. A63 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).

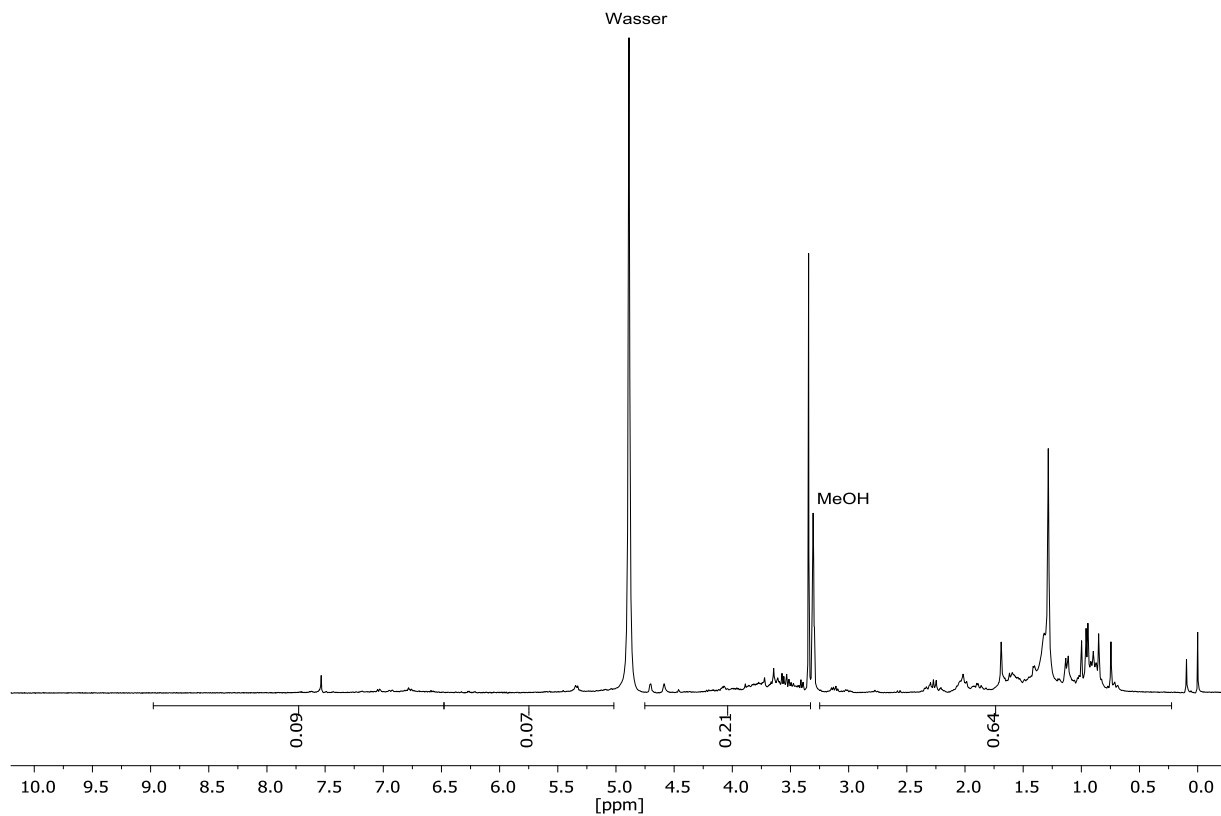


Abb. A64 ^1H -NMR-Spektrum des aus der Soxhlet-Extraktion von getrocknetem Korkpulver unter Einsatz von Methanol als Lösungsmittel gewonnenen Extrakts, gelöst in Methanol- d_4 .

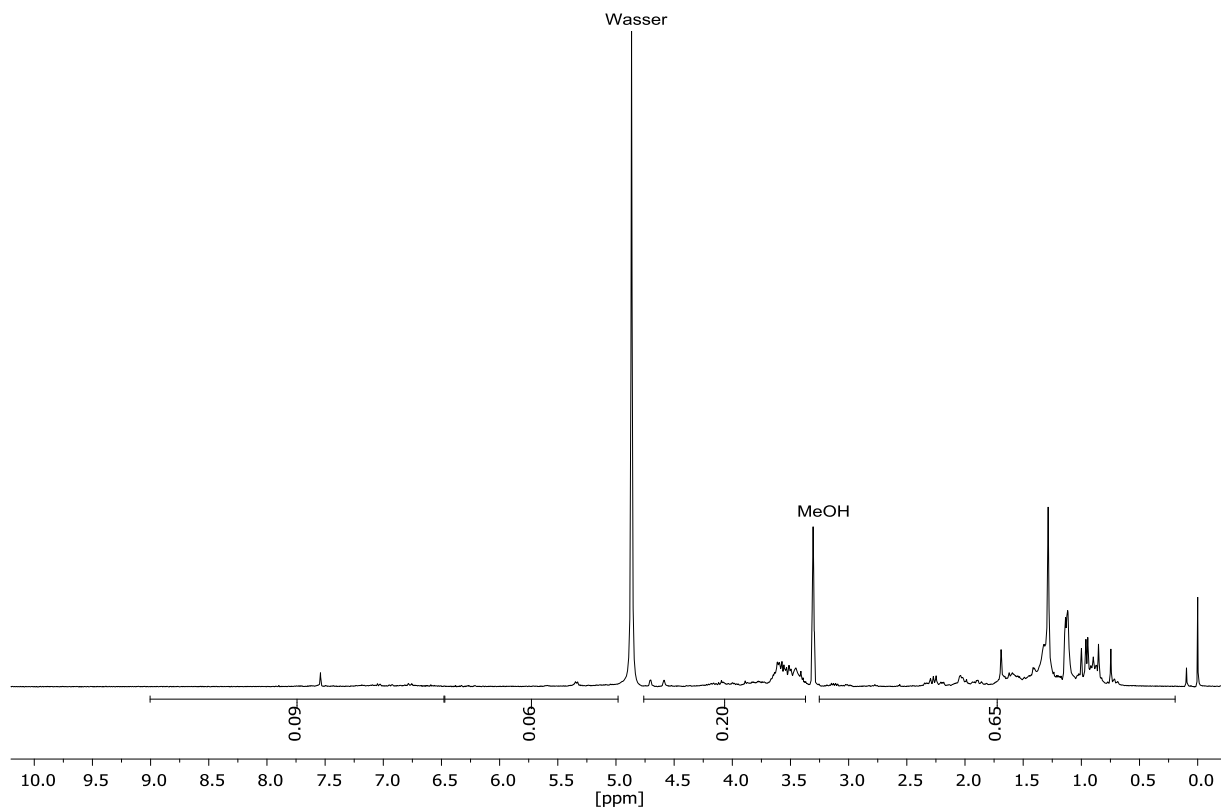


Abb. A65 ^1H -NMR-Spektrum des aus der Soxhlet-Extraktion von getrocknetem Korkpulver unter Einsatz von Ethanol als Lösungsmittel gewonnenen Extrakts, gelöst in Methanol- d_4 .

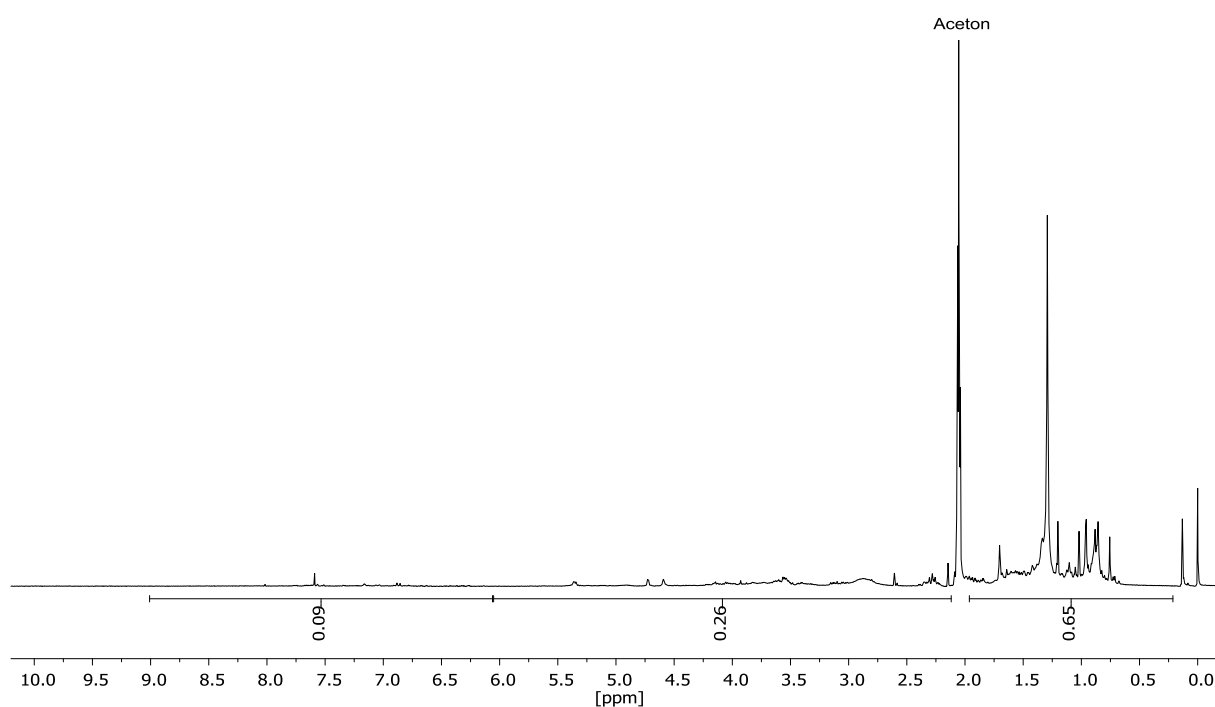


Abb. A66 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aus der Soxhlet-Extraktion von getrocknetem Korkpulver unter Einsatz von Aceton als Lösungsmittel gewonnenen Extrakts, gelöst in Aceton- d_6 .

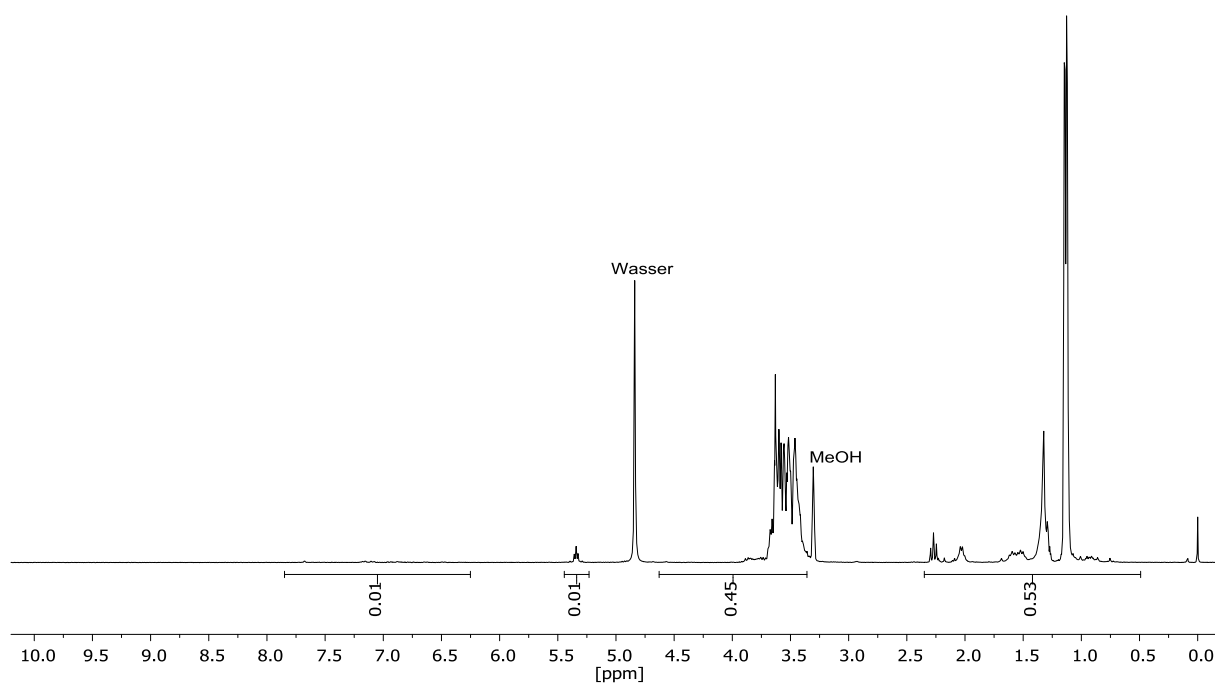


Abb. A67 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des braunen, öligen Filtrats, welches während der Isolierung von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) aus Diethylether bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ nach der Suberin-Depolymerisation von zuvor mit Methanol erschöpfend extrahiertem und getrocknetem Korkpulver erhalten wurde und in Methanol- d_4 gelöst wurde.

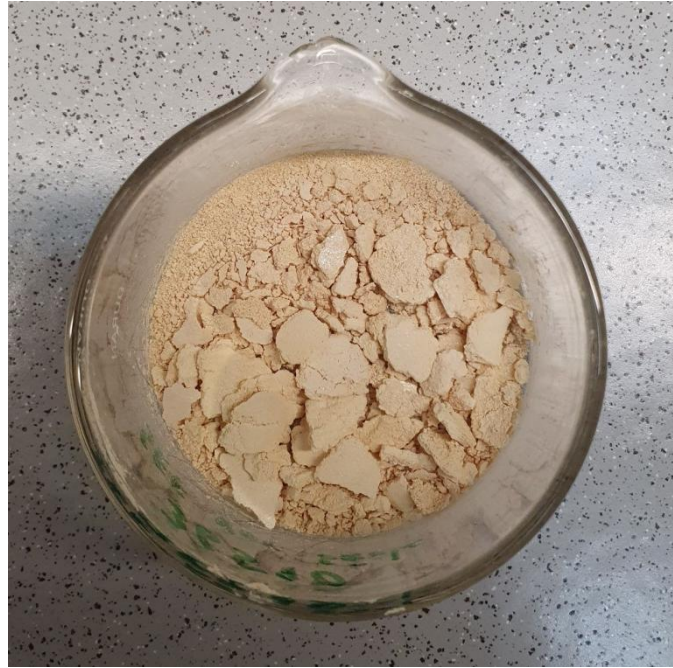


Abb. A68 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure aus Korkpulver (Rohprodukt nach 2-facher Umkristallisation aus Diethylether).

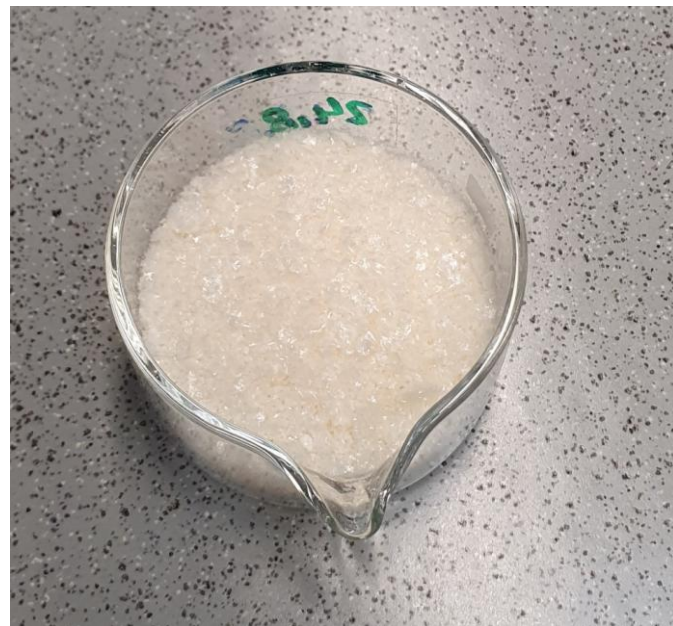


Abb. A69 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) aus der Suberin-Depolymerisation von mit Methanol erschöpfend extrahiertem und getrocknetem Korkpulver nach vollständiger Aufreinigung.

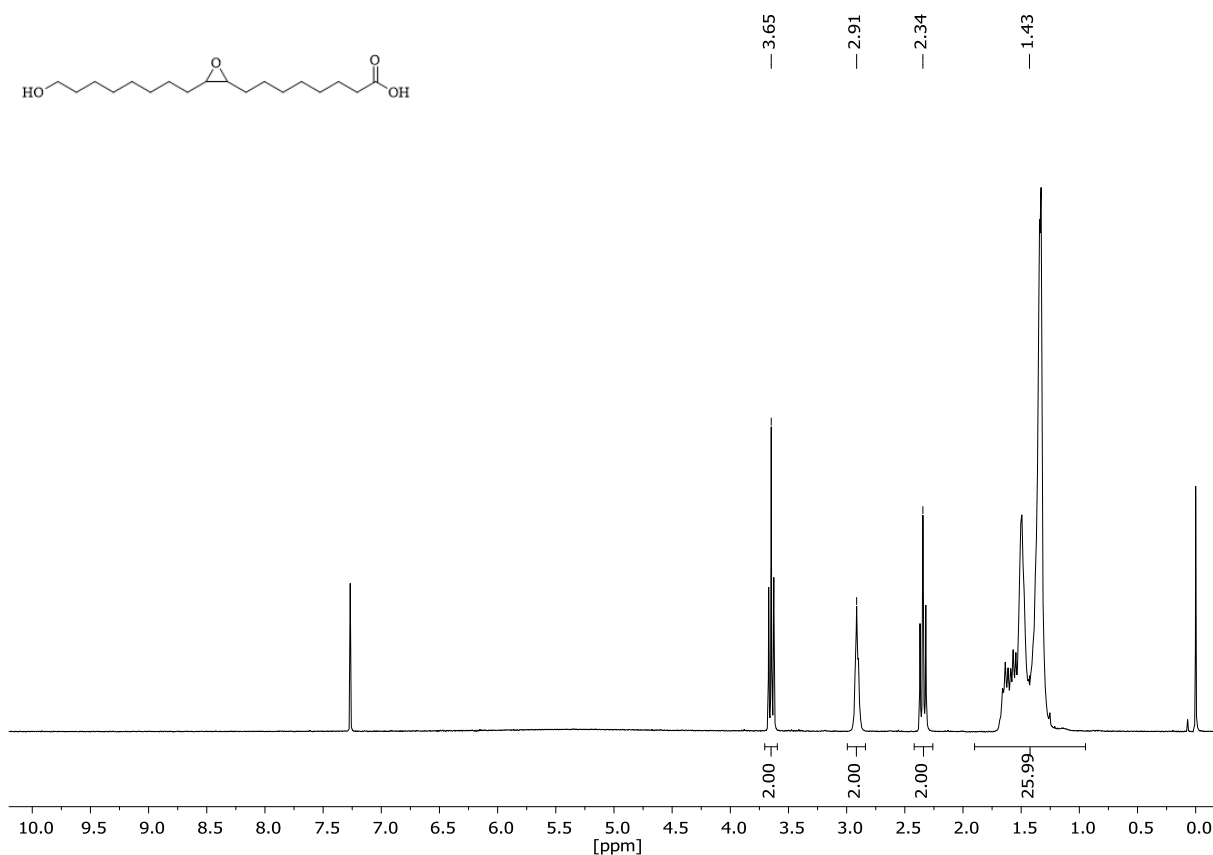


Abb. A70 ¹H-NMR-Spektrum von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) aus der Suberin-Depolymerisation von mit Methanol erschöpfend extrahiertem und getrocknetem Korkpulver, gelöst in CDCl₃.

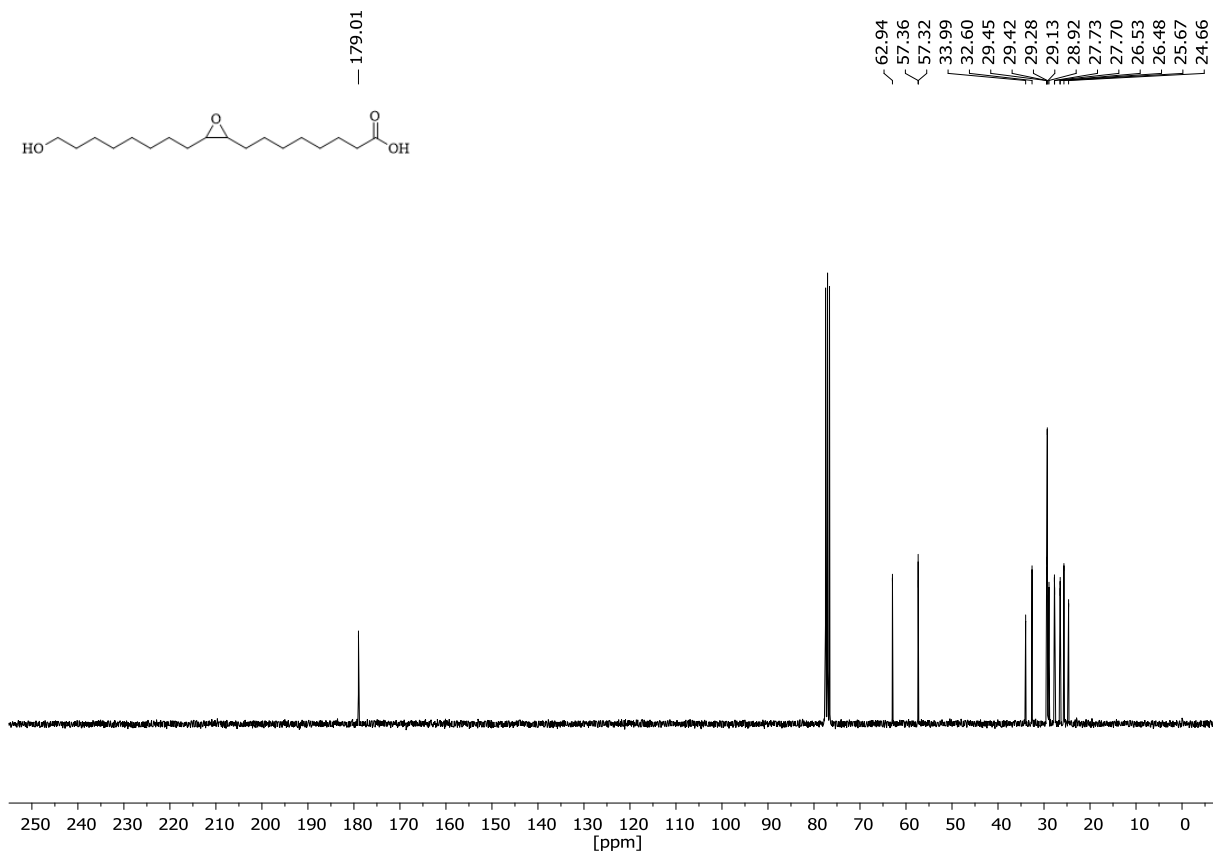


Abb. A71 ¹³C-NMR-Spektrum von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) aus der Suberin-Depolymerisation von mit Methanol erschöpfend extrahiertem und getrocknetem Korkpulver, gelöst in CDCl₃.

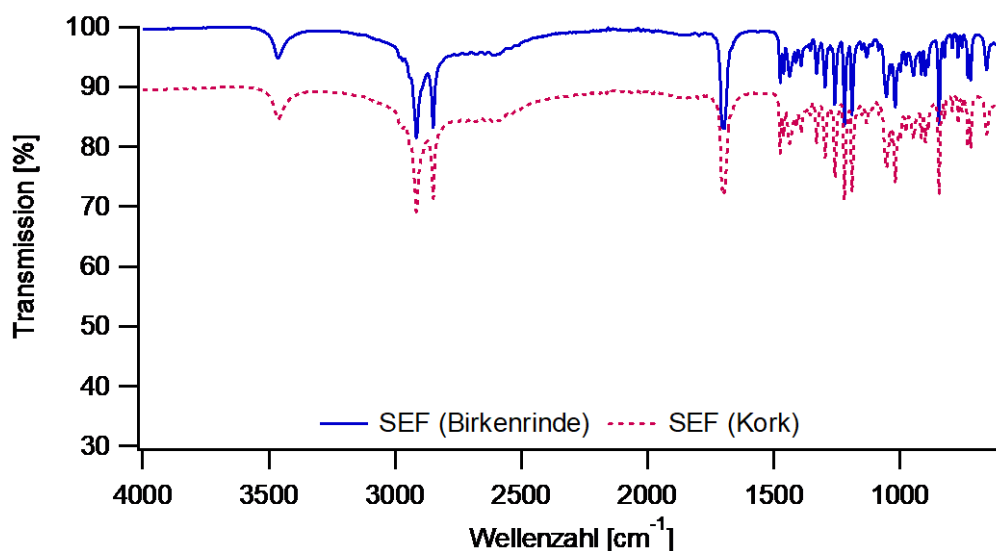


Abb. A72 FT-IR-Spektren von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) aus der Depolymerisation von Suberin aus mit Methanol erschöpfend extrahiertem und getrocknetem Korkpulver (gestrichelte Linie) und aus gemahlener, mit Methanol erschöpfend extrahierter und getrockneter Birkenrinde (durchgezogene Linie). Die charakteristischen Banden im FT-IR-Spektrum von SEF sind in **Abb. A158** mit ihrer entsprechenden Wellenzahl markiert.

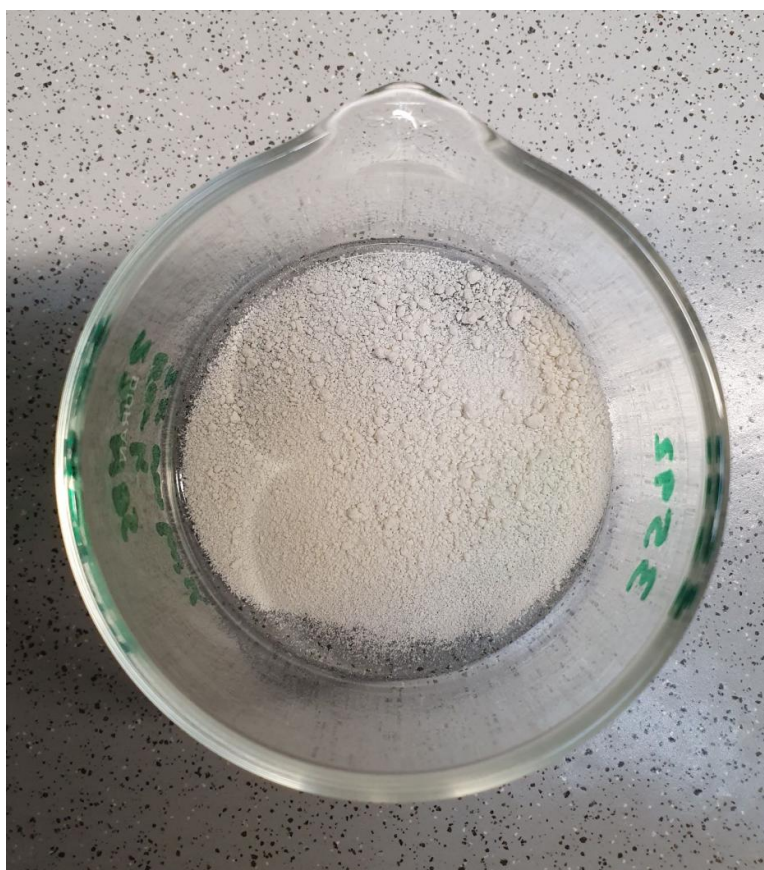


Abb. A73 22-Hydroxydocosansäure aus der Suberin-Depolymerisation von mit Methanol erschöpfend extrahiertem und getrocknetem Korkpulver nach vollständiger Aufreinigung.

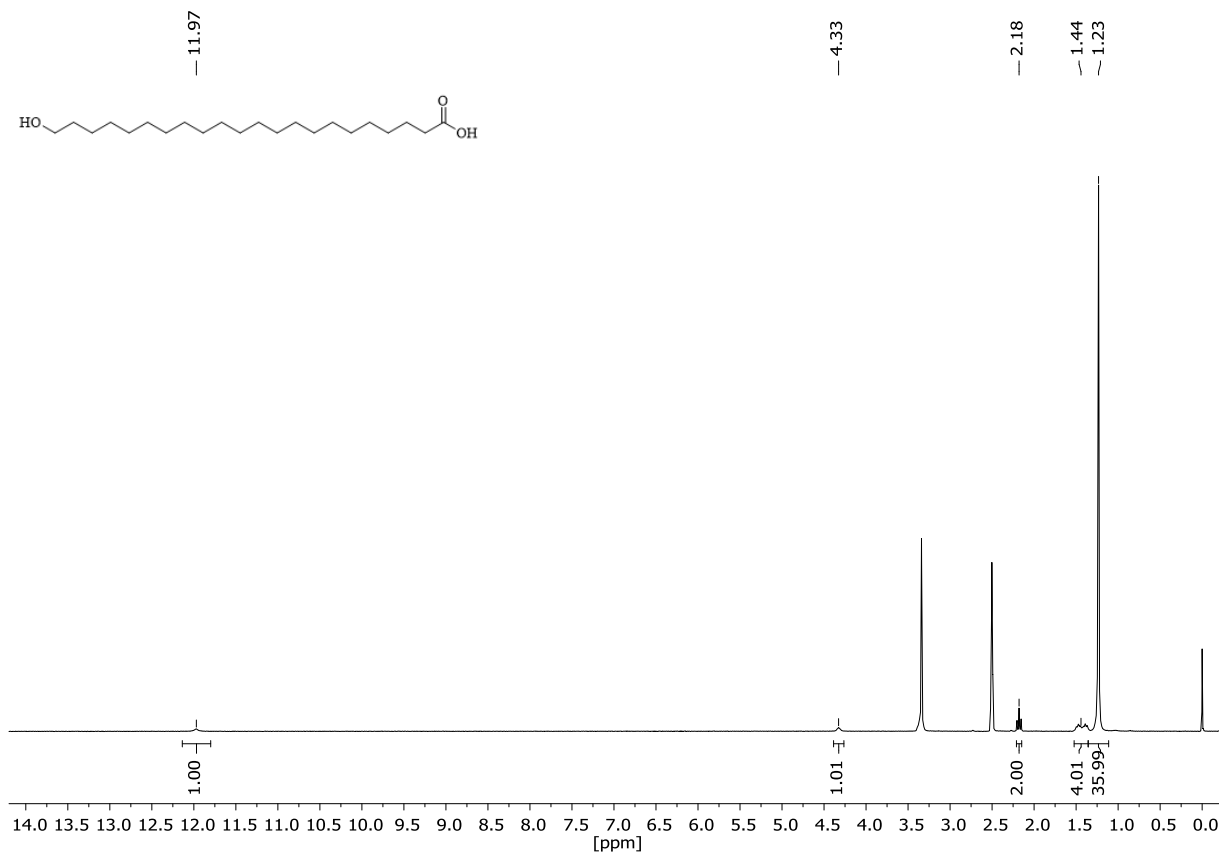


Abb. A74 ¹H-NMR-Spektrum von 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) aus der Suberin-Depolymerisation von mit Methanol erschöpfend extrahiertem und getrocknetem Korkpulver, gelöst in DMSO-*d*₆.

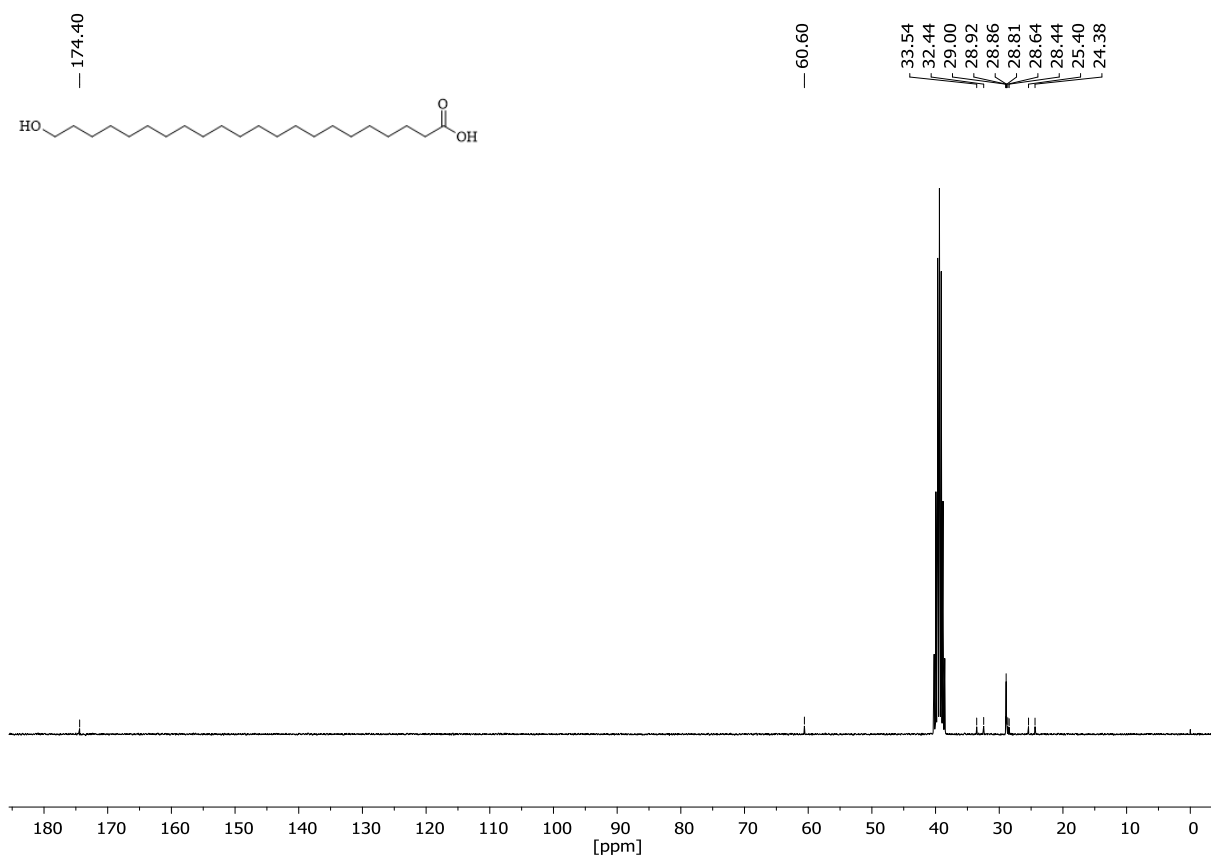


Abb. A75 ¹³C-NMR-Spektrum von 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) aus der Suberin-Depolymerisation von mit Methanol erschöpfend extrahiertem und getrocknetem Korkpulver, gelöst in DMSO-*d*₆.

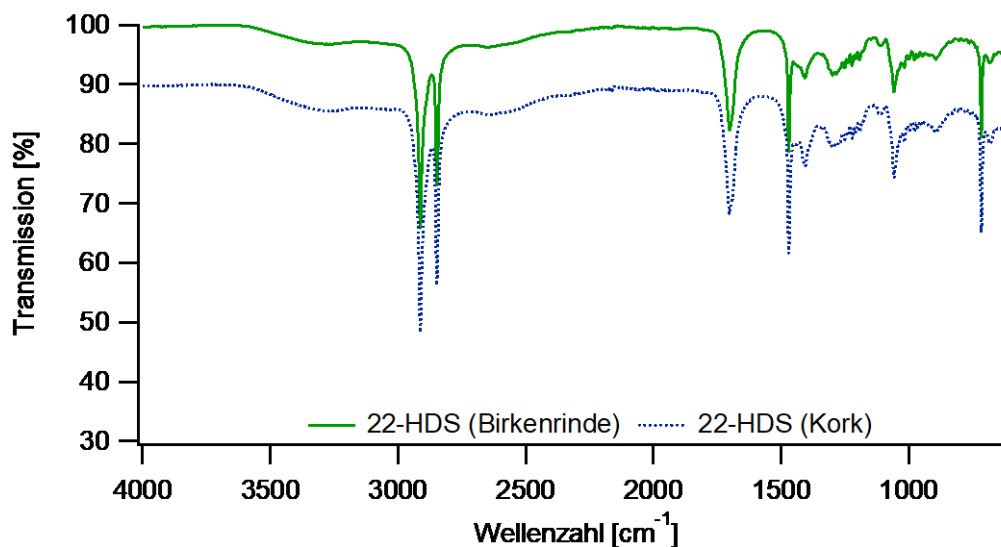


Abb. A76 FT-IR-Spektren von 22-Hydroxydocosansäure aus der Depolymerisation von Suberin aus mit Methanol erschöpfend extrahiertem und getrocknetem Korkpulver (gestrichelte Linie) und aus gemahlener, mit Methanol erschöpfend extrahierter und getrockneter Birkenrinde (durchgezogene Linie). Die mit ihrer entsprechenden Wellenzahl charakteristischen Banden von HDS im FT-IR-Spektrum sind in **Abb. A162** markiert.



Abb. A77 Birkenrinde von der Firma Jens Jakob Herbathek nach erfolgtem Mahlen.

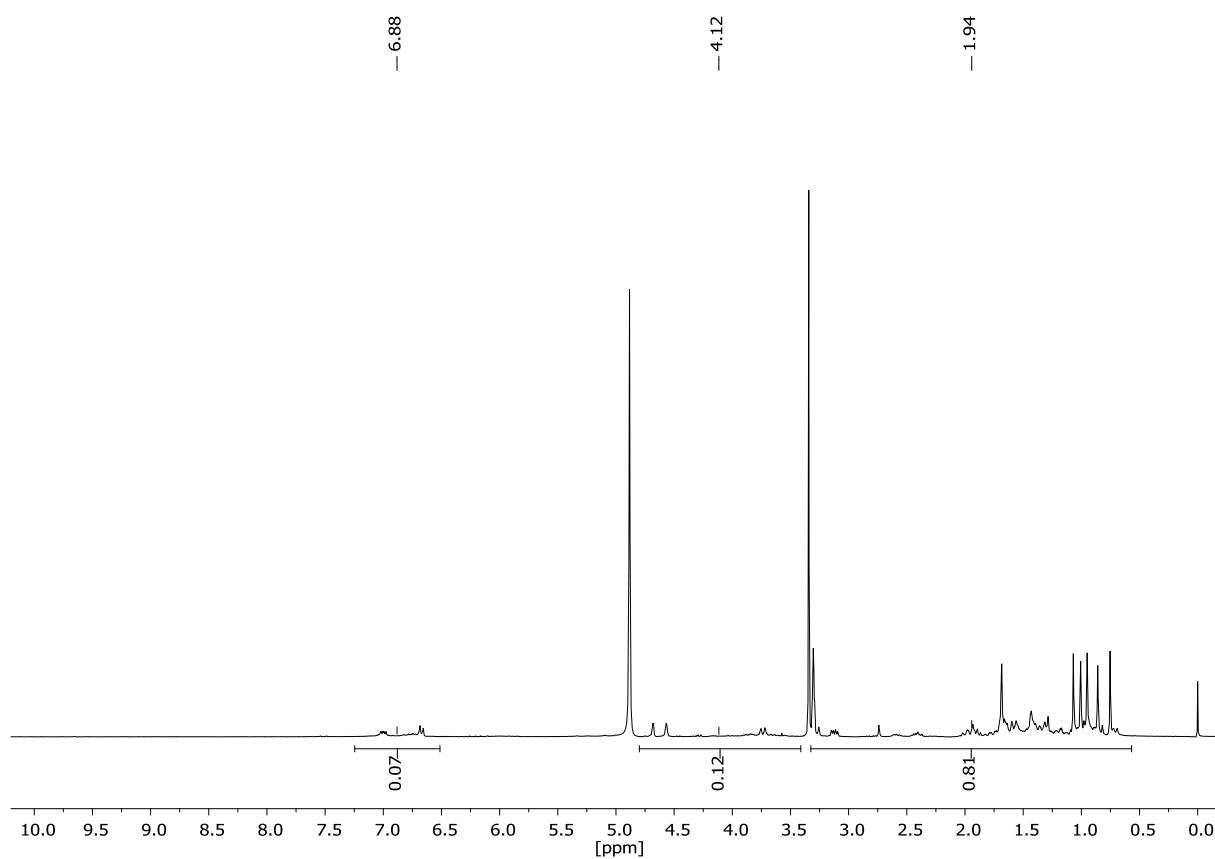


Abb. A78 ^1H -NMR-Spektrum des aus der Soxhlet-Extraktion von gemahlener und getrockneter Birkenrinde unter Einsatz von Methanol als Lösungsmittel gewonnenen Extrakts, gelöst in Methanol- d_4 .

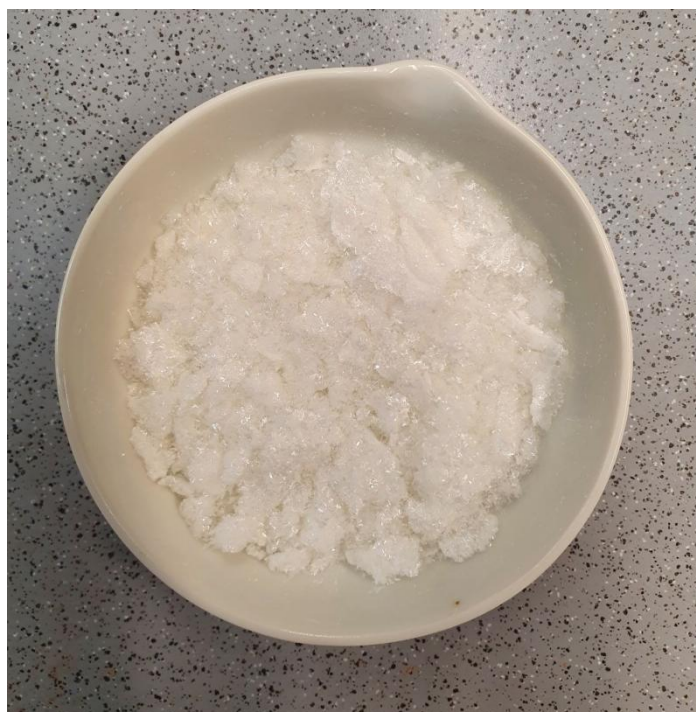


Abb. A79 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure aus der Suberin-Depolymerisation von mit Methanol erschöpfend extrahierter und getrockneter Birkenrinde nach vollständiger Aufreinigung.

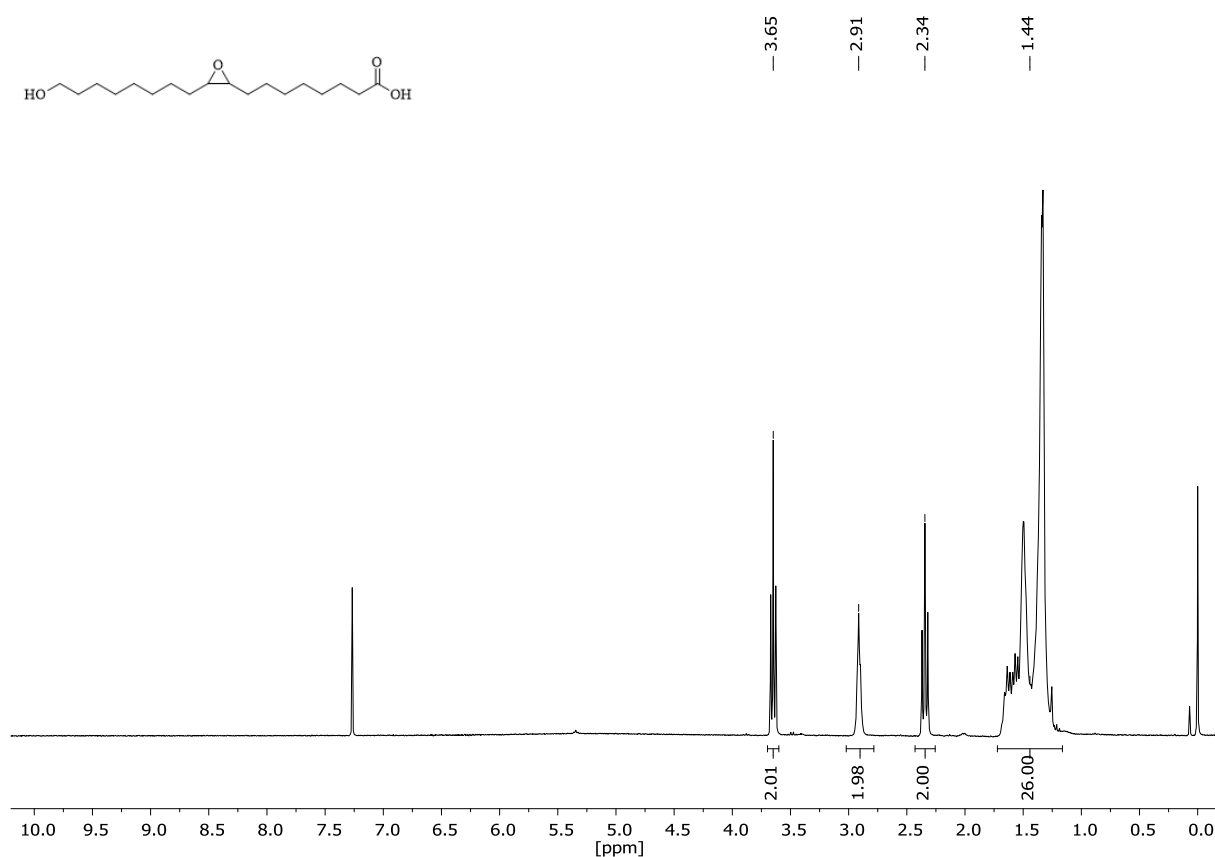


Abb. A80 ¹H-NMR-Spektrum von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) aus der Suberin-Depolymerisation von gemahlener, mit Methanol erschöpfend extrahierter und getrockneter Birkenrinde, gelöst in CDCl₃.

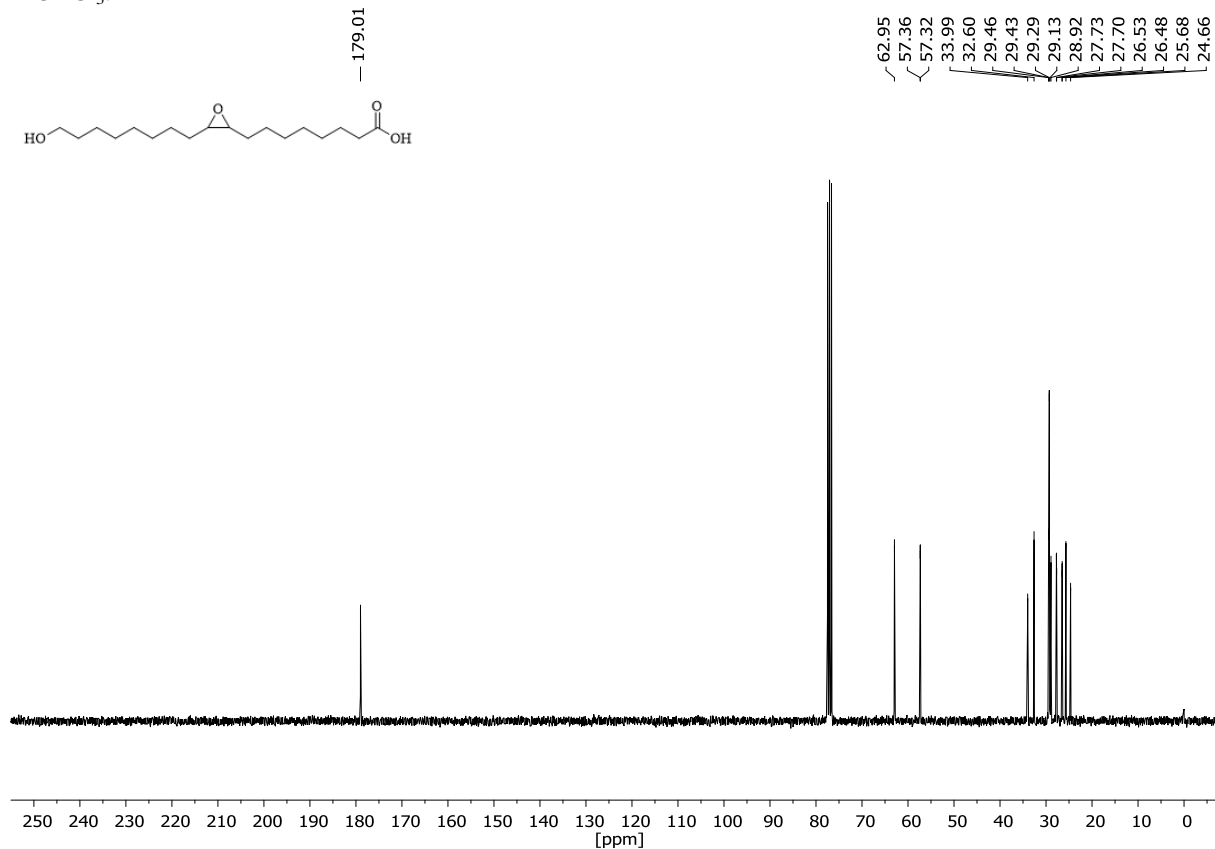


Abb. A81 ¹³C-NMR-Spektrum von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) aus der Suberin-Depolymerisation von gemahlener, mit Methanol erschöpfend extrahierter und getrockneter Birkenrinde, gelöst in CDCl₃.

Sample: MH-SEF-Birkenrinde-131022
Size: 7.1130 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon)

DSC

File: MH-SEF-Birkenrinde-131022.003_Ren1013...
Operator: Seithümmel
Run Date: 13-Oct-2022 13:31
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

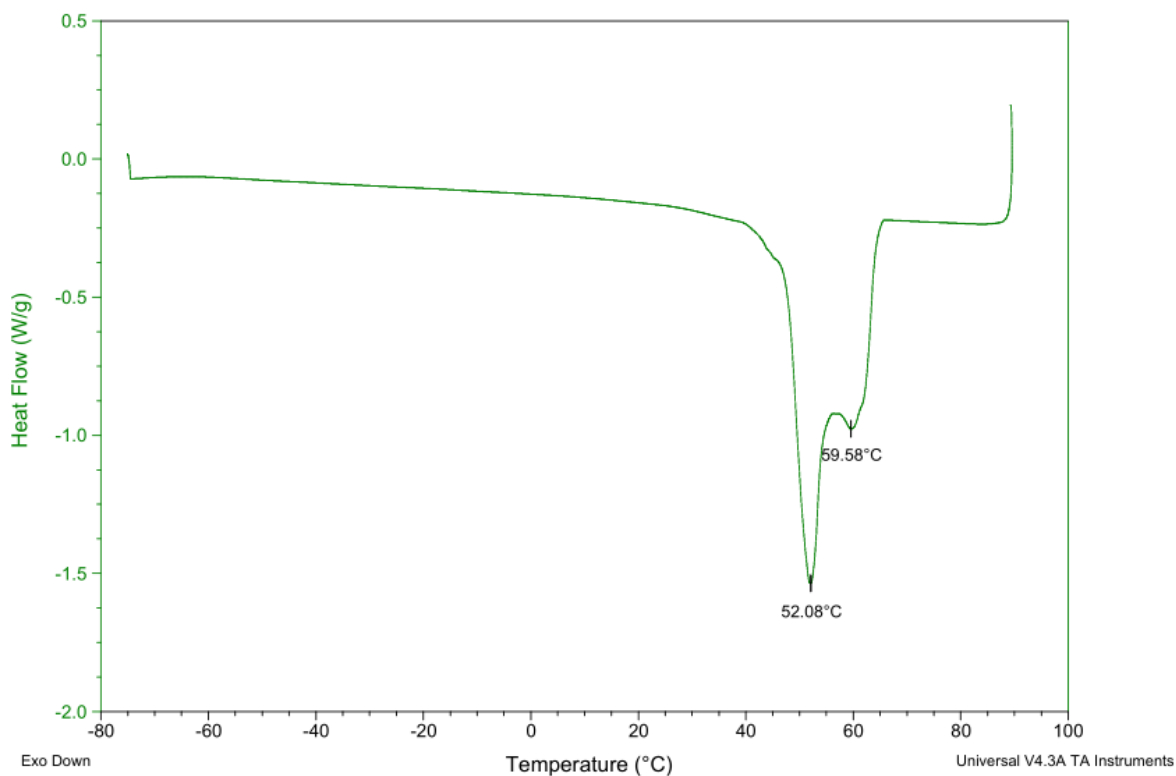


Abb. A82 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) aus Birkenrinde. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 90 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 90 °C erhitzt (5 K/min).

Sample: MH-SEF-Birkenrinde-131022
Size: 7.1130 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon)

DSC

File: MH-SEF-Birkenrinde-131022.003_Ren1013...
Operator: Seithümmel
Run Date: 13-Oct-2022 13:31
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

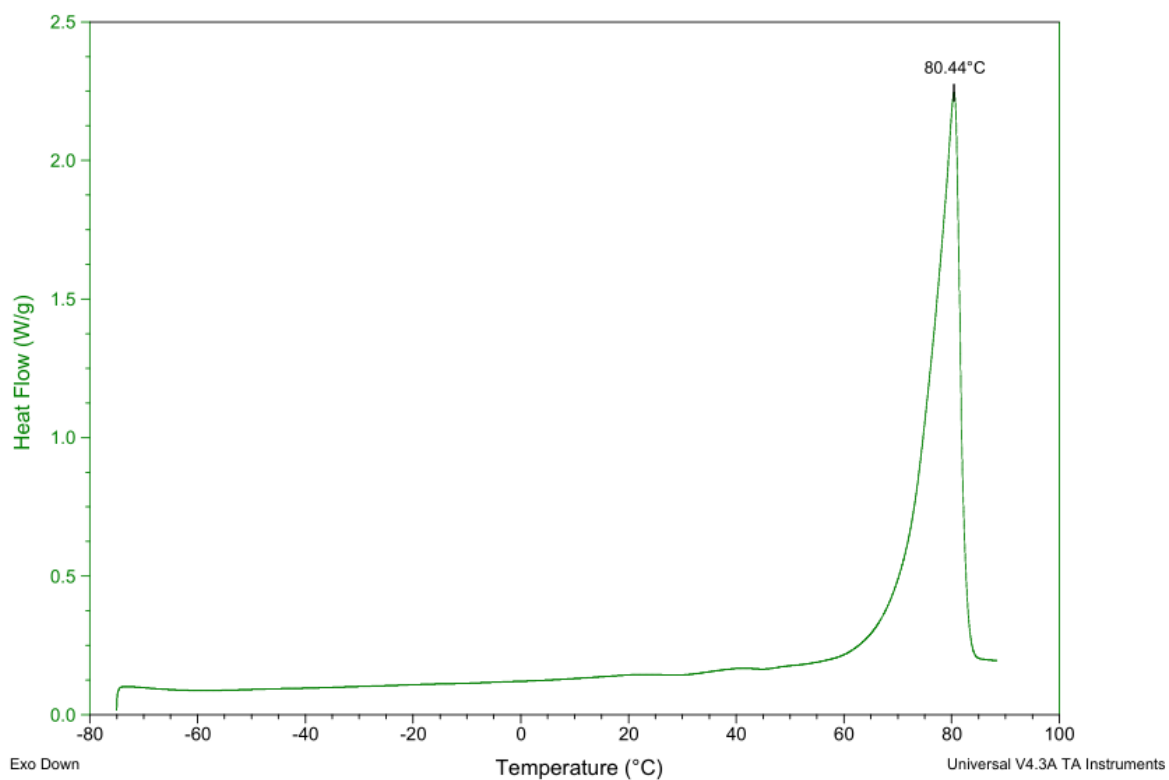


Abb. A83 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) aus Birkenrinde. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 90 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm gehalten und auf 90 °C erhitzt (5 K/min).

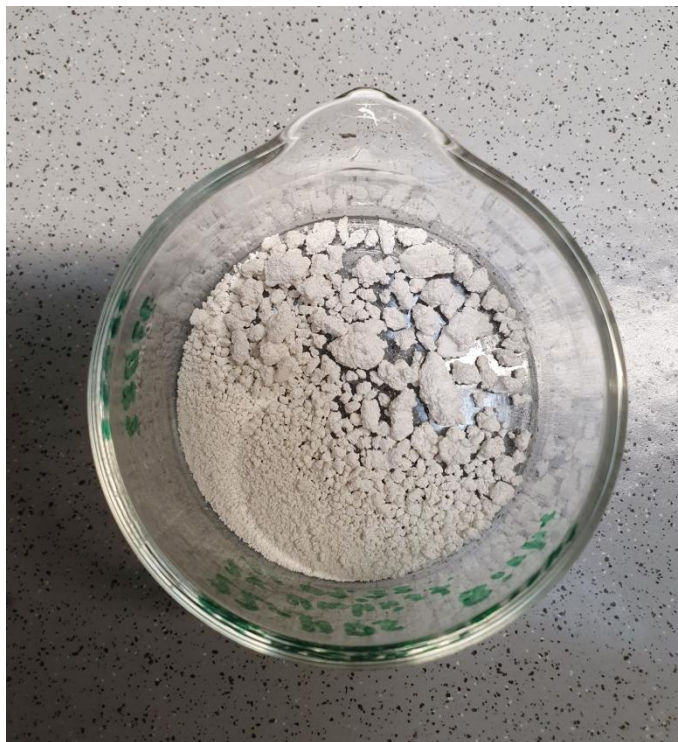


Abb. A84 22-Hydroxydocosansäure aus der Suberin-Depolymerisation von mit Methanol erschöpfend extrahierter und getrockneter Birkenrinde nach vollständiger Aufreinigung.

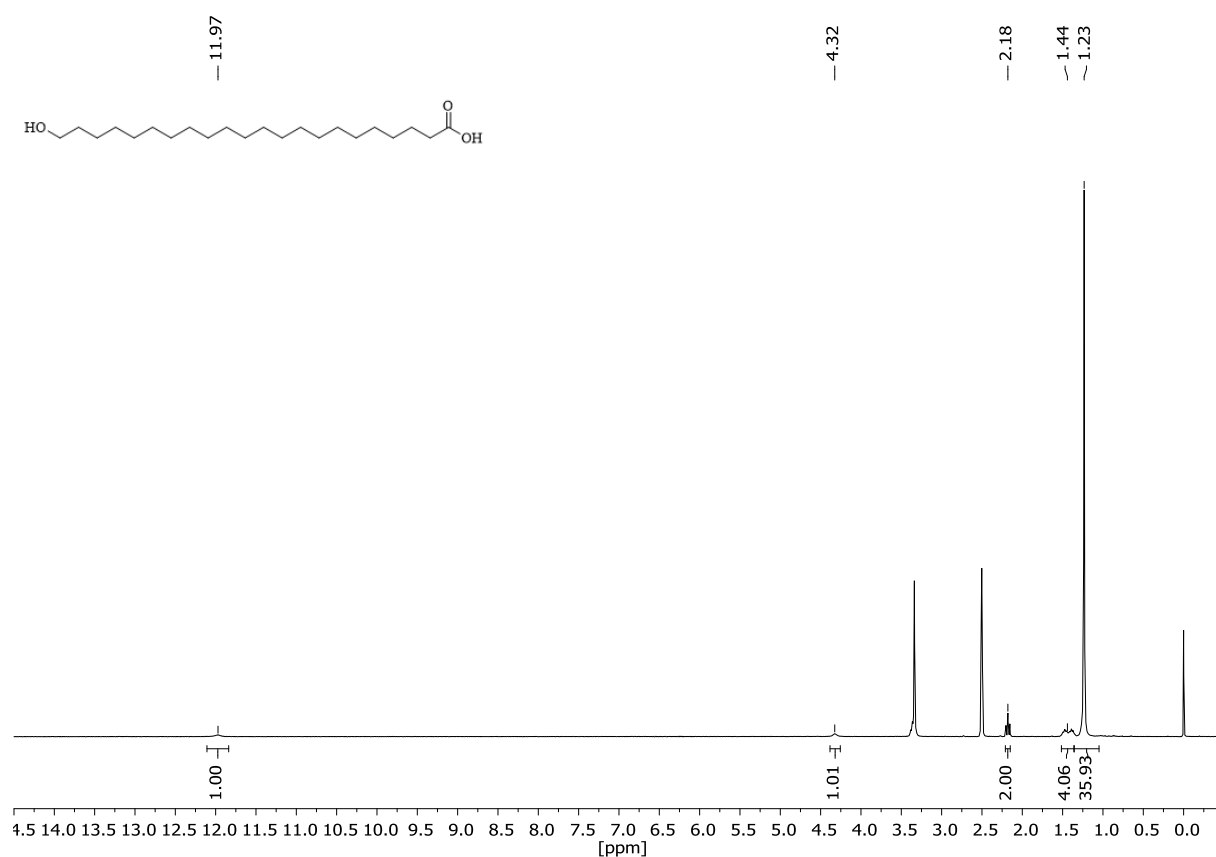


Abb. A85 ¹H-NMR-Spektrum von 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) aus der Suberin-Depolymerisation von gemahlener, mit Methanol erschöpfend extrahierter und getrockneter Birkenrinde, gelöst in DMSO-*d*₆.

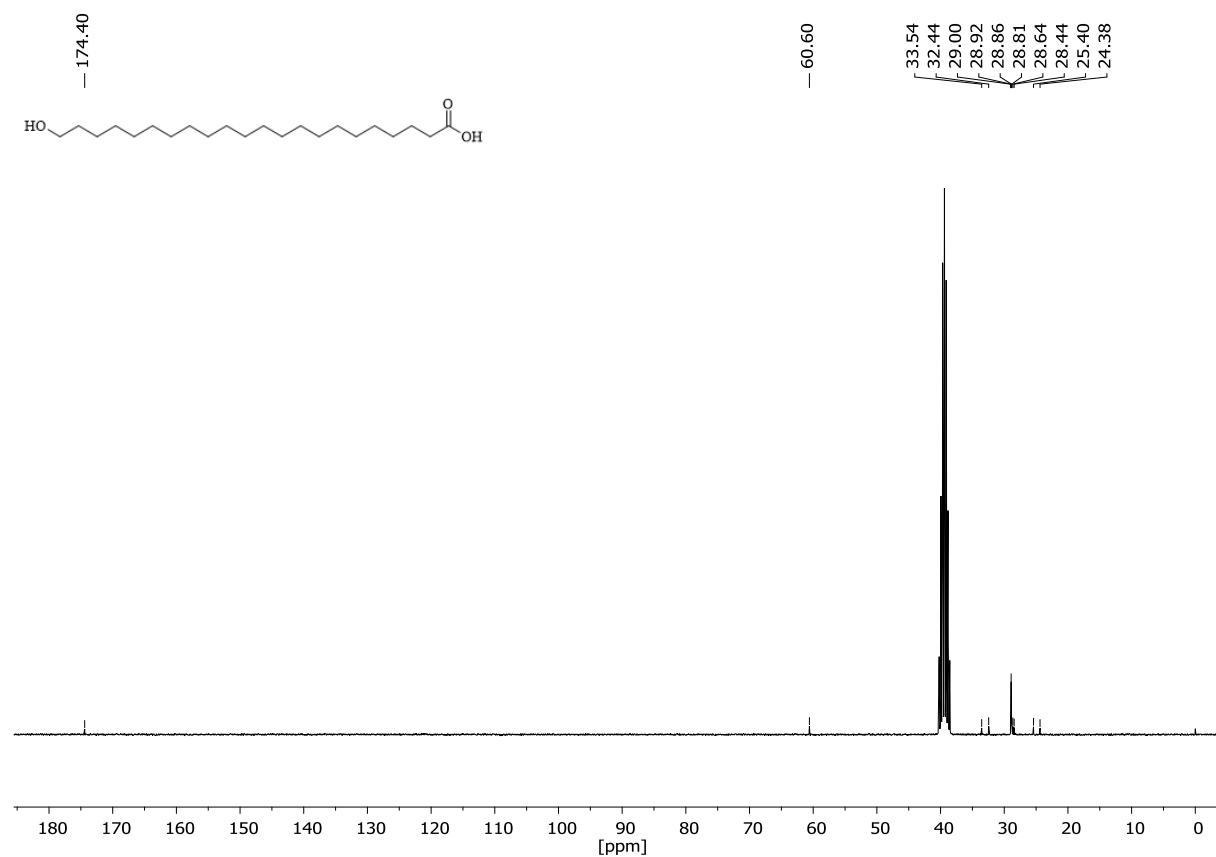


Abb. A86 ¹³C-NMR-Spektrum von 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) aus der Suberin-Depolymerisation von gemahlener, mit Methanol erschöpfend extrahierter und getrockneter Birkenrinde, gelöst in DMSO-*d*₆.

Sample: MH-22-HDS-Birkenrinde-191022
Size: 7.3580 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH-22-HDS-Birkenrinde-191022.003
Operator: Seithümmel
Run Date: 19-Oct-2022 14:46
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

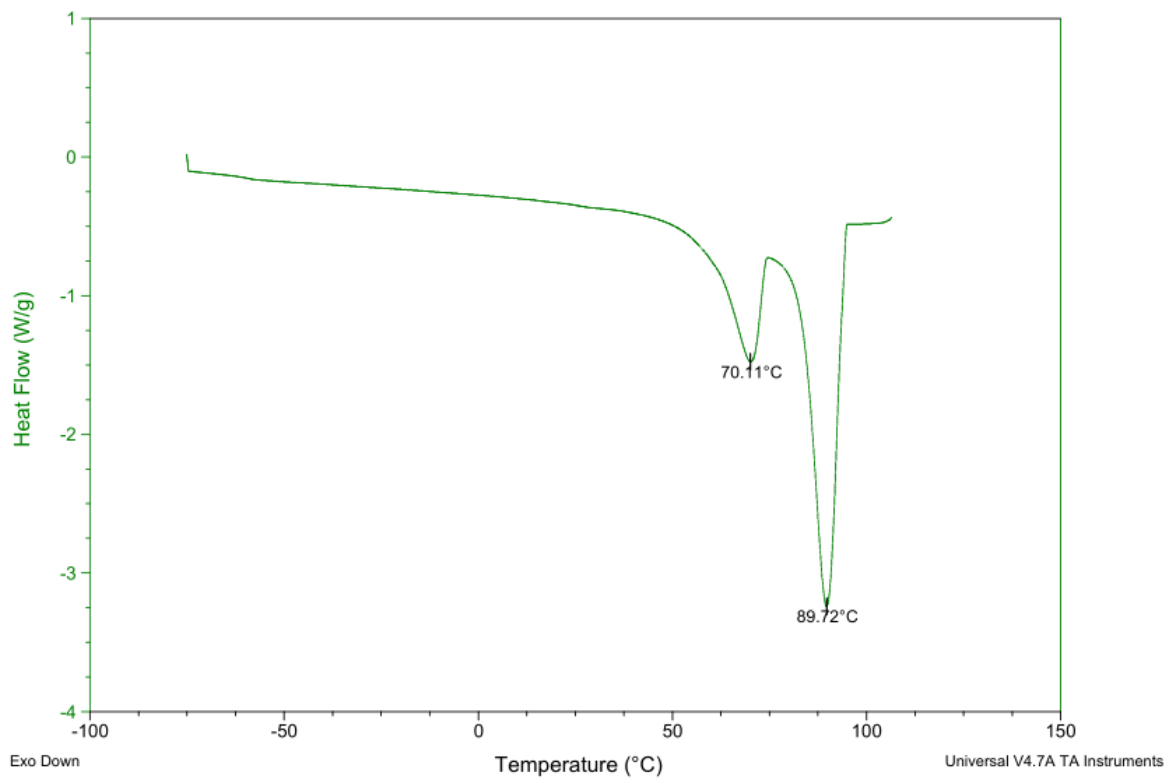


Abb. A87 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) aus Birkenrinde. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 110 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 110 °C erhitzt (5 K/min).

Sample: MH-22-HDS-Birkenrinde-191022
Size: 7.3580 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH-22-HDS-Birkenrinde-191022.003
Operator: Seithümmel
Run Date: 19-Oct-2022 14:46
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

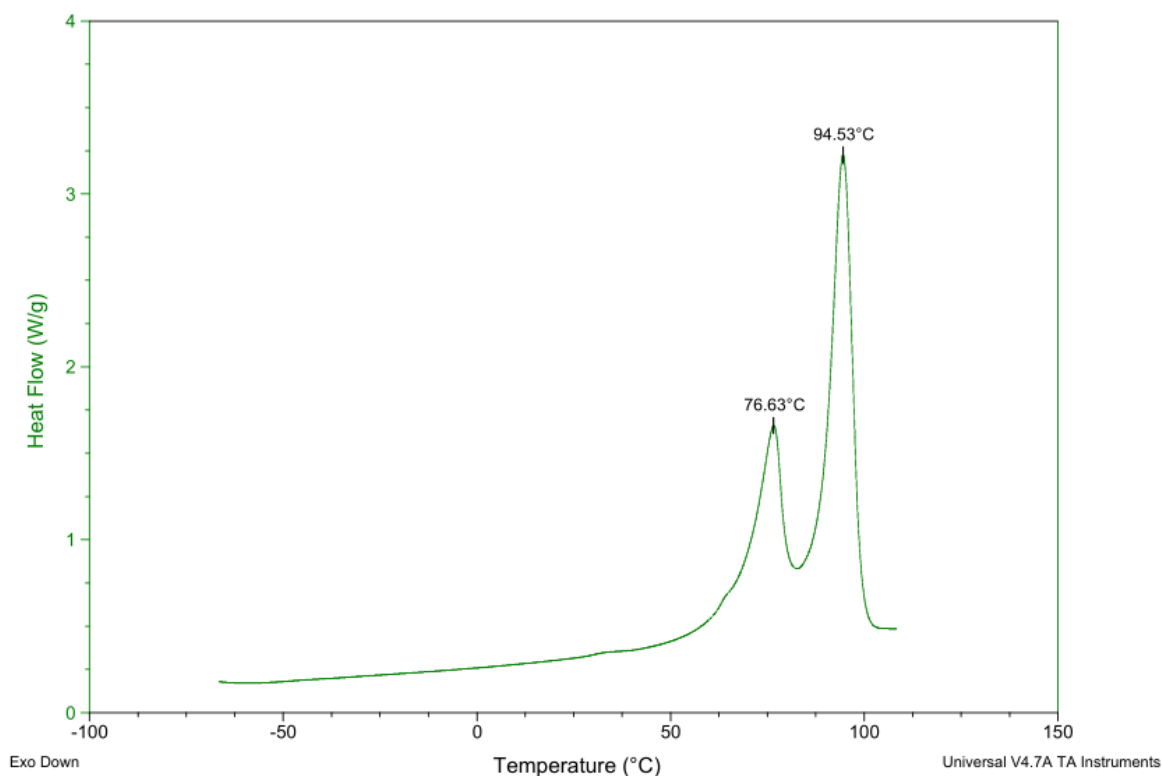
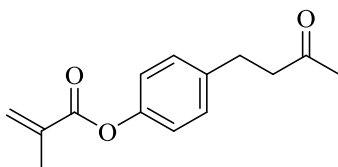


Abb. A88 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 22-Hydroxydocosansäure (22-HDS) aus Birkenrinde. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 110 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 110 °C erhitzt (5 K/min).



$C_{14}H_{16}O_3$
232,28 g/mol

Abb. A89 Chemische Strukturformel von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketonmethacrylat, HKMA), Summenformel und Molgewicht.

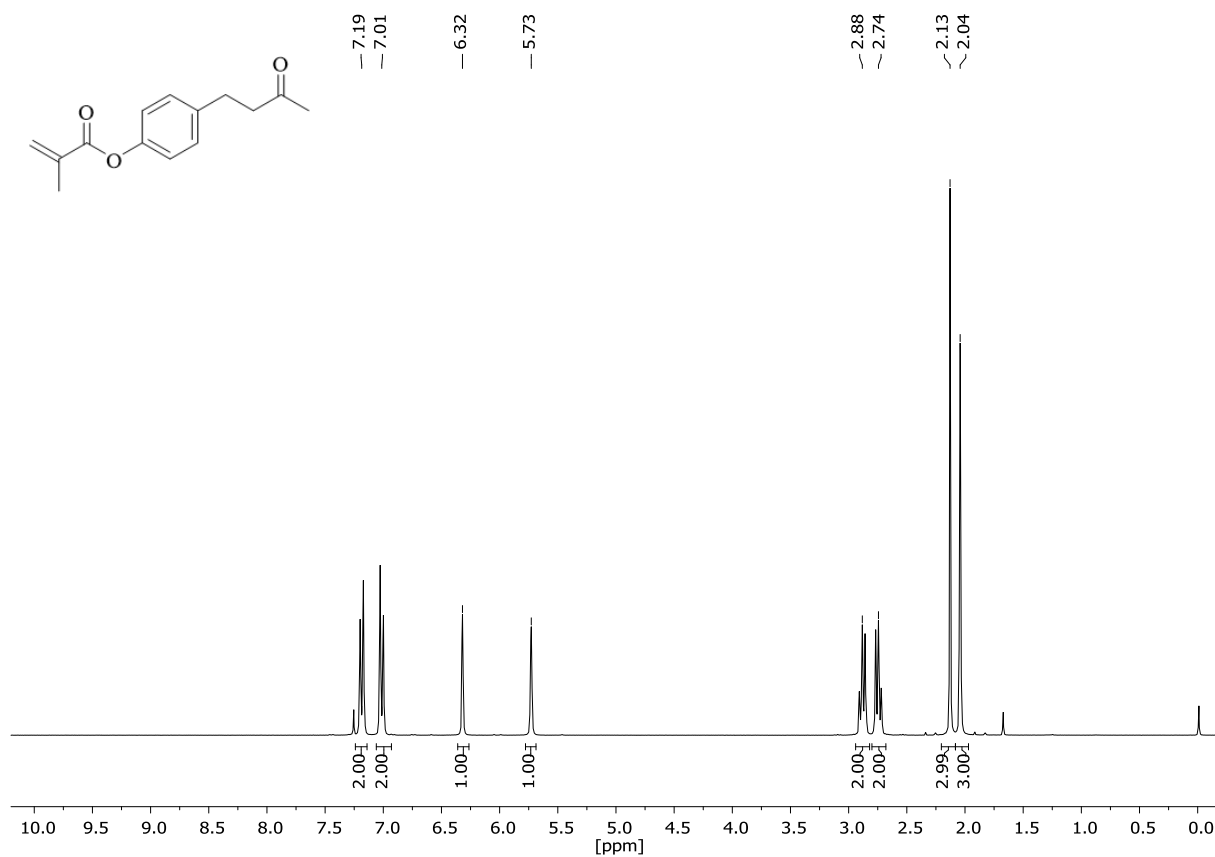


Abb. A90 ¹H-NMR-Spektrum von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketonmethacrylat, HKMA), gelöst in CDCl₃.

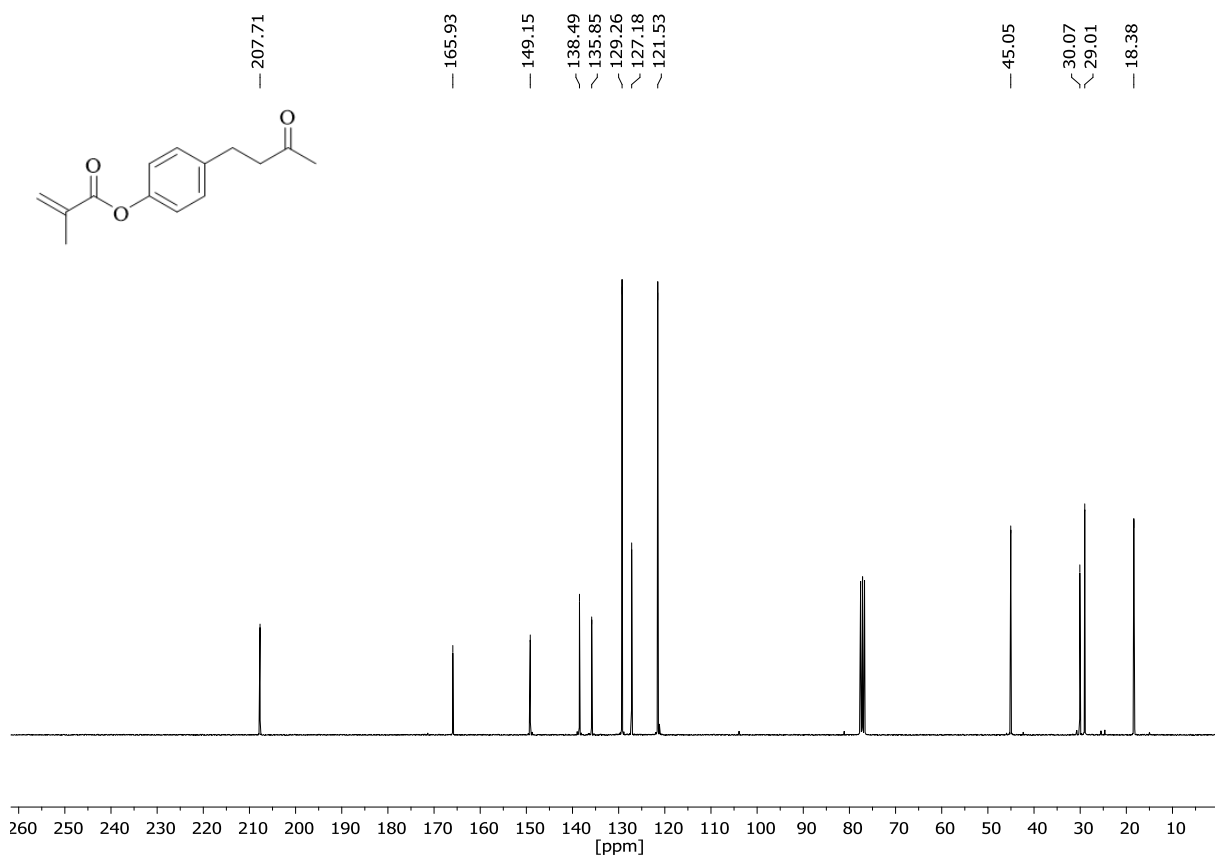


Abb. A91 ¹³C-NMR-Spektrum von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketonmethacrylat, HKMA), gelöst in CDCl₃.

Sample: HKMA
Size: 8.4700 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 0,2K

DSC

File: D:\TA\Data\DSC\HEINZ\HKMA.003

Run Date: 11-Apr-2019 14:07

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

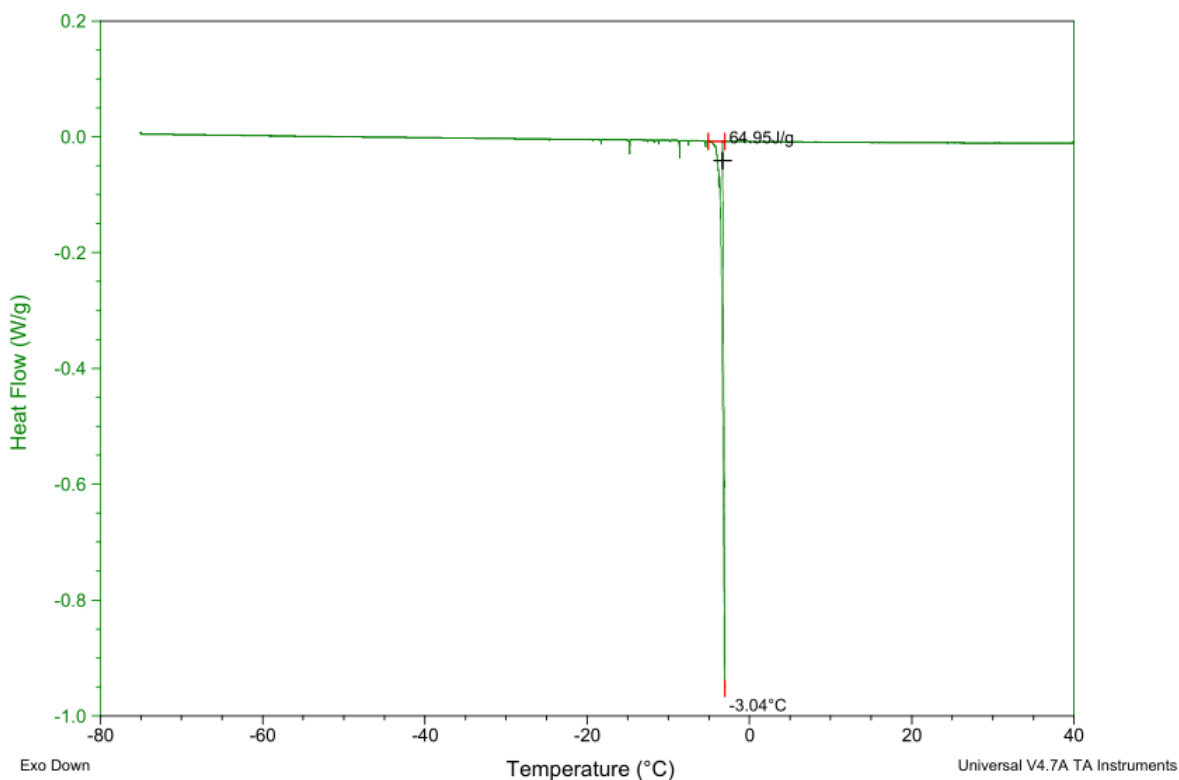


Abb. A92 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketonmethacrylat, HKMA) nach erfolgter Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (1 K/min), dann auf -75 °C abgekühlt (0,2 K/min; 1. Kühllauf), 240 min isotherm bei -75 °C gehalten und anschließend auf 40 °C erhitzt (10 K/min).

Sample: HKMA
 Size: 8.4700 mg
 Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 0,2K

DSC

File: D:\TA\Data\DSC\HEINZ\HKMA.003

Run Date: 11-Apr-2019 14:07
 Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

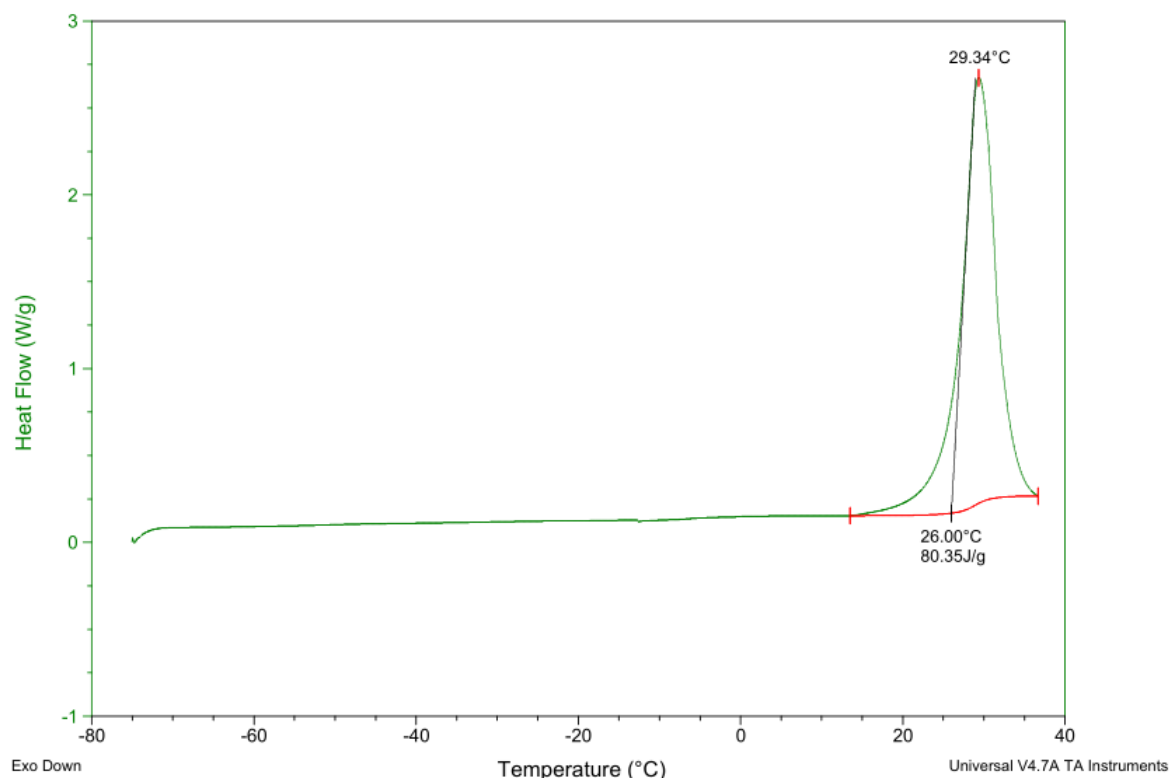
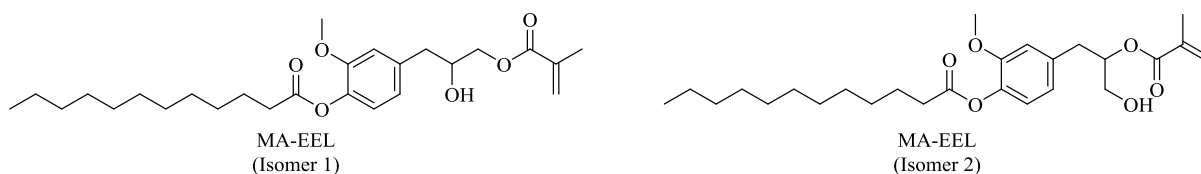


Abb. A93 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketonmethacrylat, HKMA) nach erfolgter Aufreinigung. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (1 K/min), dann auf -75 °C abgekühlt (0,2 K/min; 1. Kühllauf), 240 min isotherm bei -75 °C gehalten und anschließend auf 40 °C erhitzt (10 K/min).



$C_{26}H_{40}O_6$ (je Isomer)
 448,60 g/mol (je Isomer)

Abb. A94 Chemische Strukturformel von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)-phenyl dodecanoat (MA-EEL Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)-phenyl dodecanoat (MA-EEL Isomer 2), Summenformel und Molgewicht.

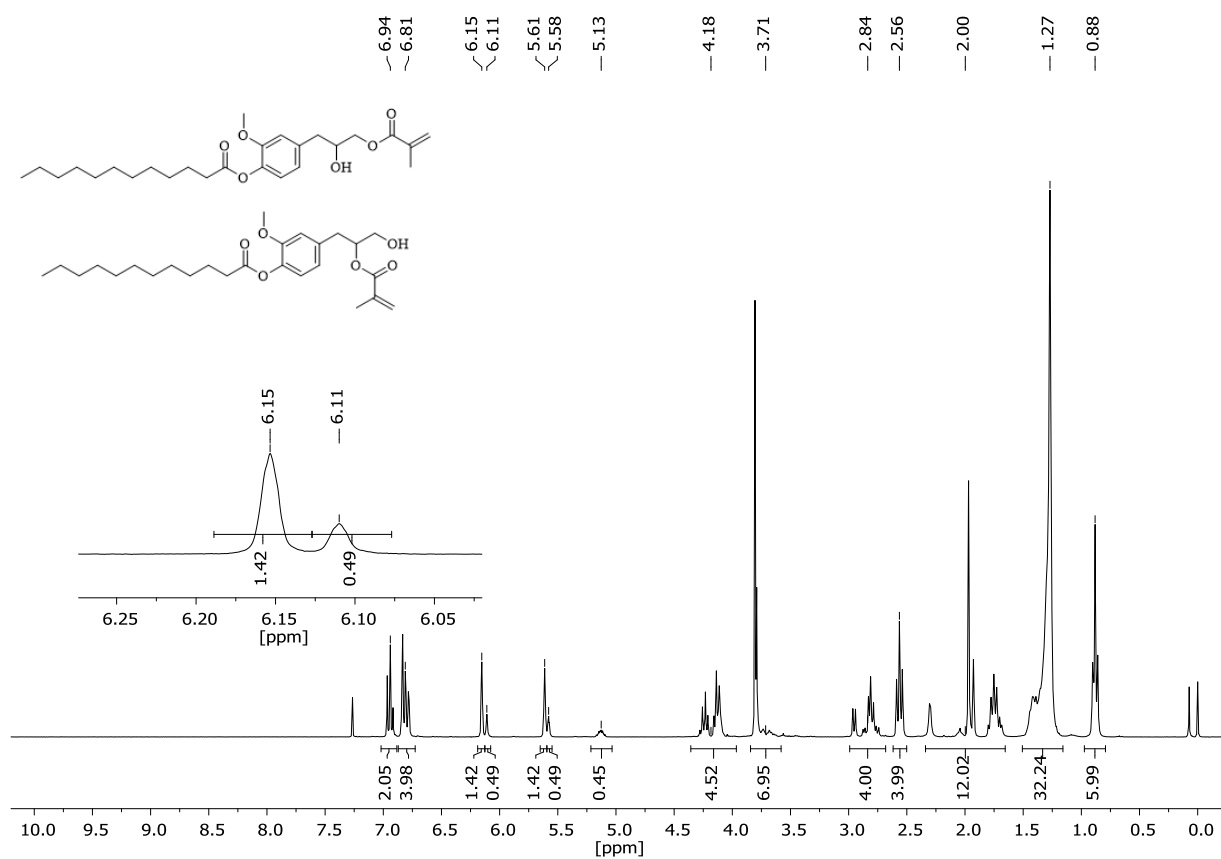


Abb. A95 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl)dodecanoat (MA-EEL Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl)dodecanoat (MA-EEL Isomer 2) als Isomerengemisch, gelöst in CDCl_3 . Die Summe der Integrale wurde auf 80 normiert.

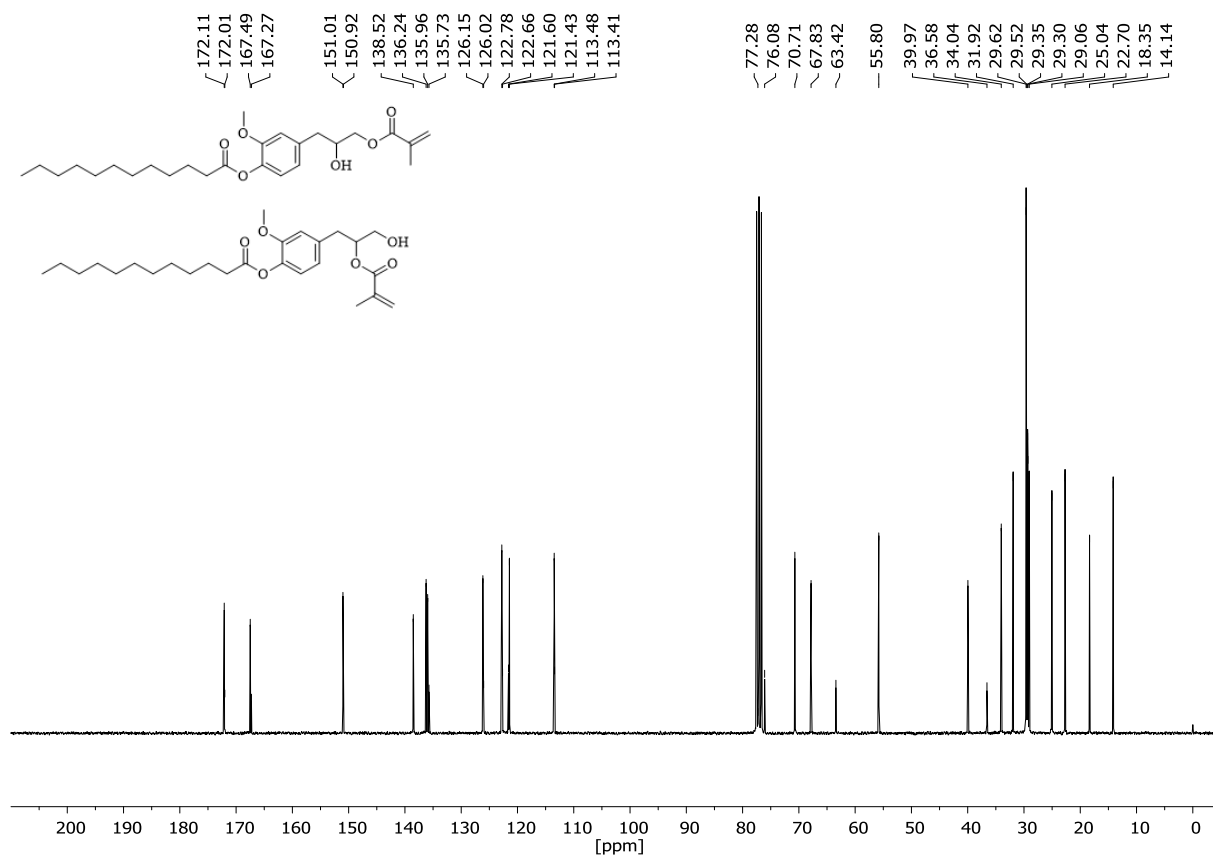


Abb. A96 ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl dodecanoat (MA-EEL Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl dodecanoat (MA-EEL Isomer 2) als Isomerengemisch, gelöst in CDCl_3 .

Sample: MH-MA-EEL-Iso1u2v040822
Size: 8.2280 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon)

DSC

File: C:\...MH-MA-EEL-Iso1u2v040822.003
Operator: Seithümmner
Run Date: 17-Aug-2022 13:39
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

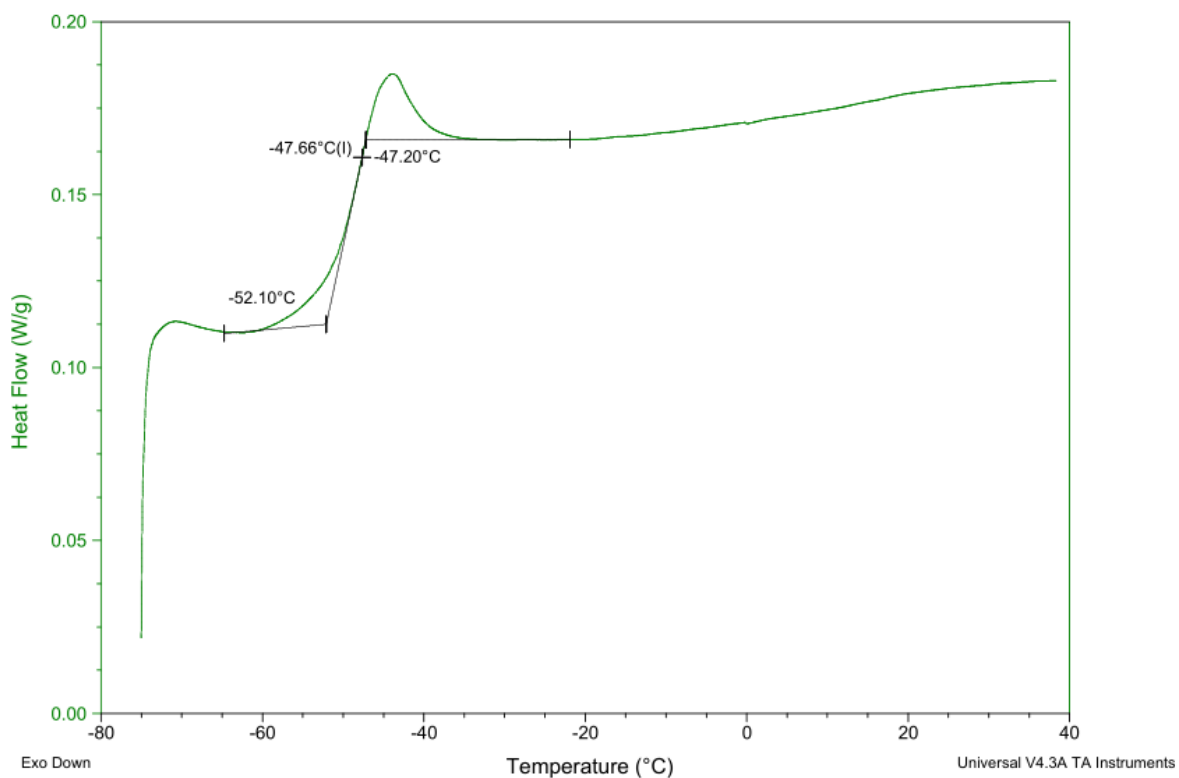


Abb. A97 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl-dodecanoat (MA-EEL Isomer 1) und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl-dodecanoat (MA-EEL Isomer 2) als Isomerengemisch. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und anschließend wieder auf 40 °C erhitzt (5 K/min).

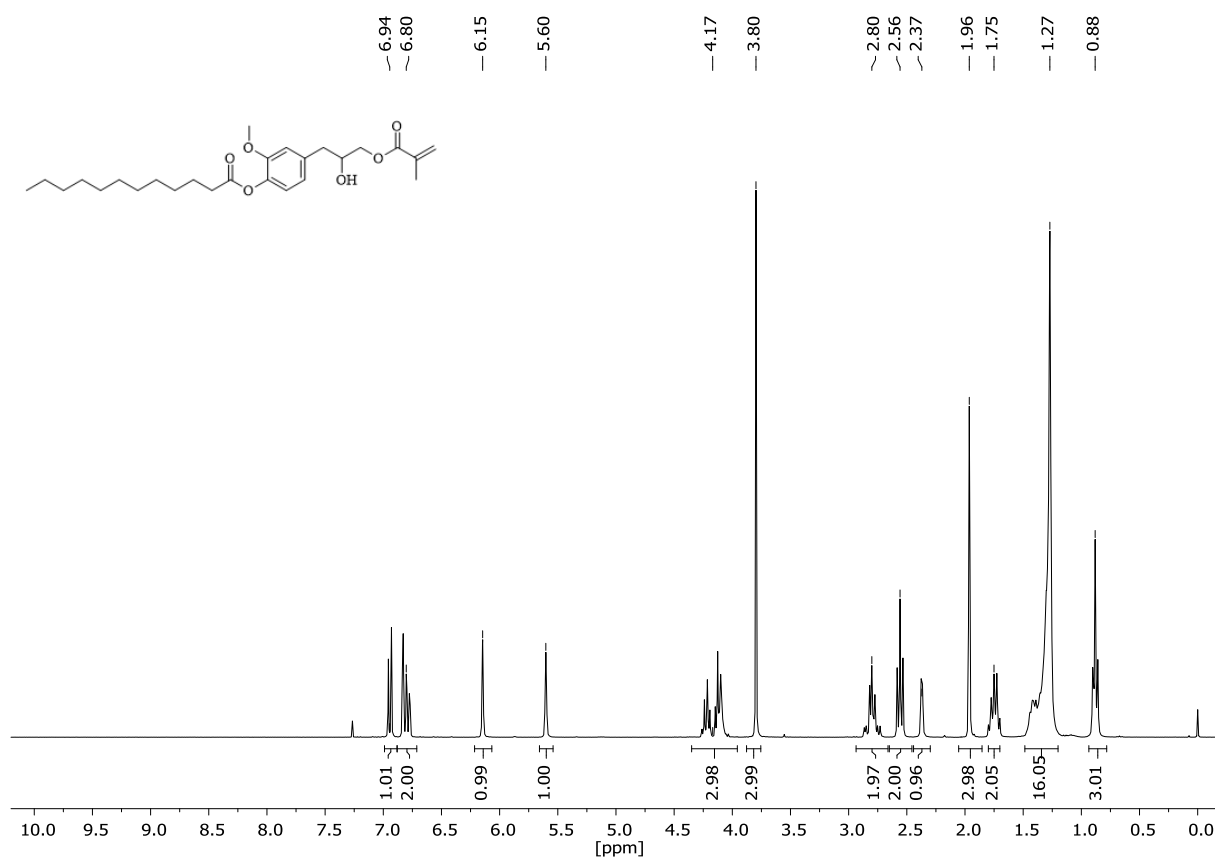


Abb. A98 ¹H-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl dodecanoat (MA-EEL Isomer 1), gelöst in CDCl₃.

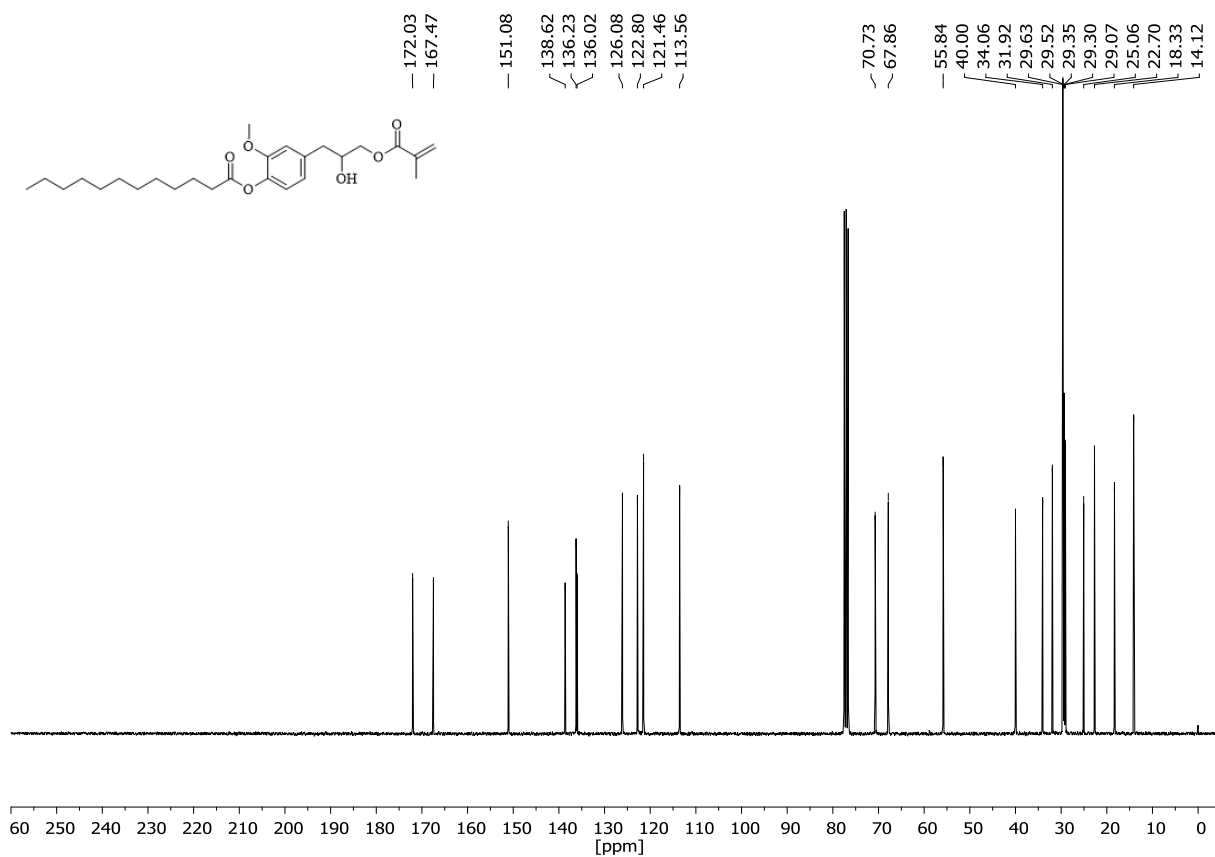


Abb. A99 ¹³C-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl dodecanoat (MA-EEL Isomer 1), gelöst in CDCl₃.

Sample: MH-MA-EEL-Iso1v020522
Size: 8.8860 mg
Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon)

DSC

File: C:\...MH-MA-EEL-Iso1v020522.003
Operator: Seithümmner
Run Date: 18-Aug-2022 16:14
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

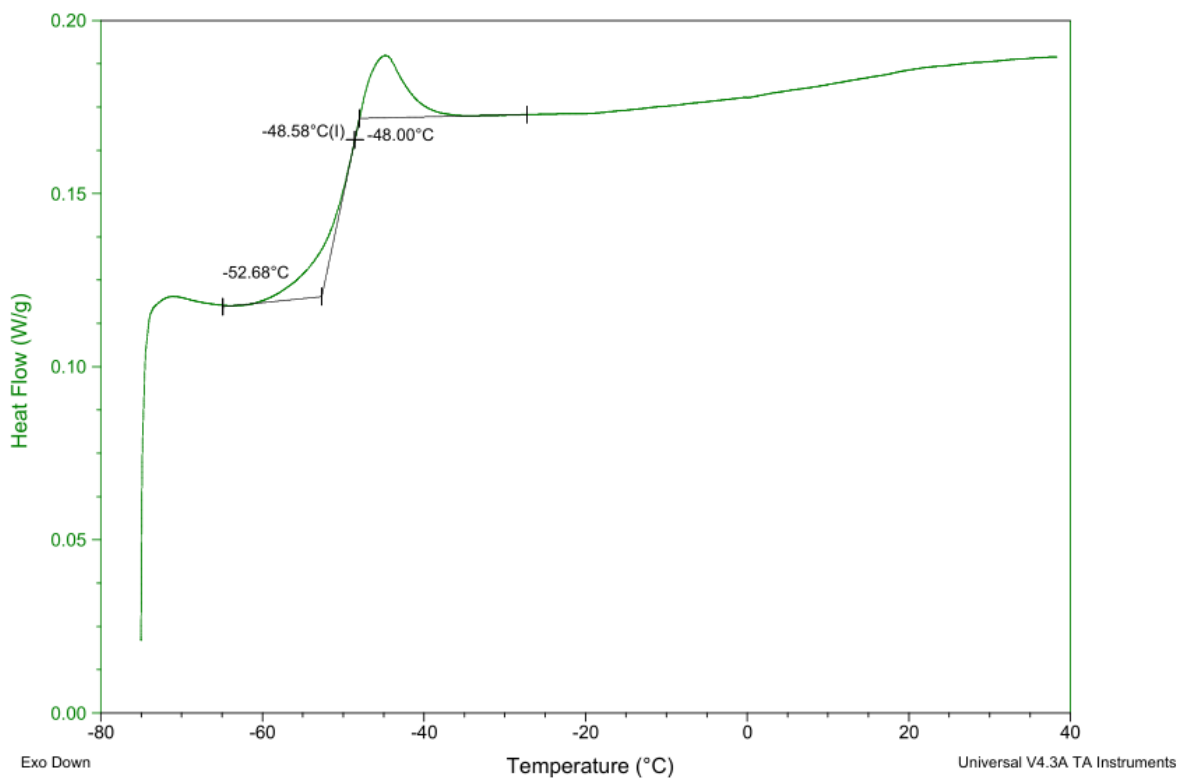


Abb. A100 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl-dodecanoat (MA-EEL Isomer 1). Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und anschließend auf 40 °C erhitzt (5 K/min).

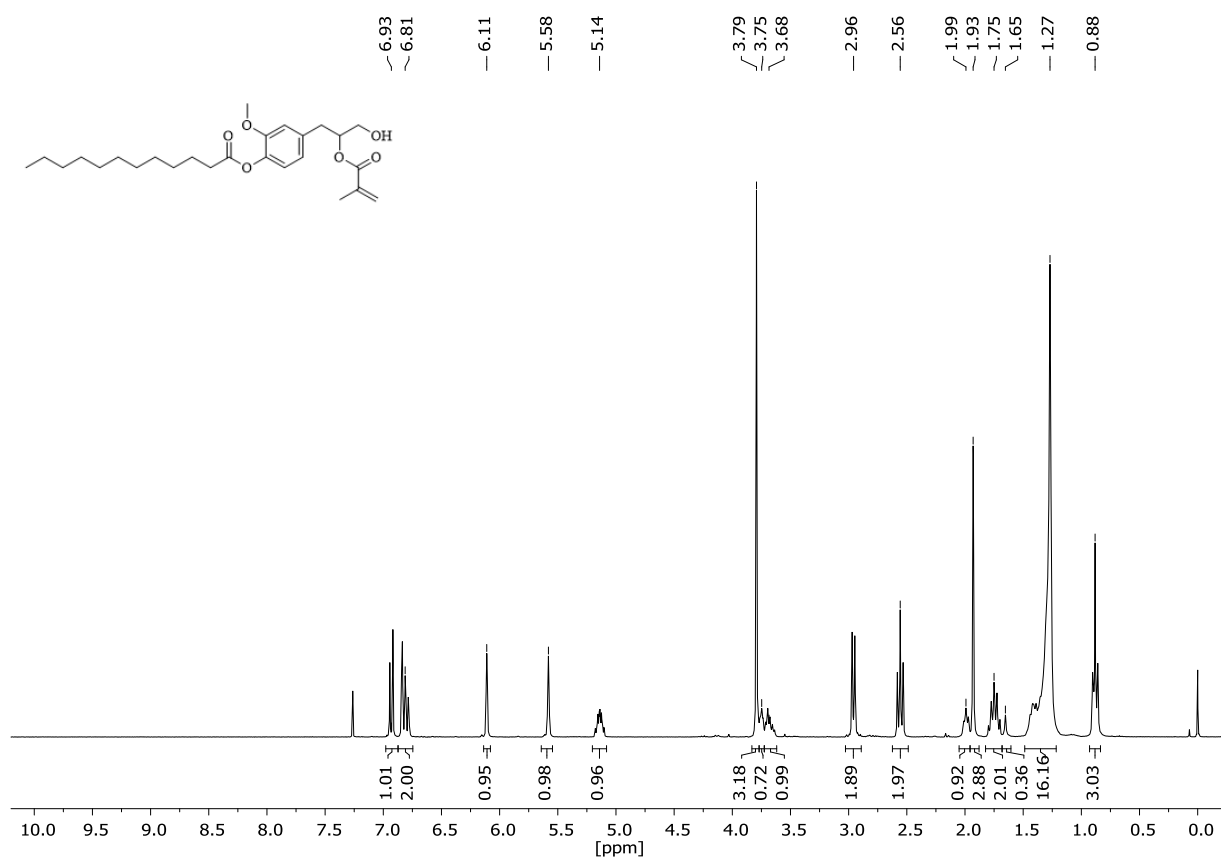


Abb. A101 ¹H-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl dodecanoat (MA-EEL Isomer 2), gelöst in CDCl₃.

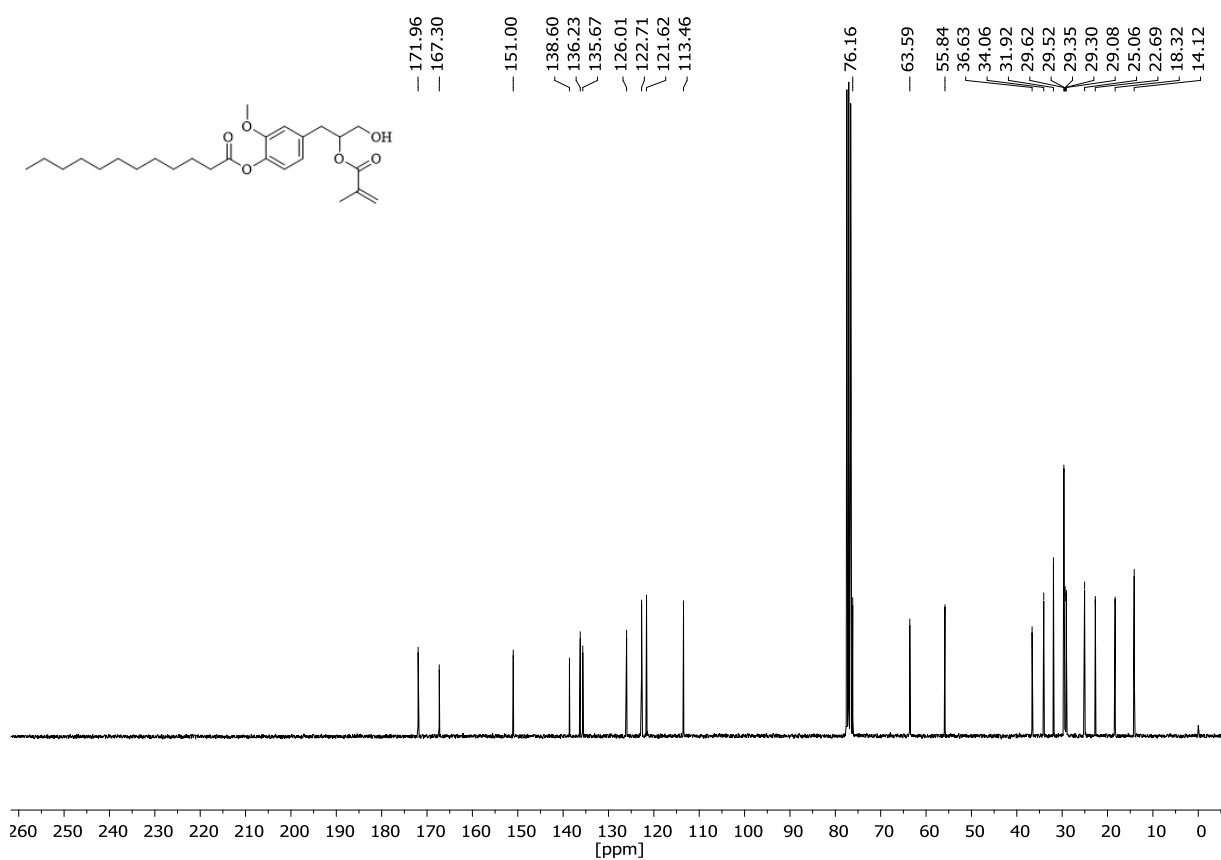


Abb. A102 ¹³C-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl dodecanoat (MA-EEL Isomer 2) gelöst in CDCl₃.

Sample: MH-MA-EEL-Iso2v020522
 Size: 9.3550 mg
 Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon)

DSC

File: C:\...MH-MA-EEL-Iso2v020522.003
 Operator: Seithümmel
 Run Date: 18-Aug-2022 18:26
 Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

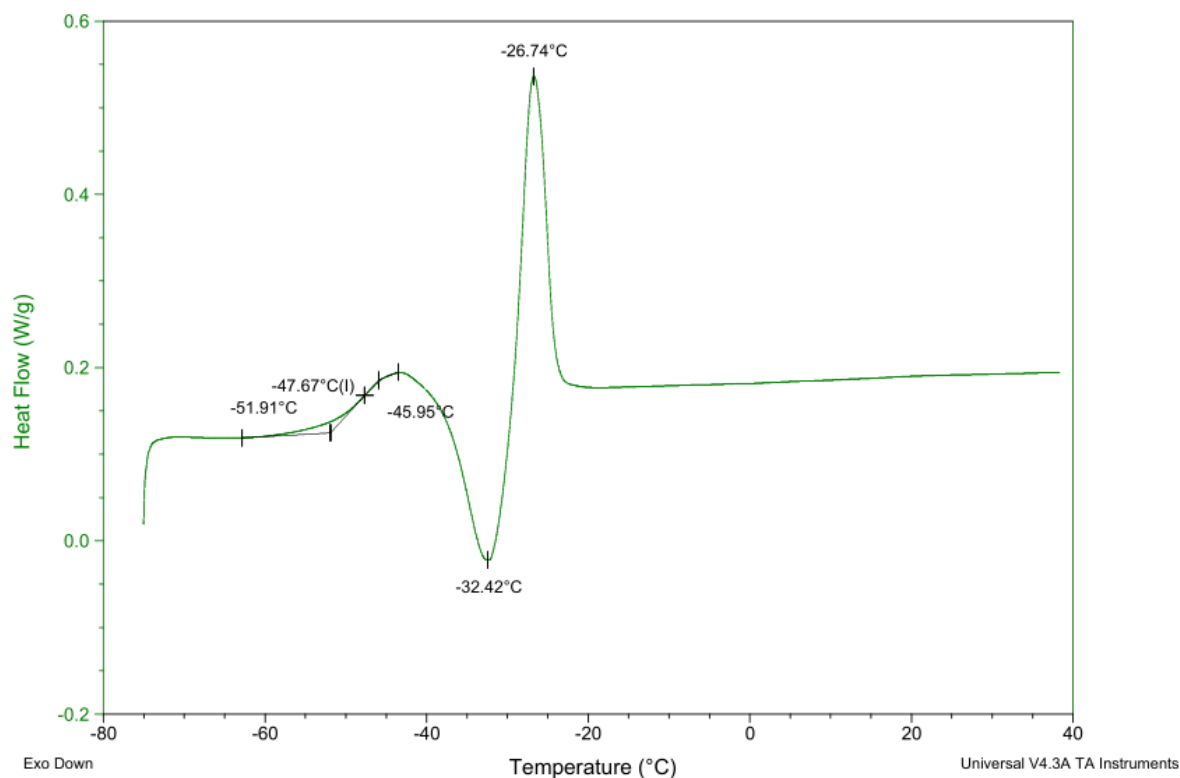
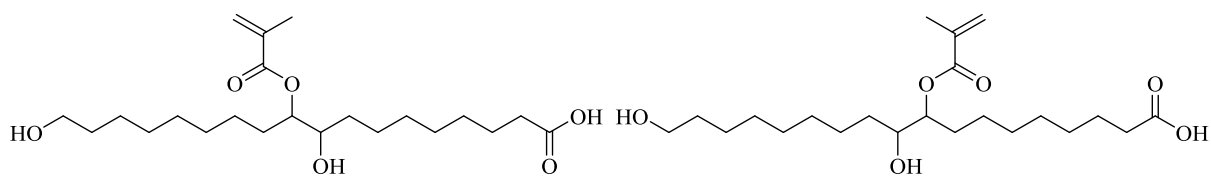


Abb. A103 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl-dodecanoat (MA-EEL Isomer 2). Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und auf 40 °C erhitzt (5 K/min).



Je Isomer: $C_{22}H_{40}O_6$

Je Isomer: 400,56 g/mol

Abb. A104 Chemische Strukturformel von 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF), Summenformel und Molgewicht.

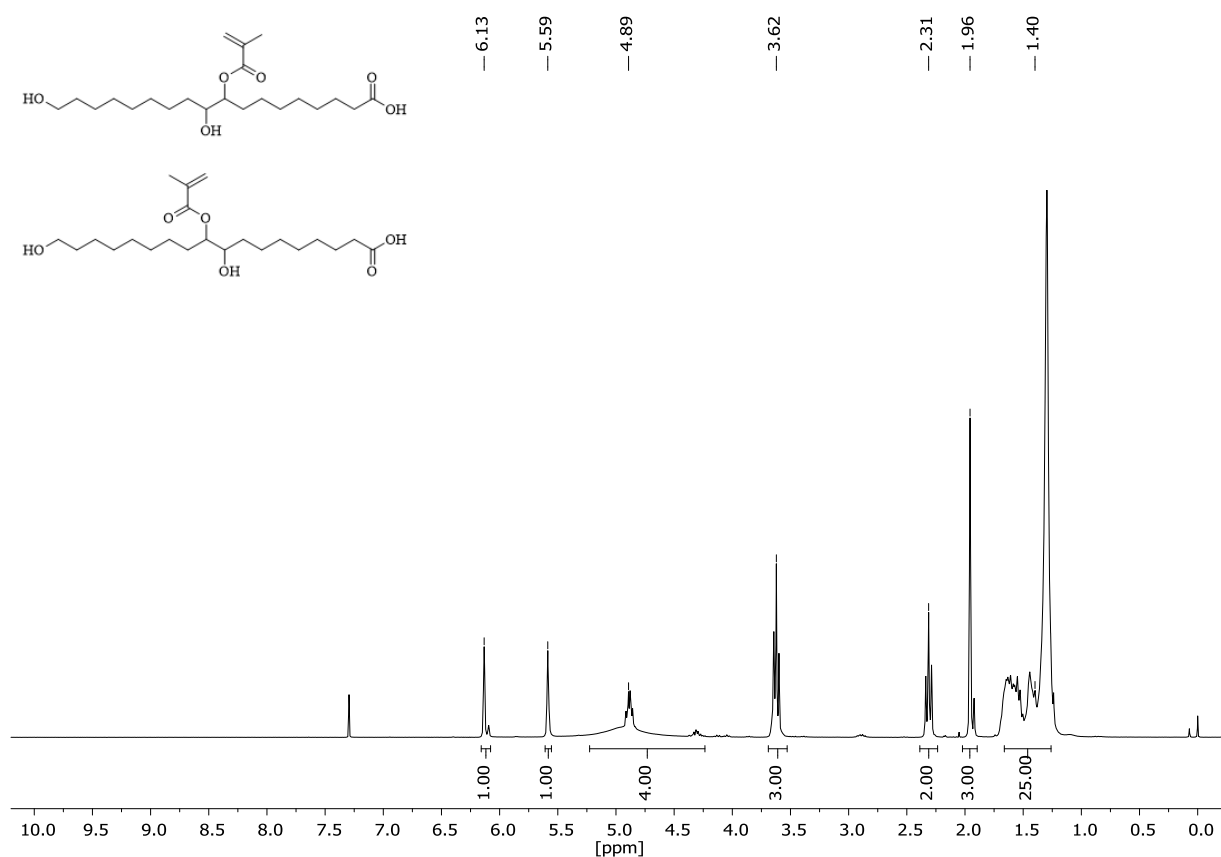


Abb. A105 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF), gelöst in CDCl_3 .

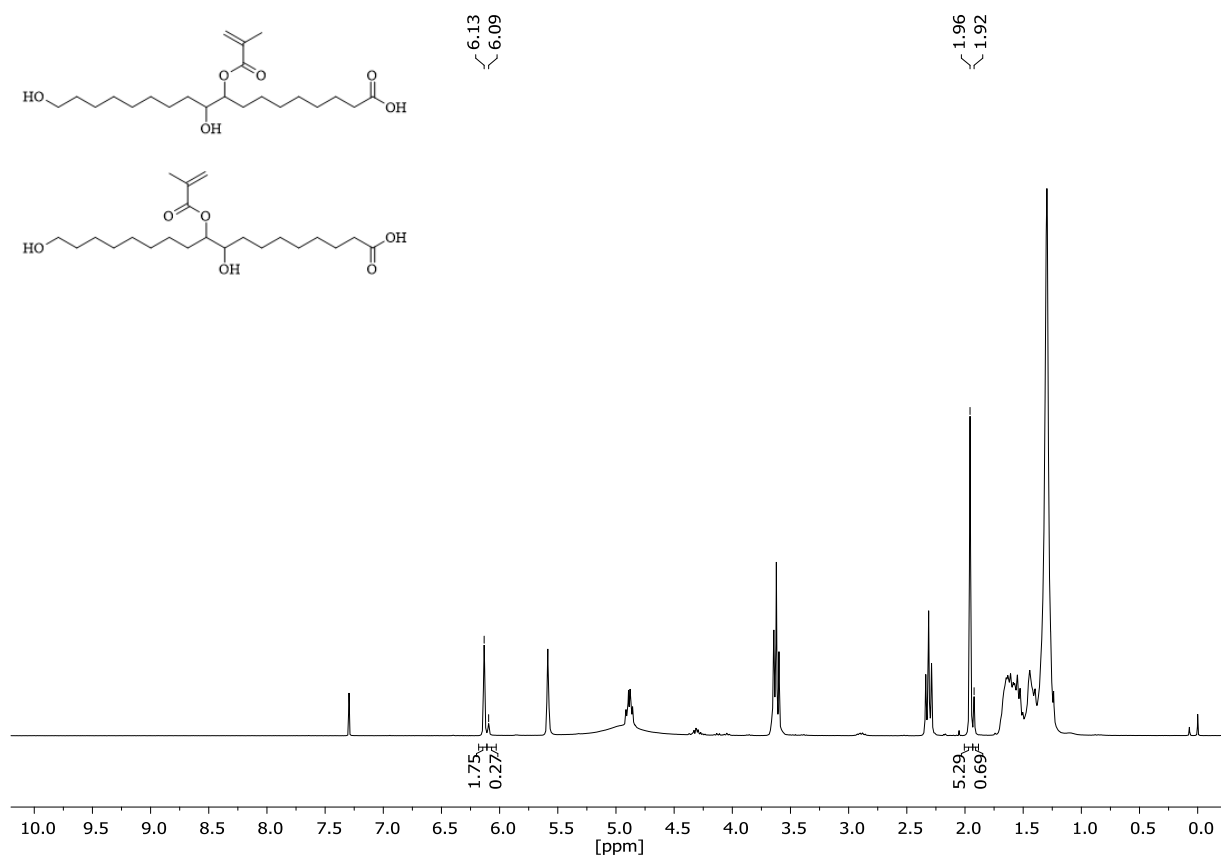


Abb. A106 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF), gelöst in CDCl_3 . Die Summe der Integrale wurde auf 8 normiert und dient einer Auswertung der Anteile der enthaltenen Isomere im Gemisch.

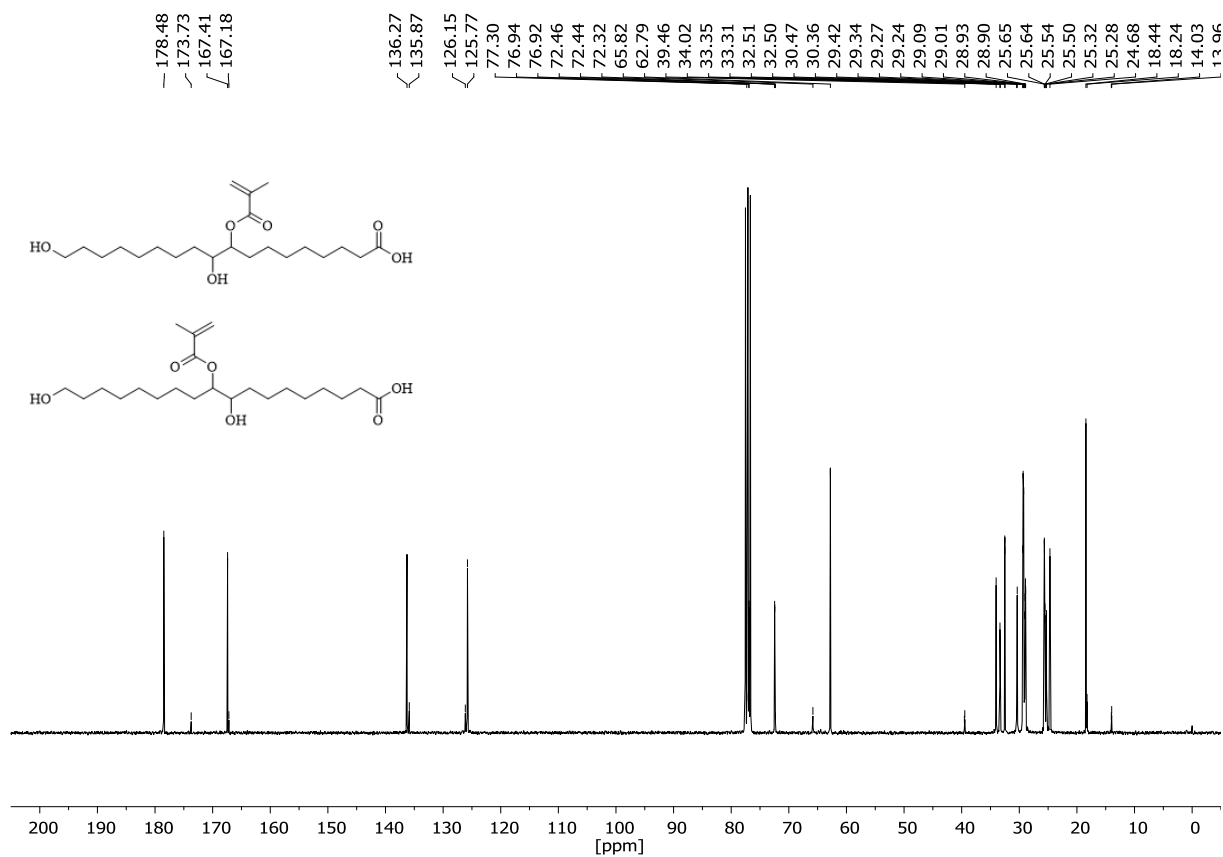


Abb. A107 ^{13}C -NMR-Spektrum 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF), gelöst in CDCl_3 .

Sample: MH-MA-SEFv220822-EE-Fraktion
 Size: 10.6380 mg
 Method: MH -75 H 40 K 0 - Rampe 1K (Mon)

DSC

File: F:\...MH-MA-SEFv220822-EE-Fraktion.003
 Operator: Seithümmel
 Run Date: 24-Aug-2022 19:38
 Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

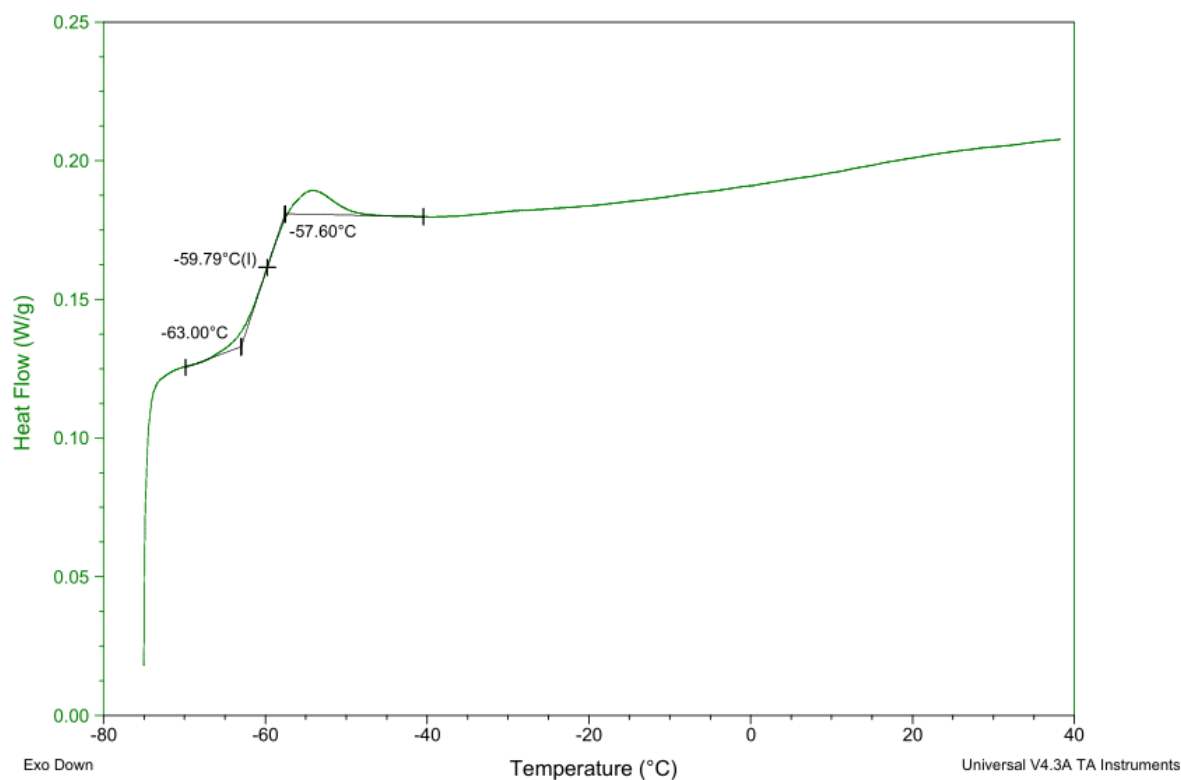
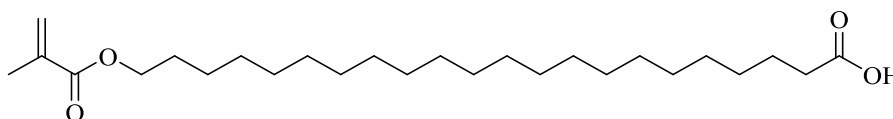


Abb. A108 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (Isomerengemisch) (MA-SEF). Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 40 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -75 °C gehalten und anschließend auf 40 °C erhitzt (5 K/min).



$C_{26}H_{48}O_4$
 424,67 g/mol

Abb. A109 Chemische Strukturformel von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS), Summenformel und Molgewicht.

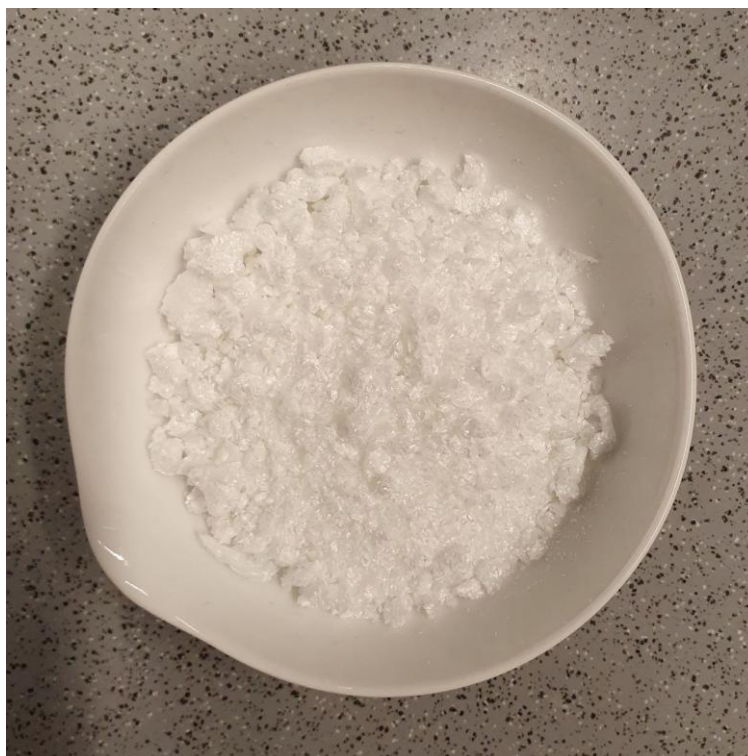


Abb. A110 Foto der kristallinen 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS) nach Umkristallisation aus *n*-Hexan.

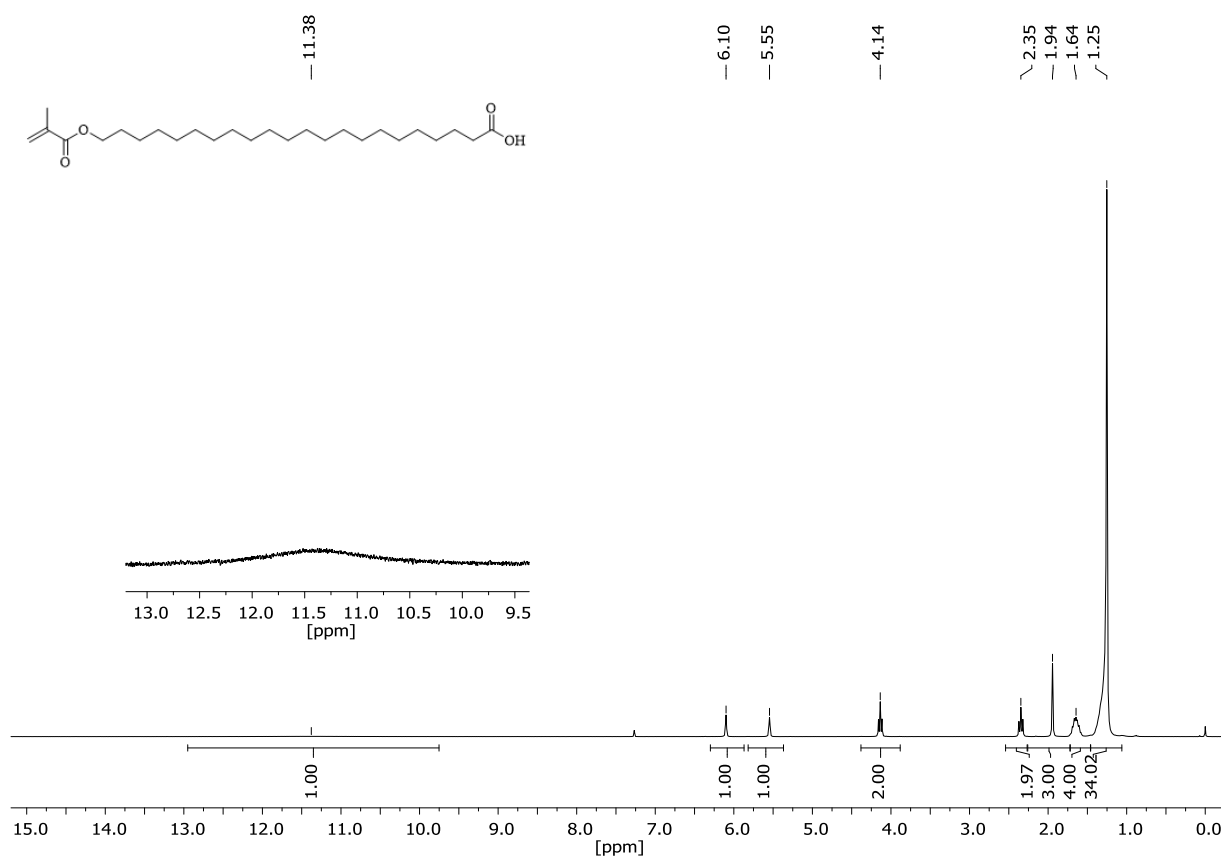


Abb. A111 ^1H -NMR-Spektrum von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS), gelöst in CDCl_3 .

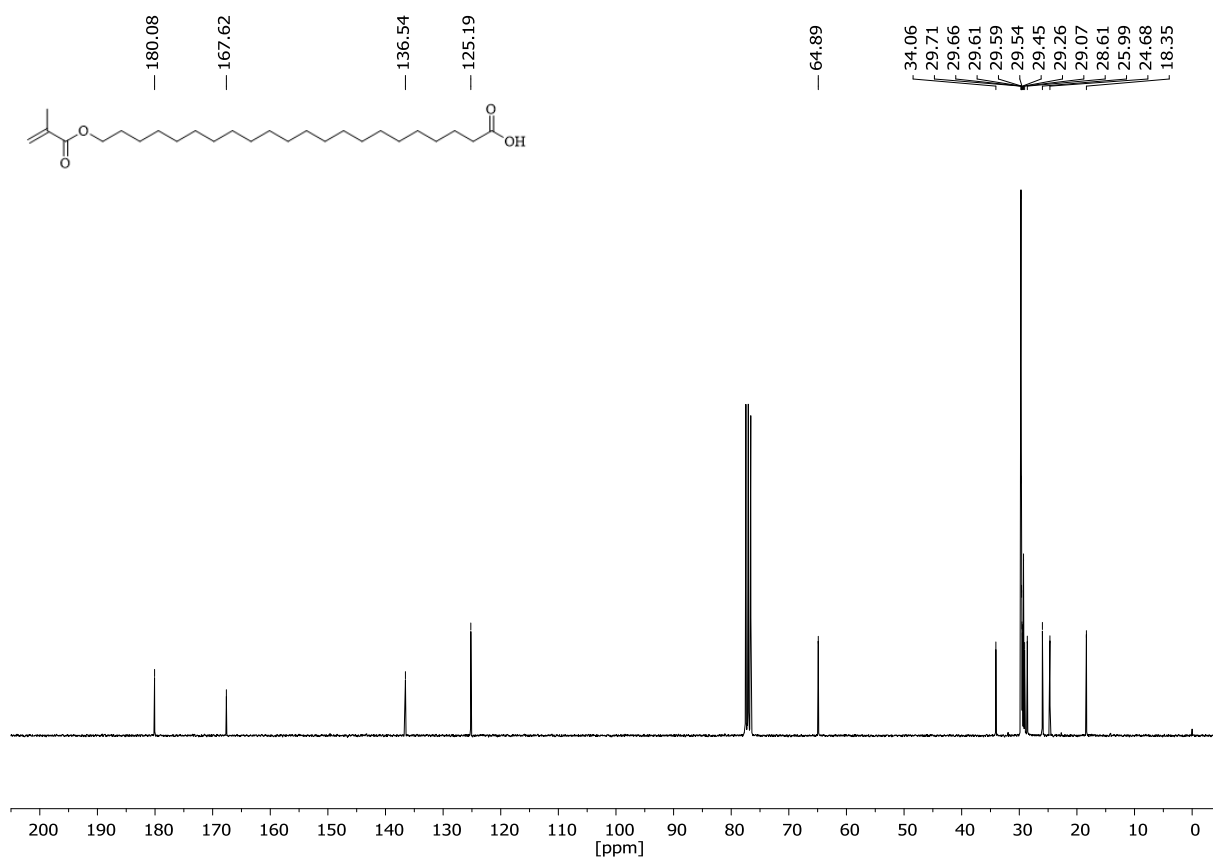


Abb. A112 ^{13}C -NMR-Spektrum von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS), gelöst in CDCl_3 .

Sample: MH-MA-HDS-251022 5Kmin
Size: 7.4150 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K
Comment: 5K/min Rampe HL und KL

DSC

File: D:\...HEINZ\MH-MA-HDS-251022 5Kmin.003
Operator: Seithümmer
Run Date: 25-Oct-2022 10:48
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

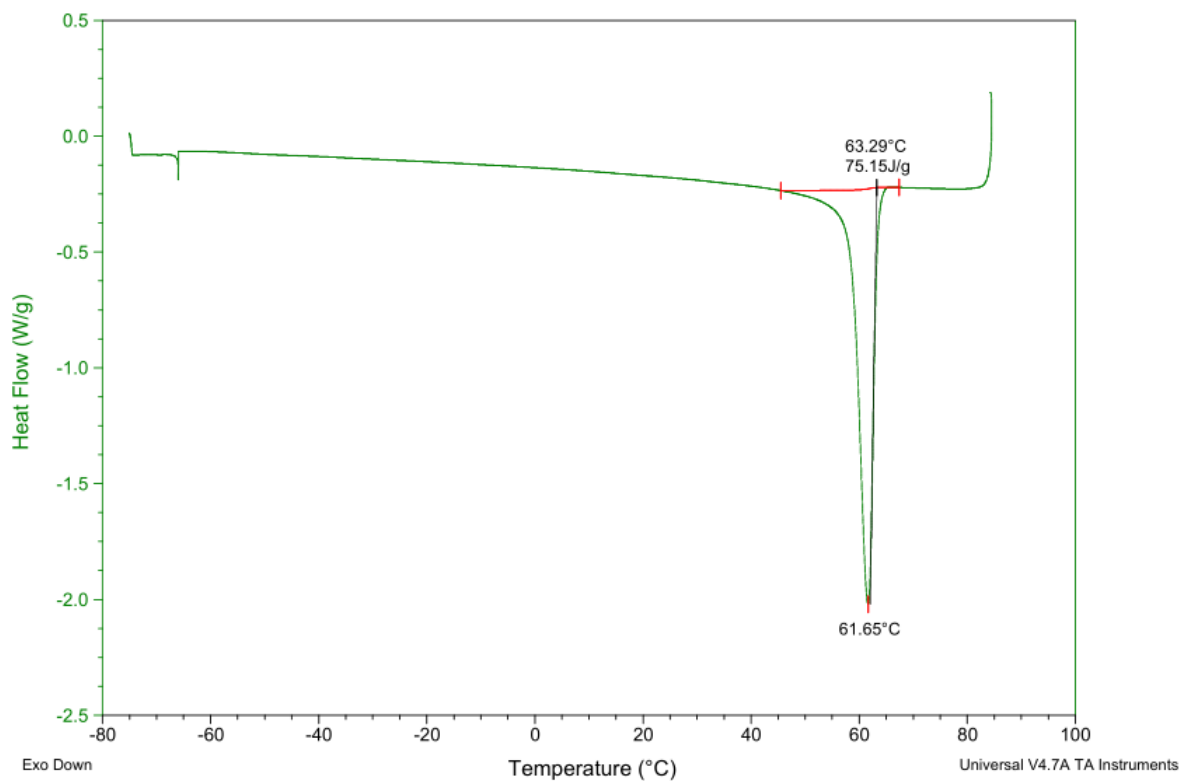


Abb. A113 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS). Die Probe wurde von 40 °C auf 85 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 5 min isotherm bei -75 °C gehalten, auf 85 °C erhitzt (5 K/min) und anschließend auf 40 °C abgekühlt (5 K/min).

Sample: MH-MA-HDS-251022 5Kmin
Size: 7.4150 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K
Comment: 5K/min Rampe HL und KL

DSC

File: D:\...HEINZ\MH-MA-HDS-251022 5Kmin.003
Operator: Seithümmel
Run Date: 25-Oct-2022 10:48
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

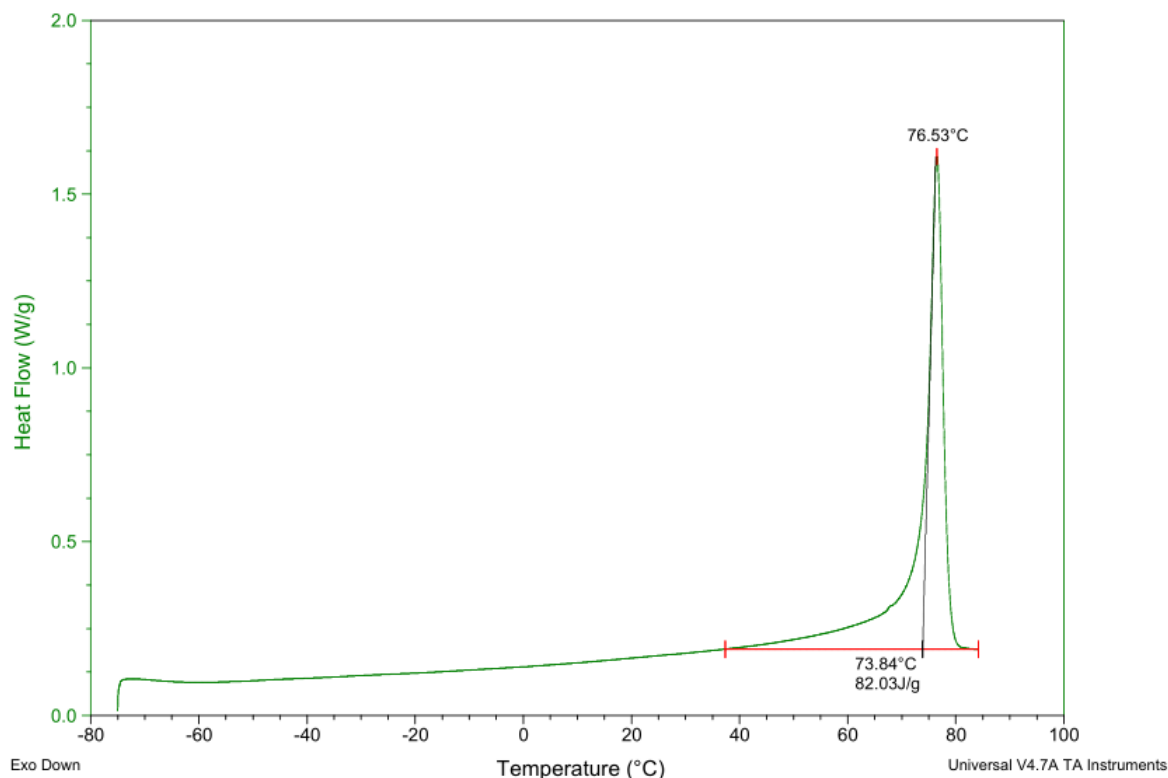


Abb. A114 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS). Die Probe wurde von 40 °C auf 85 °C erhitzt (5 K/min), auf -75 °C abgekühlt (5 K/min), 5 min isotherm bei -75 °C gehalten, auf 85 °C erhitzt (5 K/min) und anschließend auf 40 °C abgekühlt (5 K/min).

Sample: MH-MA-HDS 10Kmin-261022
Size: 7.4150 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K
Comment: 2. Messung bis 95°C anstelle 85°C

DSC

File: MH-MA-HDS 10Kmin-261022.003_Ren102622..
Operator: Seithümmer
Run Date: 26-Oct-2022 15:41
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

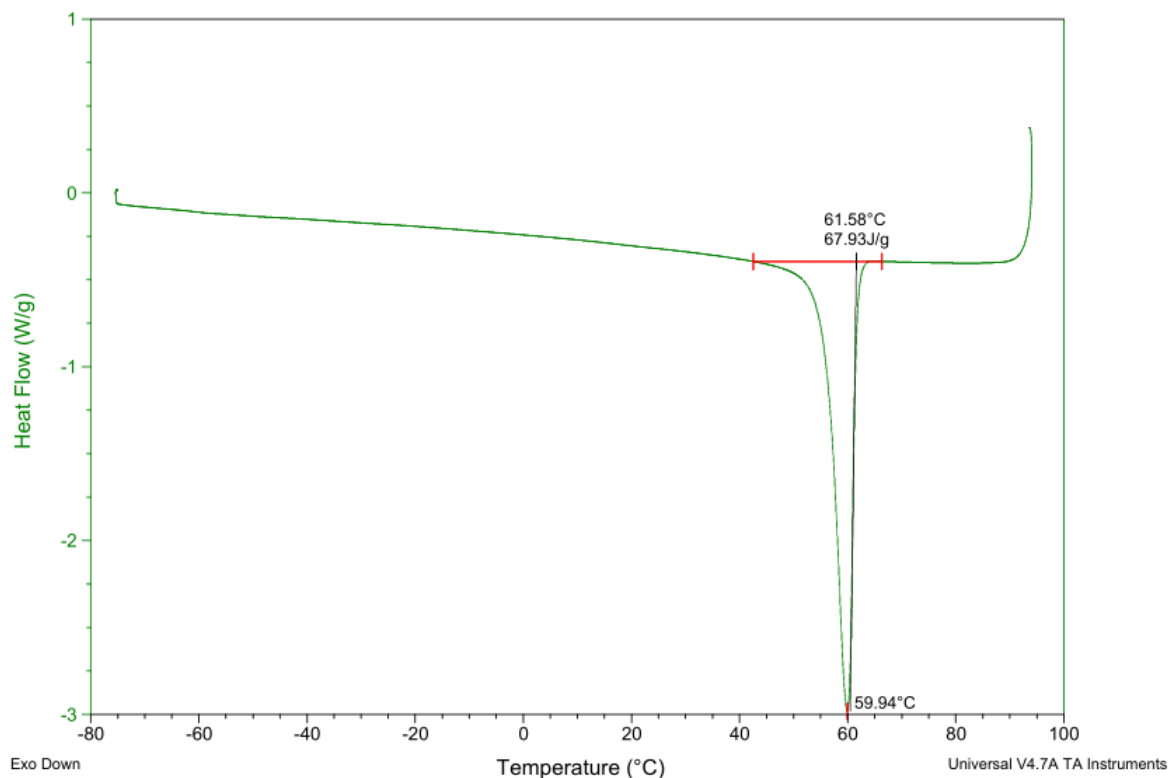


Abb. A115 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von 22-(Methacryloyloxy)docosanoic acid (MA-HDS). Die Probe wurde von 40 °C auf 85 °C erhitzt (10 K/min), auf -75 °C abgekühlt (10 K/min), 5 min isotherm bei -75 °C gehalten, auf 95 °C erhitzt (10 K/min) und anschließend auf 40 °C abgekühlt (10 K/min).

Sample: MH-MA-HDS 10Kmin-261022
Size: 7.4150 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K
Comment: 2. Messung bis 95°C anstelle 85°C

DSC

File: MH-MA-HDS 10Kmin-261022.003_Ren102622.
Operator: Seithümmner
Run Date: 26-Oct-2022 15:41
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

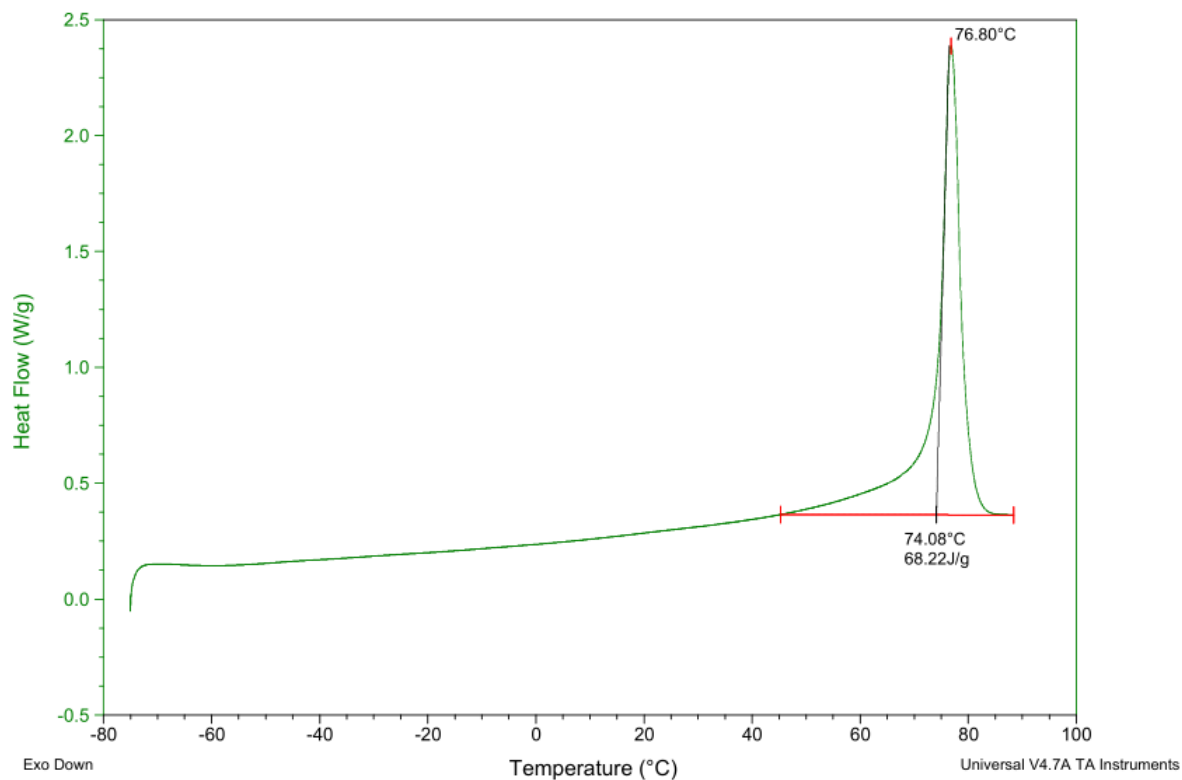


Abb. A116 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von 22-(Methacryloyloxy)docosansäure (MA-HDS). Die Probe wurde von 40 °C auf 85 °C erhitzt (10 K/min), auf -75 °C abgekühlt (10 K/min), 5 min isotherm bei -75 °C gehalten, auf 95 °C erhitzt (10 K/min) und anschließend auf 40 °C abgekühlt (10 K/min).

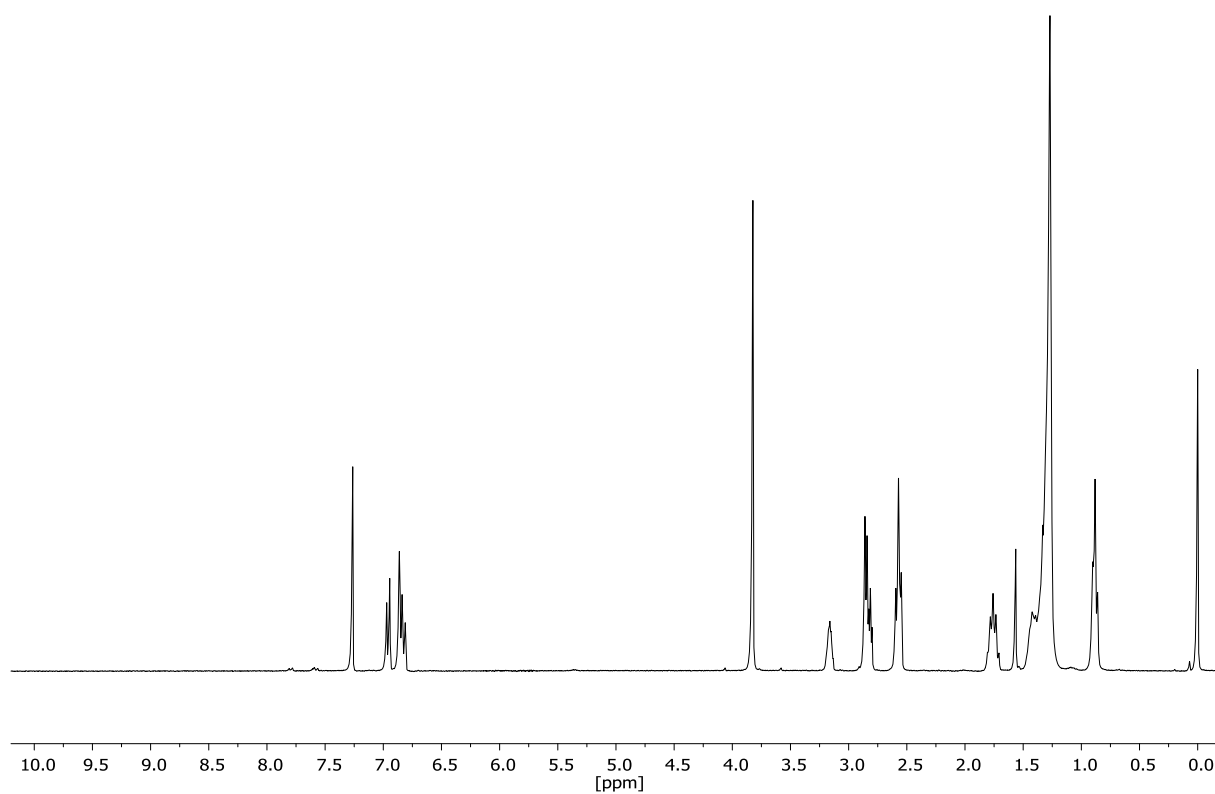


Abb. A117 ^1H -NMR-Spektrum der für die Photo-DSC Untersuchung eingesetzten unbestrahlten Probe bestehend aus 2-Methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)-phenyldodecanoat (Epoxyeugenyllaurat, EEL), Bis-(4-*tert.*-butyl-phenyl)iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) und 2-Isopropylthioxanthon, gelöst in CDCl_3 .

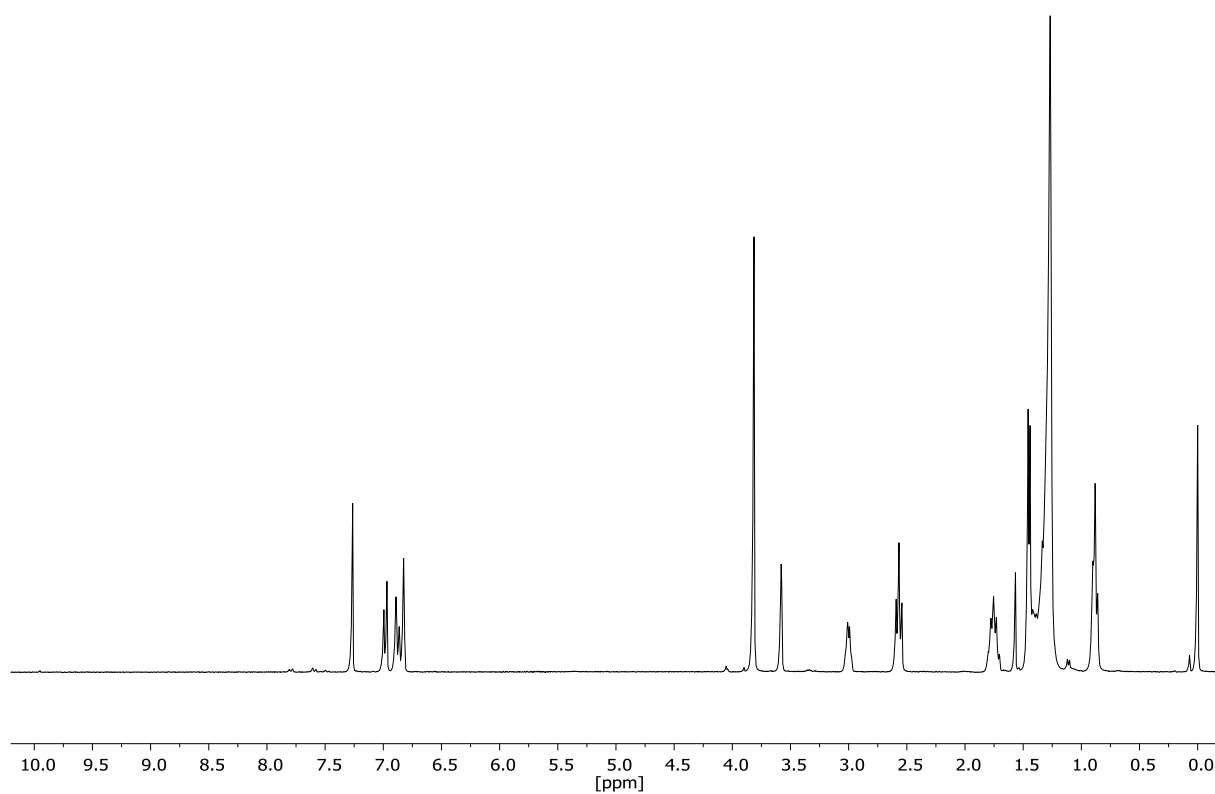


Abb. A118 ^1H -NMR-Spektrum der für die Photo-DSC Untersuchung eingesetzten unbestrahlten Probe bestehend aus 2-Methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat (Epoxyisoeugenyllaurat, EiEL), Bis-(4-*tert.*-butyl-phenyl)iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) und 2-Isopropylthioxanthon, gelöst in CDCl_3 .

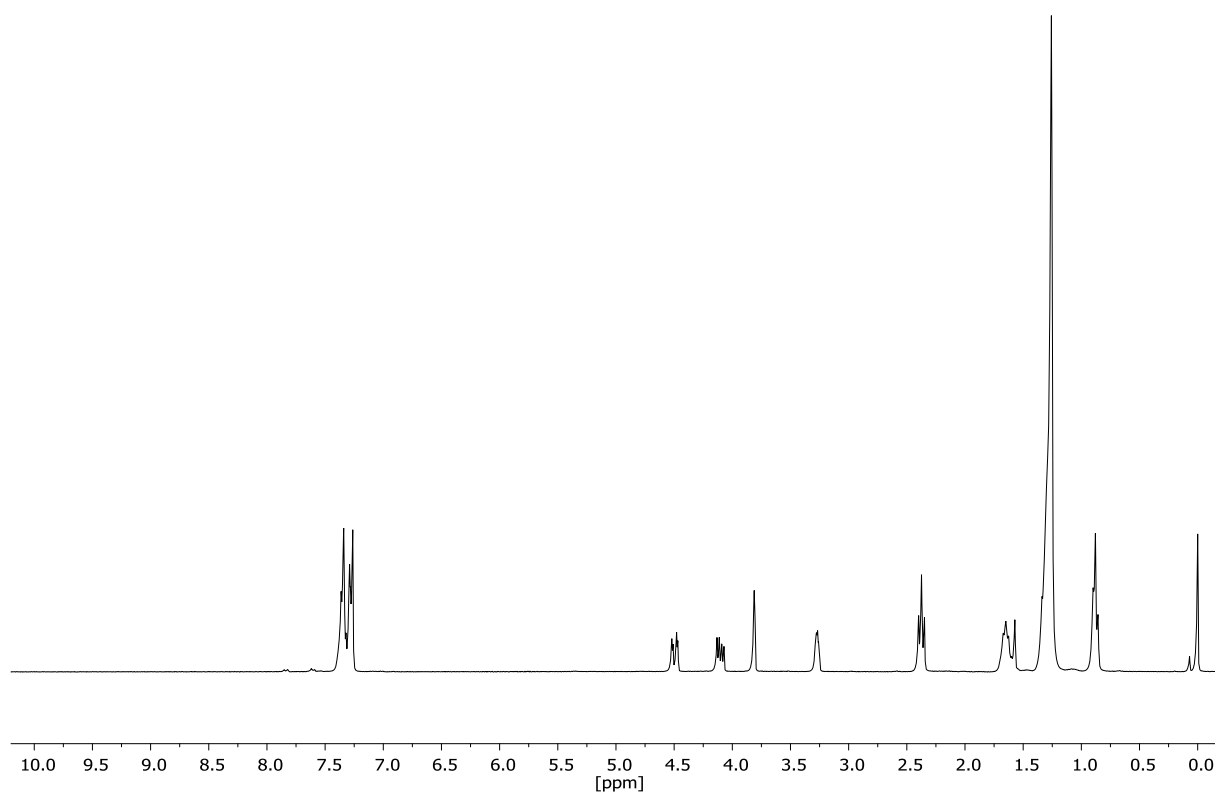


Abb. A119 ^1H -NMR-Spektrum der für die Photo-DSC Untersuchung eingesetzten unbestrahlten Probe bestehend aus (3-Phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat (Epoxyacryllaurat, ECL), Bis-(4-*tert.*-butylphenyl)iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) und 2-Isopropylthioxanthon, gelöst in CDCl_3 .

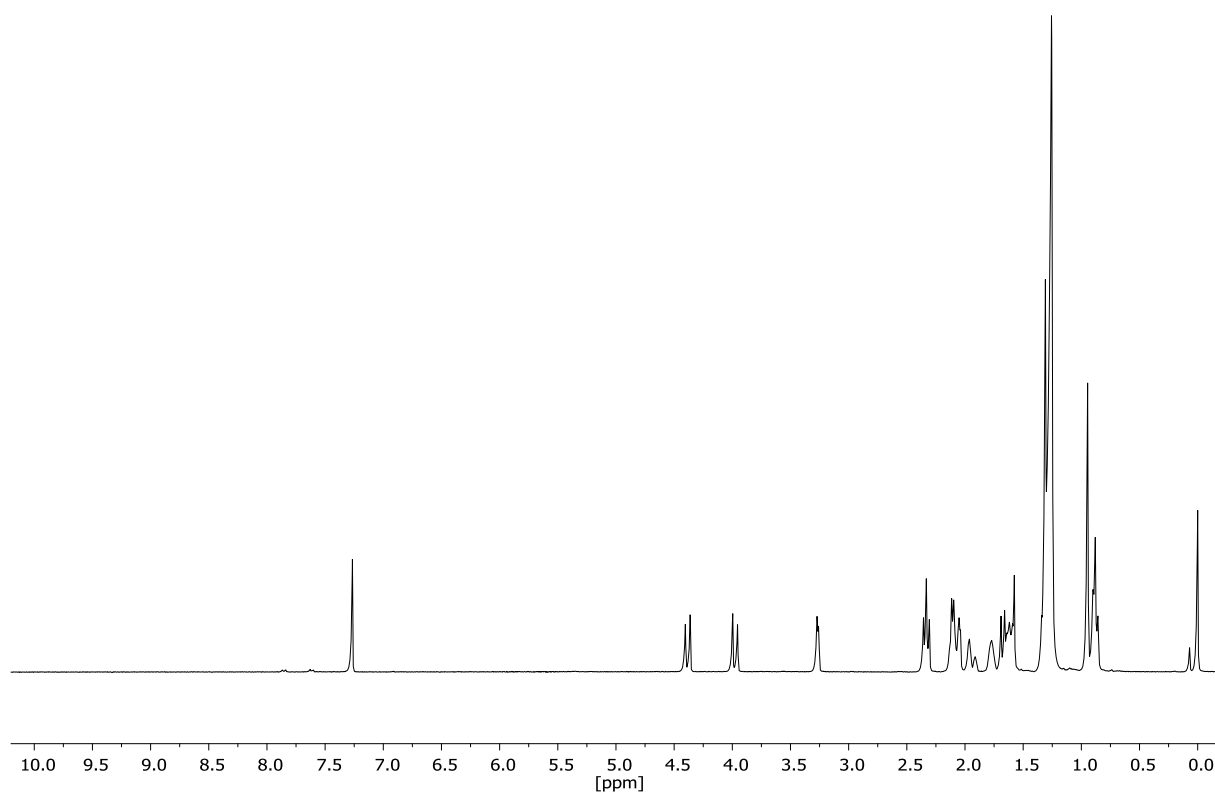


Abb. A120 ^1H -NMR-Spektrum der für die Photo-DSC Untersuchung eingesetzten unbestrahlten Probe bestehend aus (7,7-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat (Epoxy myrtenyllaurat, EML), Bis-(4-*tert.*-butyl-phenyl)iodoniumtetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) und 2-Isopropylthioxanthon, gelöst in CDCl_3 .

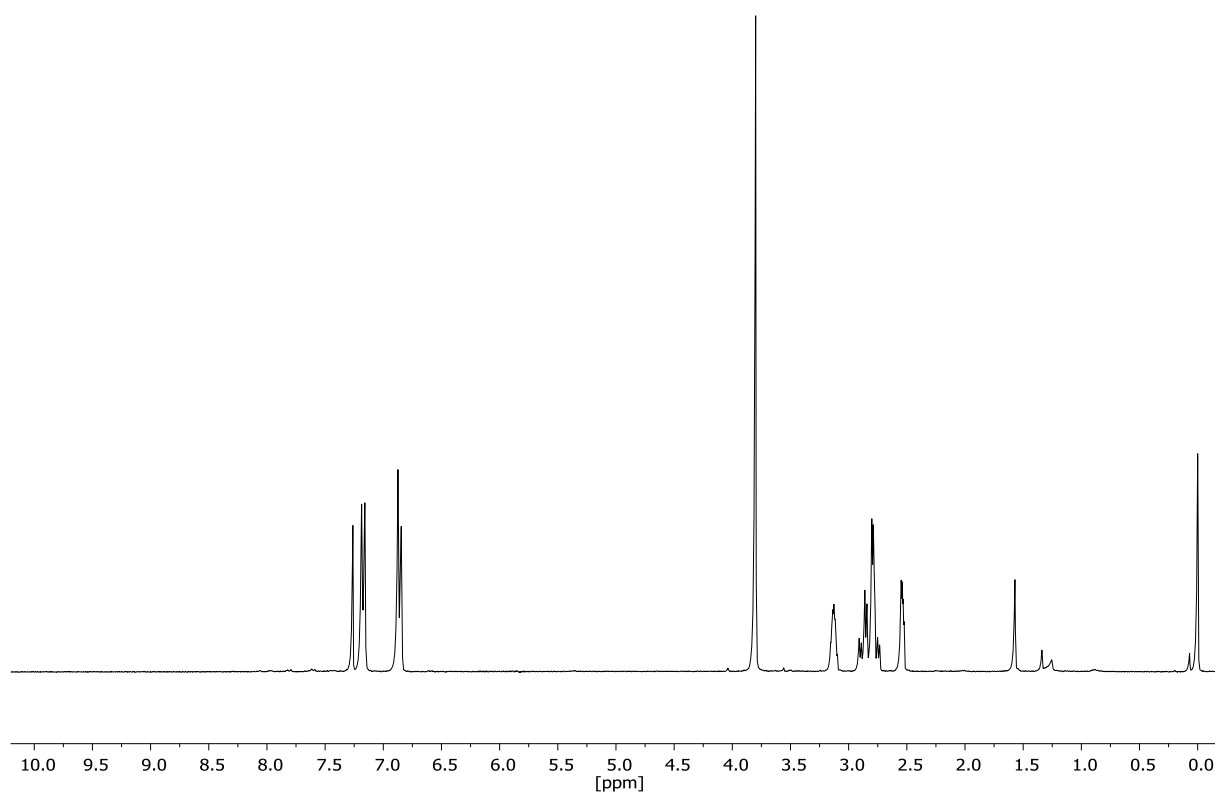


Abb. A121 ^1H -NMR-Spektrum der für die Photo-DSC Untersuchung eingesetzten unbestrahlten Probe bestehend aus 2-(4-Methoxybenzyl)oxiran (Epoxyestragol, EE), Bis-(4-*tert.*-butyl-phenyl)iodonium-tetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) und 2-Isopropylthioxanthon, gelöst in CDCl_3 .

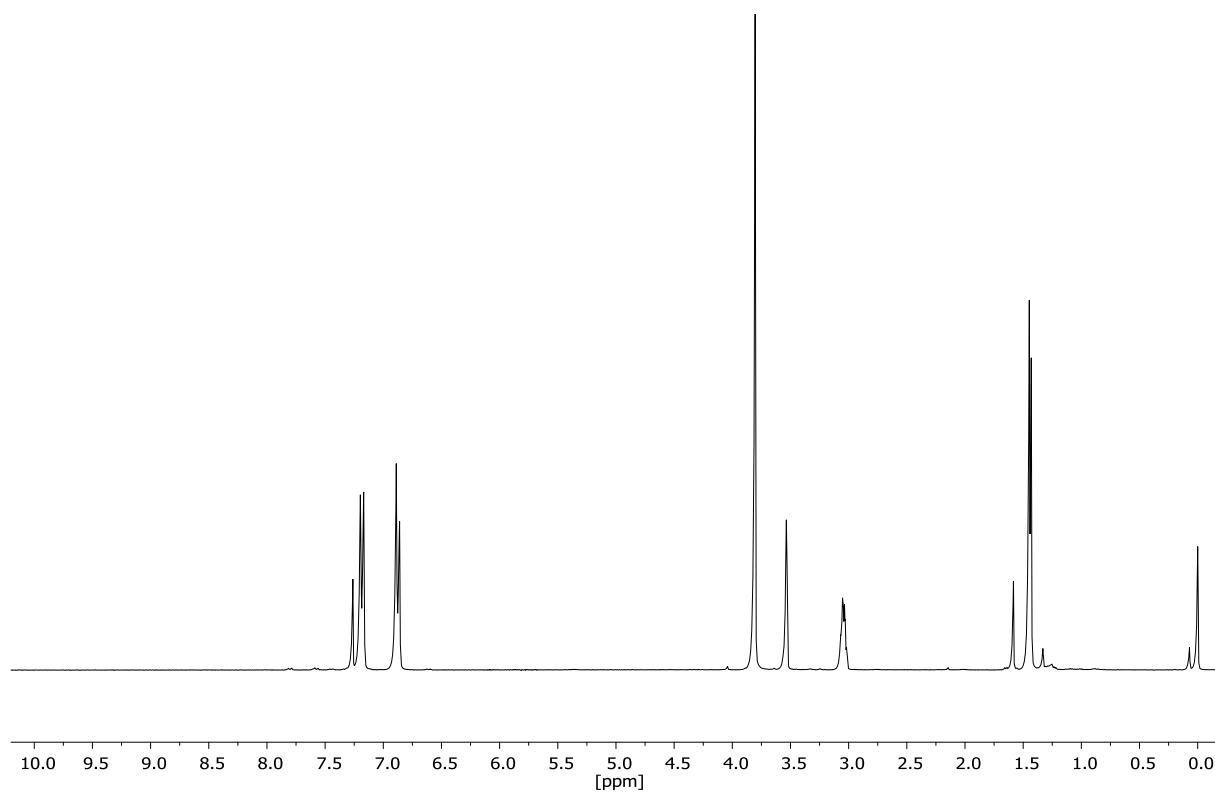


Abb. A122 ^1H -NMR-Spektrum der für die Photo-DSC Untersuchung eingesetzten unbestrahlten Probe bestehend aus 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyloxiran (Epoxyanethol, EA), Bis-(4-*tert.*-butyl-phenyl)iodonium-tetrakis(perfluor-*tert.*-butoxy)aluminat (S2617) und 2-Isopropylthioxanthon, gelöst in CDCl_3 .

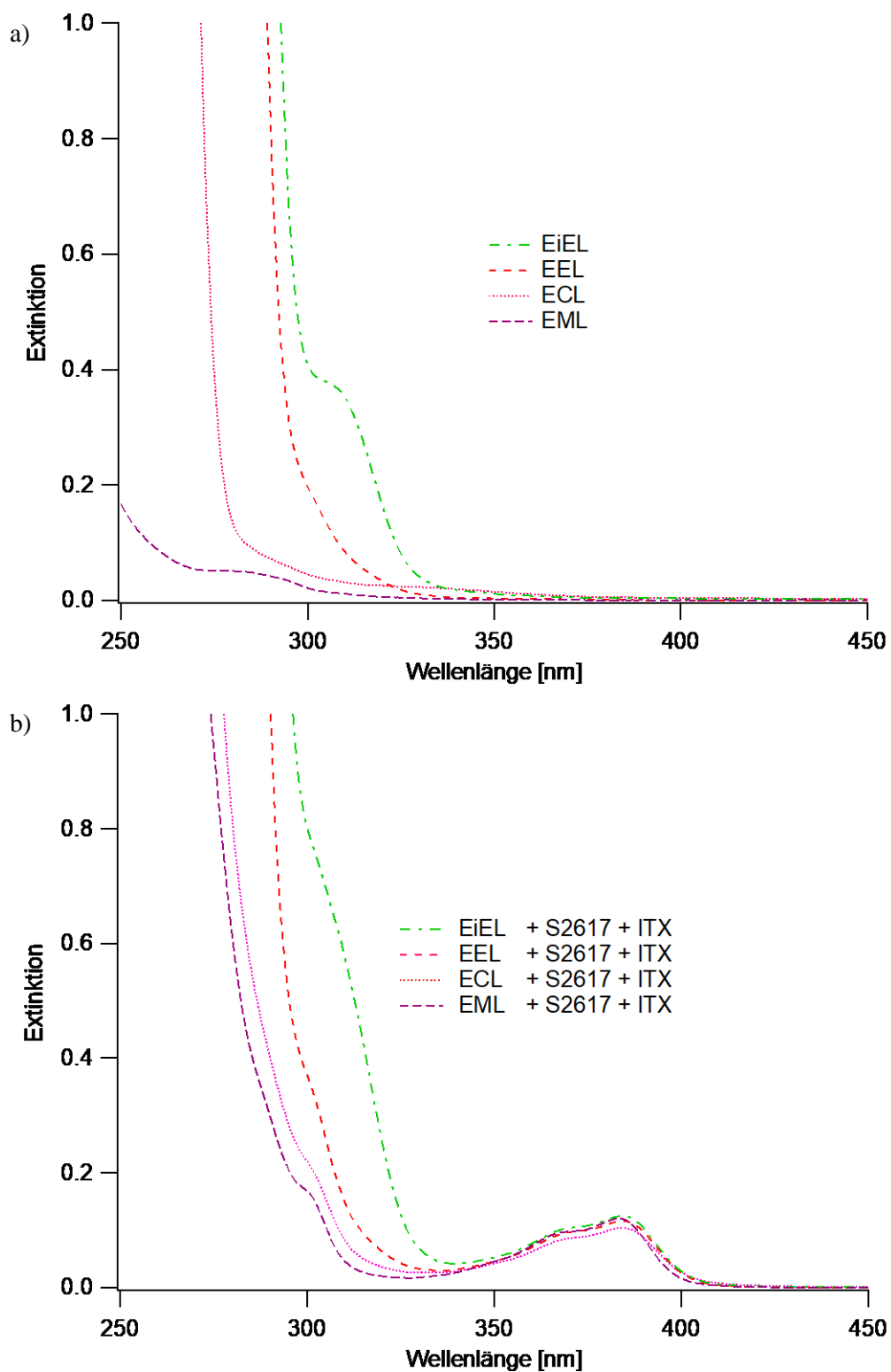


Abb. A123 UV-Vis-Spektren a) der reinen Monomere EiEL, EEL, ECL und EML sowie b) der für die Bestrahlung vorbereiteten Proben, welche das jeweilige Monomer, Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-iodoniumtetrakis(perfluor-*tert*-butoxy)aluminat (S2617) als Photoinitiator und den Sensibilisator 2-Isopropylthioxanthon (ITX) enthalten.

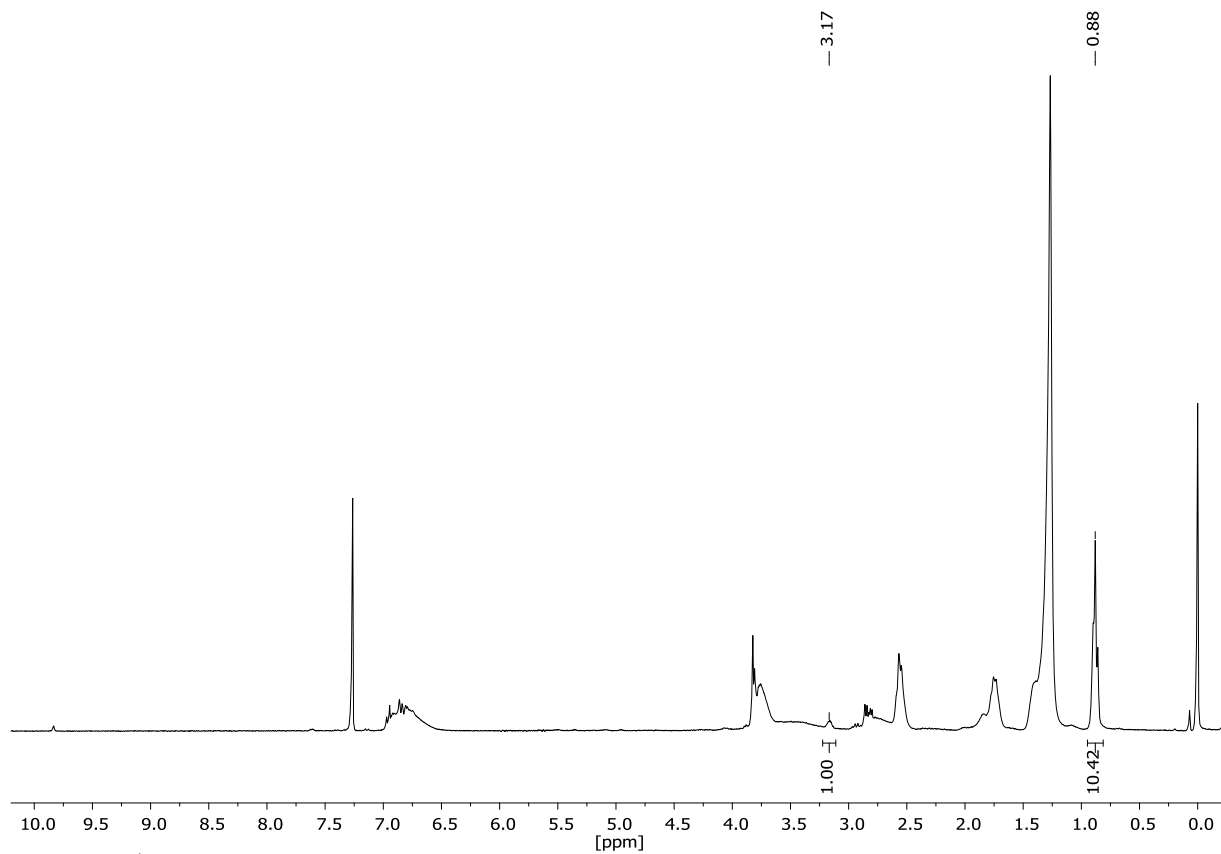


Abb. A124 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(2-methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat) (Poly(epoxyeugenyllaurat)) nach erfolgter Bestrahlung in der Photo-DSC ohne Aufreinigung, gelöst in CDCl₃.

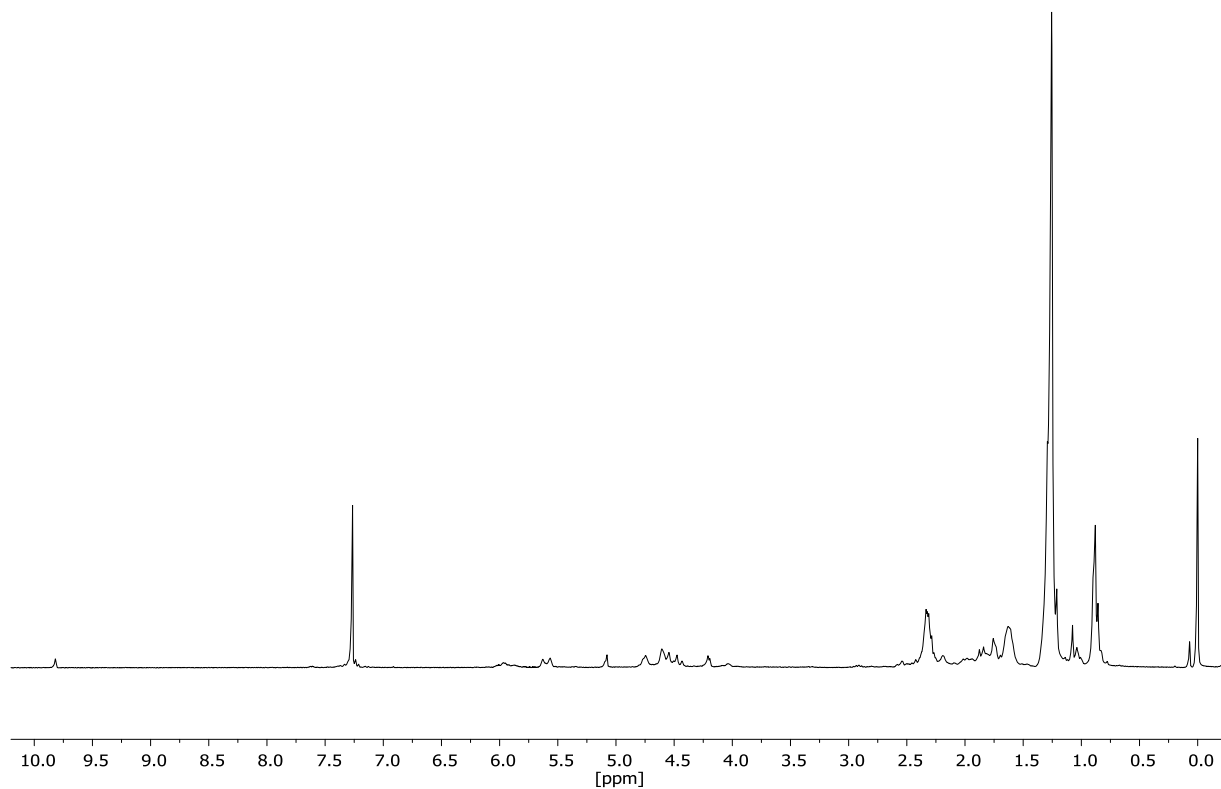


Abb. A125 ¹H-NMR-Spektrum von Poly((7,7-dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat) (Poly(epoxymyrtenyllaurat)) nach erfolgter Bestrahlung in der Photo-DSC ohne Aufreinigung, gelöst in CDCl₃.

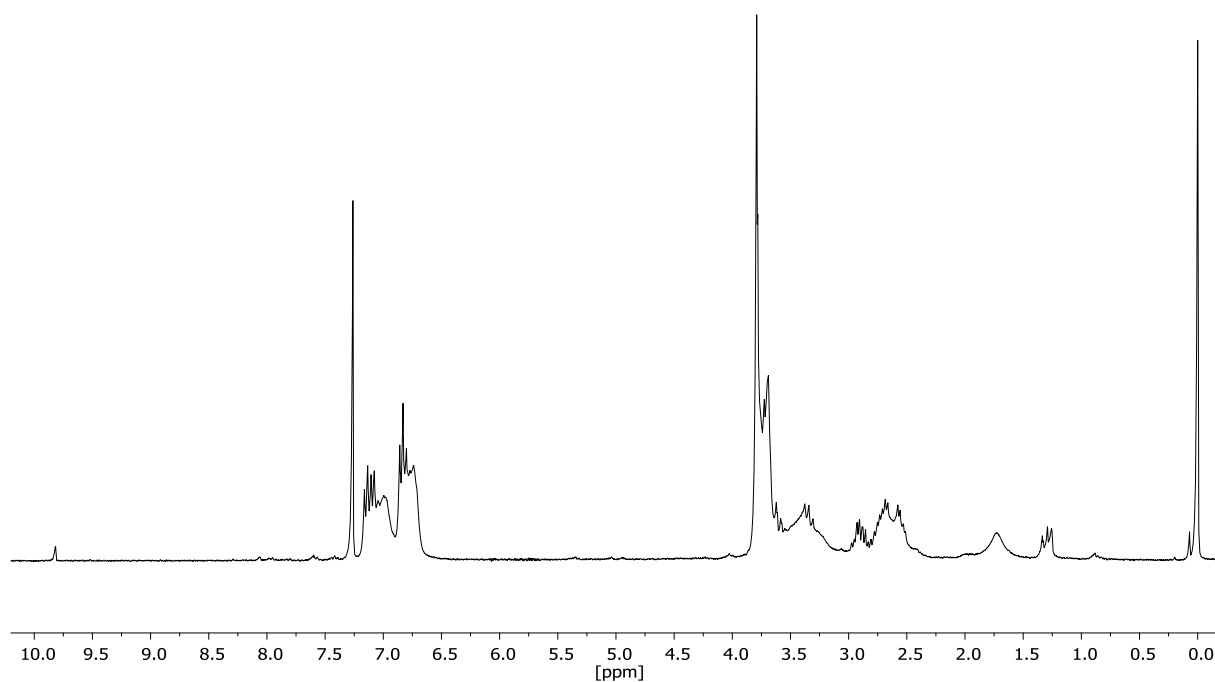


Abb. A126 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(2-(4-methoxybenzyl)oxiran) (Poly(epoxyestragol)) nach erfolgter Bestrahlung in der Photo-DSC ohne Aufreinigung, gelöst in CDCl_3 .

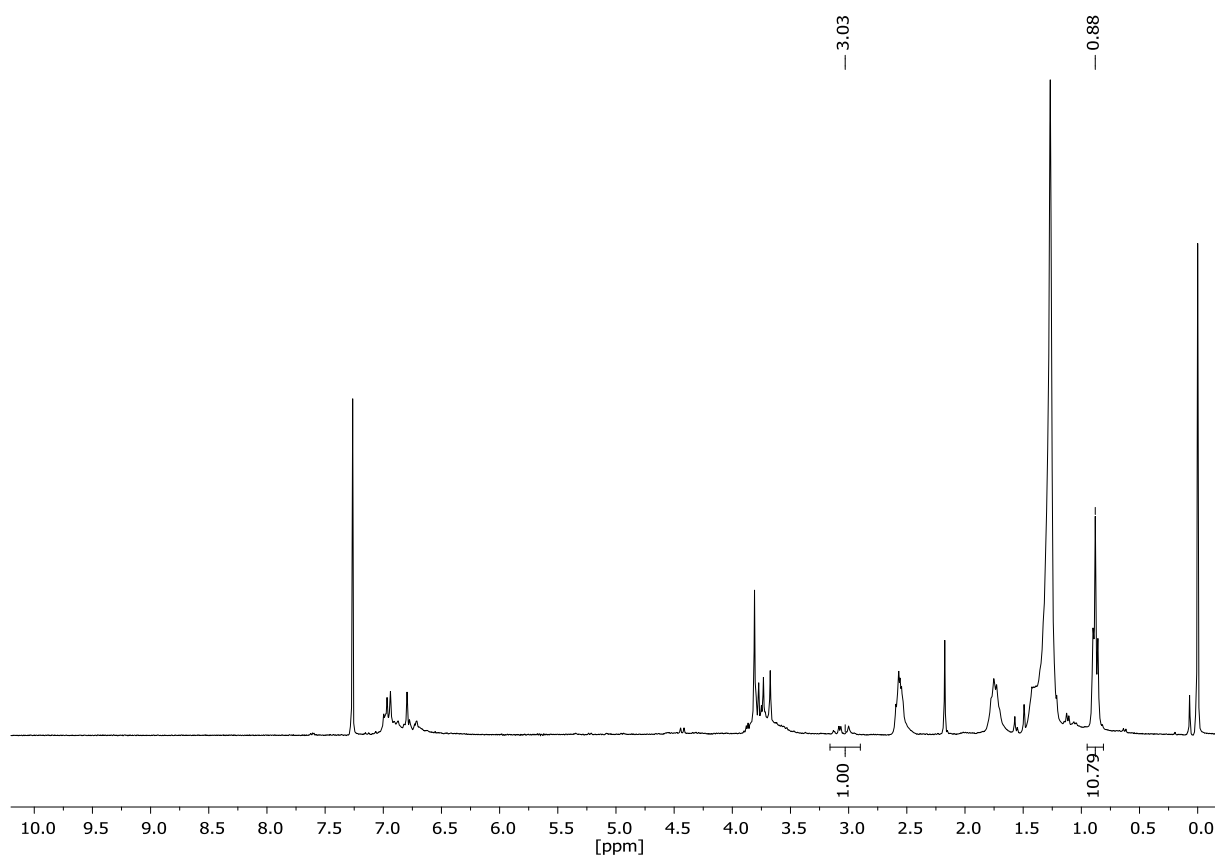


Abb. A127 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(2-methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat) (Poly(epoxyisoeugenyllaurat)) nach erfolgter Bestrahlung in der Photo-DSC ohne Aufreinigung, gelöst in CDCl_3 .

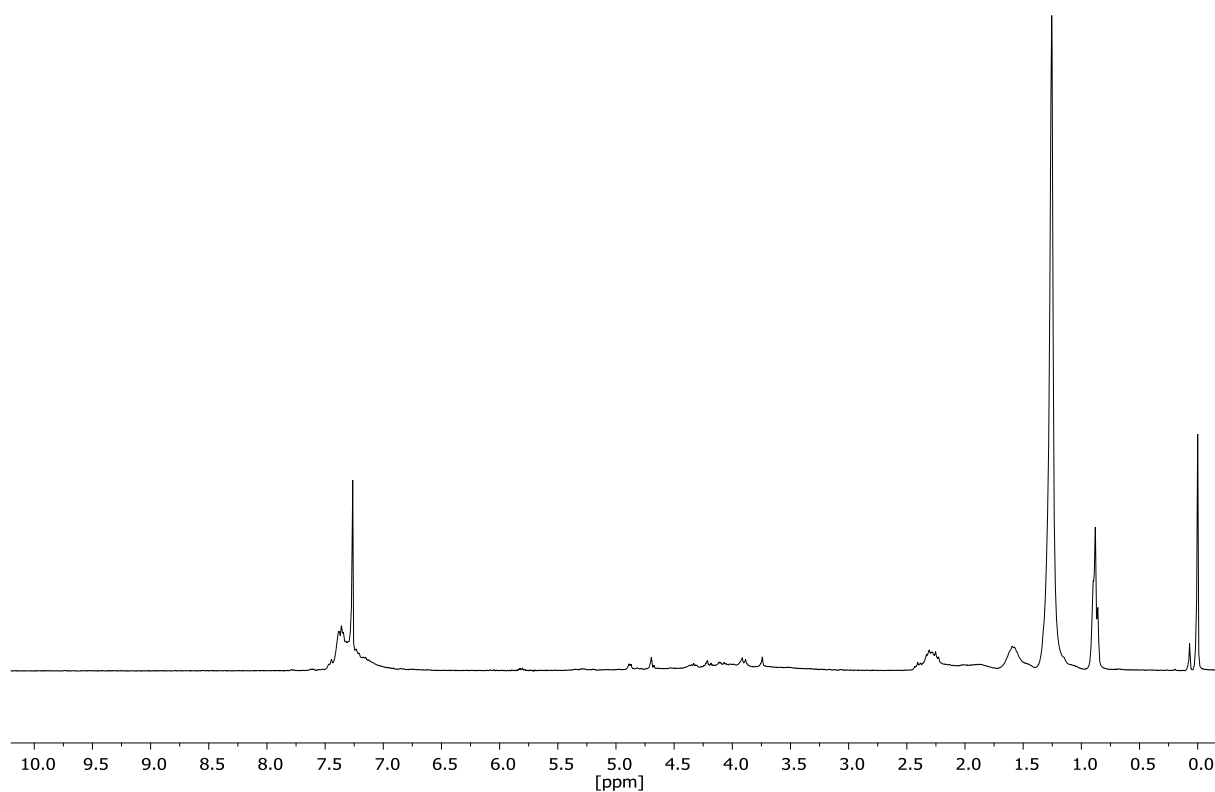


Abb. A128 ¹H-NMR-Spektrum von Poly((3-phenyloxiran-2-yl)methyl)dodecanoat (Poly(epoxycinnamylaurat)) nach erfolgter Bestrahlung in der Photo-DSC ohne Aufreinigung, gelöst in CDCl₃.

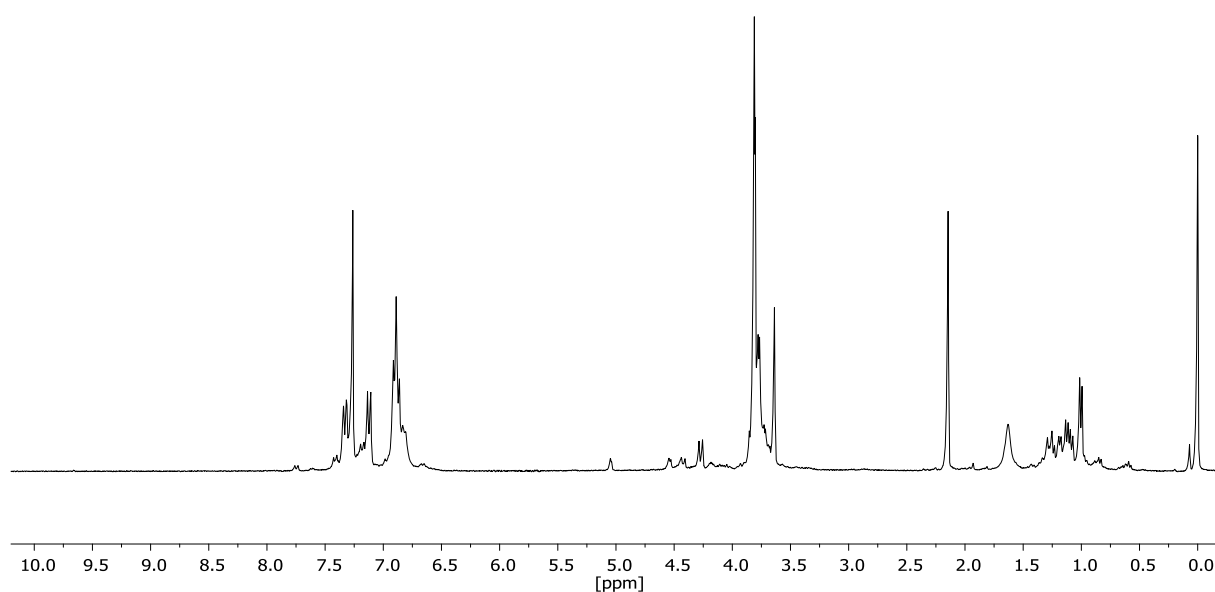


Abb. A129 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(2-(4-methoxyphenyl)-3-methyloxiran) (Poly(epoxyanethol)) nach erfolgter Bestrahlung in der Photo-DSC ohne Aufreinigung, gelöst in CDCl₃.

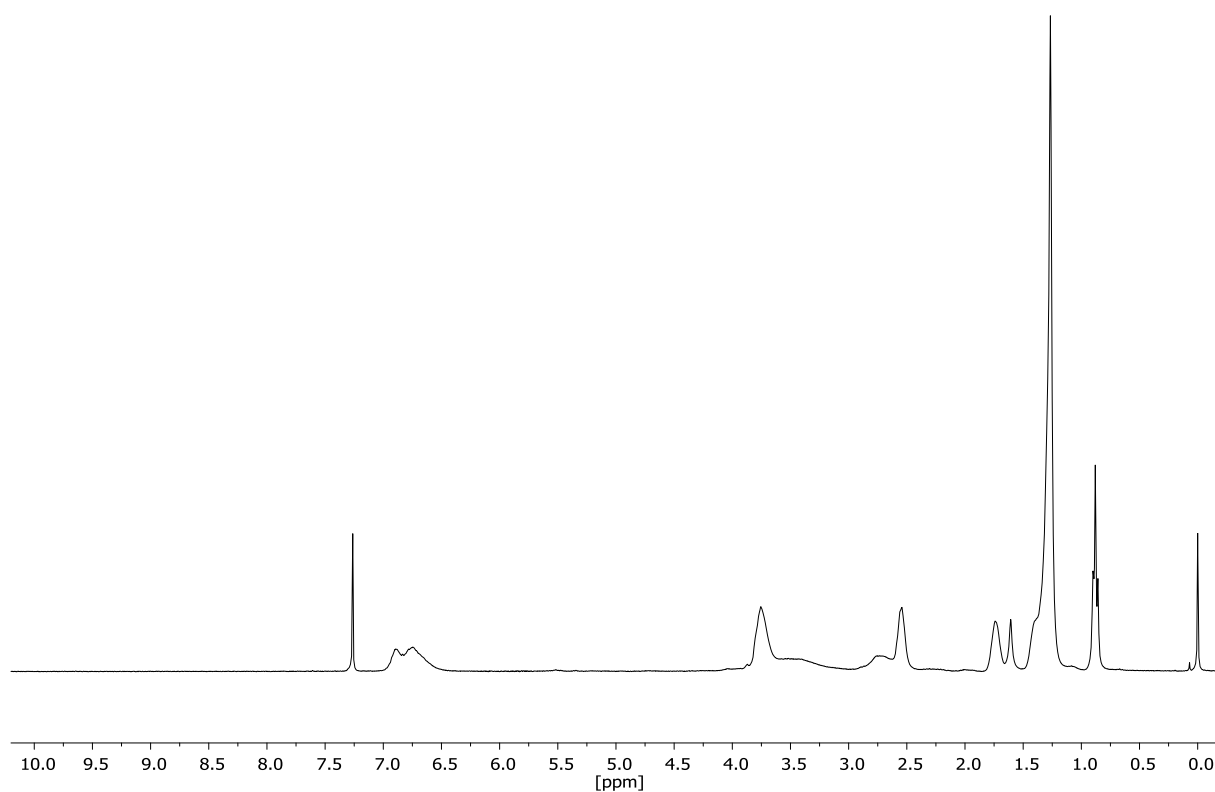


Abb. A130 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(2-methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyl)dodecanoat (Poly(epoxyeugenyllaurat)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 11 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl_3 .

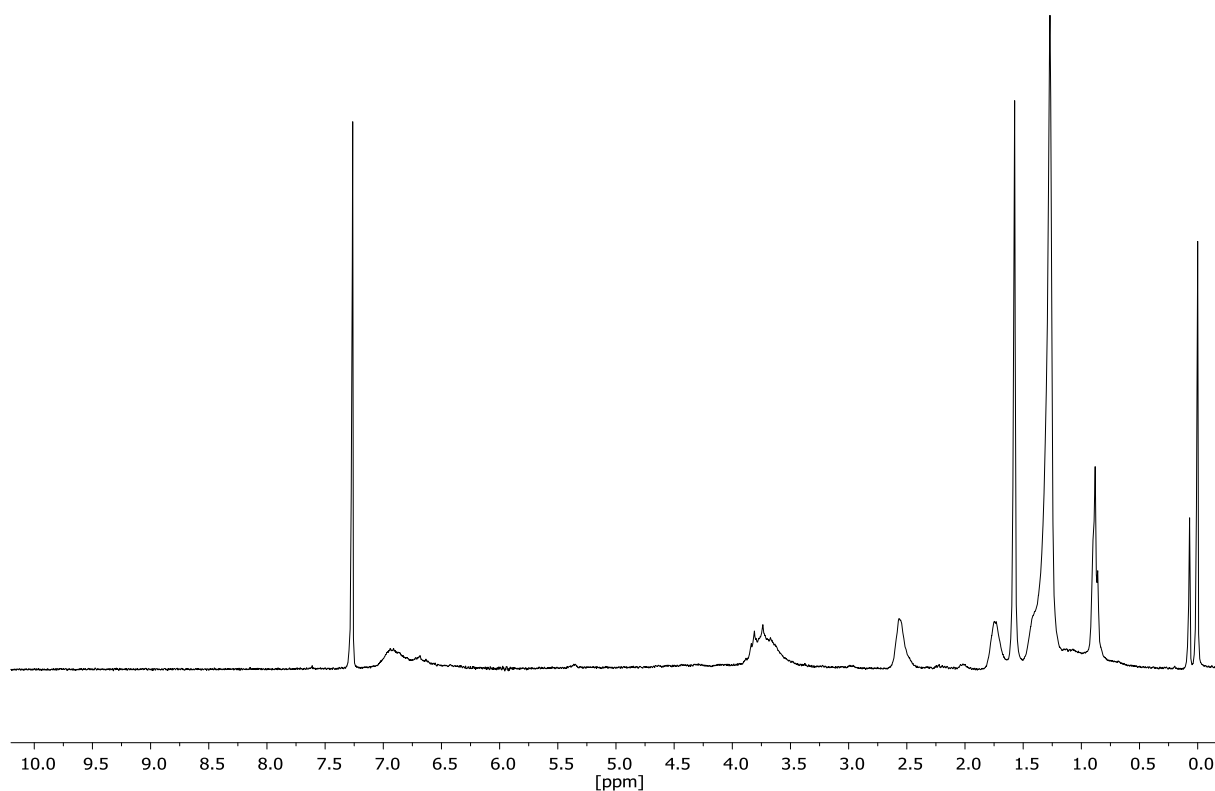


Abb. A131 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(2-methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyl)dodecanoat (Poly(epoxyisoeugenyllaurat)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 9 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl_3 .

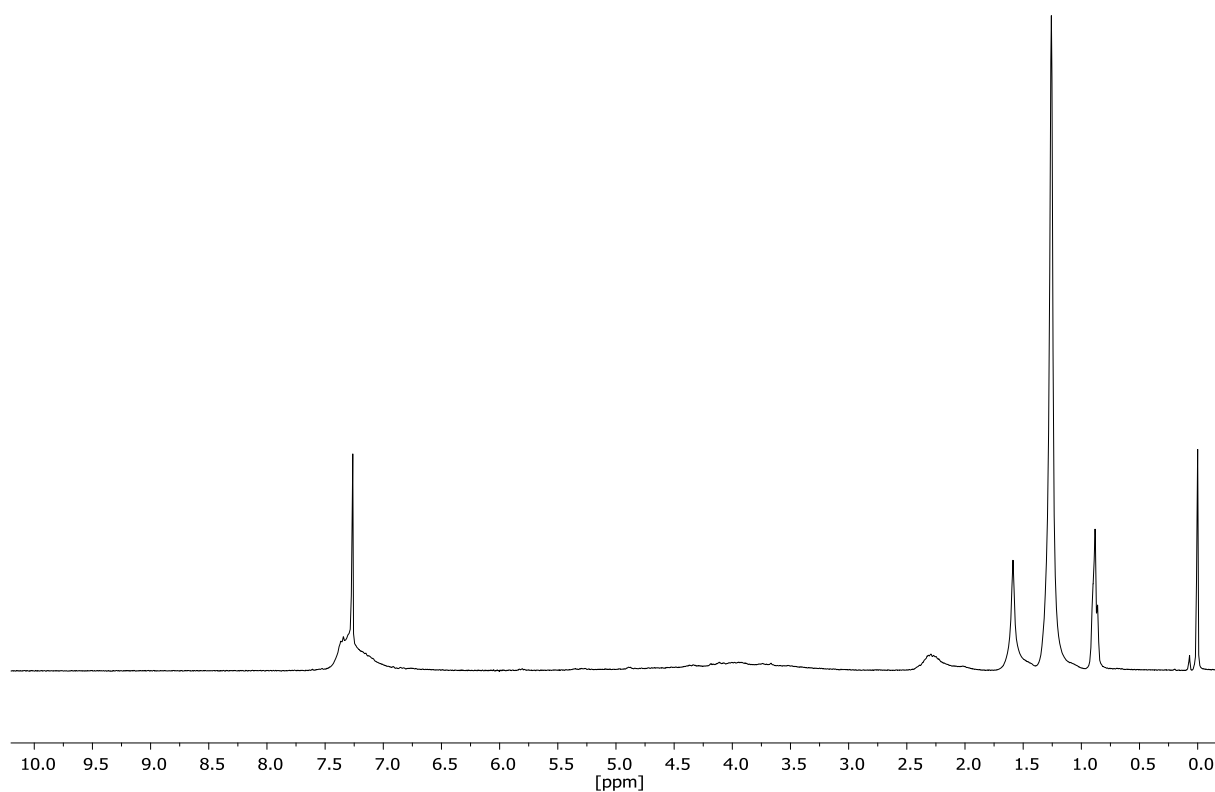


Abb. A132 ¹H-NMR-Spektrum von Poly((3-phenyloxiran-2-yl)methyl)dodecanoat (Poly(epoxycinnamylaurat)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 5 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl₃.

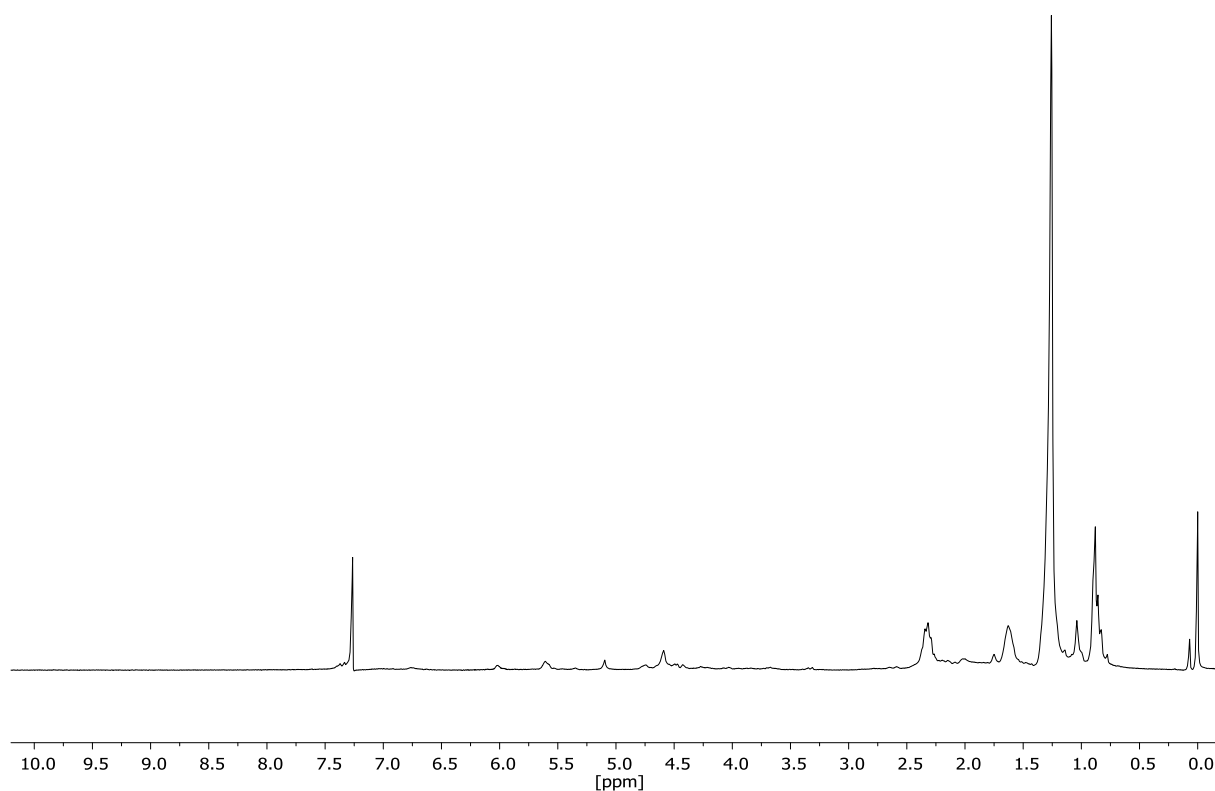


Abb. A133 ¹H-NMR-Spektrum von Poly((7,7-dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyl)dodecanoat (Poly(epoxymyrtenyllaurat)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 7 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl₃.

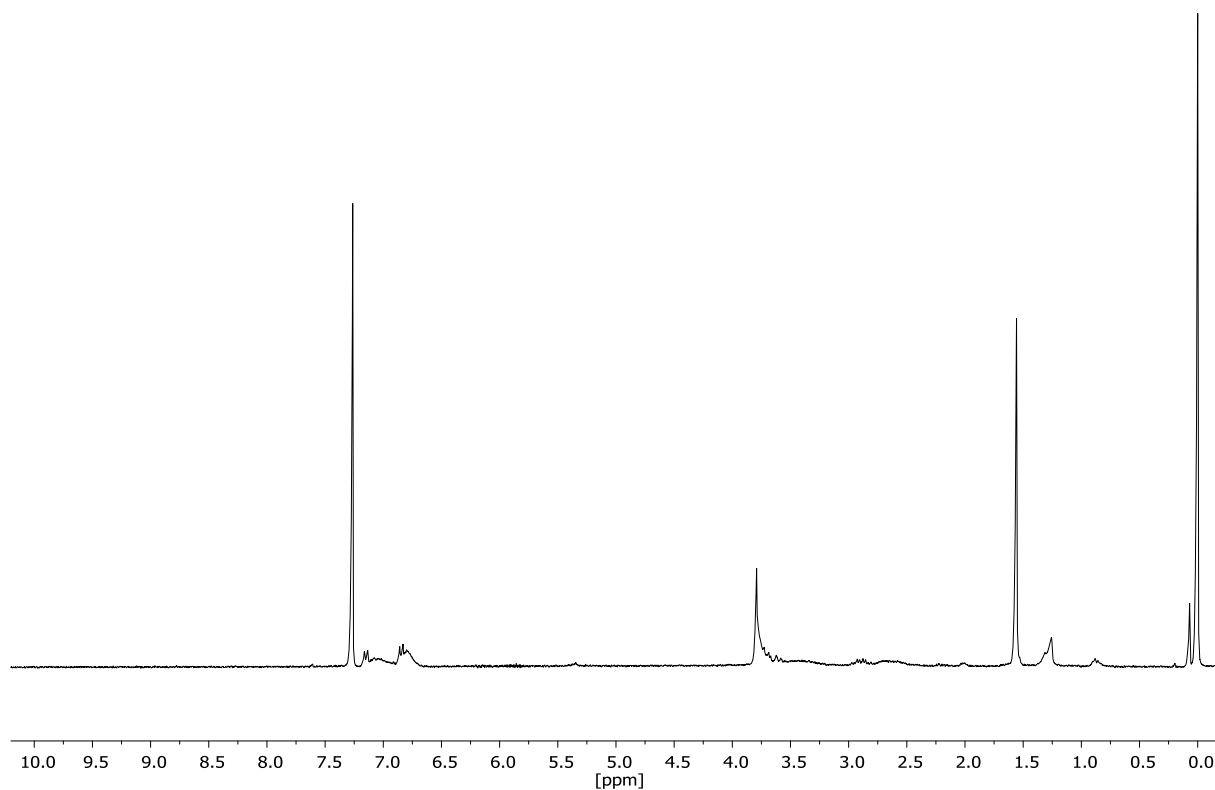


Abb. A134 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(2-(4-methoxybenzyl)oxiran) (Poly(epoxyestragol)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 8 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl₃.

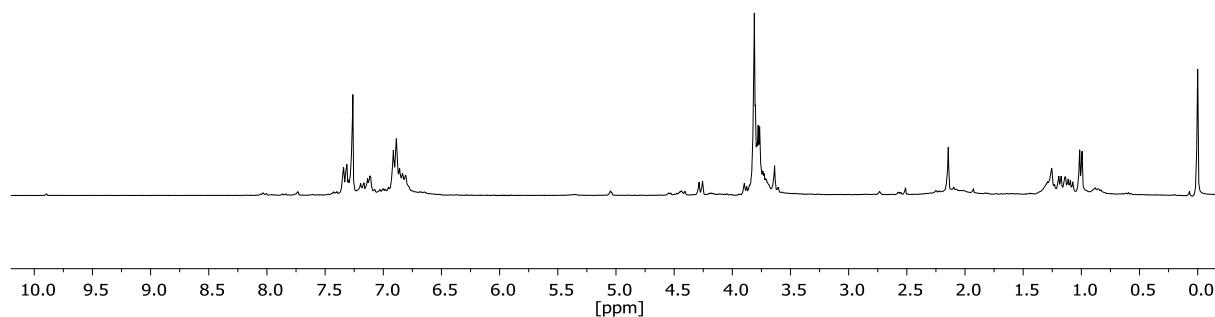


Abb. A135 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(2-(4-methoxyphenyl)-3-methyloxiran) (Poly(epoxyanethol)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 7 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl₃.

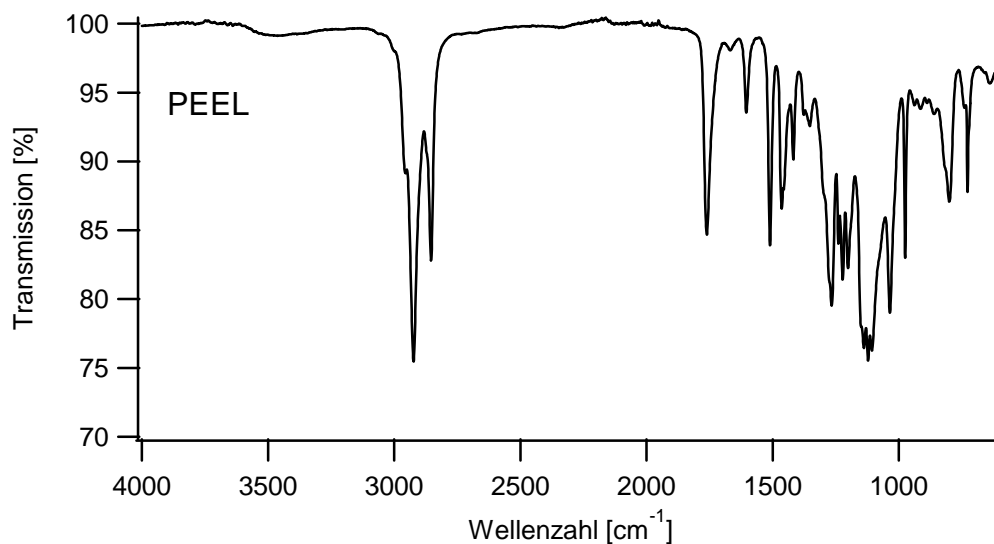


Abb. A136 FT-IR-Spektrum von Poly(2-methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat) (Poly(epoxyeugenyllaurat)) (PEEL) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 11 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl₃.

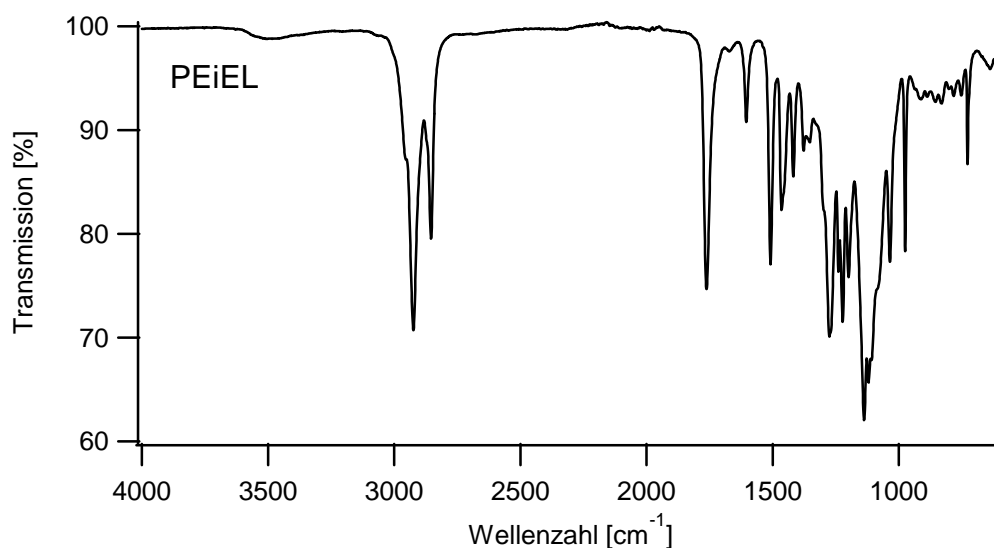


Abb. A137 FT-IR-Spektrum von Poly(2-methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat) (Poly(epoxyisoeugenyllaurat)) (PEiEL) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 9 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl₃.

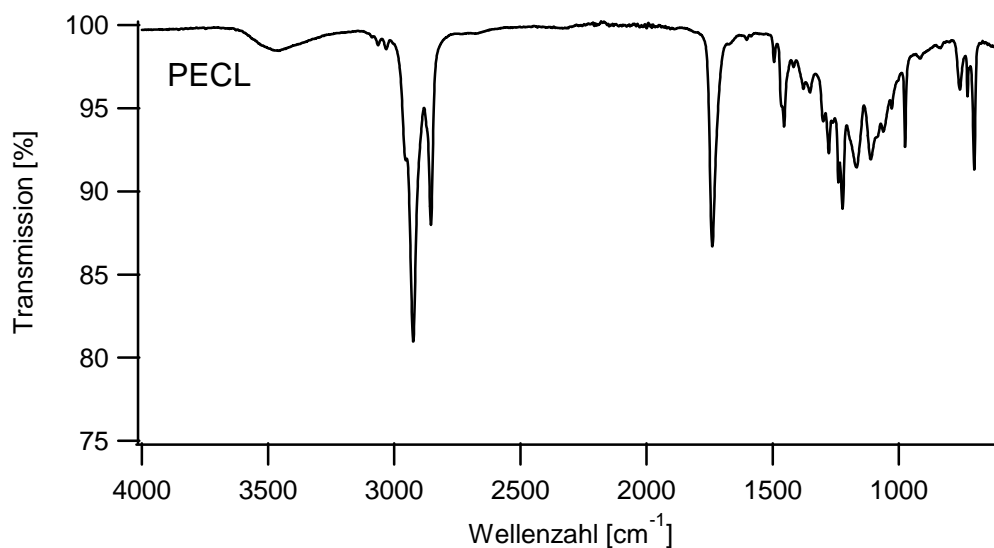


Abb. A138 FT-IR-Spektrum von Poly((3-phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat) (Poly(epoxycinnamyllaurat)) (PECL) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 5 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl₃.

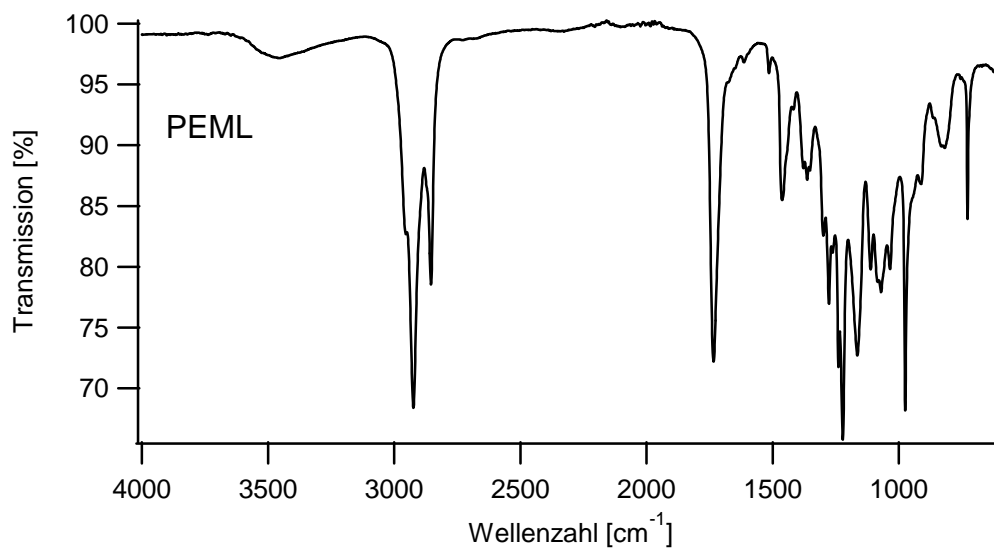


Abb. A139 FT-IR-Spektrum von Poly((7,7-dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyldodecanoat) (Poly(epoxymyrtenyllaurat)) (PEML) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 7 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl₃.

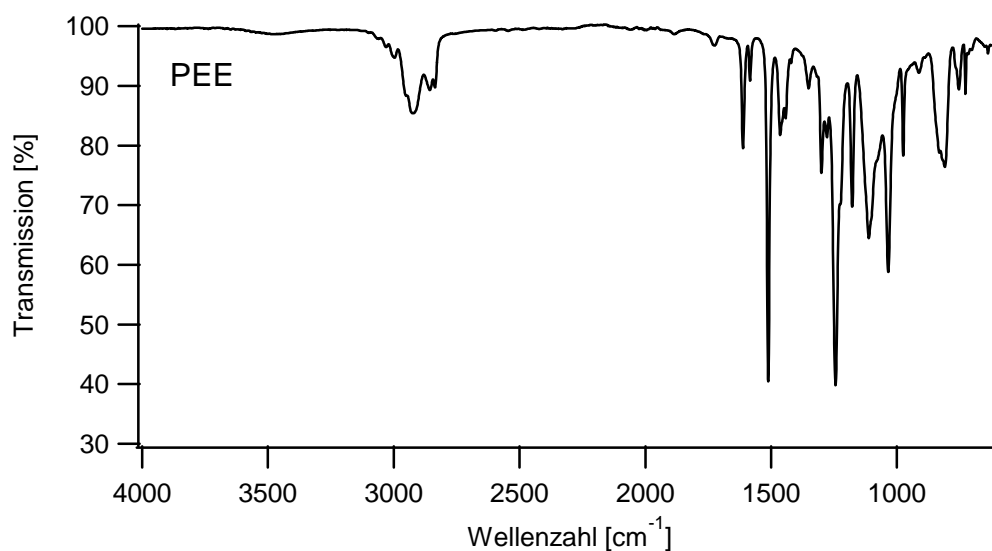


Abb. A140 FT-IR-Spektrum von Poly(2-(4-methoxybenzyl)oxiran) (Poly(epoxyestragol)) (PEE) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 8 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl₃.

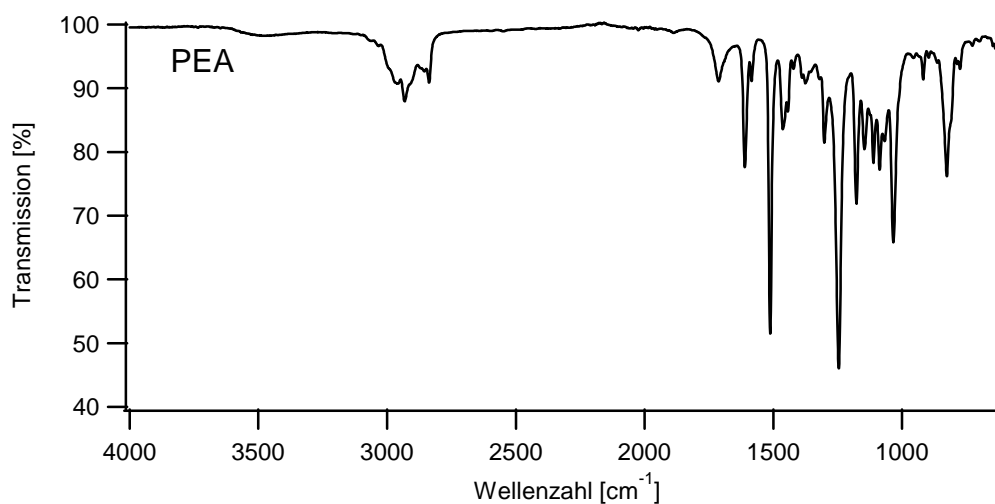


Abb. A141 FT-IR-Spektrum von Poly(2-(4-methoxyphenyl)-3-methyloxiran) (Poly(epoxyanethol)) (PEA) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 7 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC, gelöst in CDCl₃.

Sample: MH-PEEL-nach Säule-080222
Size: 7.0950 mg
Method: MH -75 H 50 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH-PEEL-nach Säule-080222.003

Run Date: 08-Feb-2022 13:49
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

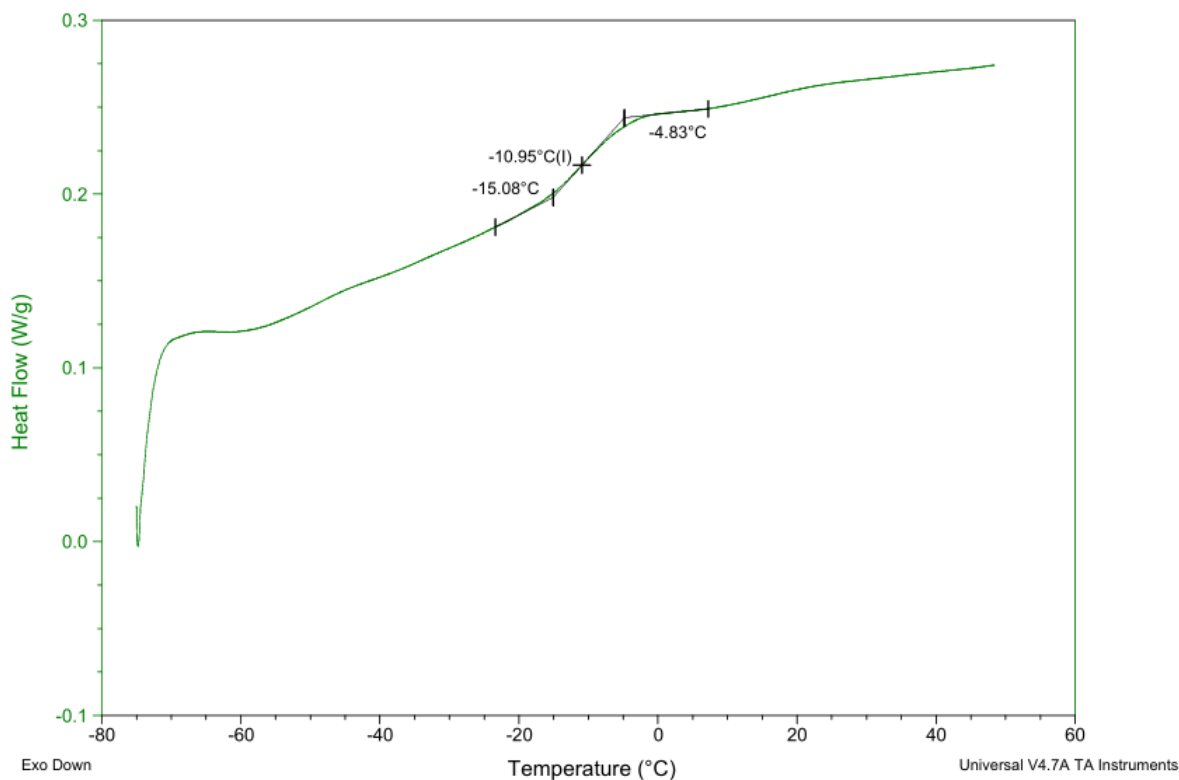


Abb. A142 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly(2-methoxy-4-(oxiran-2-ylmethyl)phenyldodecanoat) (Poly(epoxyeugenyllaurat)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 11 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC. Kühlrate 10 K/min, Heizrate 10 K/min.

Sample: MH-PEIEL-nach Säule-080222
Size: 4.7350 mg
Method: MH -75 H 50 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH-PEIEL-nach Säule-080222.003

Run Date: 08-Feb-2022 14:50
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

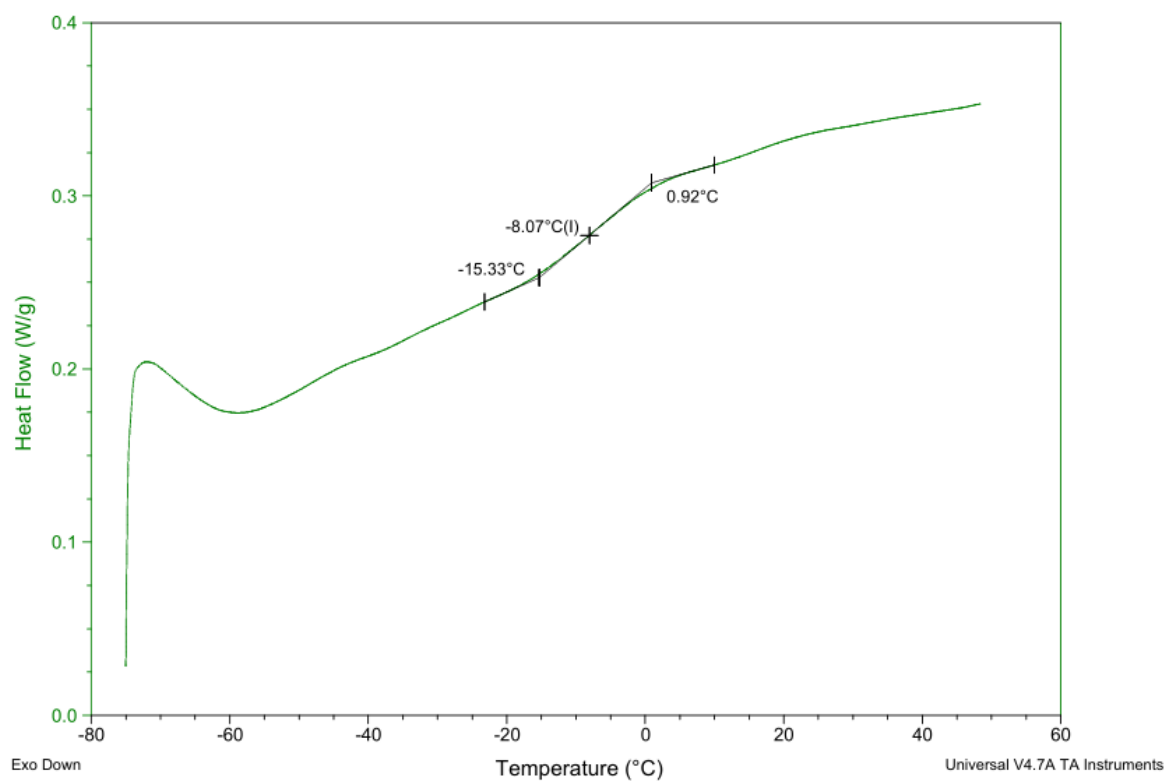


Abb. A143 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly(2-methoxy-4-(3-methyloxiran-2-yl)phenyldodecanoat) (Poly(epoxyisoeugenyllaurat)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 9 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC. Kühlrate 10 K/min, Heizrate 10K/min.

Sample: MH-PECL-nach Säule-080222
Size: 7.3770 mg
Method: MH -75 H 50 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH-PECL-nach Säule-080222.txt

Run Date: 08-Feb-2022 15:31

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

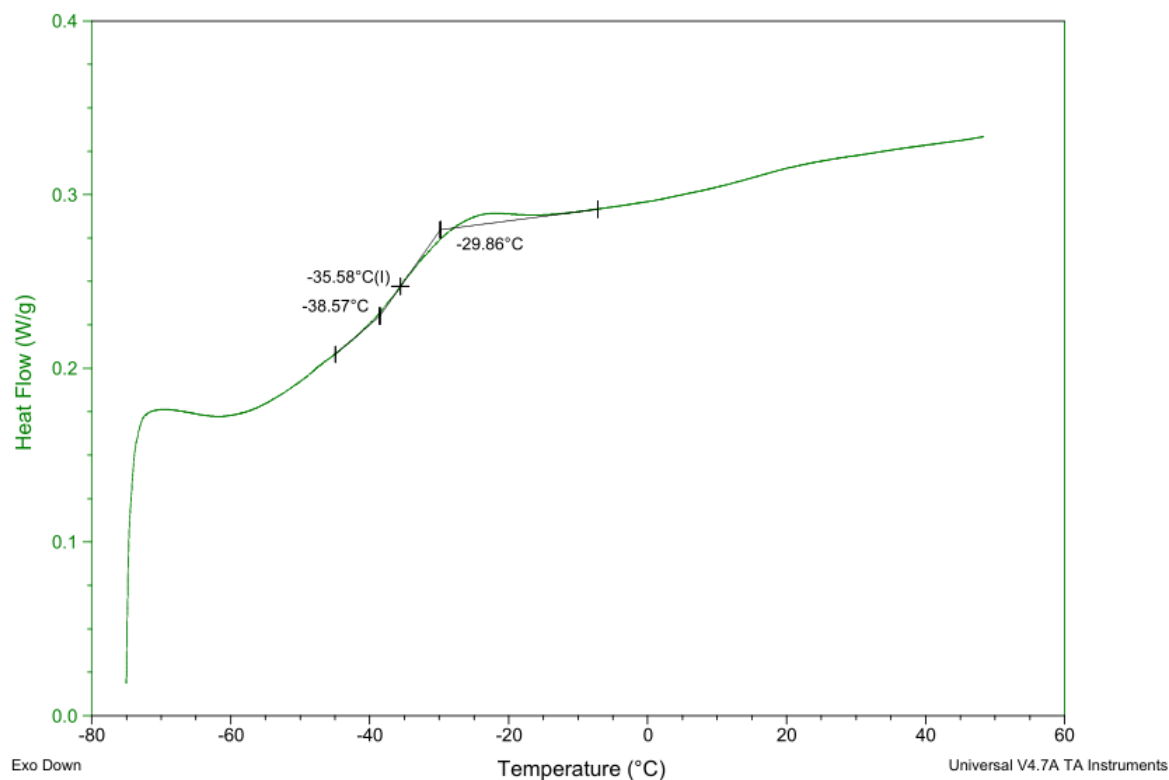


Abb. A144 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly((3-phenyloxiran-2-yl)methyldodecanoat) (Poly(epoxycinnamyllaurat)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 5 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC. Kühlrate 10 K/min, Heizrate 10 K/min.

Sample: MH-PEML-nach Säule-090222 2K KL
Size: 7.8420 mg
Method: MH -75 H 50 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: ...MH-PEML-nach Säule-090222 2K KL.003

Run Date: 09-Feb-2022 17:20
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

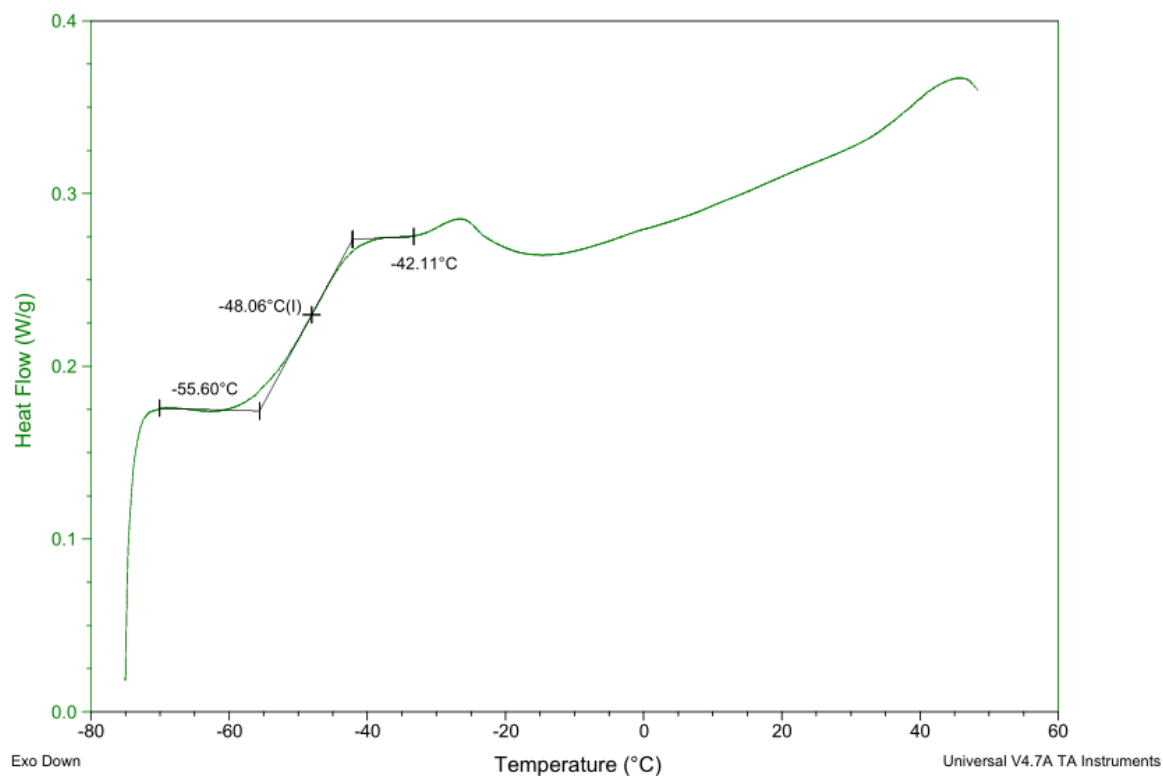


Abb. A145 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly((7,7-dimethyl-3-oxatricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-2-yl)methyl-dodecanoat) (Poly(epoxymyrtenyllaurat)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 7 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC. Kühlrate 2 K/min, Heizrate 5 K/min.

Sample: MH-PE-4-AA-nach Säule-090222
Size: 7.8430 mg
Method: MH -75 H 50 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH-PE-4-AA-nach Säule-090222.003

Run Date: 09-Feb-2022 19:30

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

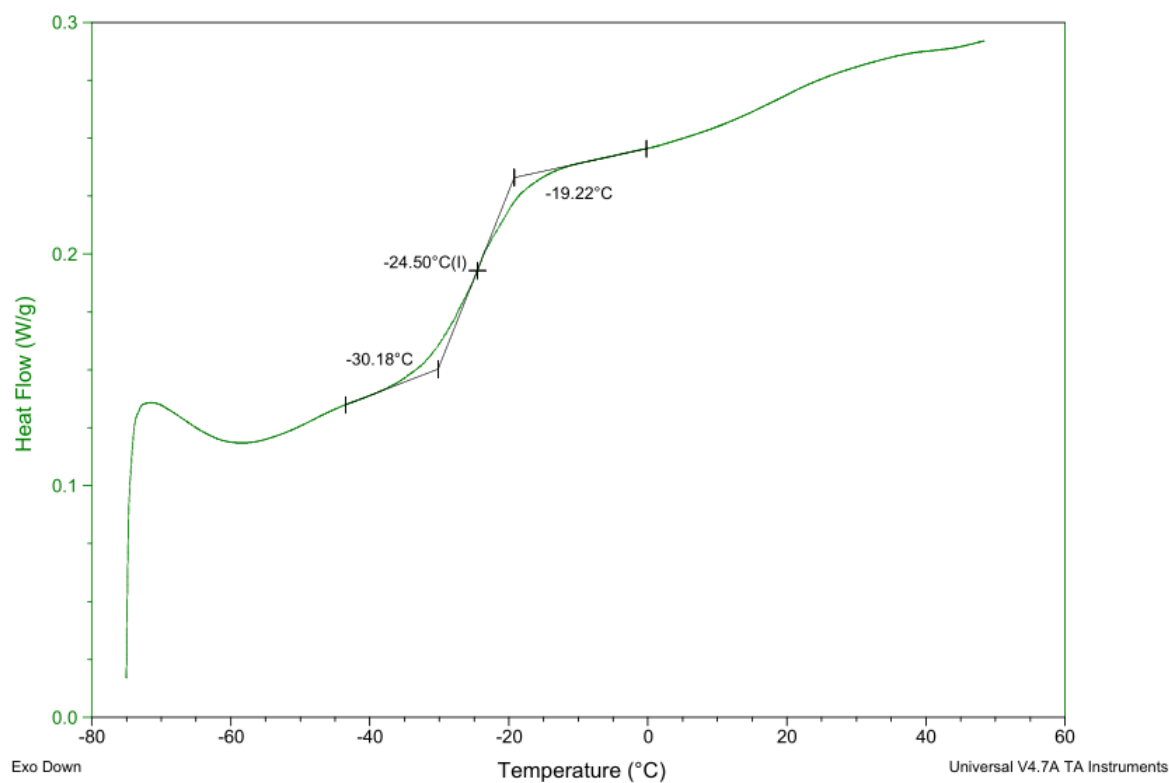


Abb. A146 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly(2-(4-methoxybenzyl)oxiran) (Poly(epoxyestragol)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 8 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC. Kühlrate 10 K/min, Heizrate 10 K/min.

Sample: MH-PEA-nach Säule-080222
Size: 7.2590 mg
Method: MH -75 H 50 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH-PEA-nach Säule-080222.003

Run Date: 08-Feb-2022 17:02
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

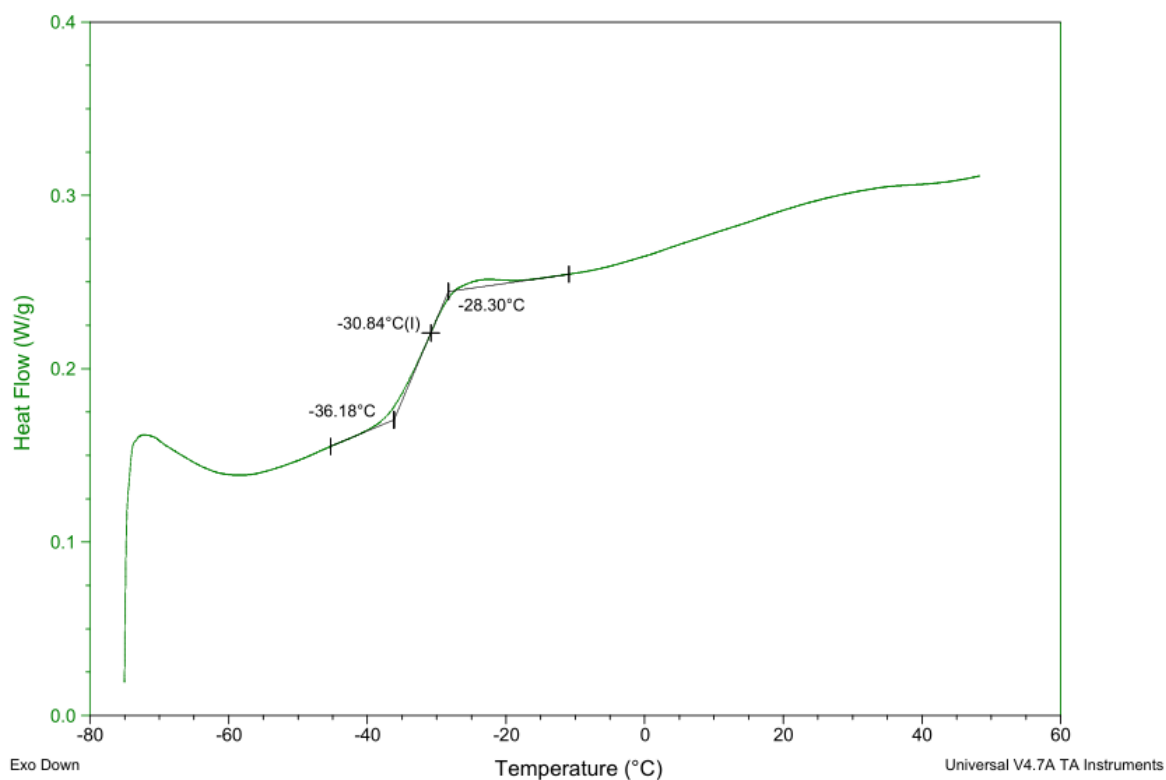


Abb. A147 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly(2-(4-methoxyphenyl)-3-methyloxiran) (Poly(epoxyanethol)) nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung von 7 vereinigten Proben aus erfolgten Bestrahlungen in der Photo-DSC. Kühlrate 10 K/min, Heizrate 5K/min.

Sample: MH-SEF-S2617-ITX-5mg-s1-80-DSC-2
Size: 4.9940 mg
Method: Bestimmung Tg
Comment: DSC-Messung

DSC

File: MH-SEF-S2617-ITX-5mg-s1-80-DSC-291122...
Operator: Lukas Appelhoff
Run Date: 29-Nov-2022 13:45
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

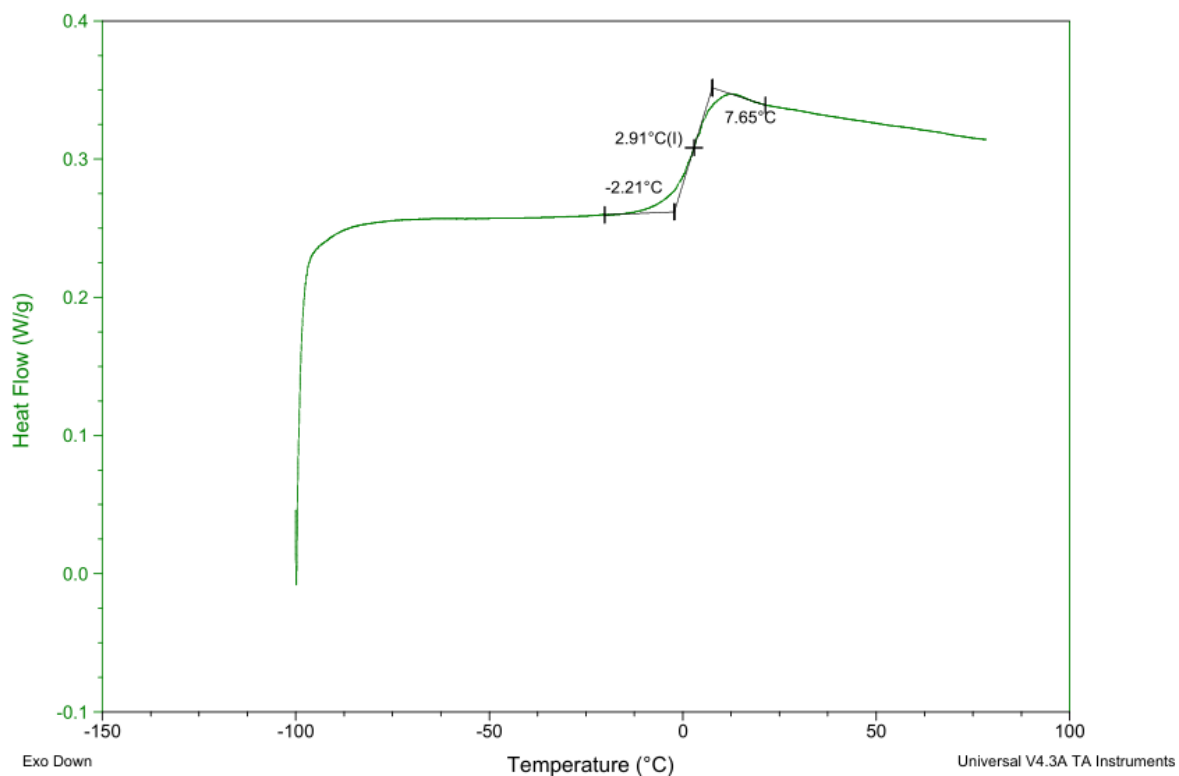


Abb. A148 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly(SEF). Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 80 °C erhitzt (5 K/min), auf -100 °C abgekühlt (5 K/min), 15 min isotherm bei -100 °C gehalten und anschließend auf 80 °C erhitzt (10 K/min).

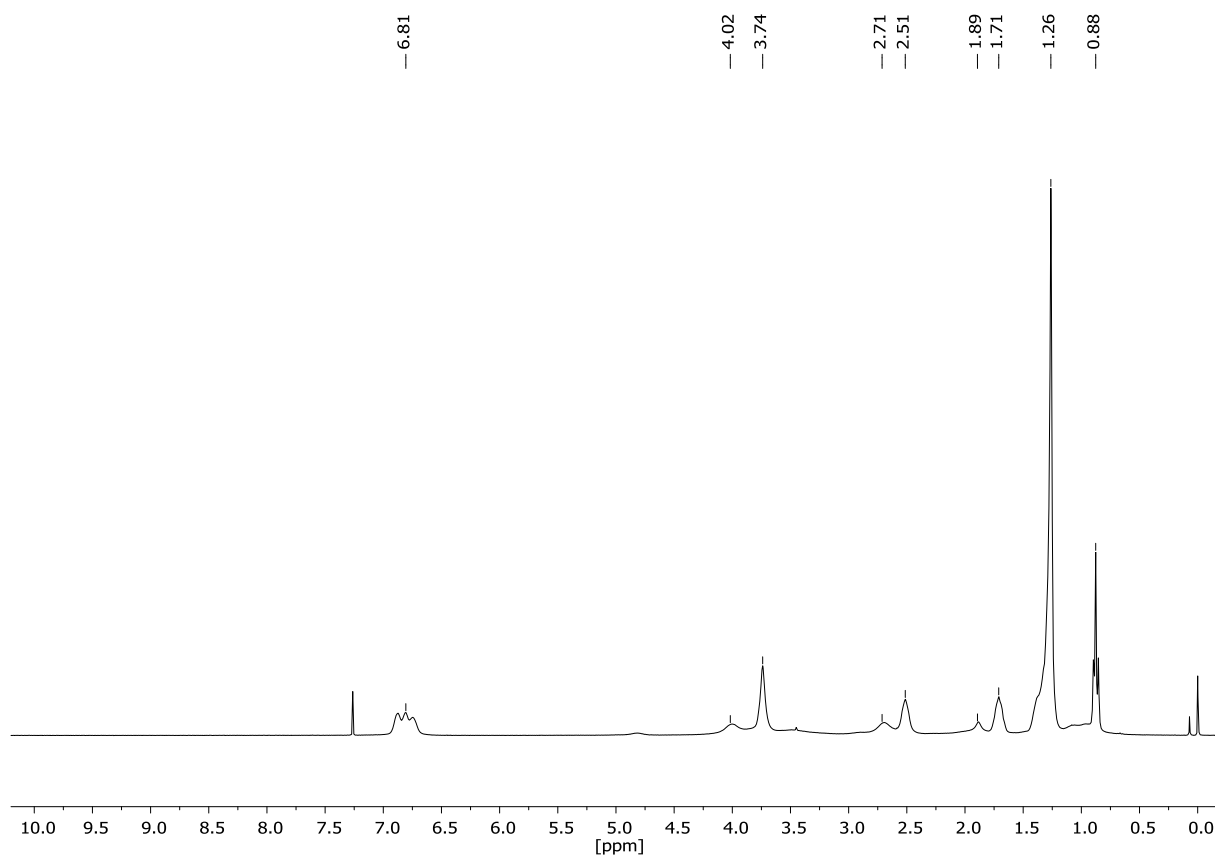


Abb. A149 ^1H -NMR-Spektrum von Poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)-phenyl-dodecanoat) und Poly(2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl)dodecanoat (Isomerengemisch) (Poly(MA-EEL)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid, gelöst in CDCl_3 .

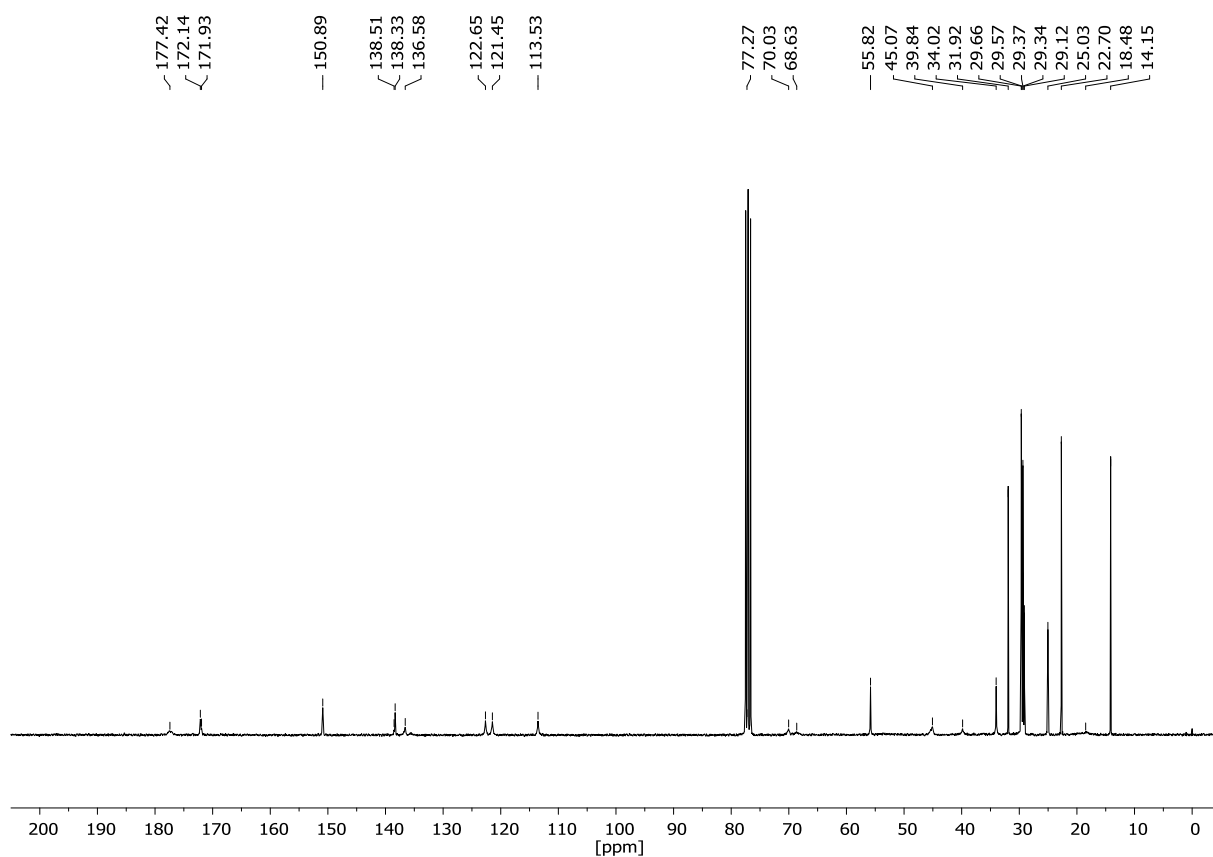


Abb. A150 ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyl-dodecanoat) und Poly(2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyl)dodecanoat (Isomerengemisch) (Poly(MA-EEL)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid, gelöst in CDCl_3 .

Sample: MH-PMA-EEL-190521
Size: 9.2880 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K
Comment: 2. Messung

DSC

File: ...MH-PMA-EEL-190521.003_Ren1023221436
Operator: Seithümmner
Run Date: 23-Oct-2022 14:37
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

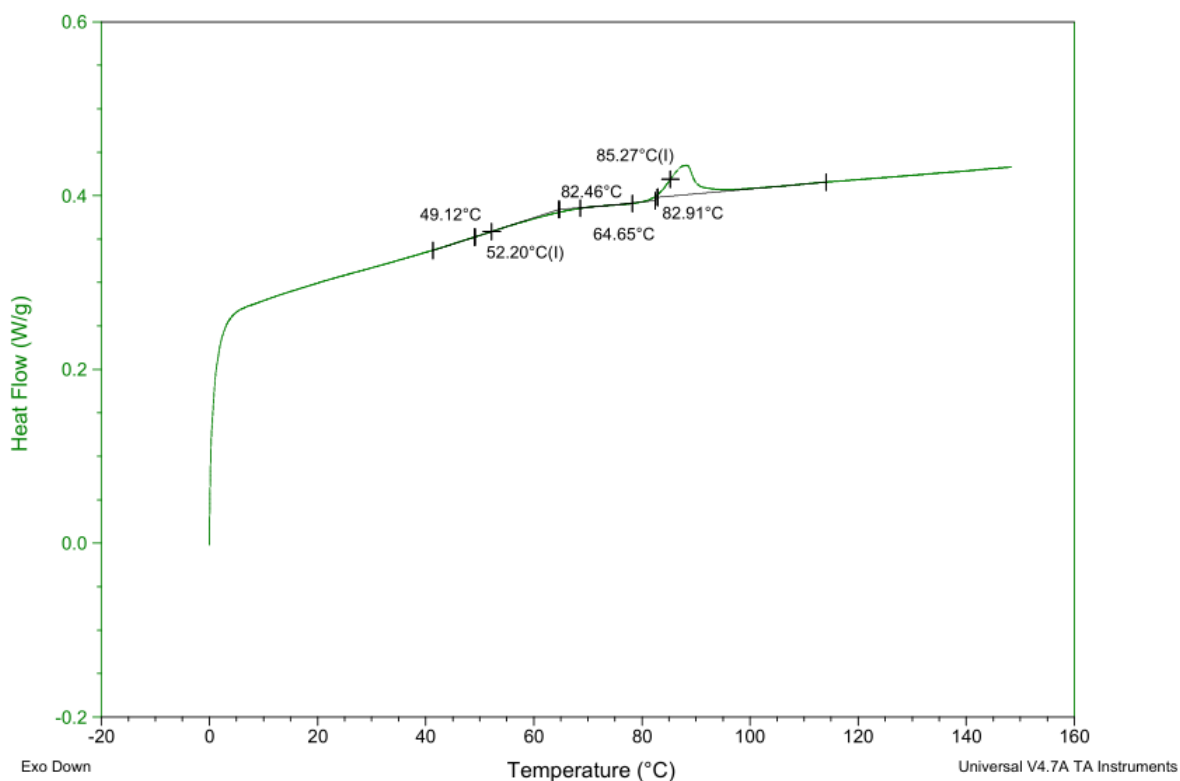


Abb. A151 DSC-Kurve von Poly(2-methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat / 2-methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat) (Isomerenmischung) (Poly(MA-EEL)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid. Die DSC-Messung wurde im Bereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

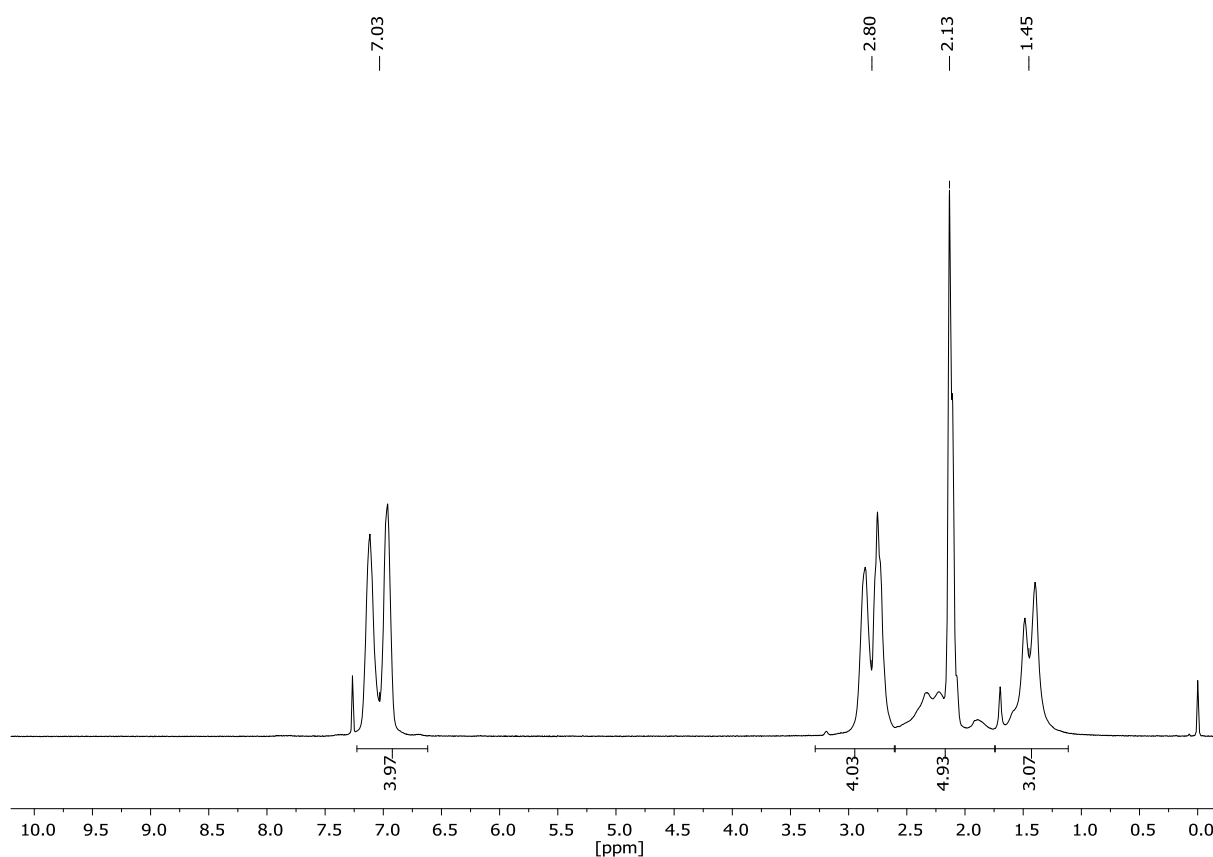


Abb. A152 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) (Poly(HKMA)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid, gelöst in CDCl_3 .

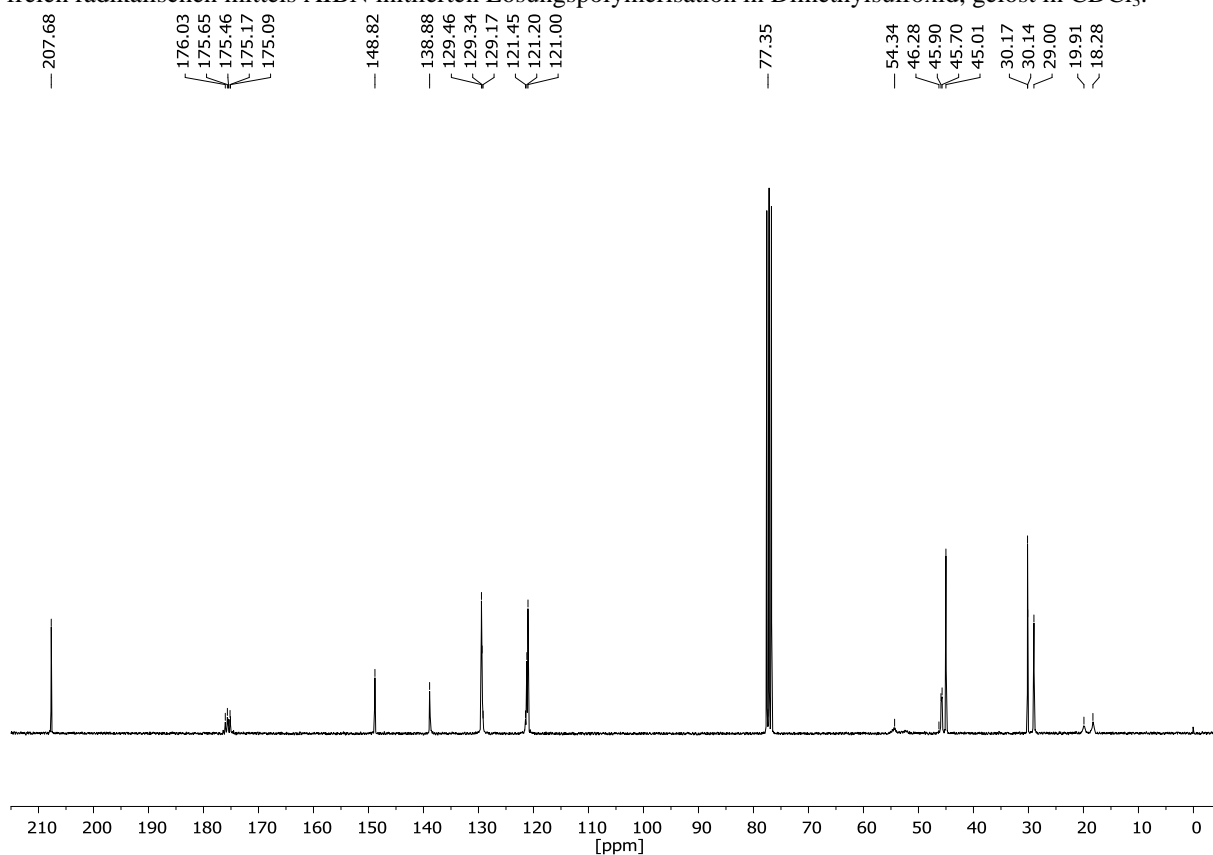


Abb. A153 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) (Poly(HKMA)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid, gelöst in CDCl_3 .

Sample: Heinz PHKMA_DMSO 1 27.02.2019
Size: 6.4660 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...Heinz PHKMA_DMSO 1 Feb 27.003

Run Date: 27-Feb-2019 12:08
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

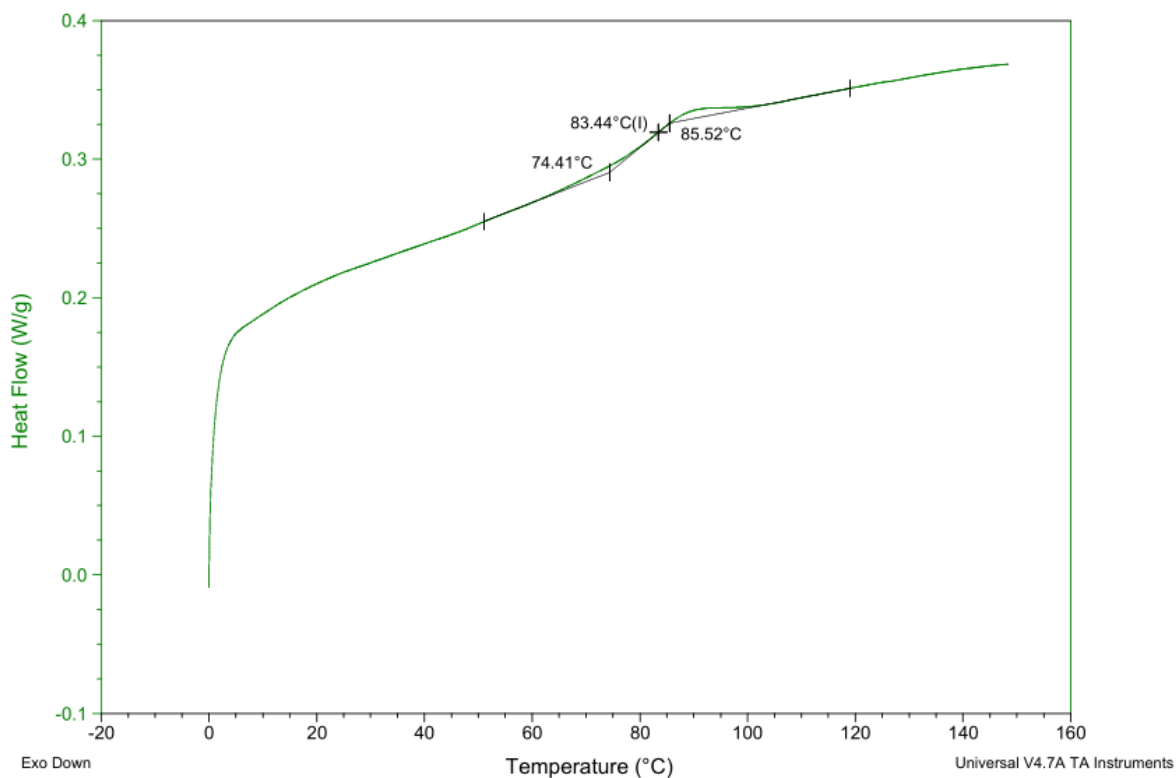


Abb. A154 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) (Poly(HKMA)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid. Die DSC-Messung wurde im Bereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

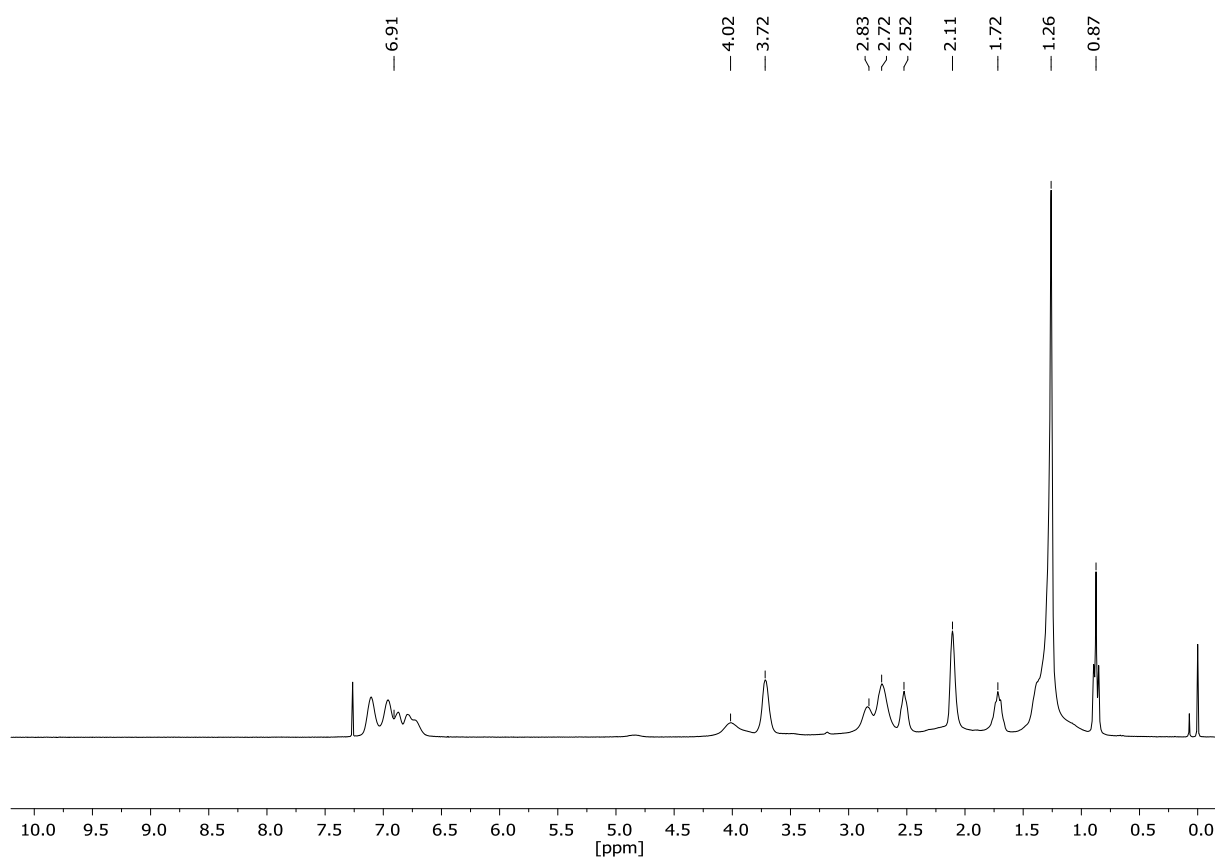


Abb. A155 ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers Poly(MA-EEL-co-HKMA) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid, gelöst in CDCl_3 . Als erstes Monomer wurde das Isomerengemisch aus 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL) verwendet. 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) wurde als Comonomer gewählt.

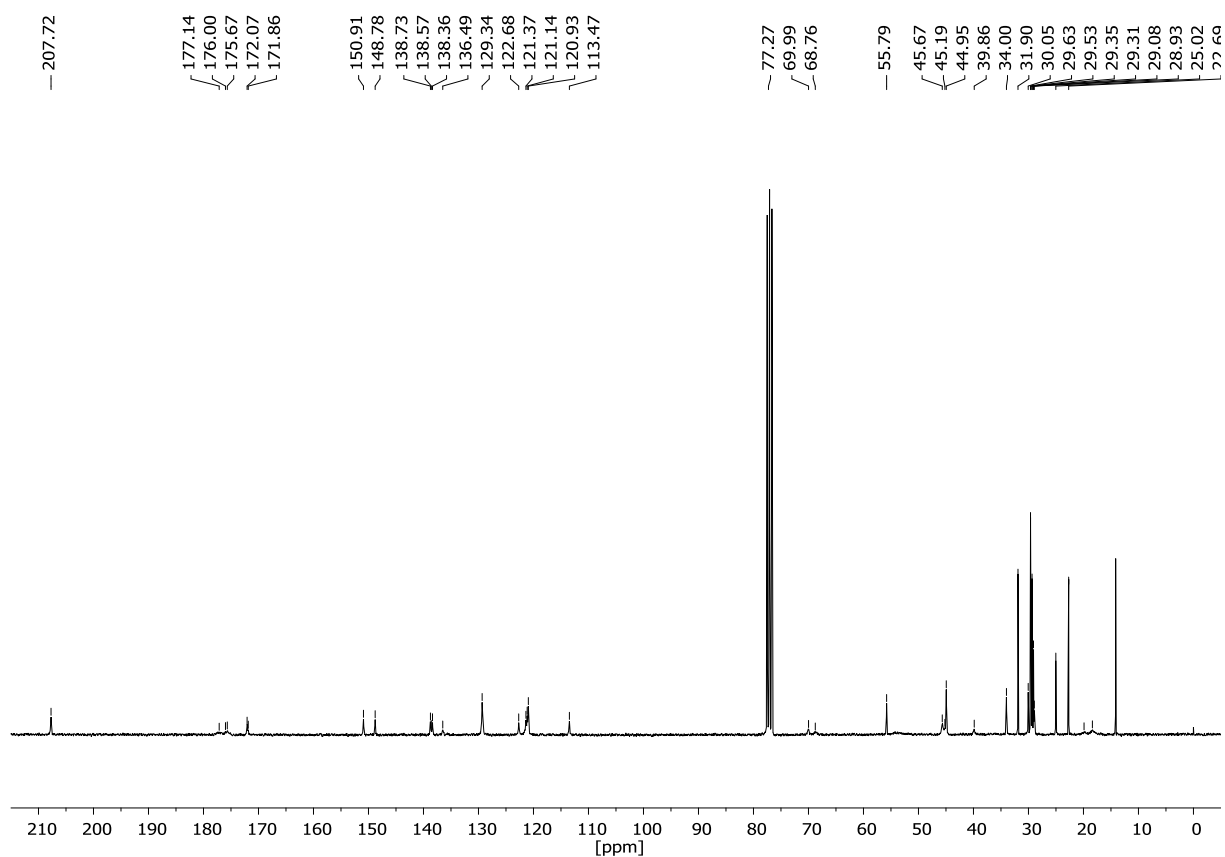


Abb. A156 ^{13}C -NMR-Spektrum des Copolymers Poly(MA-EEL-*co*-HKMA) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid, gelöst in CDCl_3 . Als erstes Monomer wurde das Isomerengemisch aus 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL) verwendet. 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) wurde als Comonomer gewählt.

Sample: MH-PMA-EEL-co-HKMA-1-231022
 Size: 9.2710 mg
 Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH-PMA-EEL-co-HKMA-1-231022.003
 Operator: Seithümmer
 Run Date: 23-Oct-2022 15:45
 Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

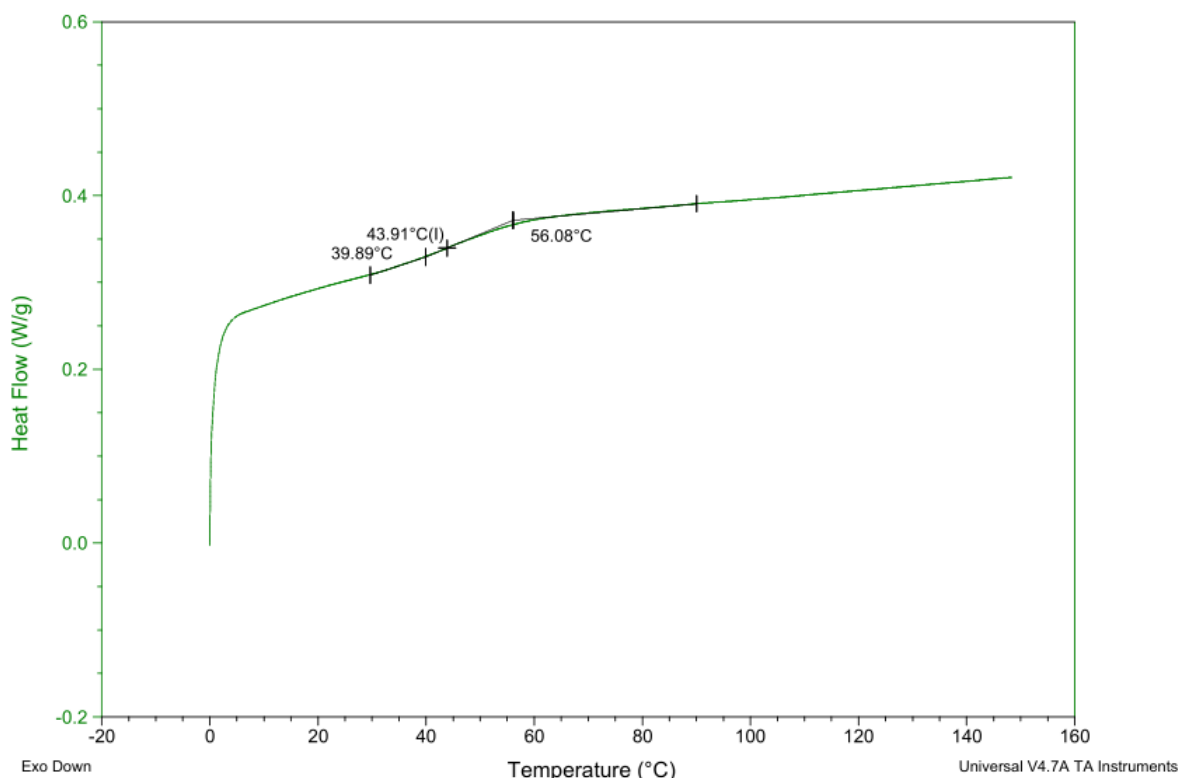


Abb. A157 DSC-Kurve des Copolymers Poly(MA-EEL-co-HKMA) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid. Als erstes Monomer wurde das Isomerengemisch aus 2-Methoxy-4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)phenyldodecanoat und 2-Methoxy-4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)phenyldodecanoat (MA-EEL) verwendet. 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) wurde als Comonomer gewählt. Die DSC-Messung wurde im Bereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

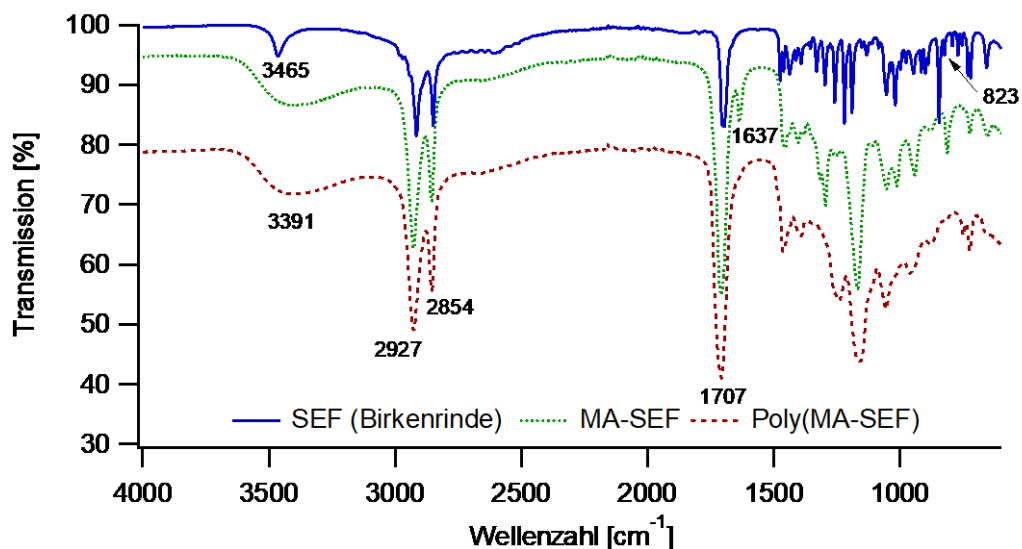


Abb. A158 FT-IR-Spektren von 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecansäure (SEF) (durchgezogene Linie) aus der Depolymerisation von Suberin aus gemahlener, mit Methanol erschöpfend extrahierter und getrockneter Birkenrinde, dem Isomerengemisch bestehend aus 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (MA-SEF) (punktierte Linie) und des aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid erhaltenen Polymers Poly(MA-SEF) (gestrichelte Linie).

Sample: MH-PMA-SEF-aus-DMSO
Size: 9.8960 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: MH-PMA-SEF-aus-DMSO.003_Ren1203221527
Operator: Seithümmner
Run Date: 03-Dec-2022 15:28
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

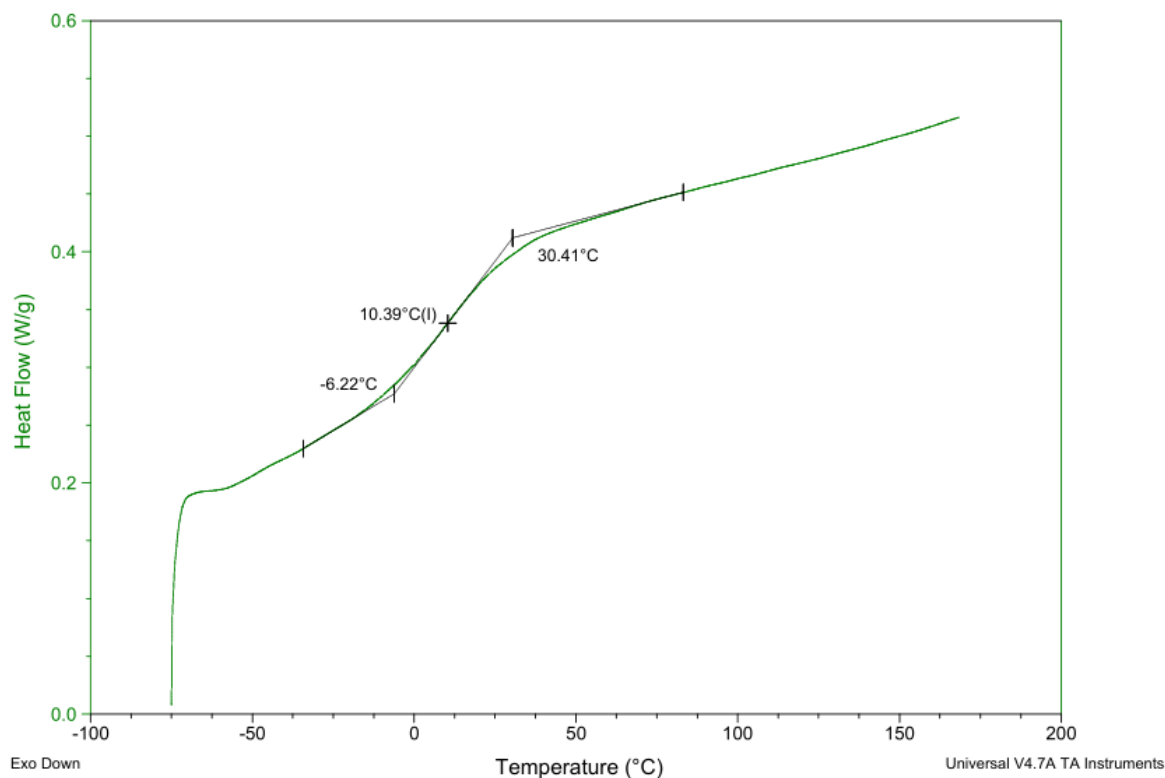


Abb. A159 DSC-Kurve von Poly(MA-SEF) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid. Als Monomer wurde das Isomerengemisch aus 9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure und 9-(Methacryloyloxy)-10,18-dihydroxyoctadecansäure (MA-SEF) verwendet. Die DSC-Messung wurde im Bereich von -75 – 170 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

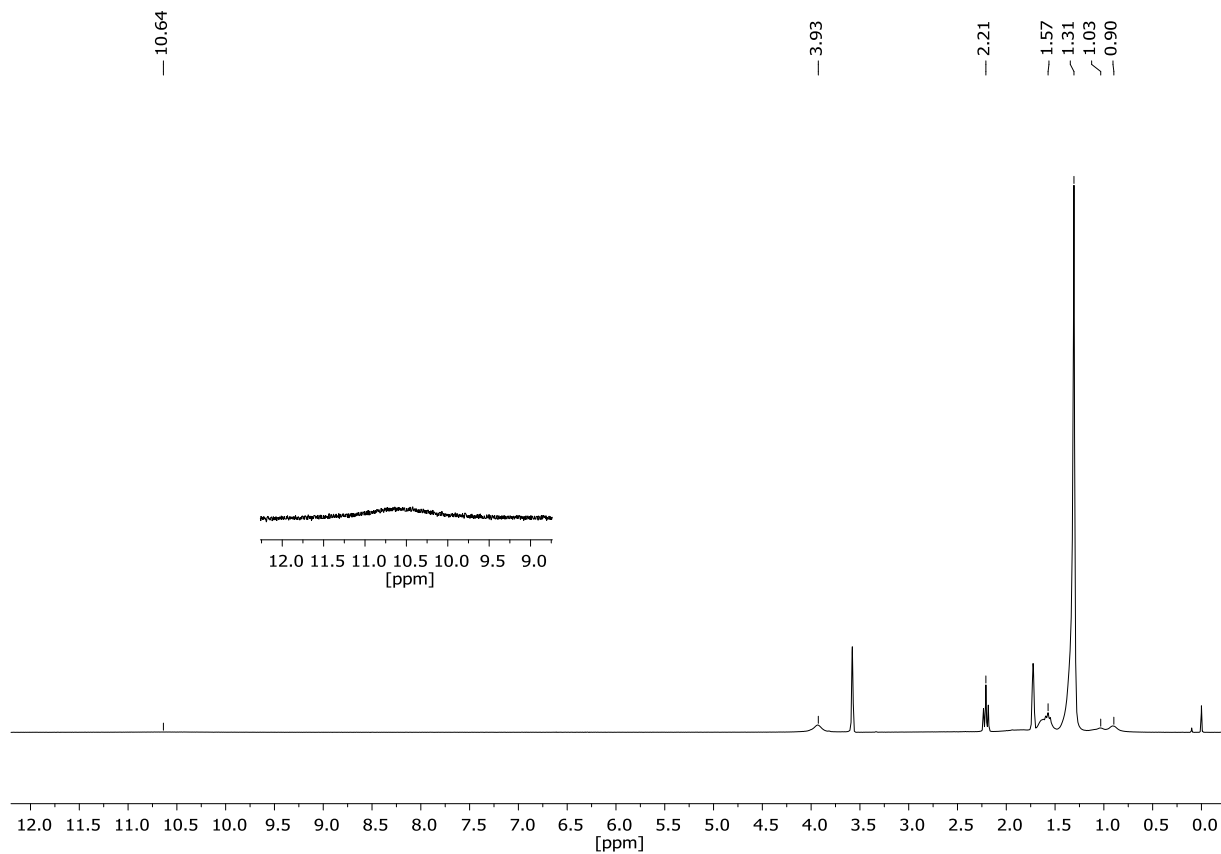


Abb. A160 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(22-(methacryloyloxy)docosansäure) (Poly(MA-HDS)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid, gelöst in $\text{THF-}d_8$.

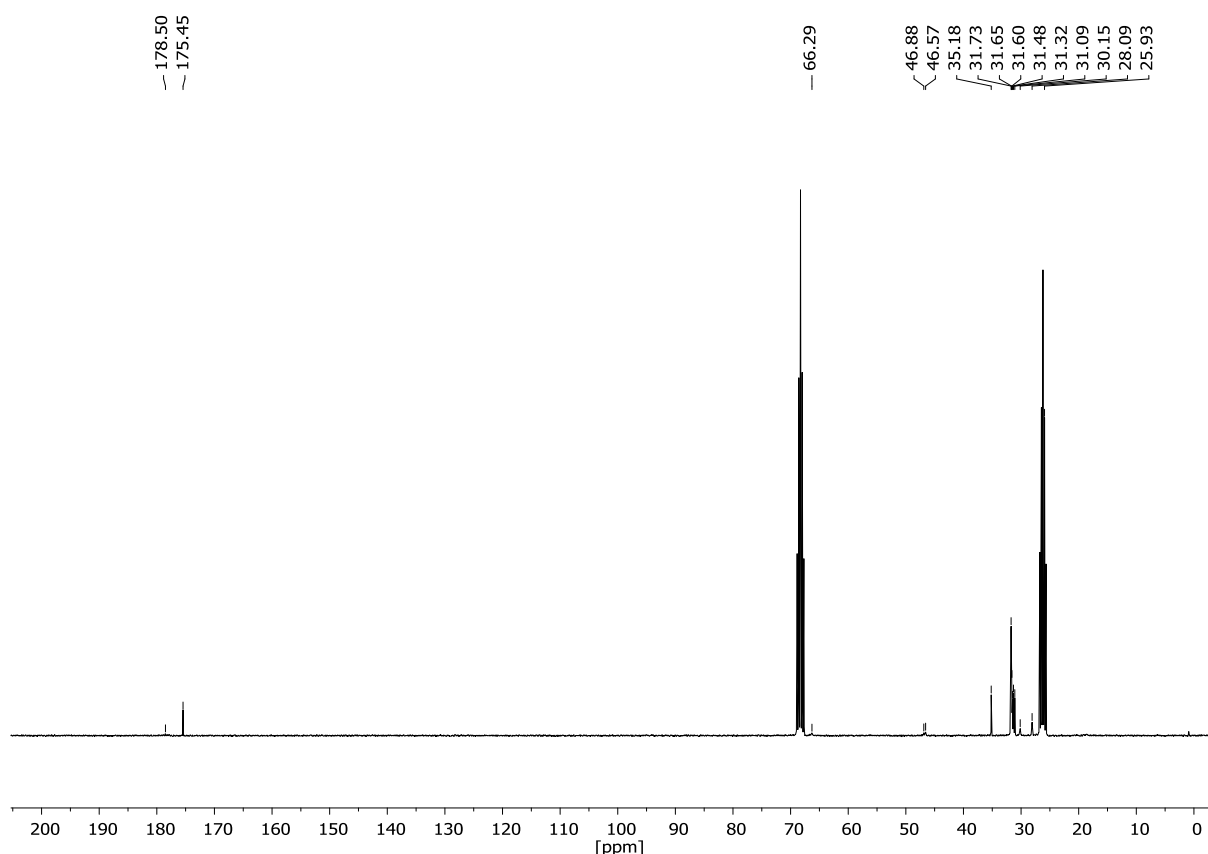


Abb. A161 ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly(22-(methacryloyloxy)docosanoic acid) (Poly(MA-HDS)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid, gelöst in $\text{THF-}d_8$.

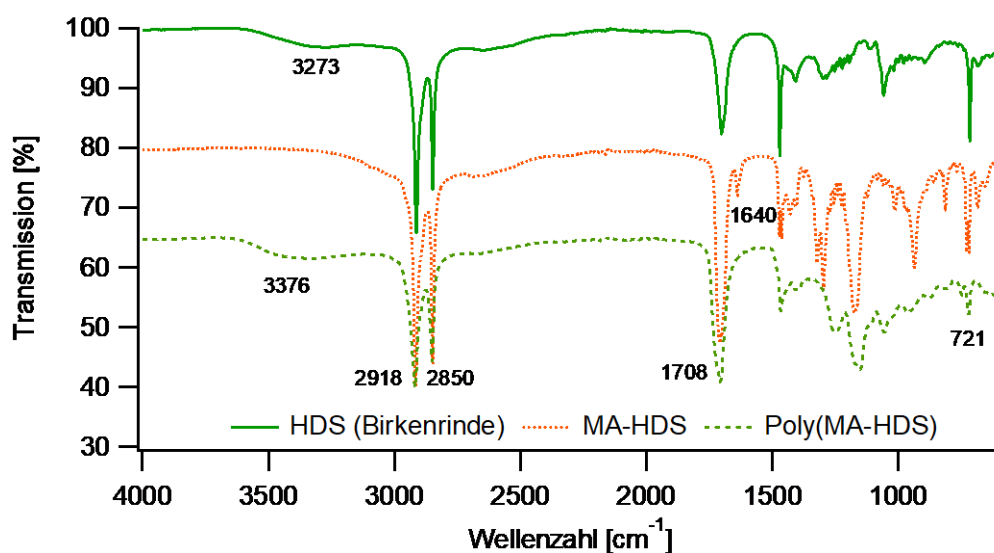


Abb. A162 FT-IR-Spektren von 22-Hydroxydocosanoic acid (22-HDS) (durchgezogene Linie) aus der Depolymerisation von Suberin aus gemahlener, mit Methanol erschöpfend extrahierter und getrockneter Birkenrinde, 22-(Methacryloyloxy)docosanoic acid (MA-HDS) (punktierete Linie) und Poly(22-(methacryloyloxy)docosanoic acid) (Poly(MA-HDS)) (gestrichelte Linie) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid.

Sample: MH-PMA-HDS-v171022-261022 5KMin
Size: 9.0660 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: ...MH-PMA-HDS-v171022-261022 5KMin.003
Operator: Seithümmel
Run Date: 26-Oct-2022 17:08
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

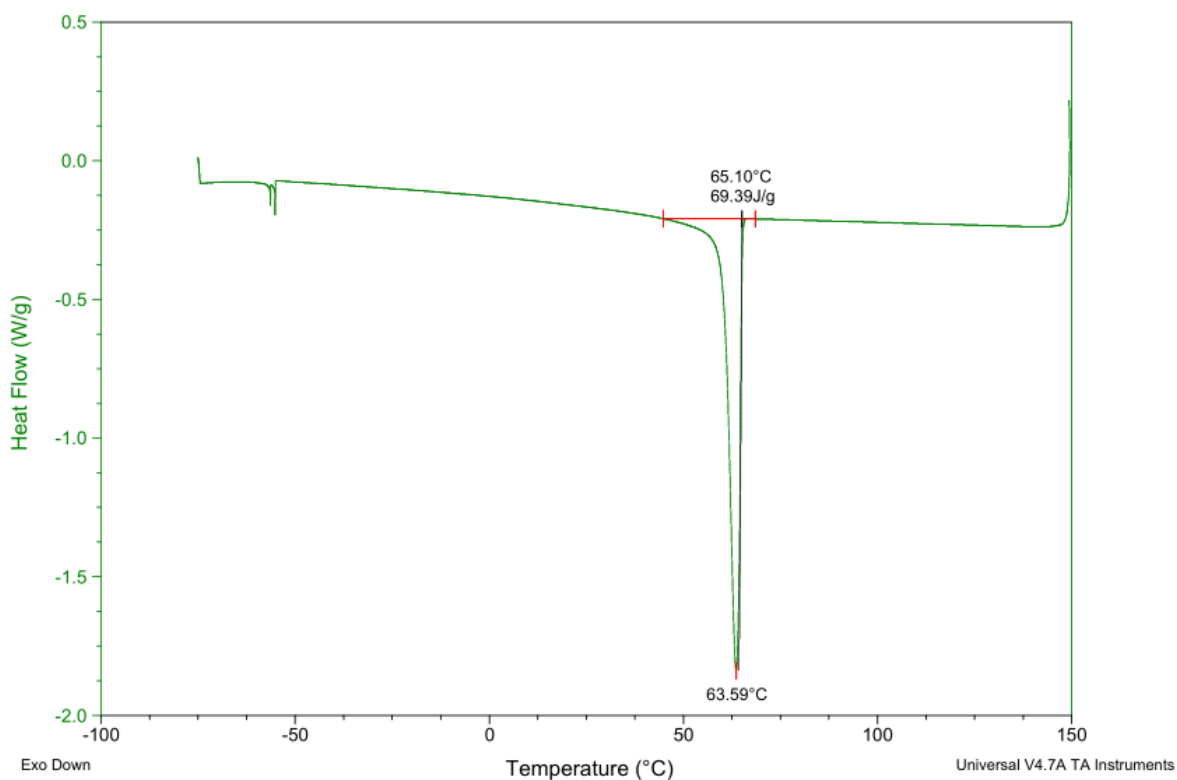


Abb. A163 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von Poly(22-(methacryloyloxy)docosanoic acid) (Poly(MA-HDS)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid. Die DSC-Messung wurde im Bereich von -75 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 5 K/min durchgeführt.

Sample: MH-PMA-HDS-v171022-261022 5KMin
Size: 9.0660 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: ...MH-PMA-HDS-v171022-261022 5KMin.003
Operator: Seithümmner
Run Date: 26-Oct-2022 17:08
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

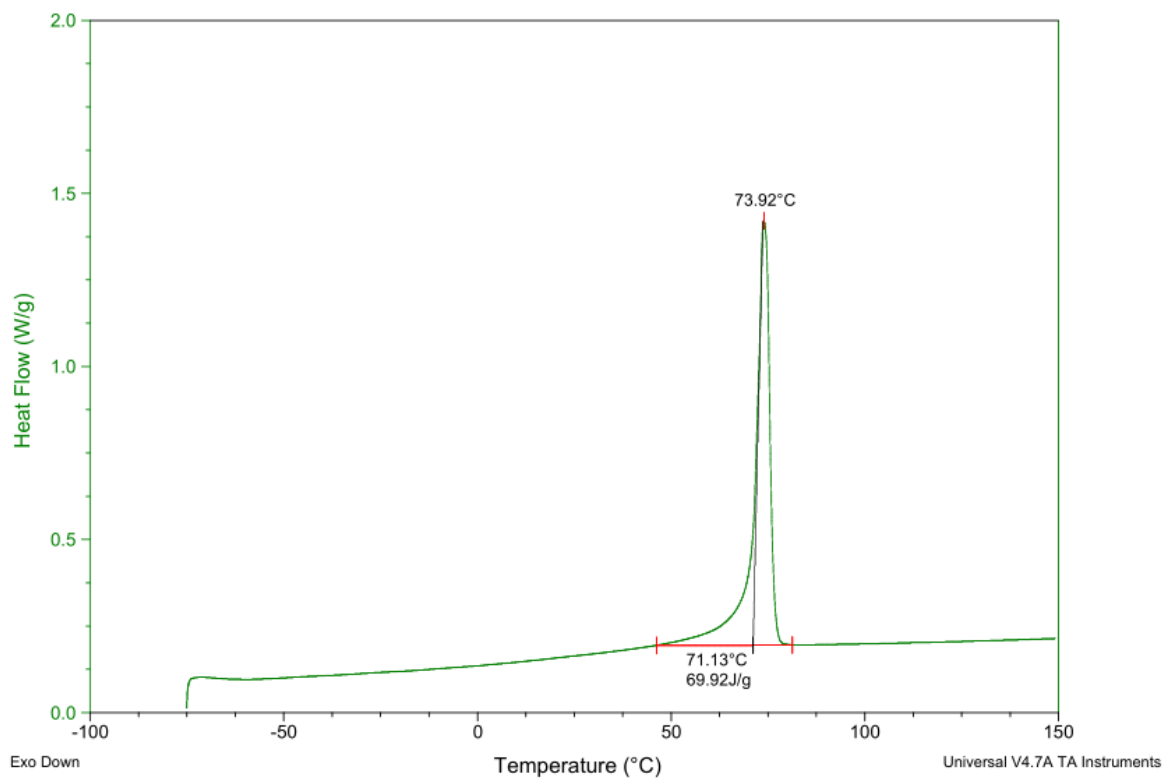


Abb. A164 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly(22-(methacryloyloxy)docosanoic acid) (Poly(MA-HDS)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid. Die DSC-Messung wurde im Bereich von -75 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 5 K/min durchgeführt.

Sample: MH-PMA-HDS-v171022-241022
Size: 9.0660 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: F:\...MH-PMA-HDS-v171022-241022.003
Operator: Seithümmner
Run Date: 24-Oct-2022 11:32
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

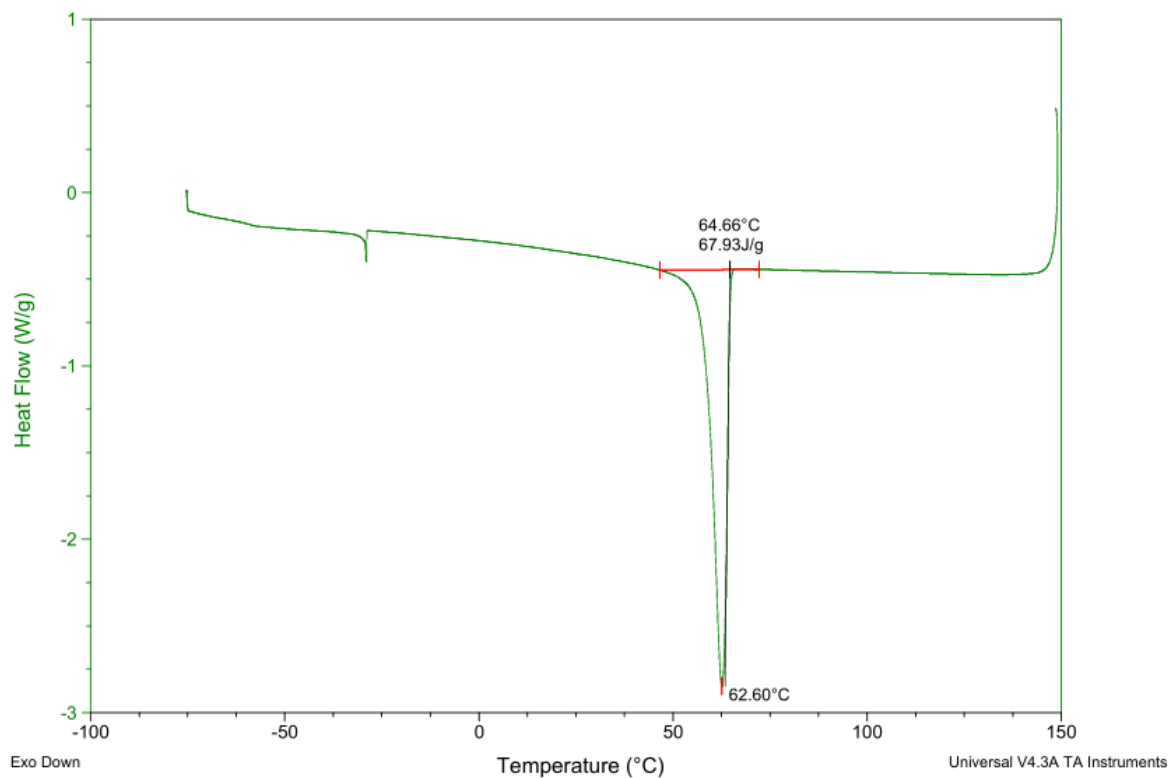


Abb. A165 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von Poly(22-(methacryloyloxy)docosanoic acid) (Poly(MA-HDS)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid. Die DSC-Messung wurde im Bereich von -75 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-PMA-HDS-v171022-241022
Size: 9.0660 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: F:\...MH-PMA-HDS-v171022-241022.003
Operator: Seithümmel
Run Date: 24-Oct-2022 11:32
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

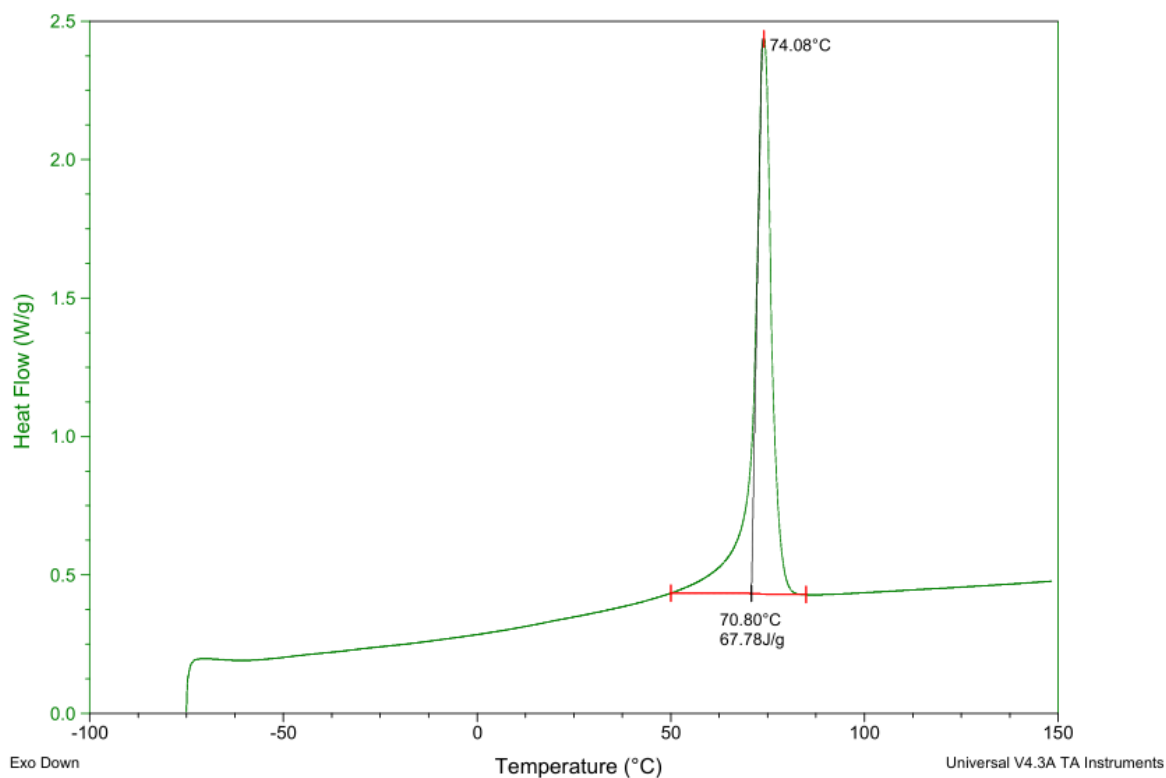


Abb. A166 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly(22-(methacryloyloxy)docosanoic acid) (Poly(MA-HDS)) aus der freien radikalischen mittels AIBN initiierten Lösungspolymerisation in Dimethylsulfoxid. Die DSC-Messung wurde im Bereich von -75 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

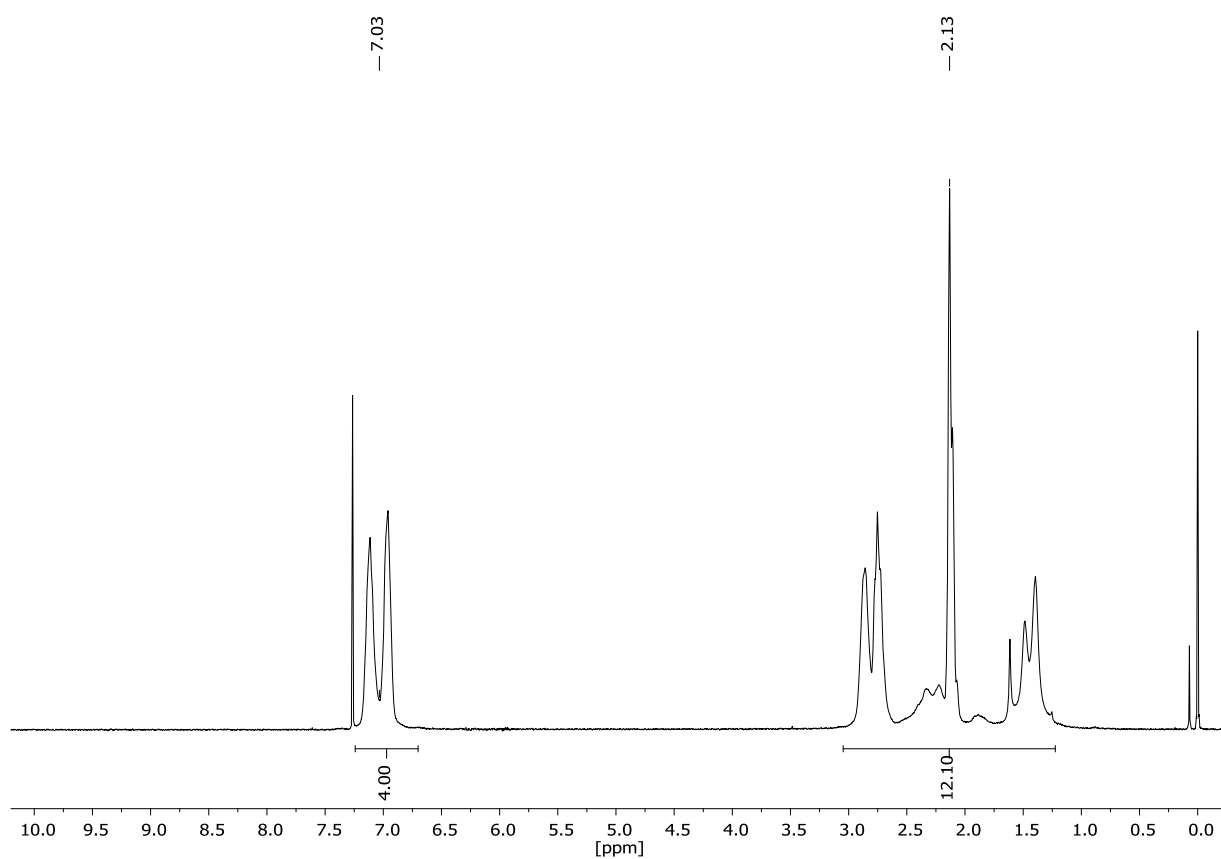


Abb. A167 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) aus einer freien radikalischen, mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Diethylcarbonat nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

Sample: MH-PHKMA-DEC-1h-180123
Size: 8.2810 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH-PHKMA-DEC-1h-180123.003
Operator: Schmitz
Run Date: 18-Jan-2023 12:52
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

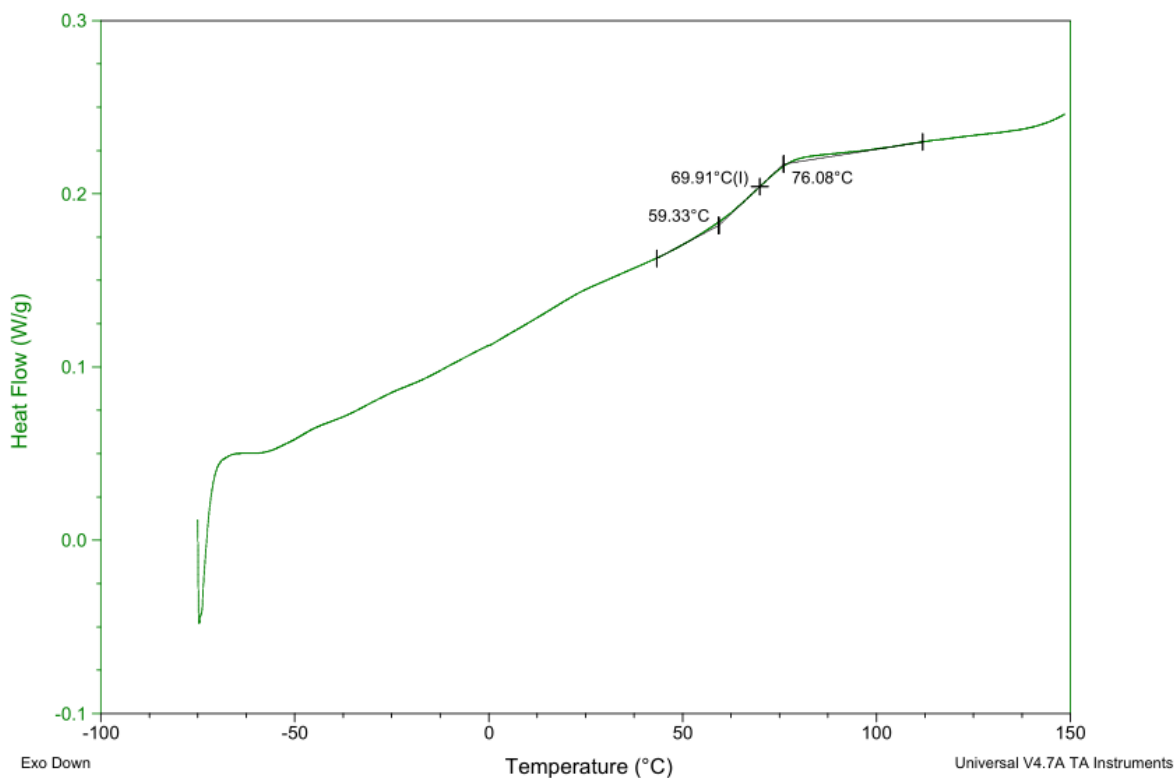


Abb. A168 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Diethylcarbonat bei einer Reaktionsdauer von 60 Minuten und einer Reaktionstemperatur von 70 °C. Die DSC-Messung wurde im Bereich von -75 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

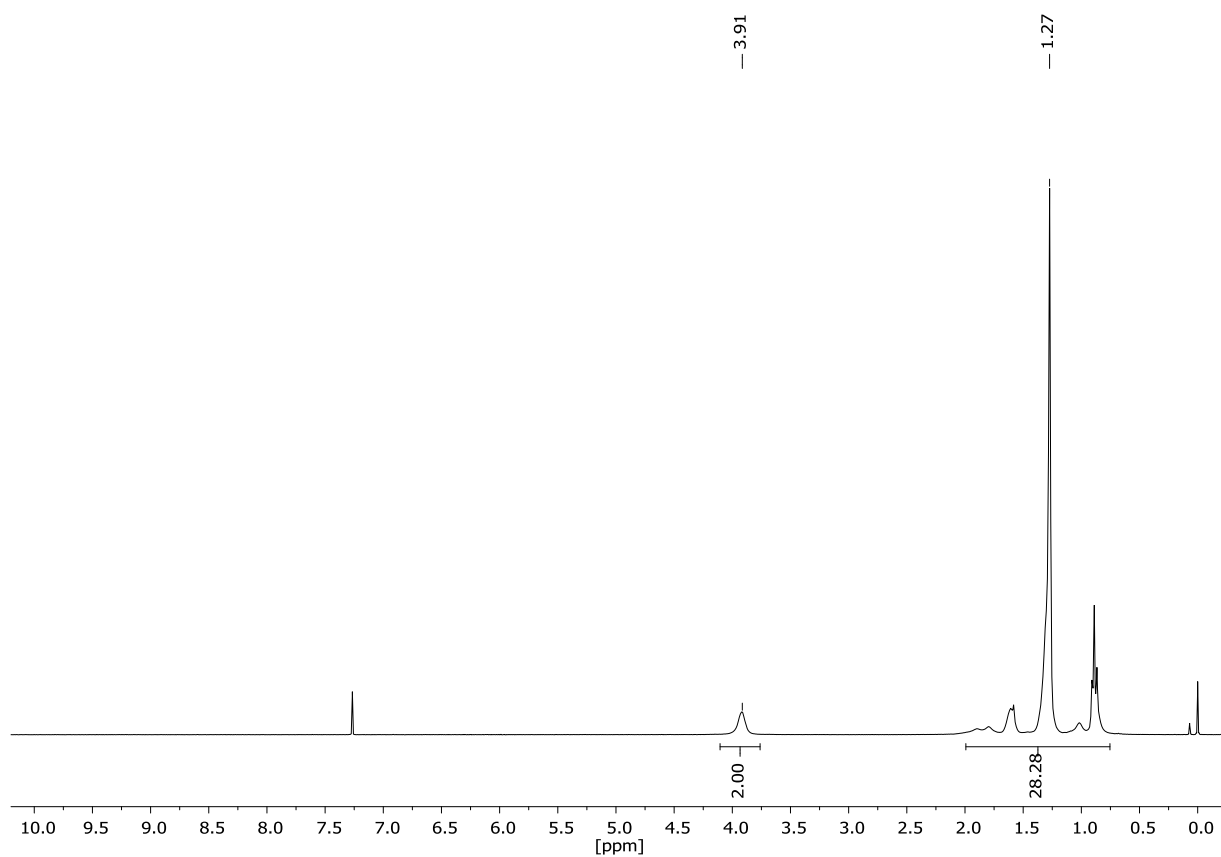


Abb. A169 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(laurylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Diethylcarbonat nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

Sample: MH-PLMA-DEC-1h-180123
Size: 8.3600 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH-PLMA-DEC-1h-180123.003
Operator: Schmitz
Run Date: 18-Jan-2023 14:23
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

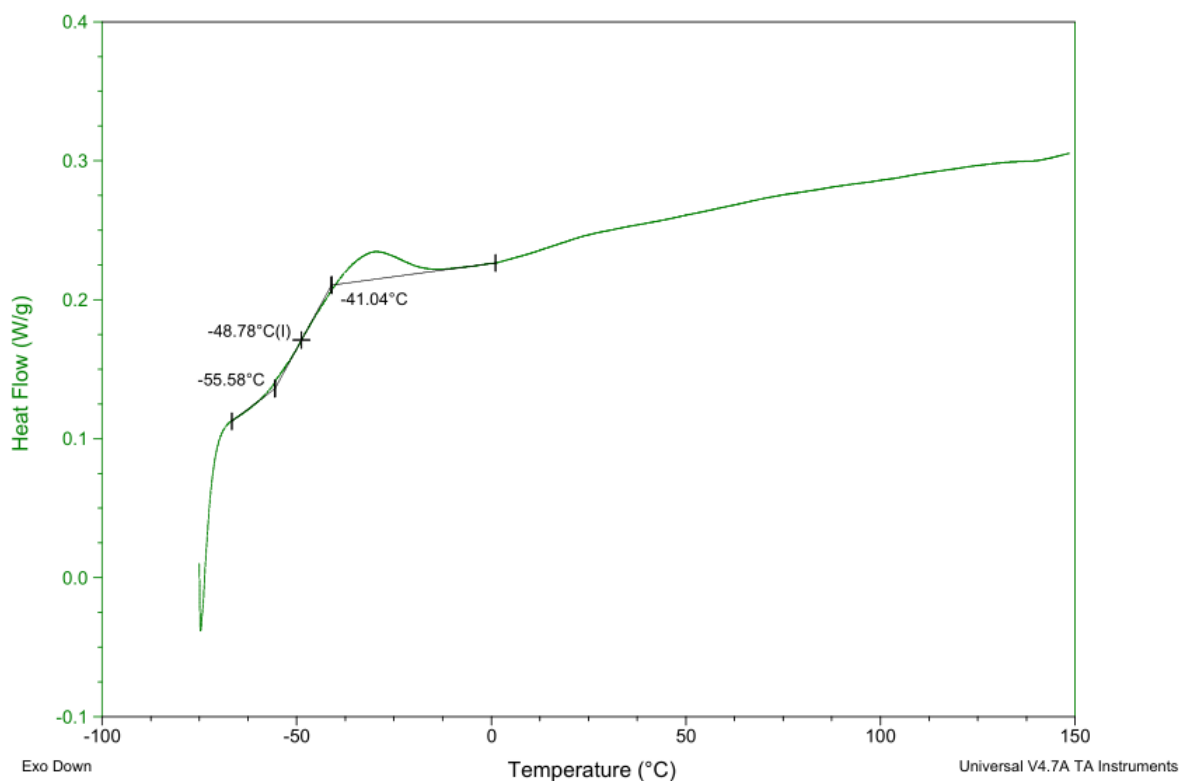


Abb. A170 DSC-Kurve von Poly(laurylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Diethylcarbonat bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Die DSC-Messung wurde im Bereich von -75 – 100 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

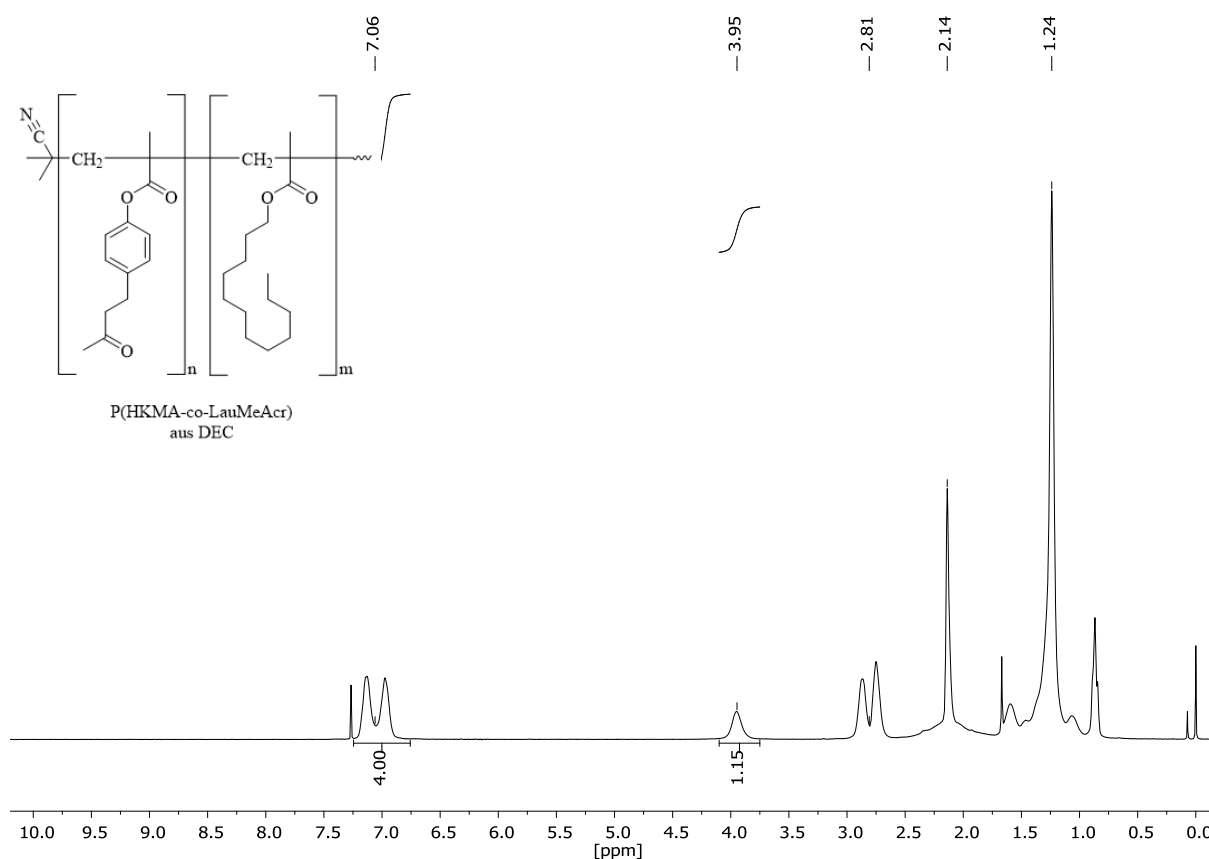


Abb. A171 ^1H -NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-laurylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Diethylcarbonat mit einem molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,5$ nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten, gemessen in CDCl_3 . Das Integral der Ringprotonen wurde auf 4 normiert.

Tab. A1 Ergebnisse der freien radikalischen statistischen mittels AIBN initiierten Copolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)-butan-2-on (HKMA) und Laurylmethacrylat (LMA), welche bei einer Temperatur von $70\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylcarbonat als Lösungsmittel innerhalb von 1 Stunde durchgeführt wurde. Das Verhältnis zwischen den Einsatzstoffen HKMA und LMA wurde mit $1 : 1$ ($X_{(\text{HKMA})} = 0,5$) gewählt. Die Integration der Protonenspektren erfolgte nach Normierung des Integrals der Ringprotonen von HKMA mit einer chemischen Verschiebung von ca. $7,1\text{ ppm}$ auf den Wert 4. Die Signale mit einer chemischen Verschiebung von ca. 4 ppm resultieren aus den Methylenprotonen am Kohlenstoff in α -Position zum Sauerstoff des Dodecylsubstituenten von Laurylmethacrylat.

CoPo (Min)	HKMA	LMA	Anzahl Protonen		Normierter Anteil		x (HKMA) (Ist)	x (HKMA) (Soll)	x (LMA) (Ist)	x (LMA) (Soll)
			H (Ar)	H (-O-CH ₂ -)	H (Ar)	H (-O-CH ₂ -)	H (Ar)	H (-O-CH ₂ -)	[Mol-%]	[Mol-%]
(60)	4	1,15	4	2	1	0,58	63,5	50,2	36,5	49,8

Sample: MH-PHKMA-co-LauMeAcr-D1-24-09-20
Size: 6.6400 mg
Method: MH -40 H 110 K 0 - Rampe 10K
Comment: 2. Methode

DSC

File: MH-PHKMA-co-LauMeAcr-DEC-1-2Meth-24-0...
Run Date: 24-Sep-2020 15:40
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

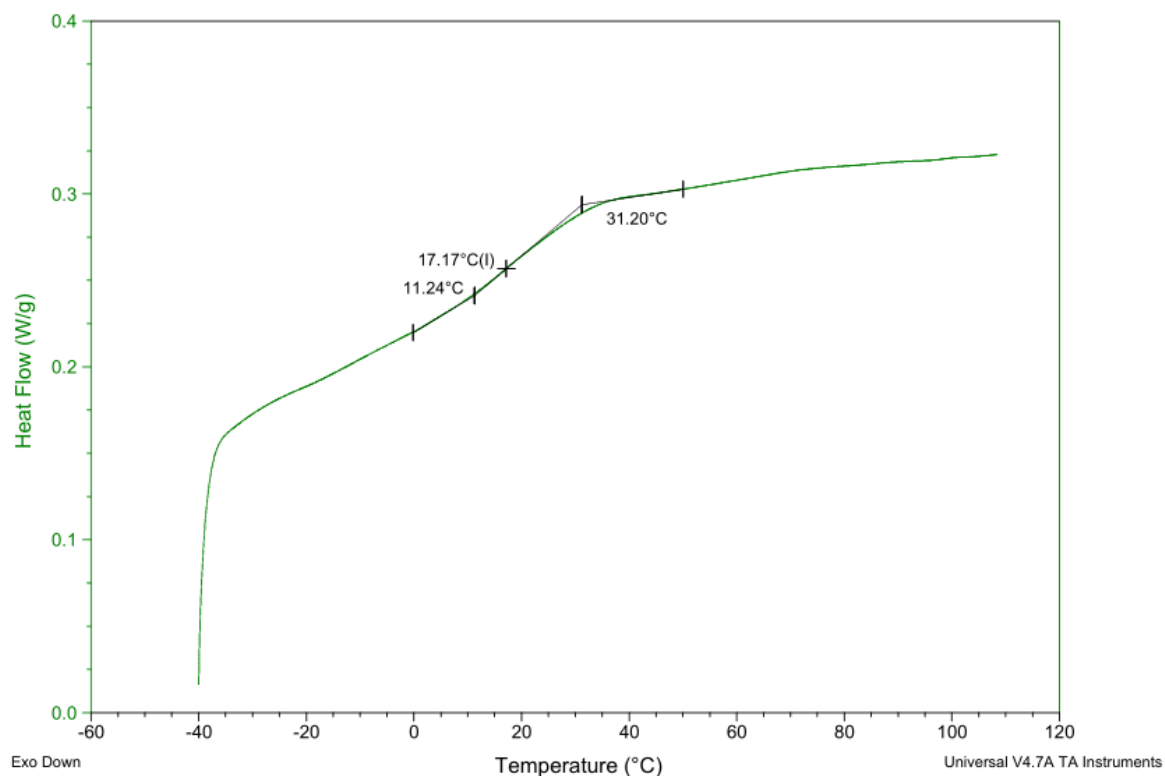


Abb. A172 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-laurylmethacrylat) aus einer freien radikalischen statistischen Copolymerisation in Lösung in Gegenwart von AIBN. Diethylcarbonat diente als Lösungsmittel. Die Reaktionsdauer betrug 60 Minuten und die Reaktionstemperatur 70 °C. Die DSC-Messung wurde im Bereich von -40 – 110 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

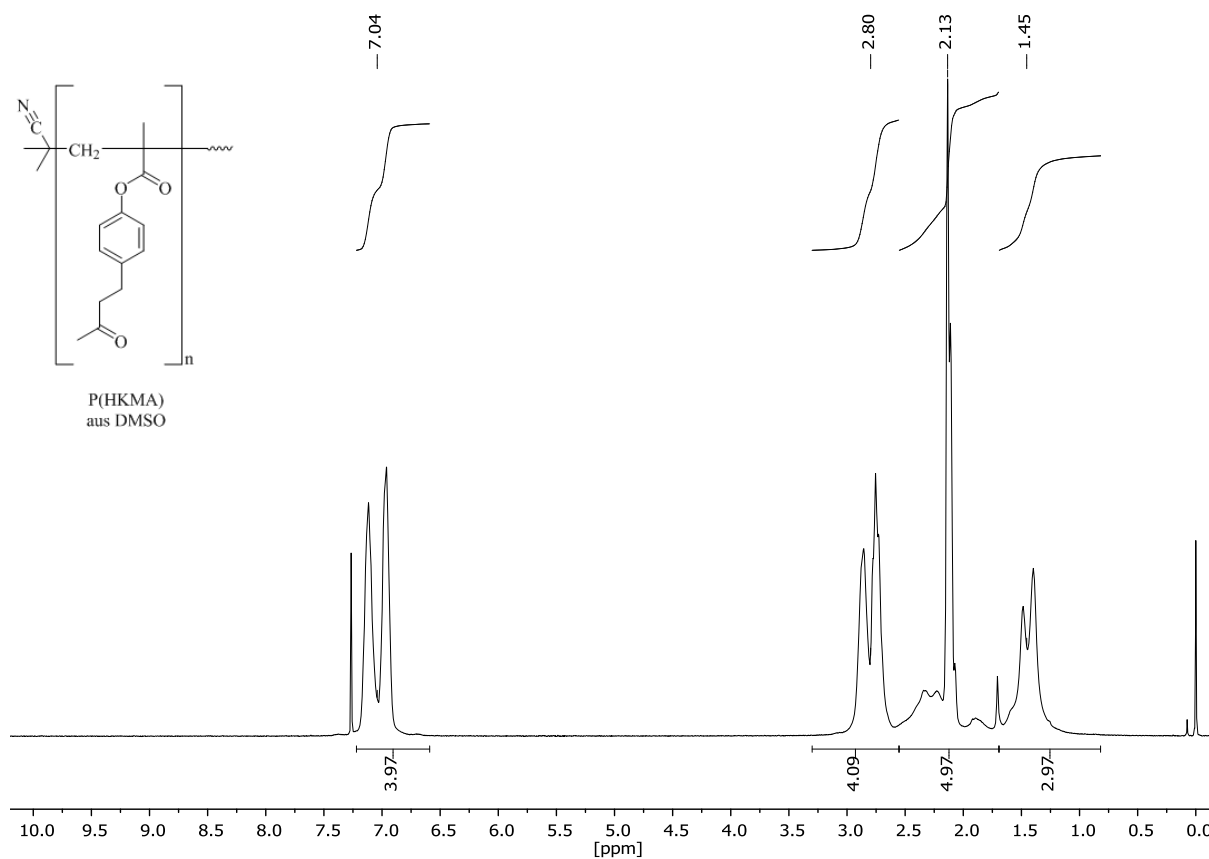


Abb. A173 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) aus einer freien radikalischen Homopolymerisation in Gegenwart von AIBN und Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten, gelöst in CDCl₃.

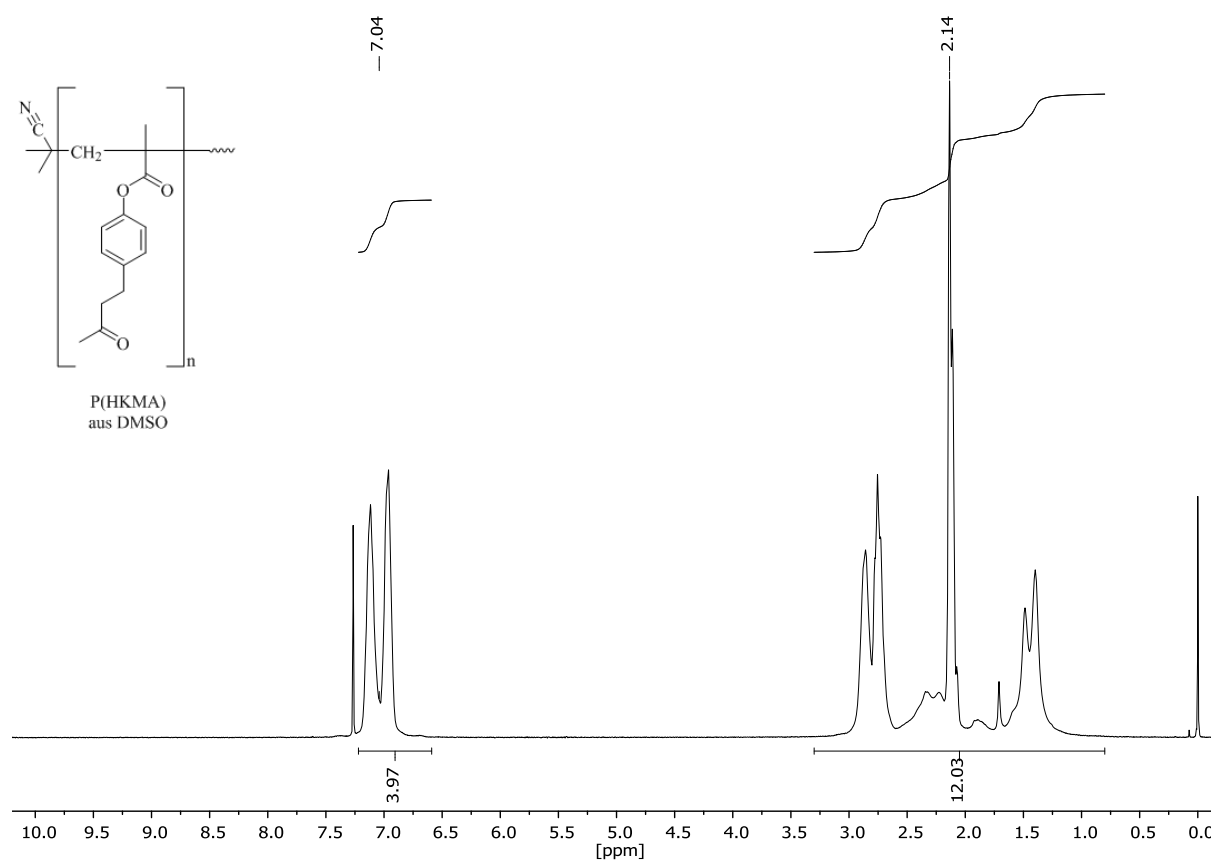


Abb. A174 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) aus einer freien radikalischen Homopolymerisation in Gegenwart von AIBN und Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten, gelöst in CDCl₃.

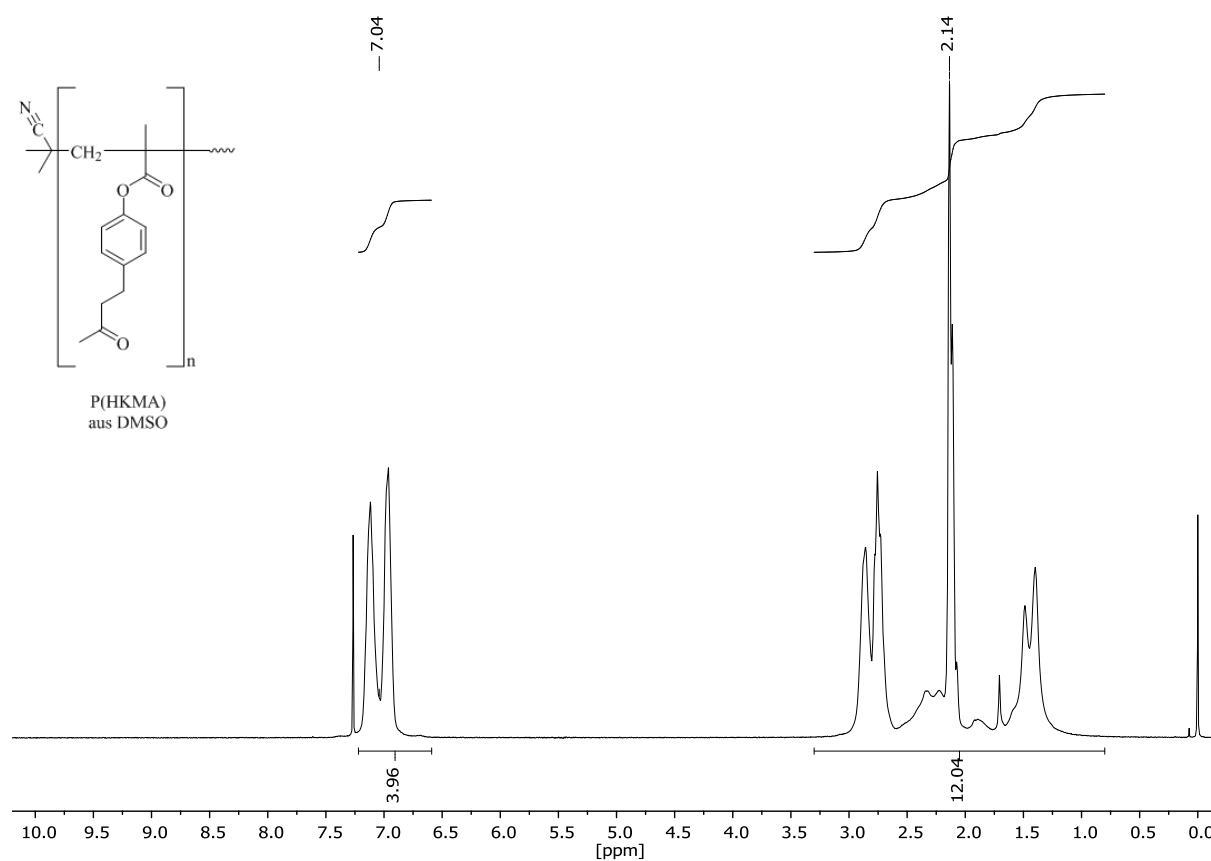


Abb. A175 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) aus einer freien radikalischen Homopolymerisation in Gegenwart von AIBN und Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in CDCl₃.

Sample: MH-PHKMA-co-BMA-1-20-r1
Size: 9.4110 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\HEINZ\MH-PHKMA-co-BMA-1-20-r1.003

Run Date: 19-Oct-2020 08:51

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

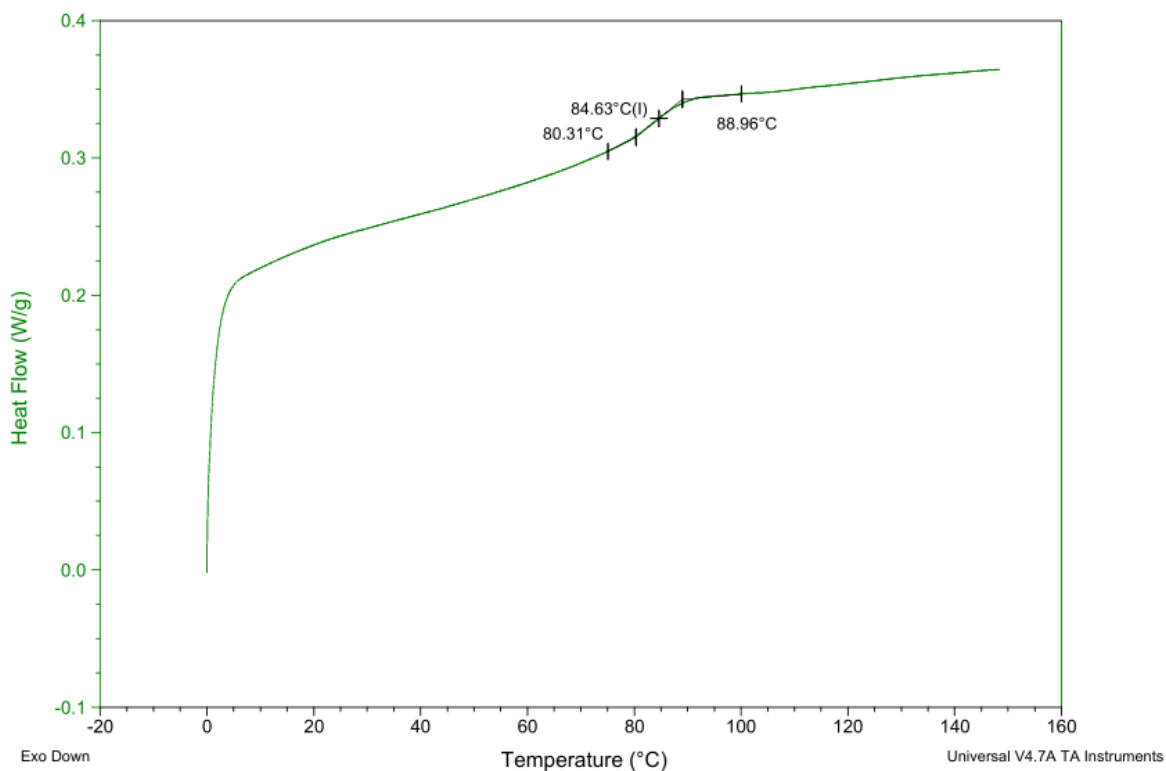


Abb. A176 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) aus einer freien radikalischen Homopolymerisation initiiert durch AIBN in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel, bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C nach einer Reaktionsdauer von 20 Minuten. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-PHKMA-co-BMA-1-40-r1
Size: 9.2870 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH-PHKMA-co-BMA-1-40-r1.003

Run Date: 19-Oct-2020 11:20

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

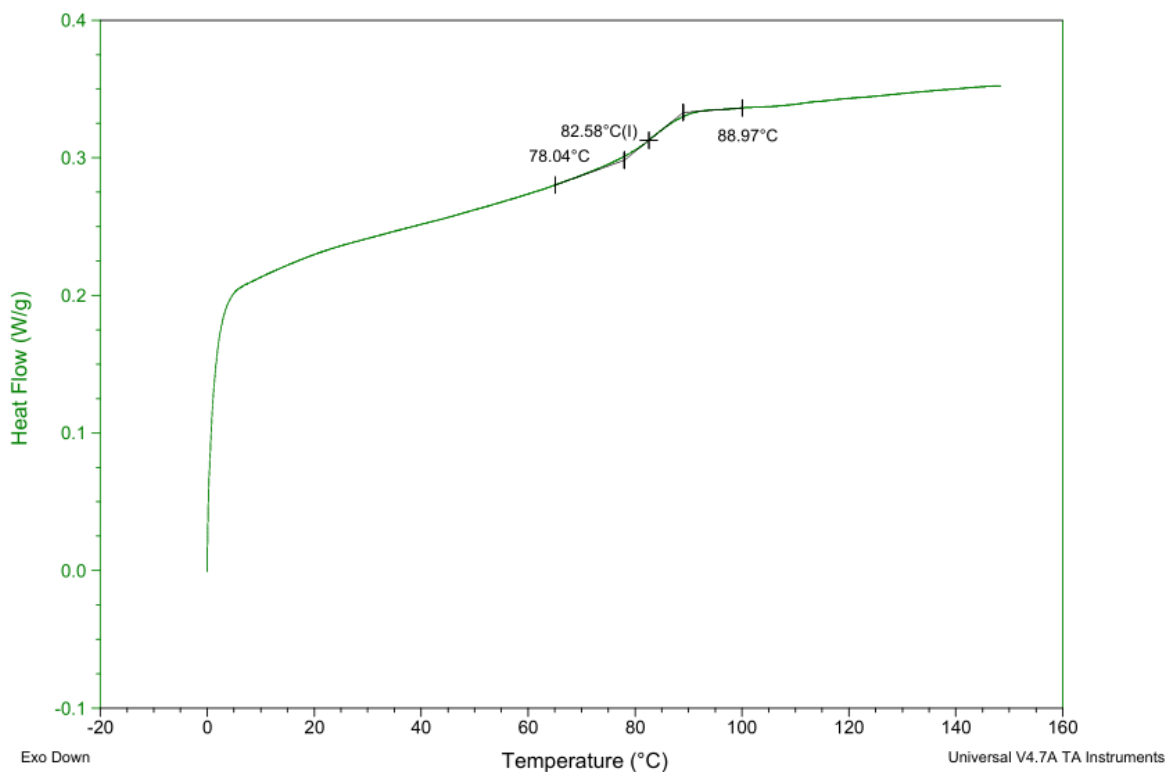


Abb. A177 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) aus einer freien radikalischen Homopolymerisation initiiert durch AIBN in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel, bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C nach einer Reaktionsdauer von 40 Minuten. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-PHKMA-co-BMA-1-60-r1
Size: 9.8900 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH-PHKMA-co-BMA-1-60-r1.003

Run Date: 19-Oct-2020 13:47
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

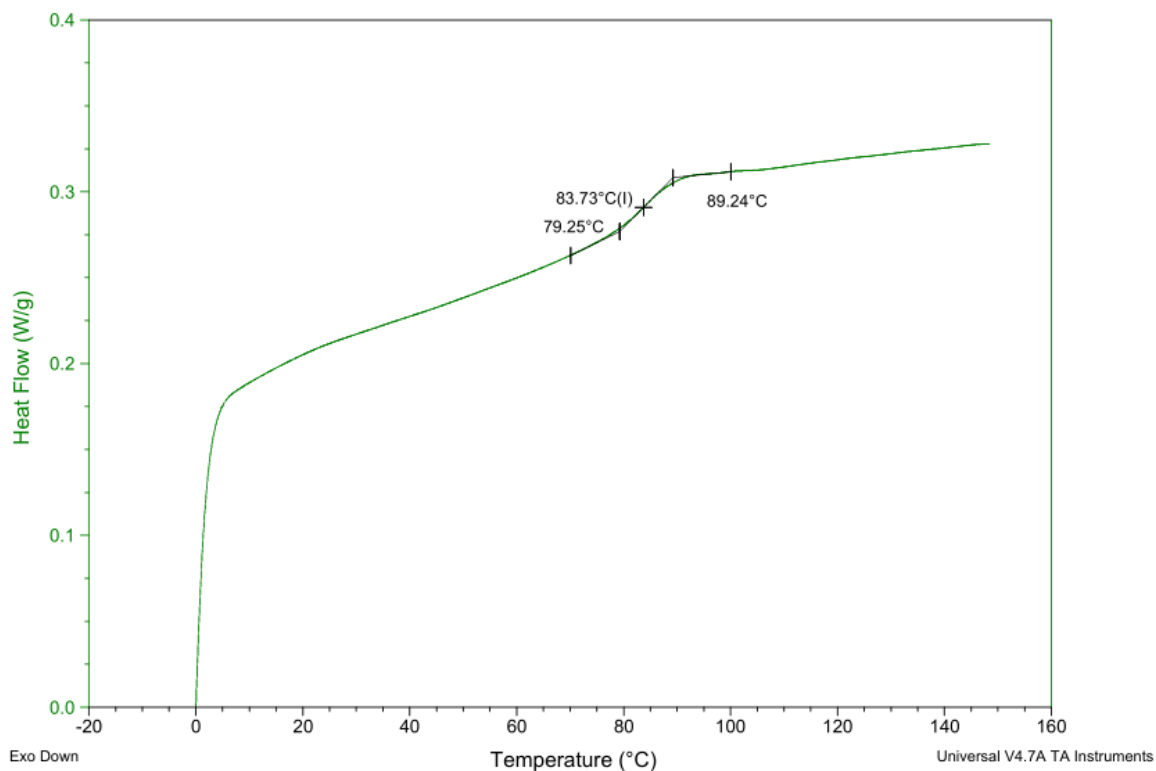


Abb. A178 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on) aus einer freien radikalischen Homopolymerisation initiiert durch AIBN in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel, bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

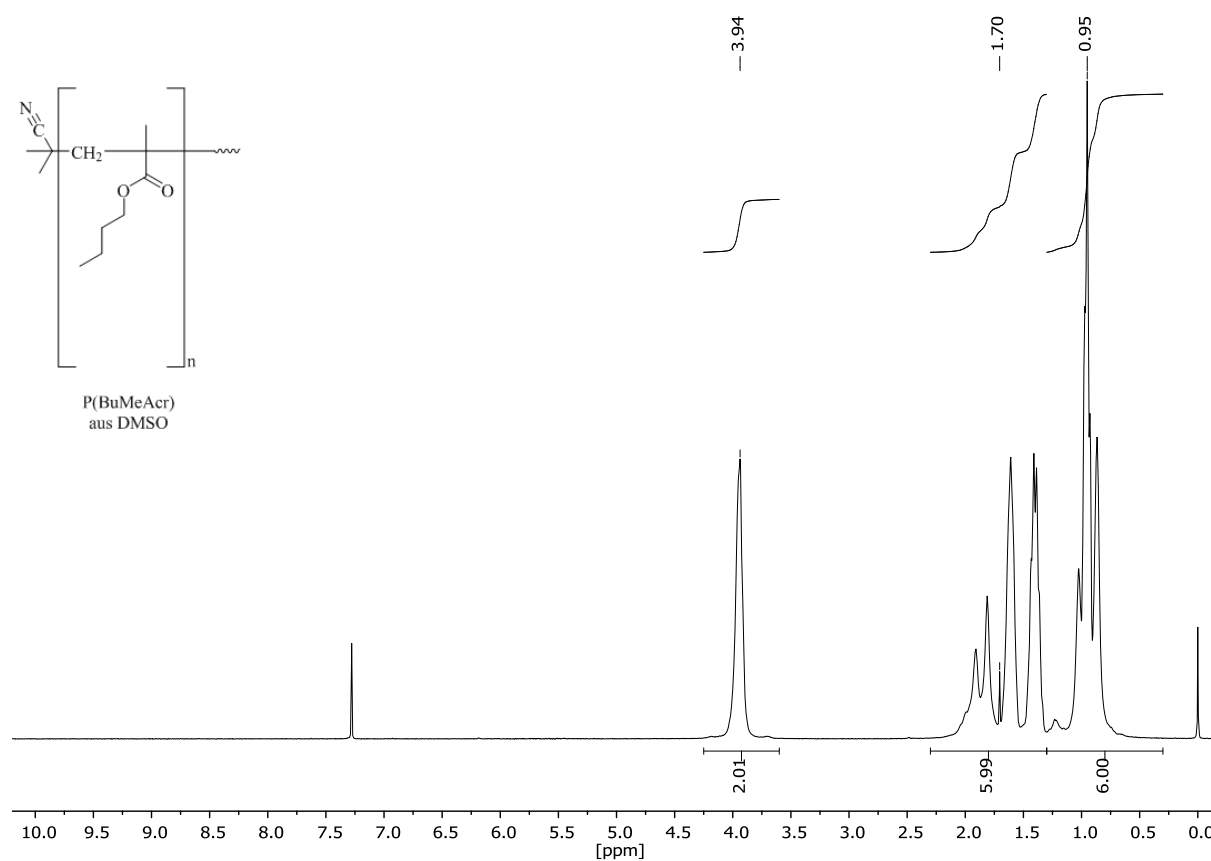


Abb. A179 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(*n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Dimethylsulfoxid nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten, gelöst in CDCl₃.

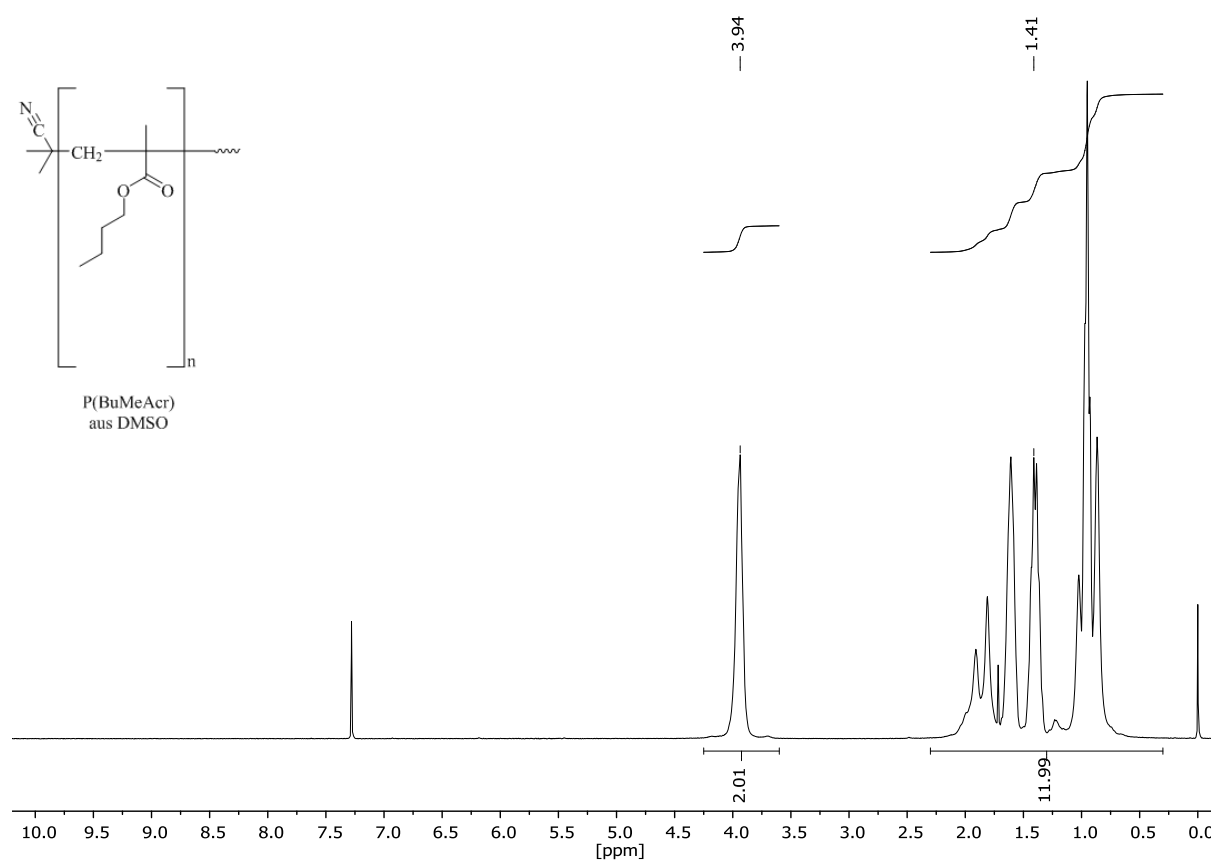


Abb. A180 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(*n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Dimethylsulfoxid nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten, gelöst in CDCl₃.

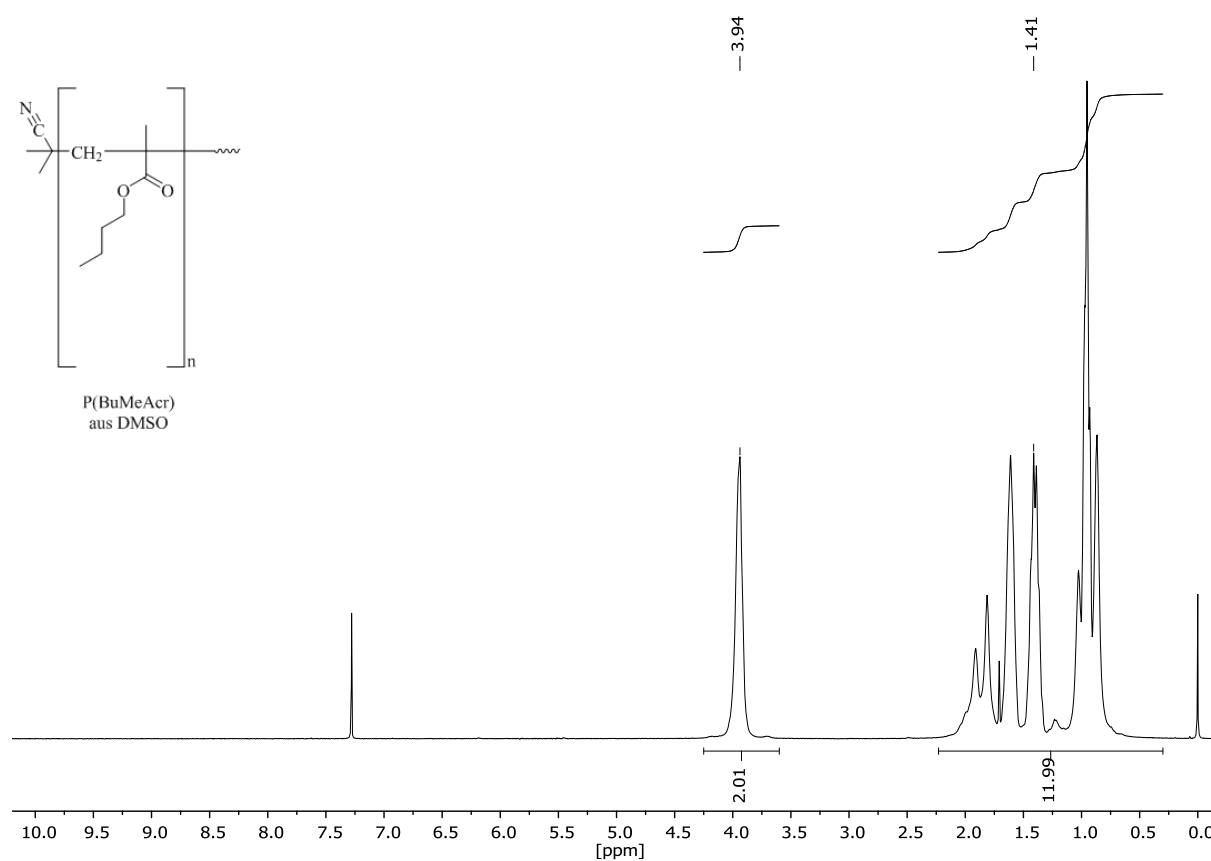


Abb. A181 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(*n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Dimethylsulfoxid nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in CDCl₃.

Sample: MH-PHKMA-co-BMA-1-20-r0
Size: 9.2580 mg
Method: MH -40 H 110 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH-PHKMA-co-BMA-1-20-r0.003
Run Date: 20-Oct-2020 08:24
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

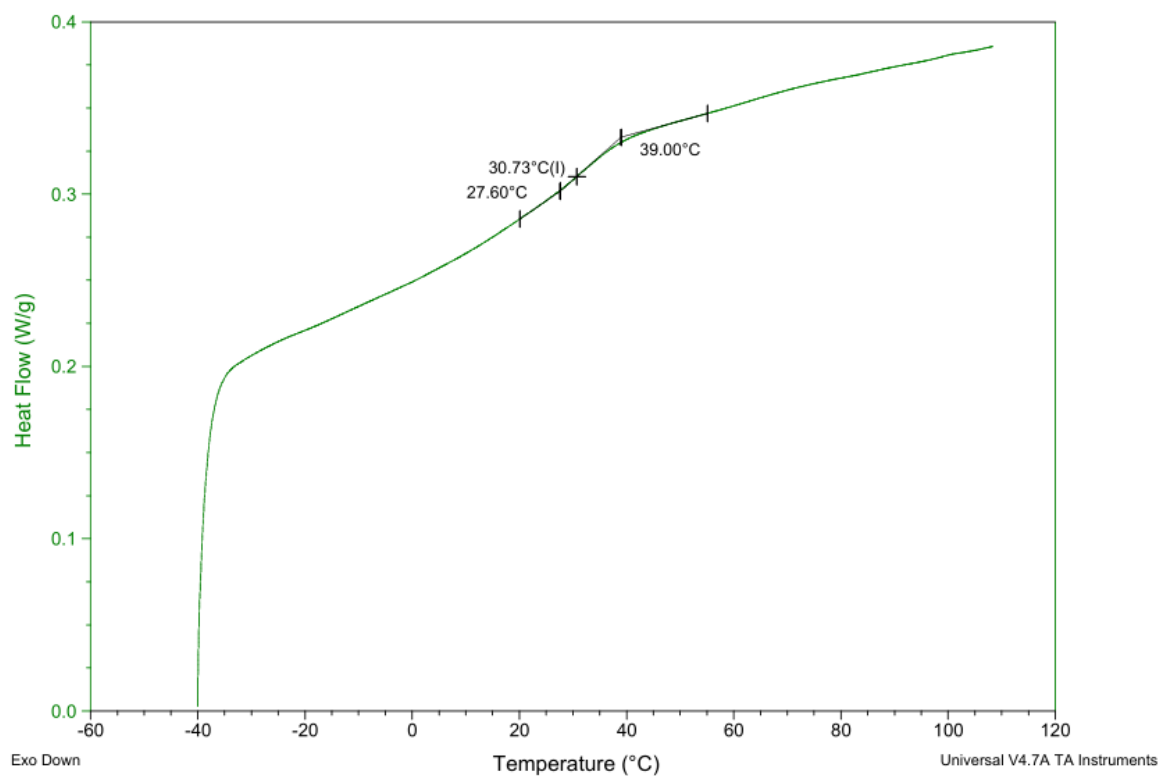


Abb. A182 DSC-Kurve von Poly(*n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Dimethylsulfoxid nach einer Reaktionsdauer von 20 Minuten bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von -40 – 110 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-PHKMA-co-BMA-1-40-r0
Size: 9.1210 mg
Method: MH -40 H 110 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH-PHKMA-co-BMA-1-40-r0.003

Run Date: 20-Oct-2020 10:20

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

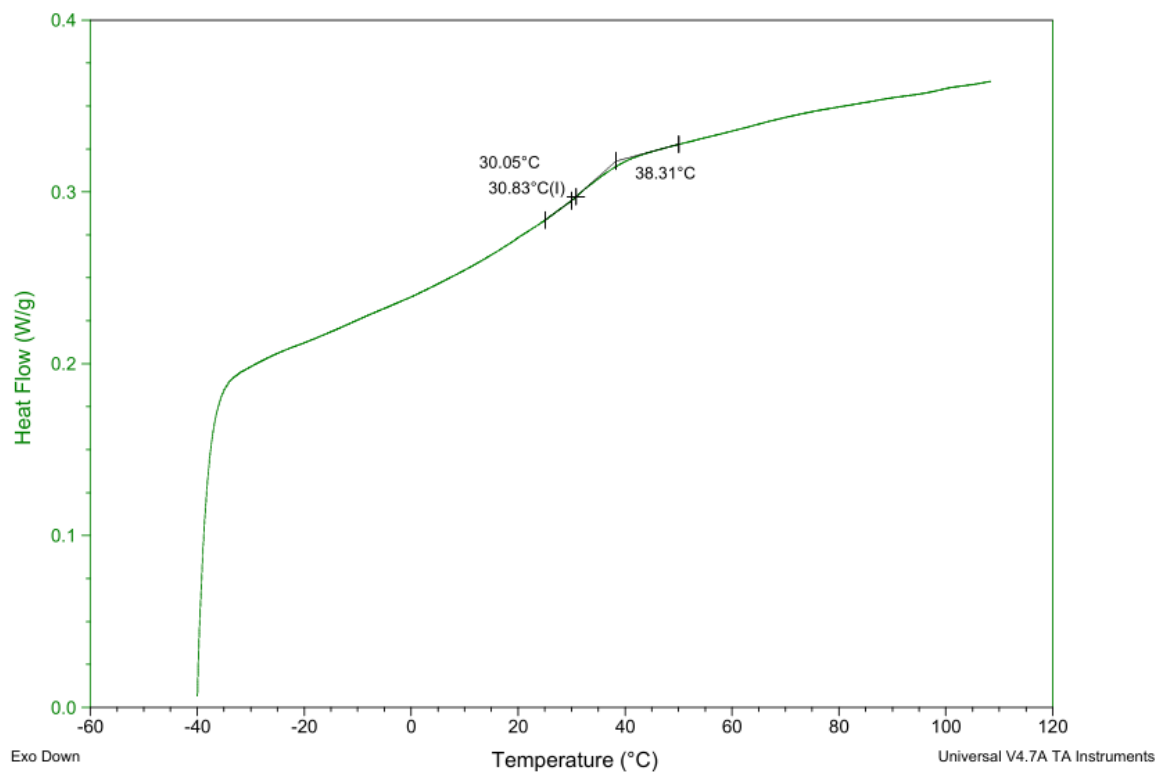


Abb. A183 DSC-Kurve von Poly(*n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Dimethylsulfoxid nach einer Reaktionsdauer von 40 Minuten bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von -40 – 110 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-PHKMA-co-BMA-1-60-r0
Size: 9.9020 mg
Method: MH -40 H 110 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH-PHKMA-co-BMA-1-60-r0.003

Run Date: 20-Oct-2020 12:27
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

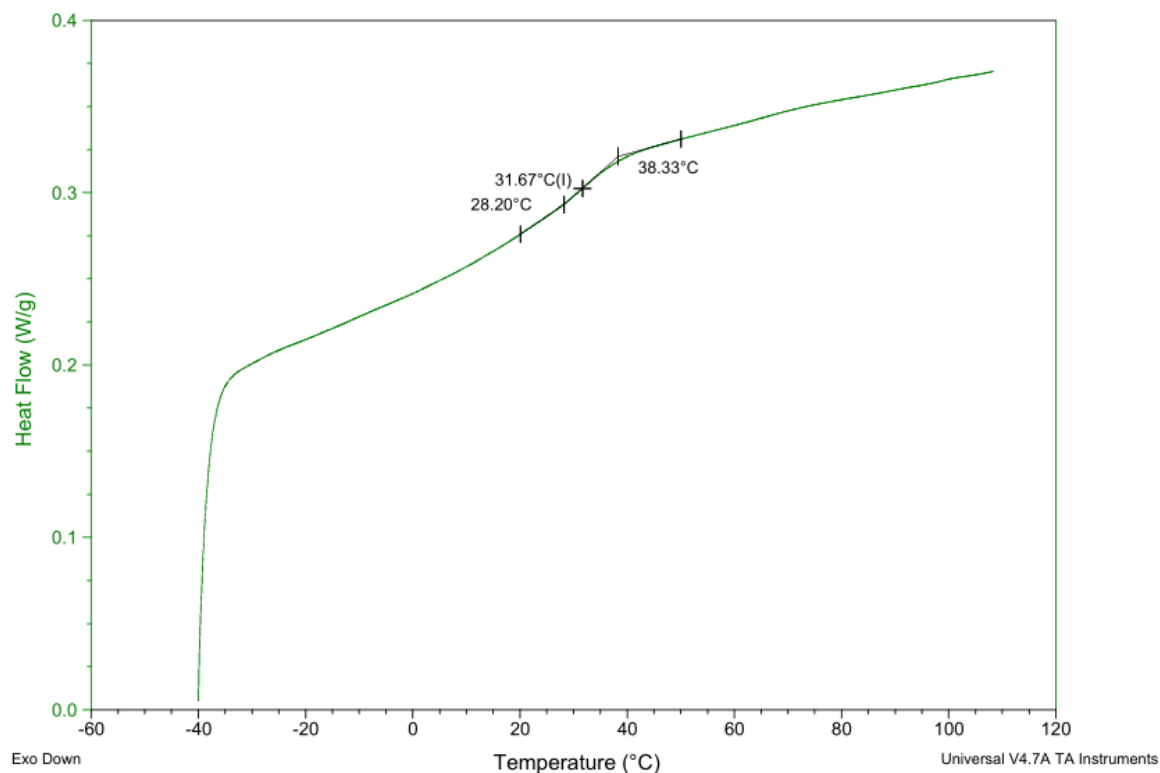


Abb. A184 DSC-Kurve von Poly(*n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Dimethylsulfoxid nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von -40 – 110 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

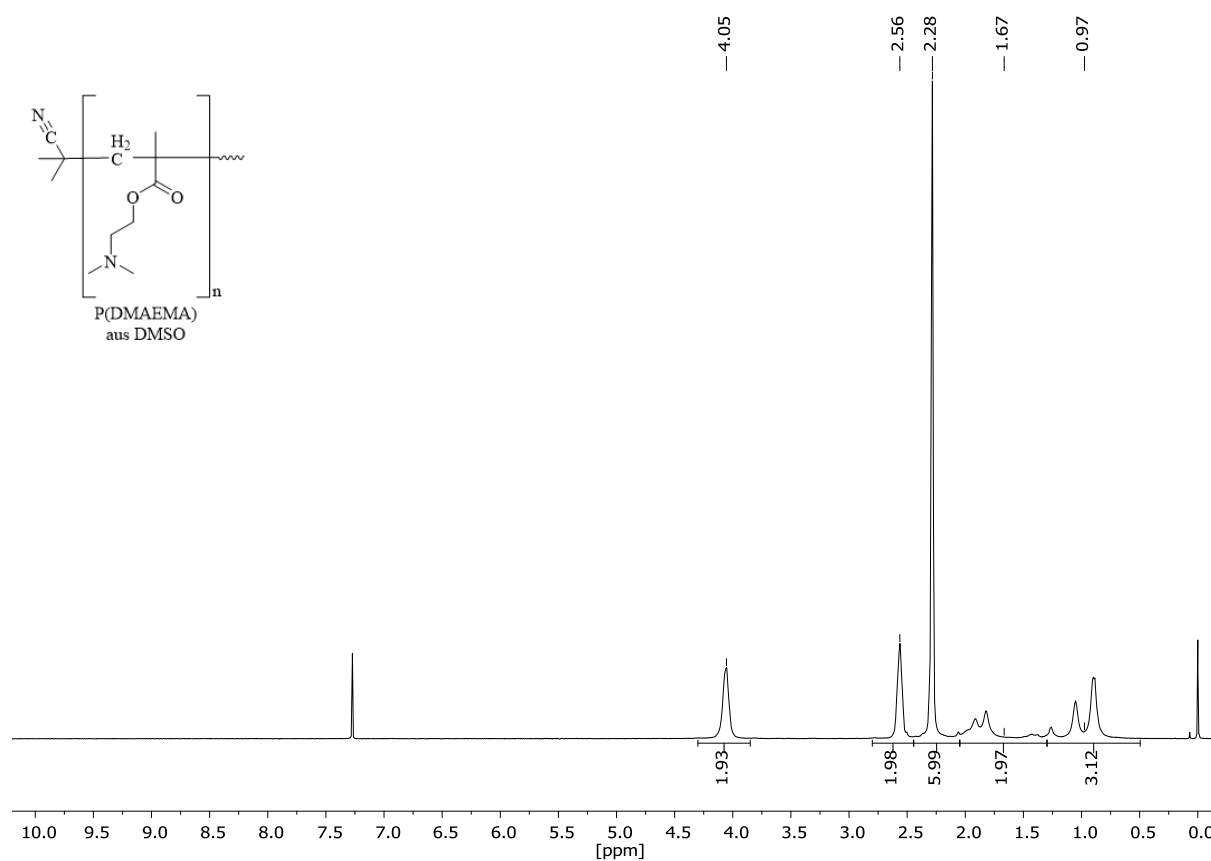


Abb. A185 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Dimethylsulfoxid nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

Sample: MH PHKMA-co-DMAEMAx0-2
Size: 8.5330 mg
Method: MH -40 H 110 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH PHKMA-co-DMAEMAx0-2.003

Run Date: 07-Apr-2021 11:46
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

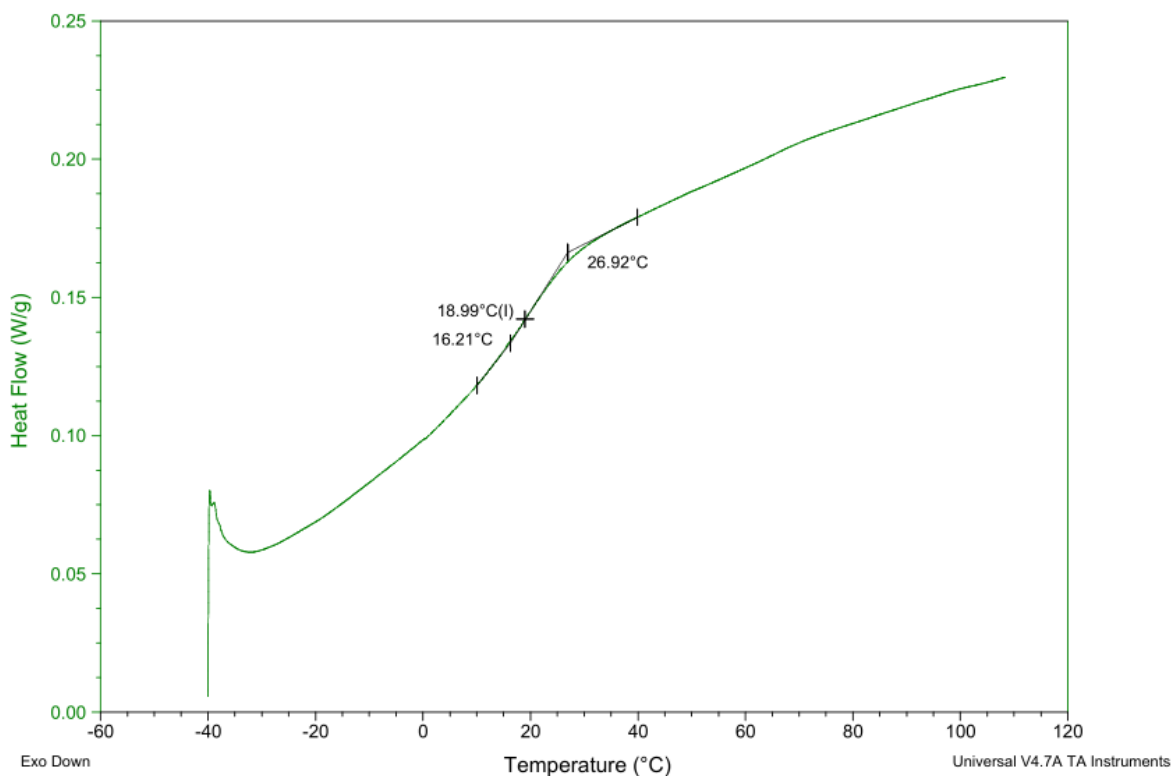


Abb. A186 DSC-Kurve von Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten Homopolymerisation in Dimethylsulfoxid nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von -40 – 110 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Tab. A2 Menge an Monomeren (4-4-(Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA), *n*-Butylmethacrylat (BMA), 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) und Laurylmethacrylat (LMA)), Initiator und Lösungsmittel sowie das Molverhältnis der eingesetzten Monomere und der molare Anteil von HKMA (x_{HKMA}) in der Lösungspolymerisation bei 70 °C. Die Reaktionsdauer wurde mit 60 Minuten gewählt. Bei der Verwendung von BMA wurden die Proben zusätzlich nach 20 und 40 Minuten entnommen.

HKMA		(Co)Monomer			AIBN		Lösungsmittel		Mol- verhältnis	$X_{\text{HKMA}}^{(1)}$	Polymer
[mg]	[mmol]	Name	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	Name	[g]			
9289	39,99	-	-	-	66,04	0,40	DMSO	39,6	1 : 0	1	Poly(HKMA)
-	-	BMA	5682	39,96	65,98	0,40	DMSO	39,6	0 : 1	0	Poly(BMA)
-	-	DMAEMA	3148	20,02	33,03	0,20	DMSO	19,7	0 : 1	0	Poly(DMAEMA)
2803	12,07	BMA	422	2,97	25	0,15	DMSO	14,8	4 : 1	0,8	Poly(HKMA- <i>co</i> -BMA)
1042	4,49	BMA	429	3,01	12	0,07	DMSO	7,4	1,5 : 1	0,6	Poly(HKMA- <i>co</i> -BMA)
940	4,06	BMA	855	6,04	16	0,10	DMSO	9,8	0,66 : 1	0,4	Poly(HKMA- <i>co</i> -BMA)
458	1,97	BMA	1132	7,96	16,03	0,10	DMSO	9,8	0,25 : 1	0,2	Poly(HKMA- <i>co</i> -BMA)
3719	16,01	DMAEMA	632	4,02	33,01	0,20	DMSO	19,7	4 : 1	0,8	Poly(HKMA- <i>co</i> -DMAEMA)
2450	10,55	DMAEMA	1095	6,97	29,03	0,18	DMSO	17,2	1,5 : 1	0,6	Poly(HKMA- <i>co</i> -DMAEMA)
1850	7,96	DMAEMA	1889	12,02	32,99	0,20	DMSO	19,6	0,66 : 1	0,4	Poly(HKMA- <i>co</i> -DMAEMA)
1167	5,02	DMAEMA	3140	19,97	41	0,25	DMSO	24,6	0,25 : 1	0,2	Poly(HKMA- <i>co</i> -DMAEMA)
6968	30,00	-	-	-	49,25	0,30	DEC	29,6	1 : 0	1	Poly(HKMA)
-	-	LMA	7634	30,01	49,26	0,30	DEC	29,5	0 : 1	0	Poly(LMA)
2337	10,06	LMA	2543	10,00	33,02	0,20	DEC	19,7	1 : 1	0,5	Poly(HKMA- <i>co</i> -LMA)

(1) im Monomergemisch

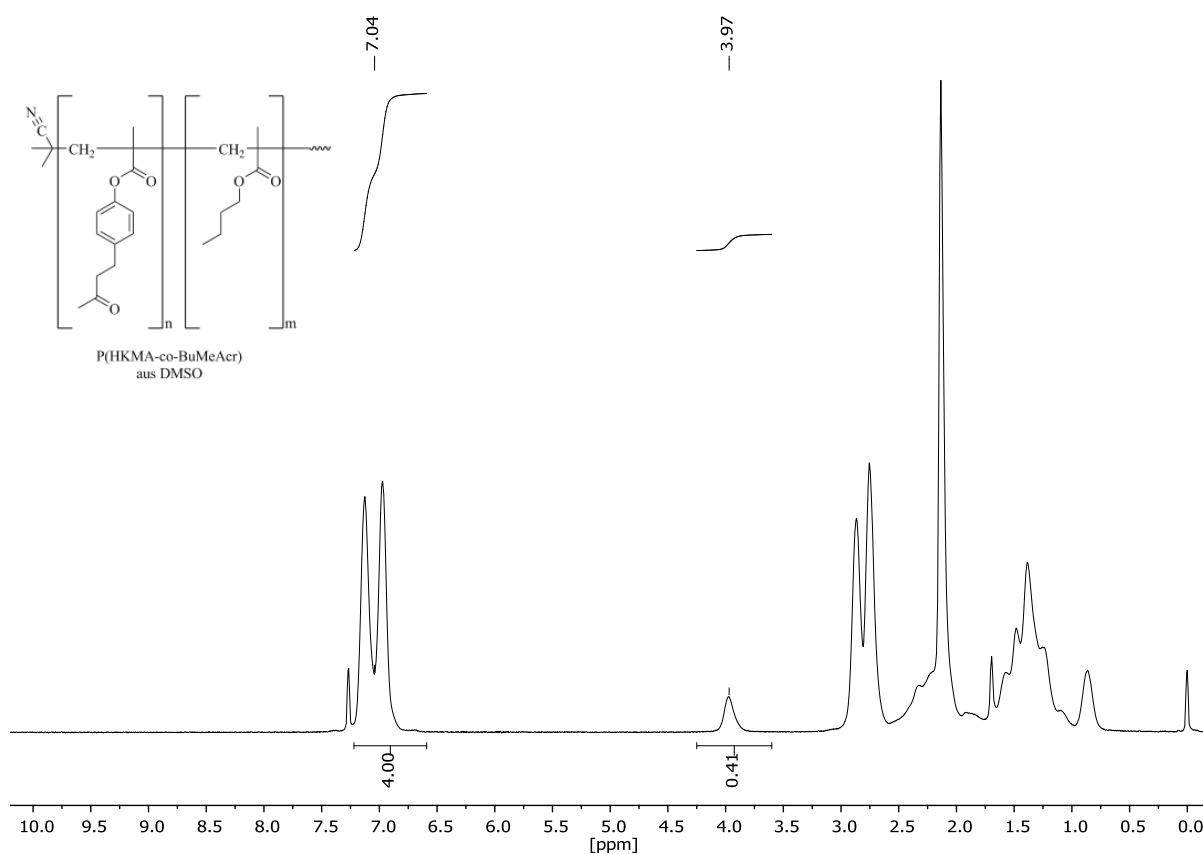


Abb. A187 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,8$ nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

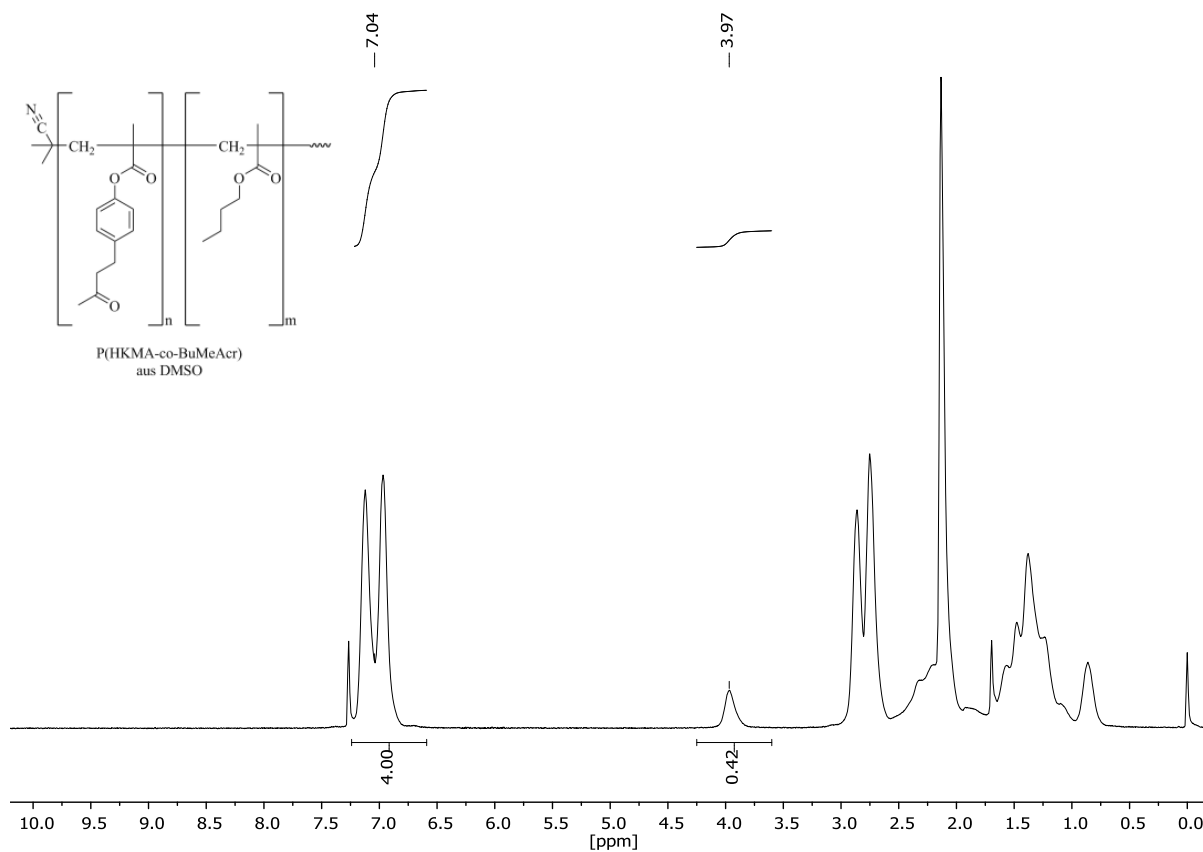


Abb. A188 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,8$ nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

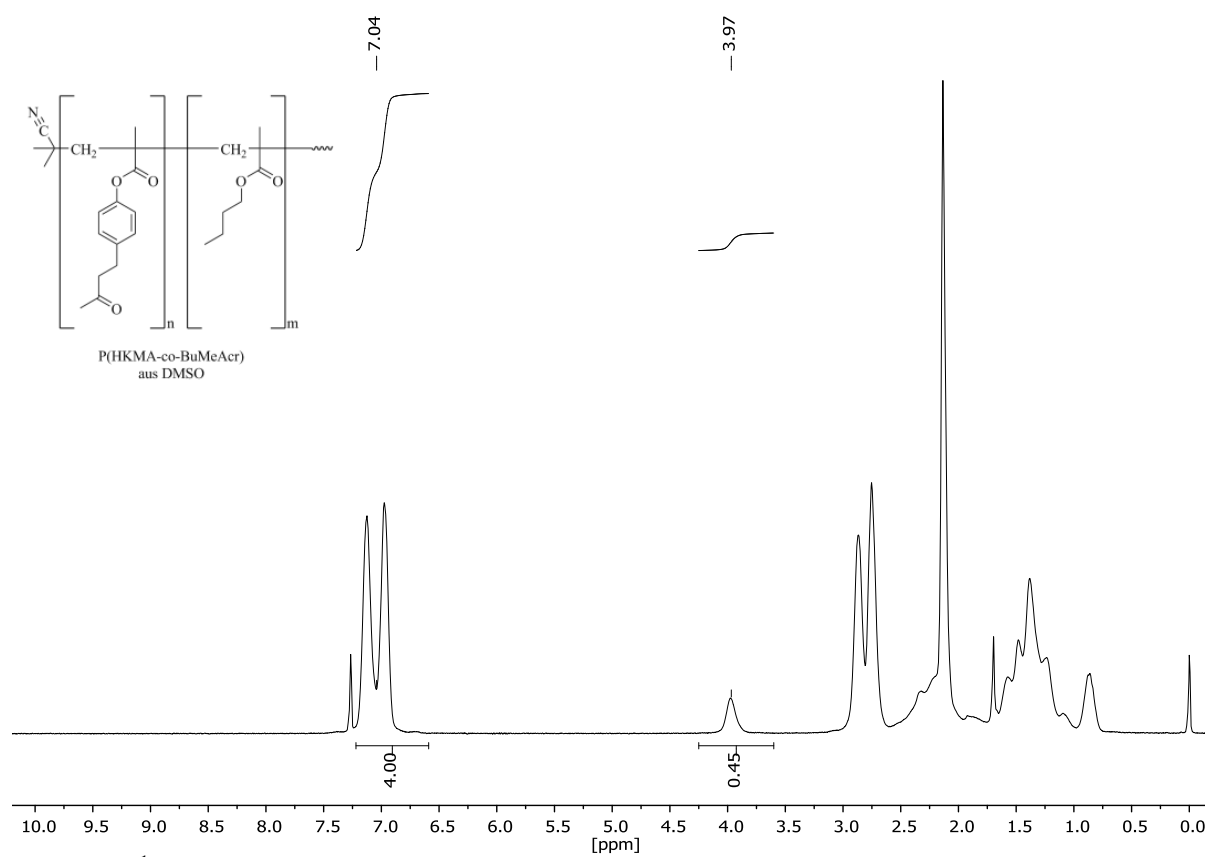


Abb. A189 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,8$ nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in CDCl₃.

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-20-r0,8 2E
Size: 11.7000 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-20-r0,8 2EW.003

Run Date: 04-Nov-2019 09:36
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

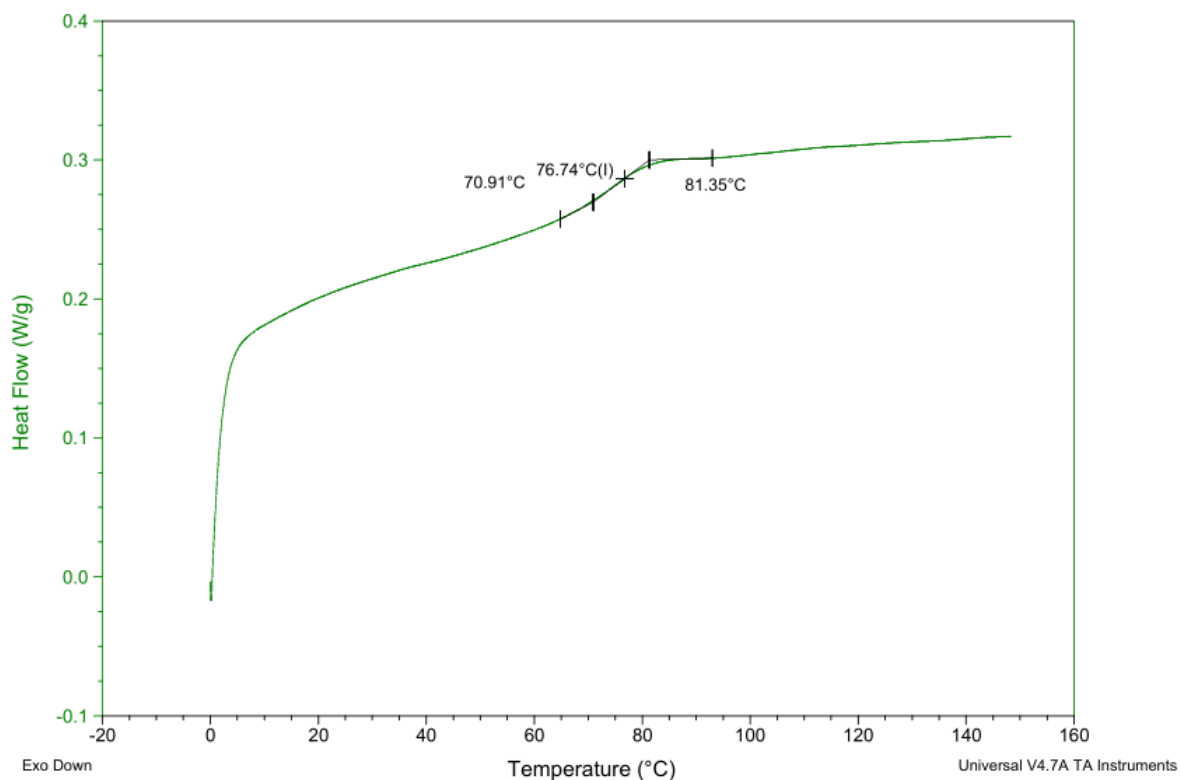


Abb. A190 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 20 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,8 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-40-r0,8
Size: 9.6620 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-40-r0,8.003

Run Date: 31-Oct-2019 12:32

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

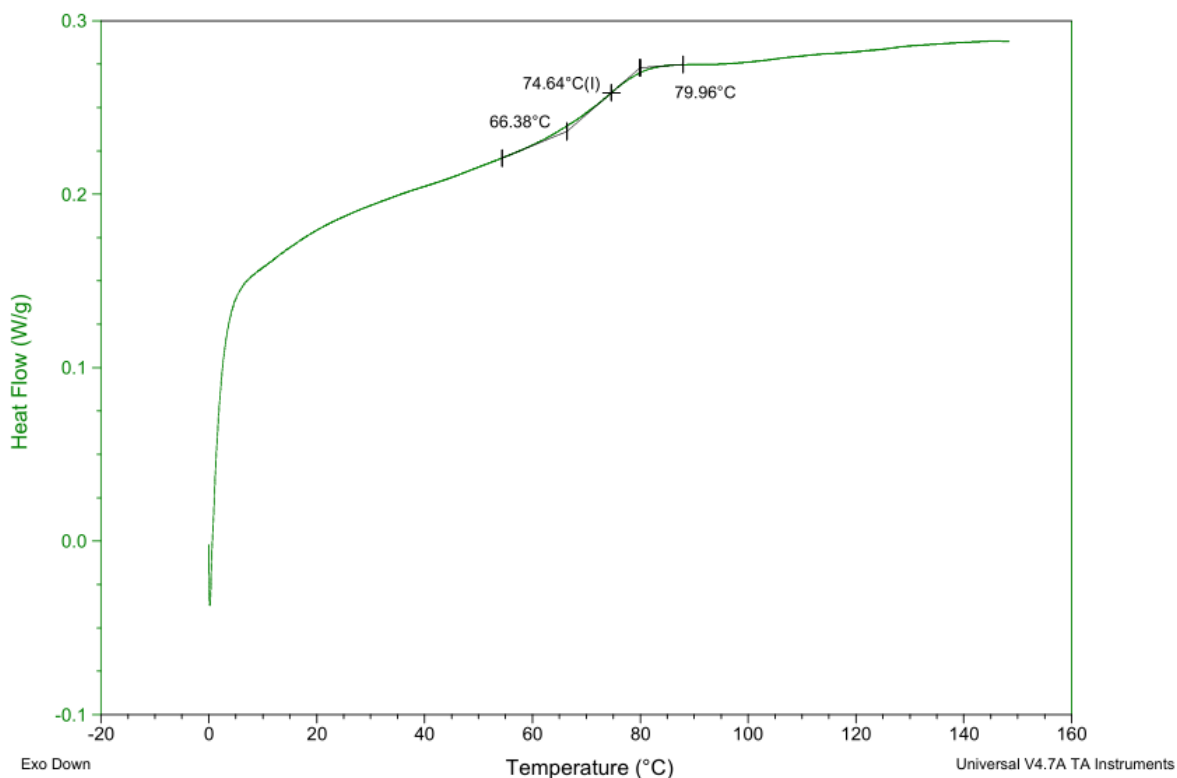


Abb. A191 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 40 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,8 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-60-r0,8
Size: 10.1910 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-60-r0,8.003

Run Date: 31-Oct-2019 13:37
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

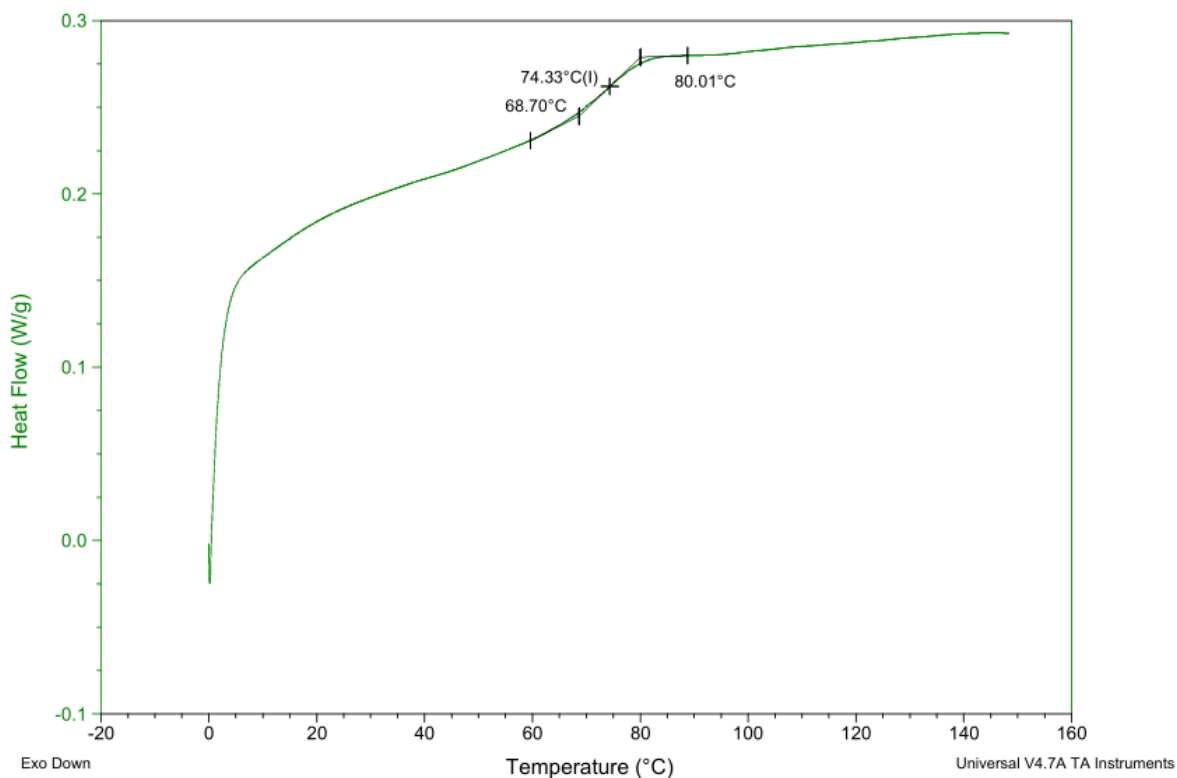


Abb. A192 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,8 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

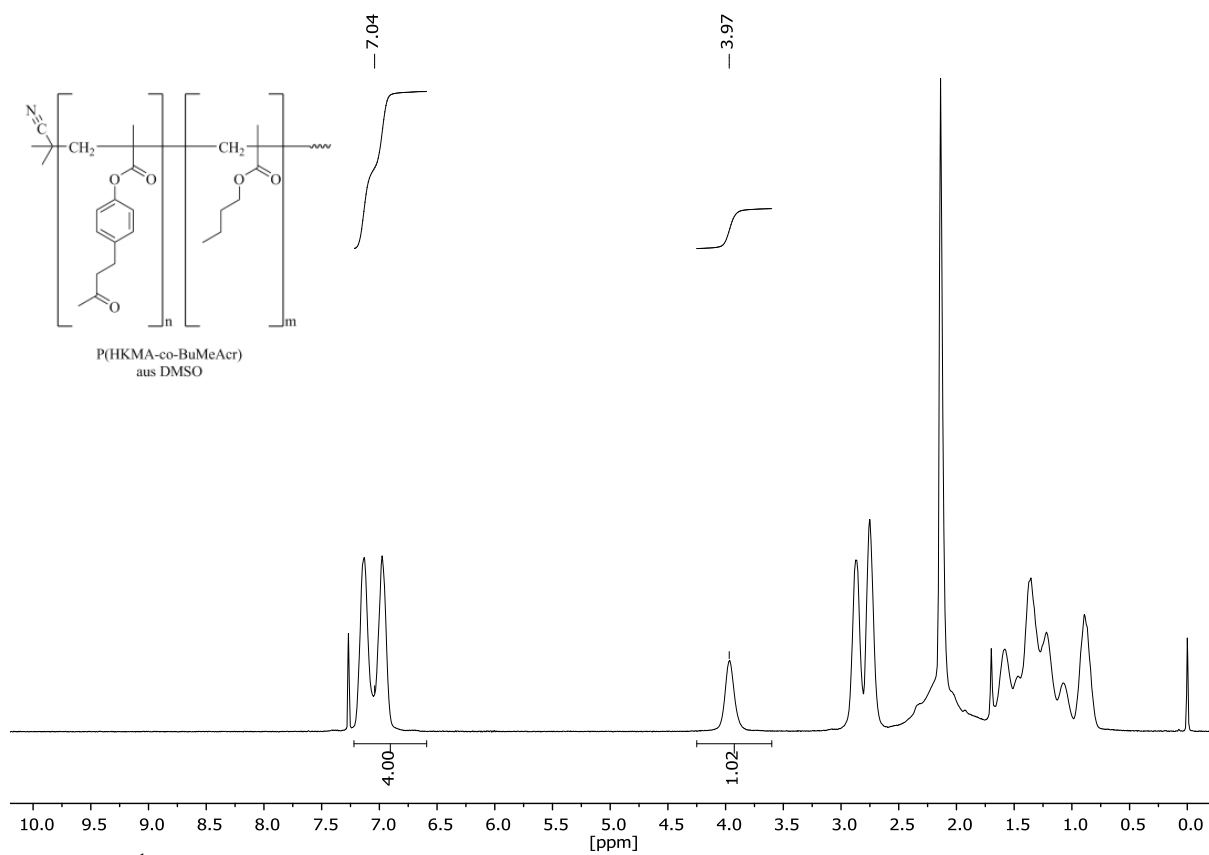


Abb. A193 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,6$ nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

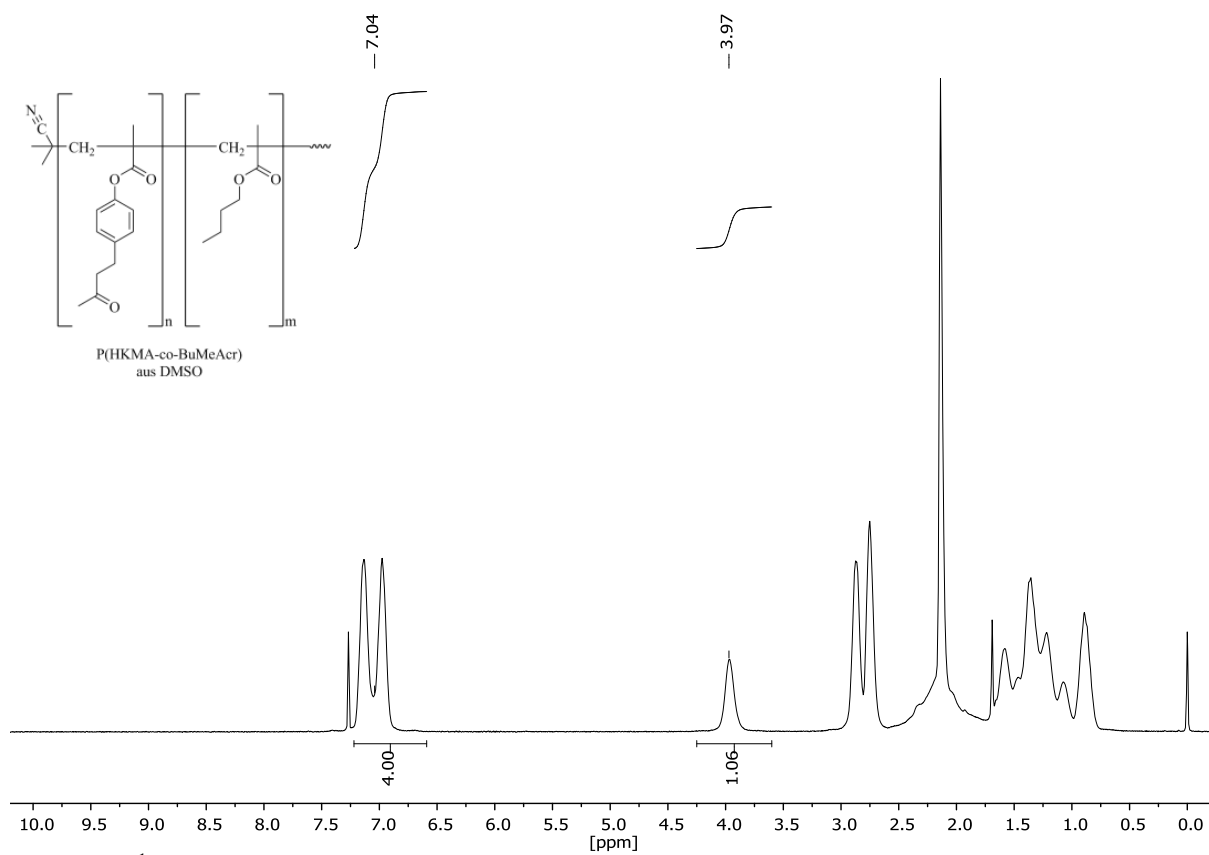


Abb. A194 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,6$ nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten, gelöst in CDCl₃.

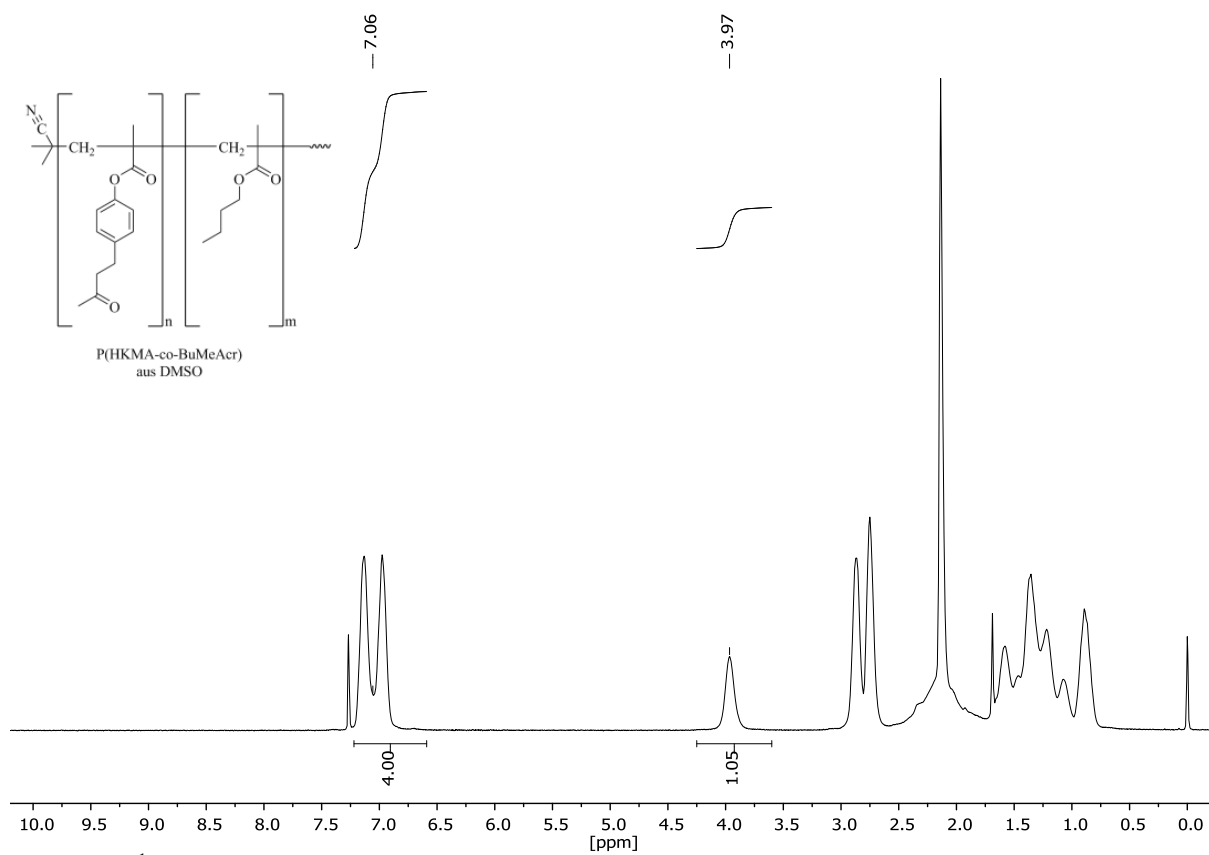


Abb. A195 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,6$ nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-20-r0,6 2E
Size: 11.2300 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-20-r0,6 2EW.003

Run Date: 30-Oct-2019 17:21
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

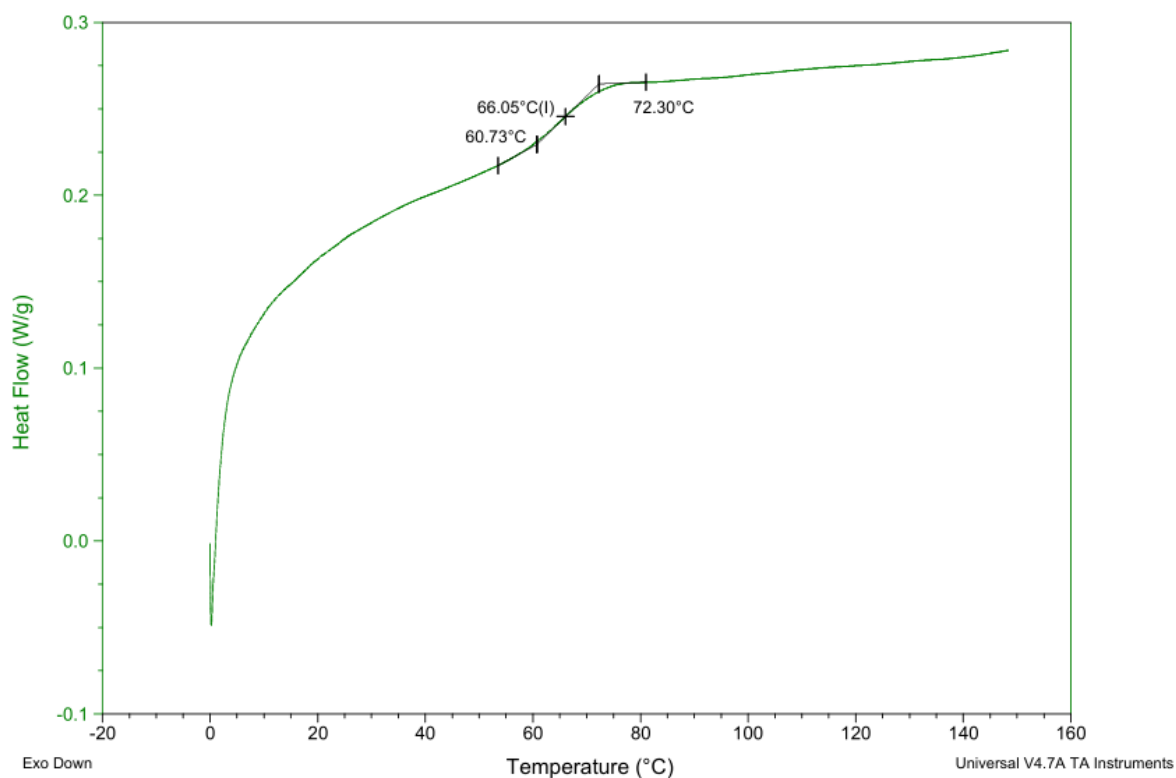


Abb. A196 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-yl-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 20 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,6 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-40-r0,6
Size: 10.5600 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-40-r0,6.003

Run Date: 30-Oct-2019 11:51
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

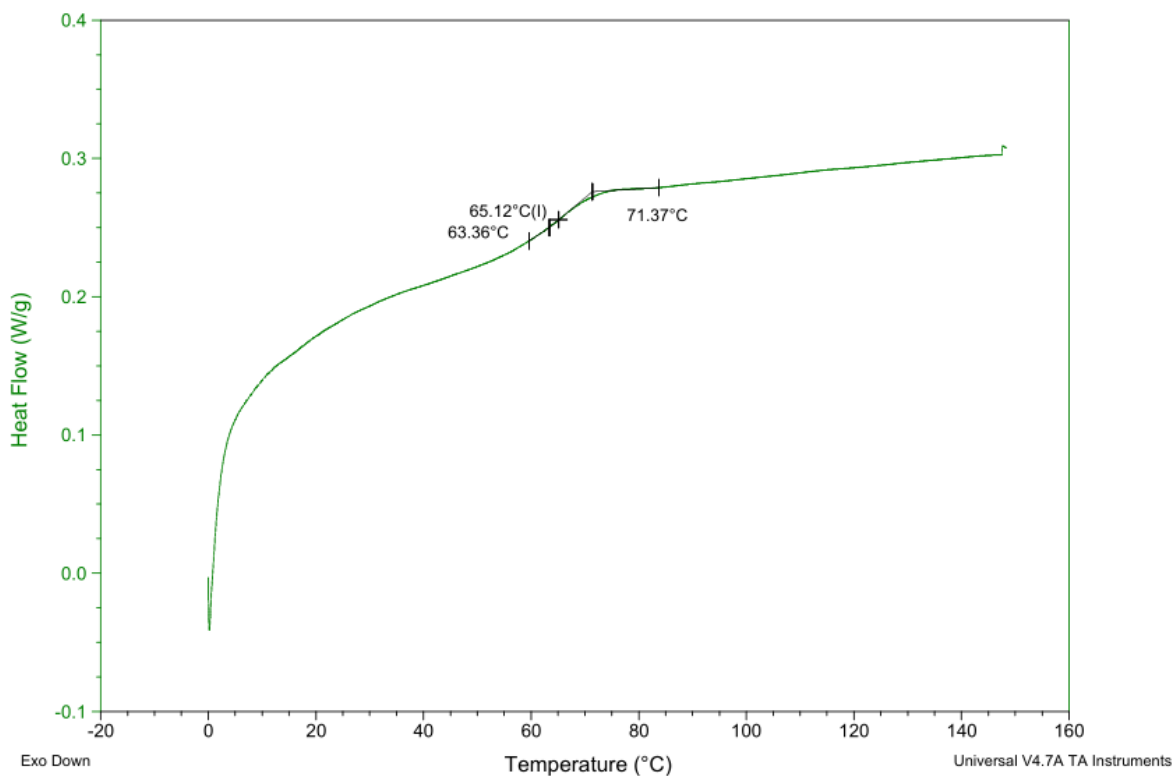


Abb. A197 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-yl-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 40 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,6 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-60-r0,6
Size: 10.3630 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-60-r0,6.003

Run Date: 30-Oct-2019 12:57
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

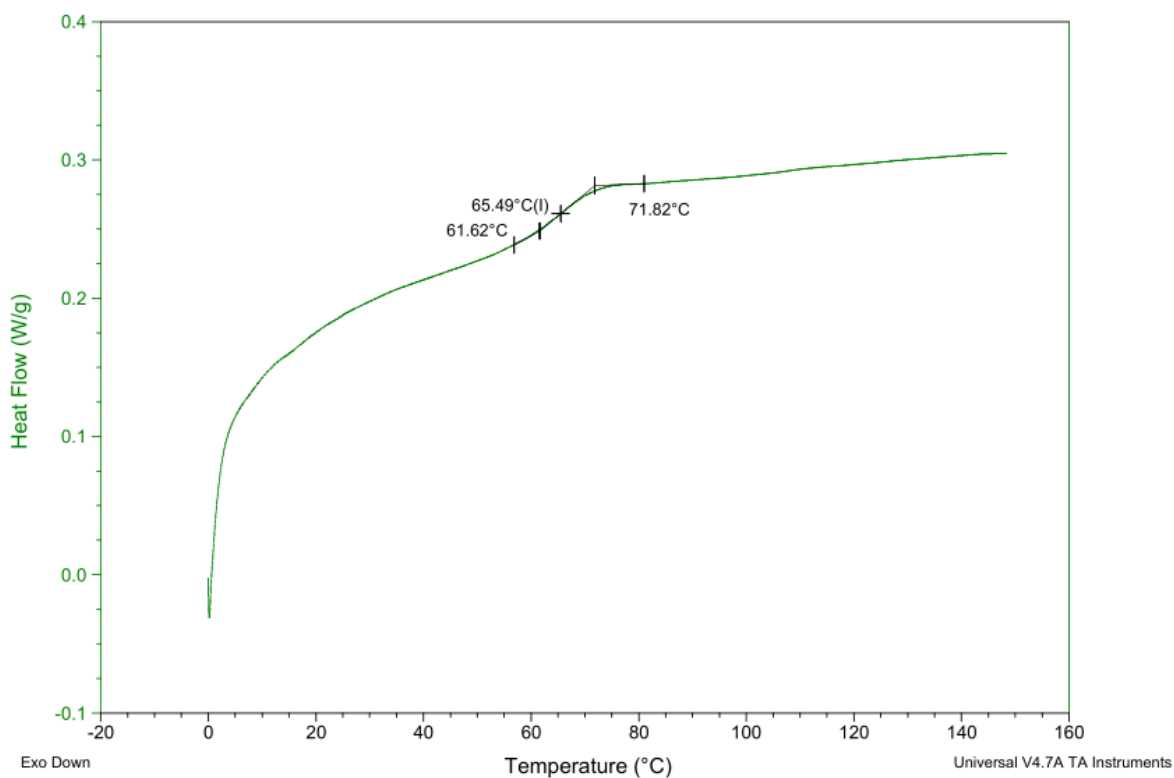


Abb. A198 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,6 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

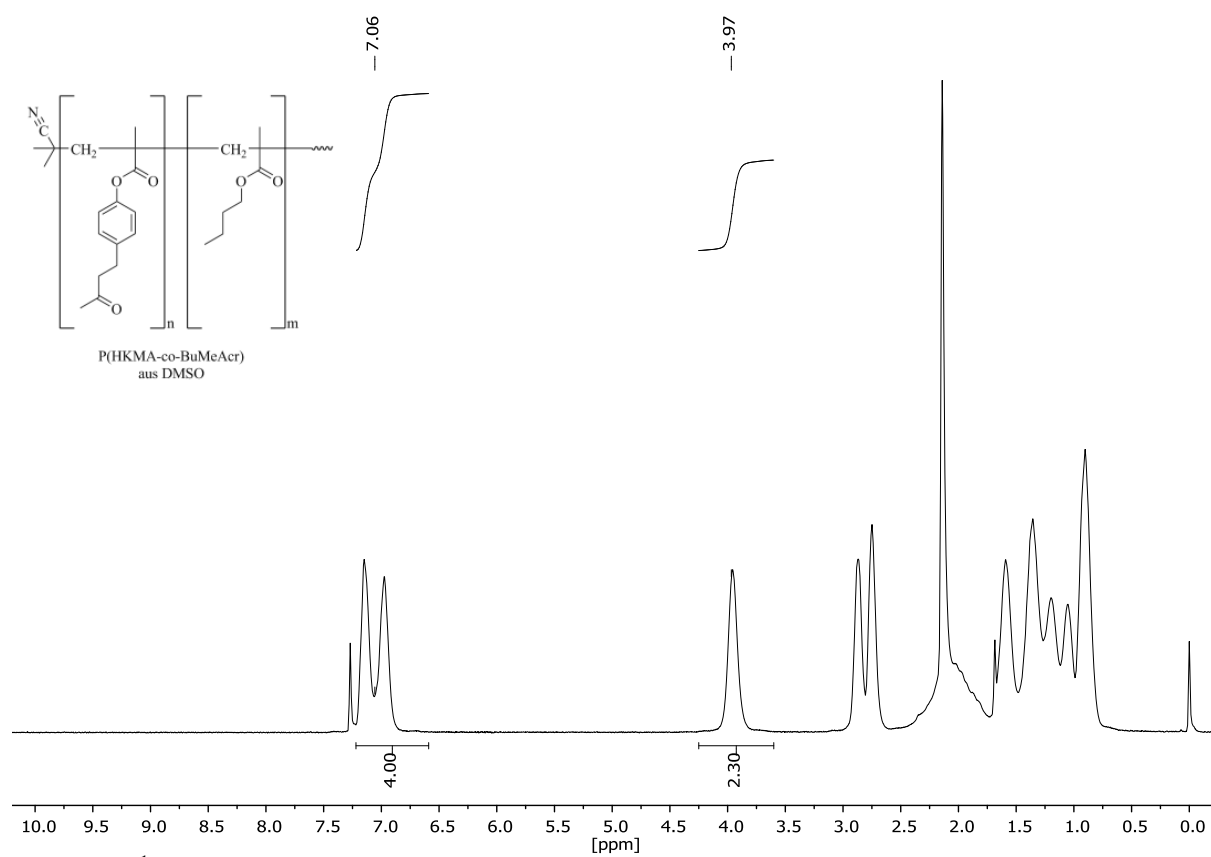


Abb. A199 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,4$ nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

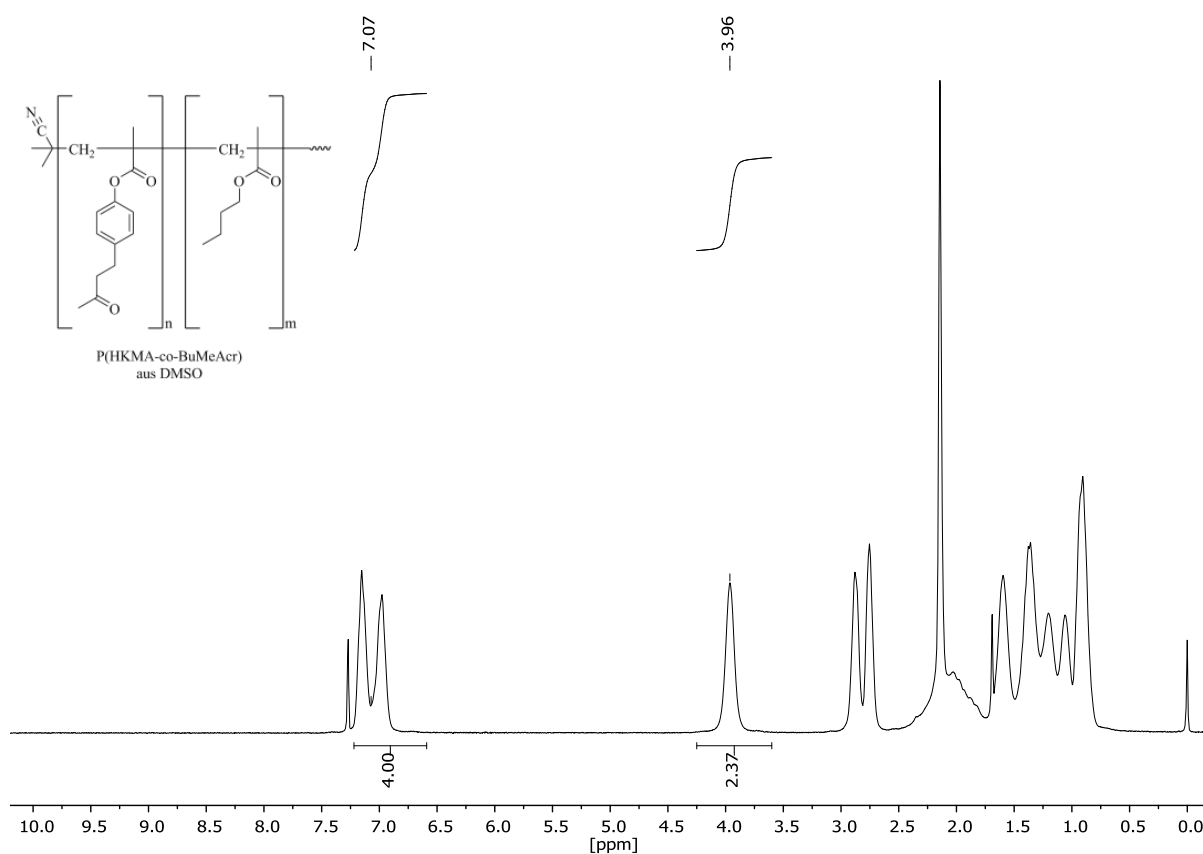


Abb. A200 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,4$ nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

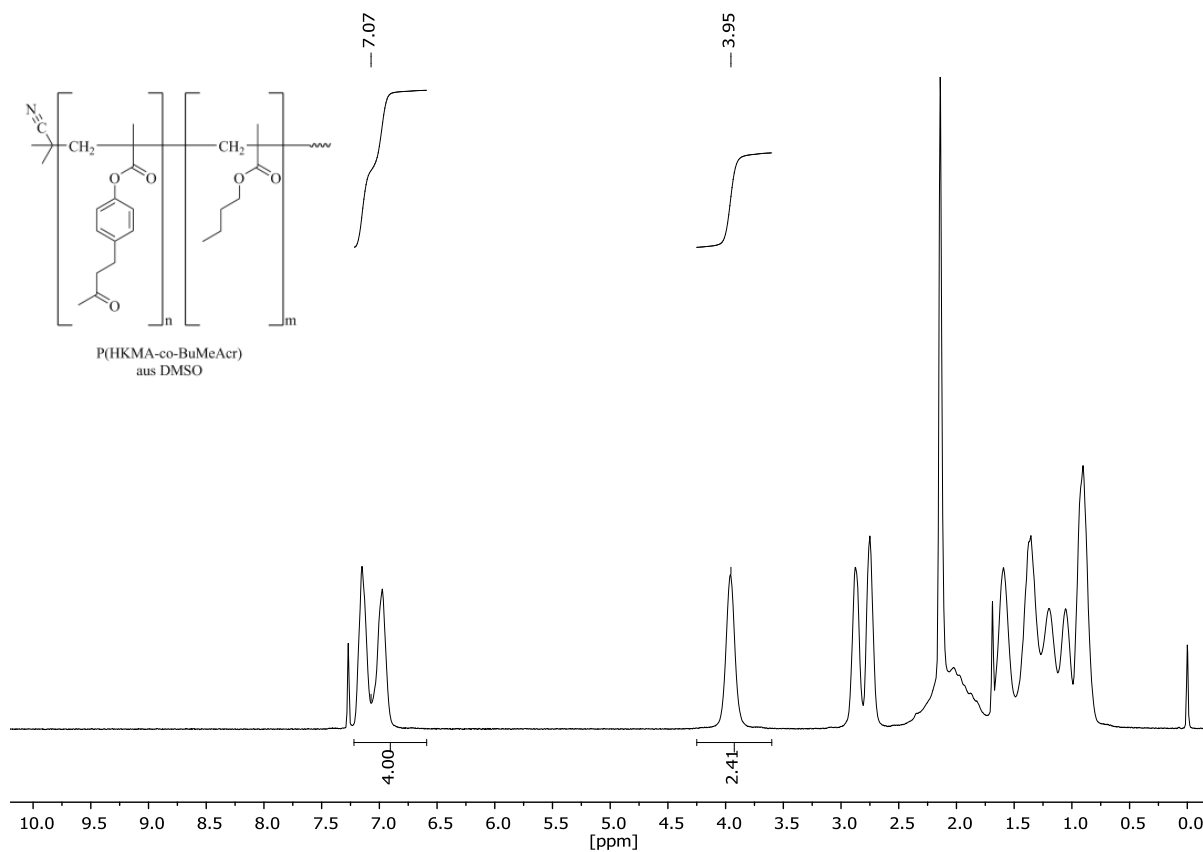


Abb. A201 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,4$ nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-20-r0,4
Size: 10.3050 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-20-r0,4.003

Run Date: 29-Oct-2019 11:56
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

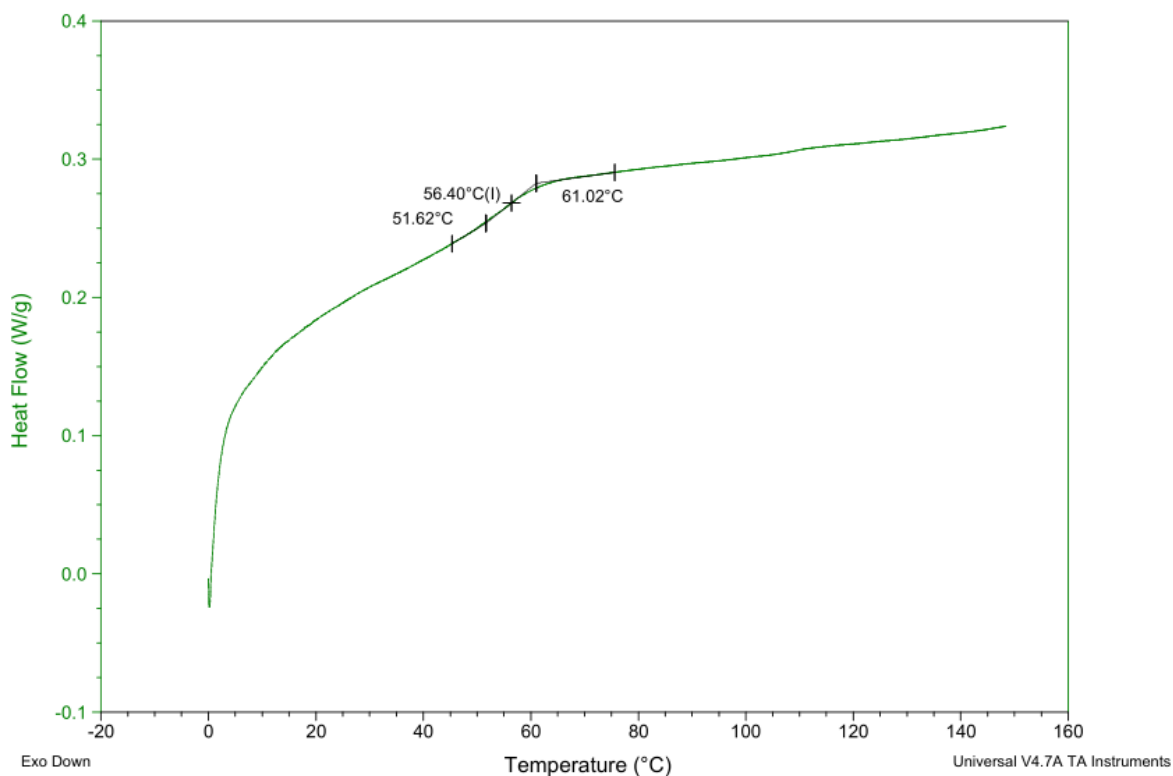


Abb. A202 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-yl-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 20 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,4 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-40-r0,4 2E
Size: 11.8670 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-40-r0,4 2EW.003

Run Date: 30-Oct-2019 09:39
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

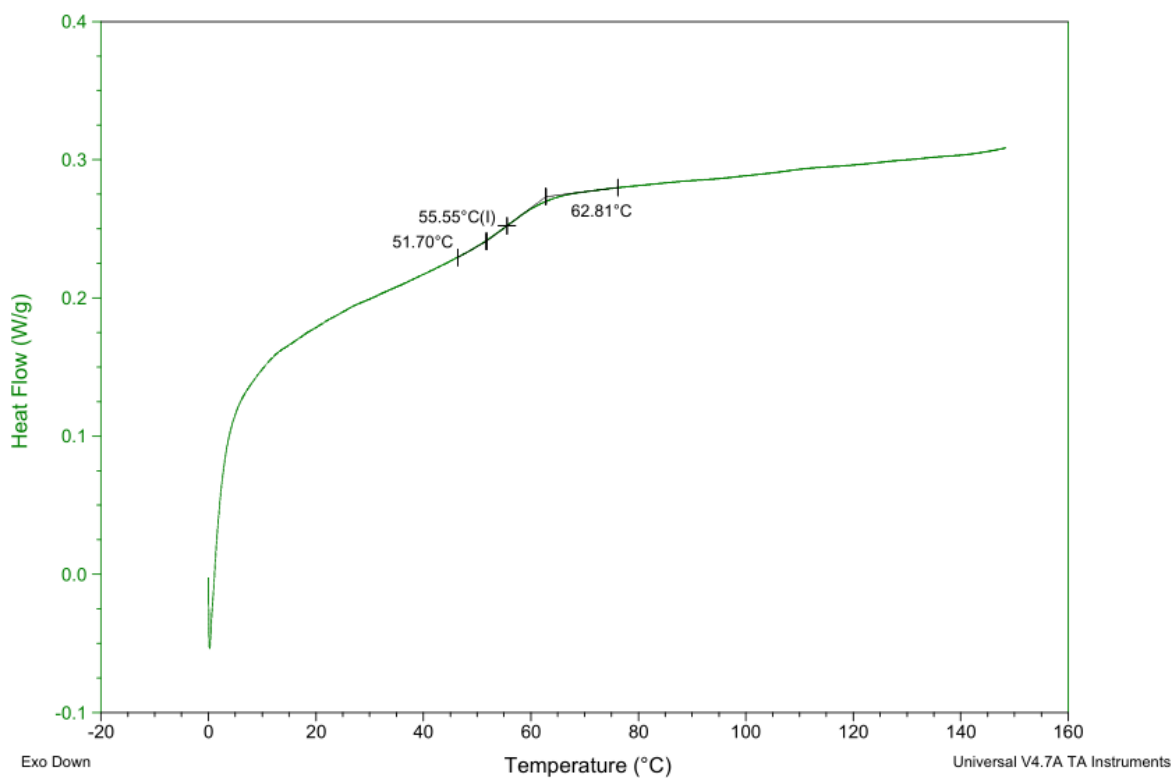


Abb. A203 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-*co-n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 40 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,4 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAc-1-60-r0,4
Size: 10.7910 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH PHKMA-co-BuMeAc-1-60-r0,4.003

Run Date: 29-Oct-2019 14:37

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

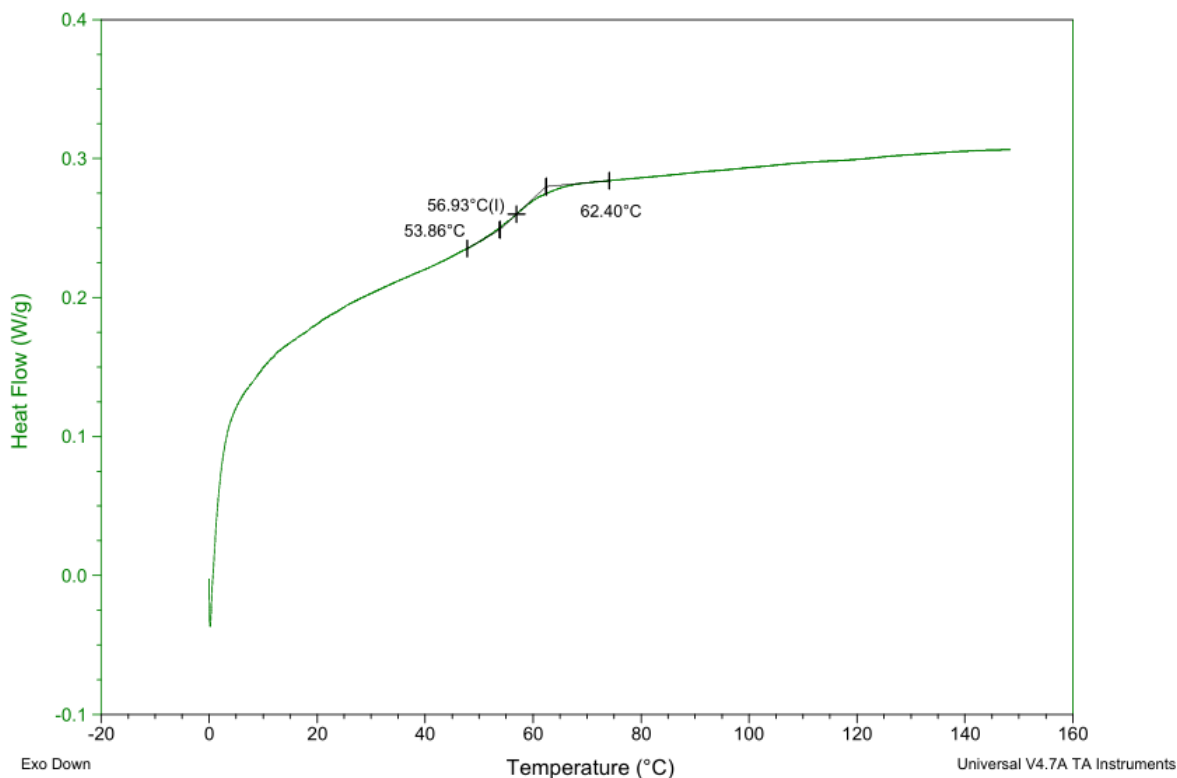


Abb. A204 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-*co-n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,4 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

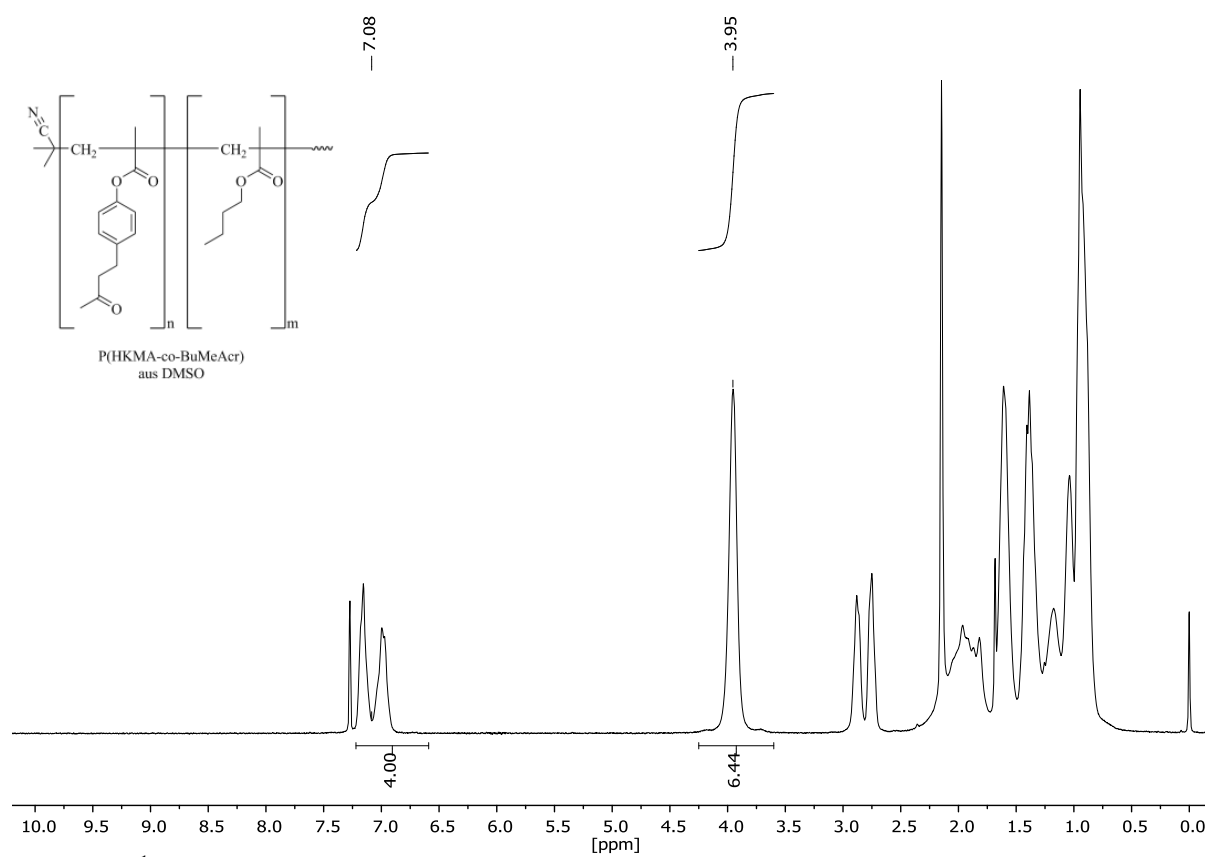


Abb. A205 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,2$ nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten, gelöst in CDCl₃.

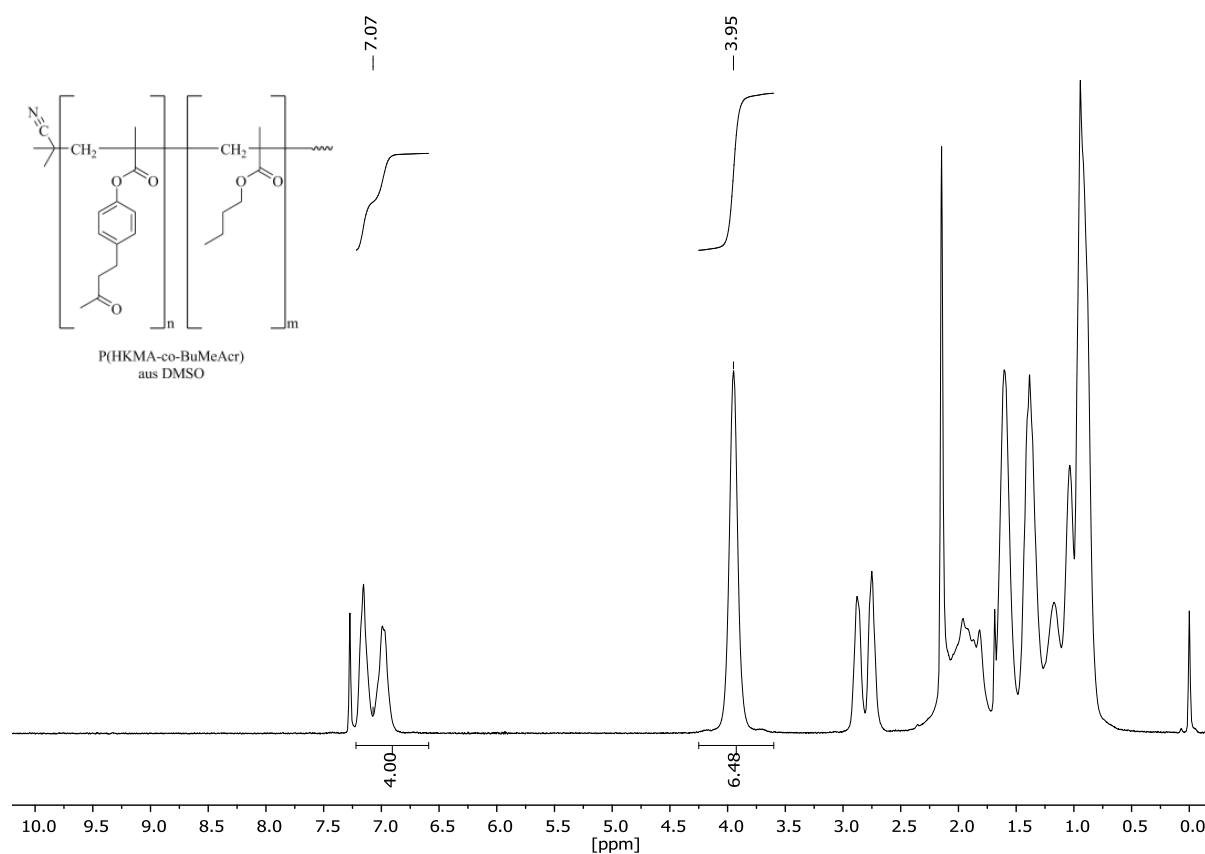


Abb. A206 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-*co*-*n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,2$ nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

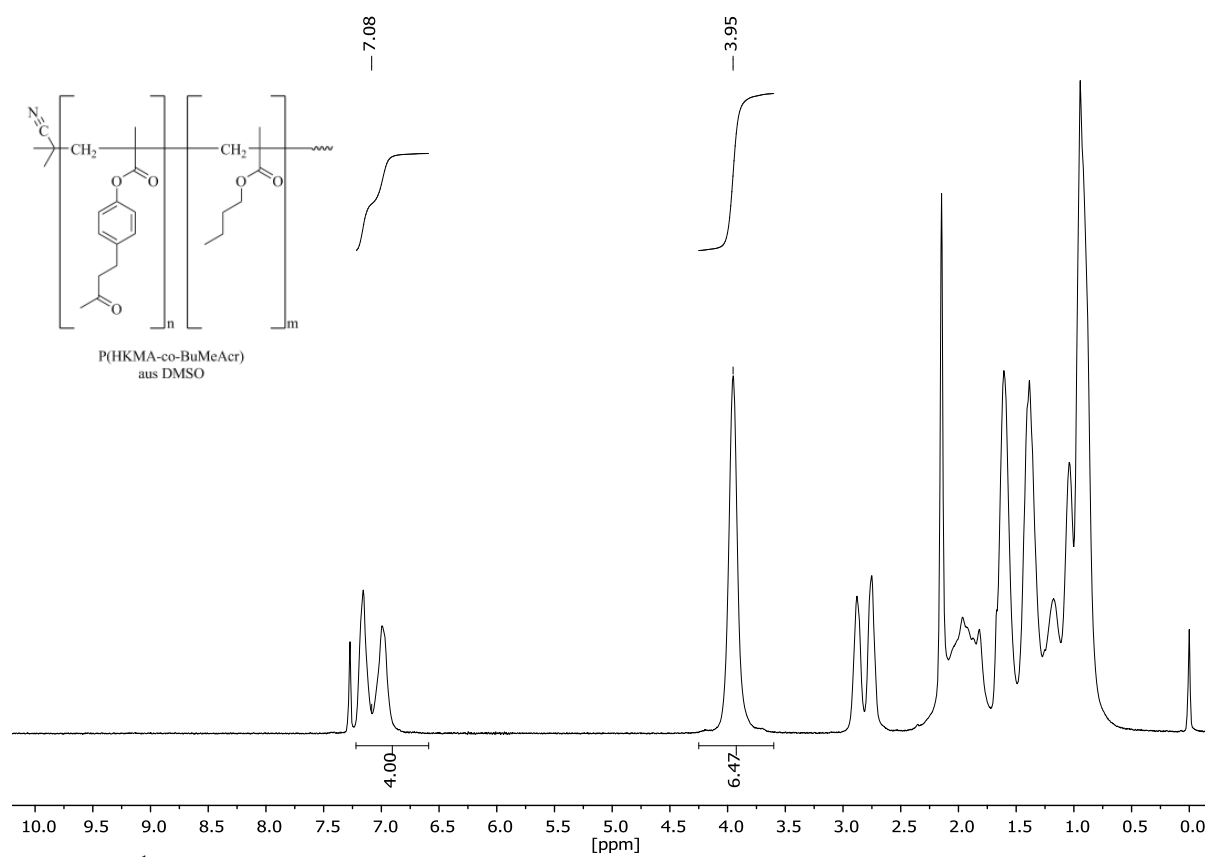


Abb. A207 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-*co*-*n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,2$ nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in CDCl_3 .

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-20-r0,2
Size: 10.3180 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-20-r0,2.003

Run Date: 28-Oct-2019 09:53

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

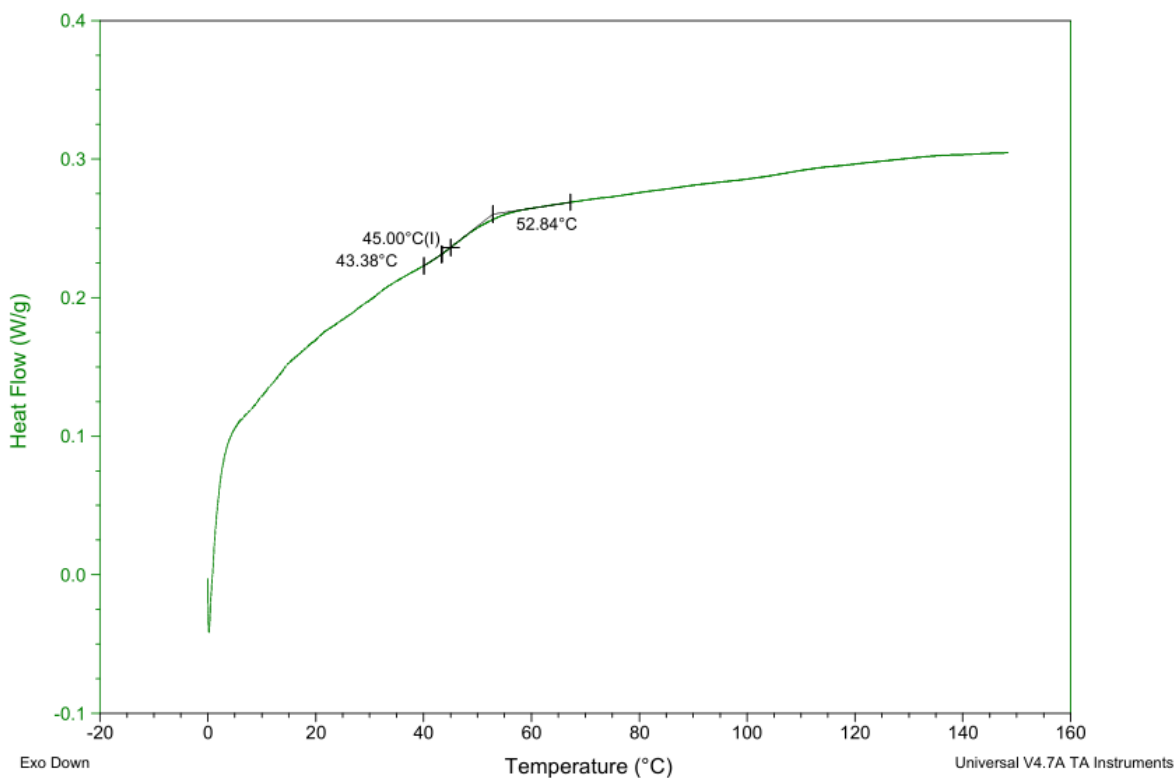


Abb. A208 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-*co-n*-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 20 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,2 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-40-r0,2 2E
Size: 12.0710 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-40-r0,2 2EW.003

Run Date: 29-Oct-2019 10:24
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

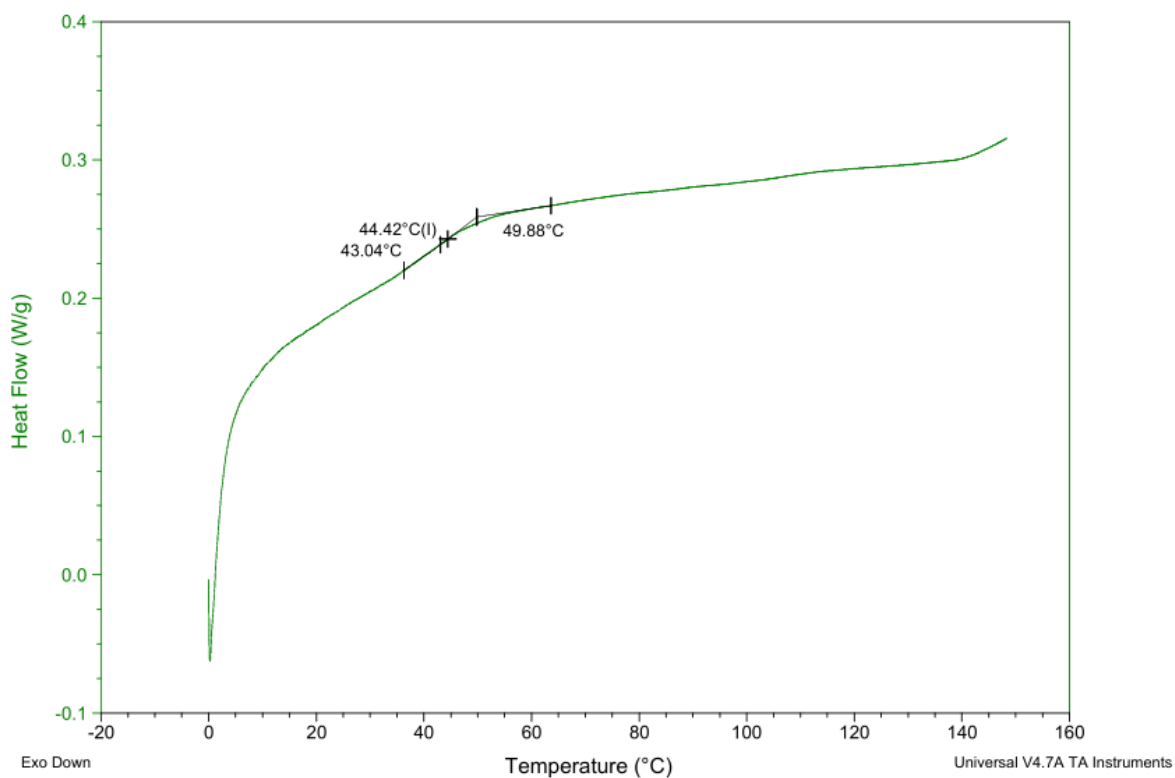


Abb. A209 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 40 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,2 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-60-r0,2
Size: 9.2920 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...MH PHKMA-co-BuMeAcr-1-60-r0,2.003

Run Date: 28-Oct-2019 12:03
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

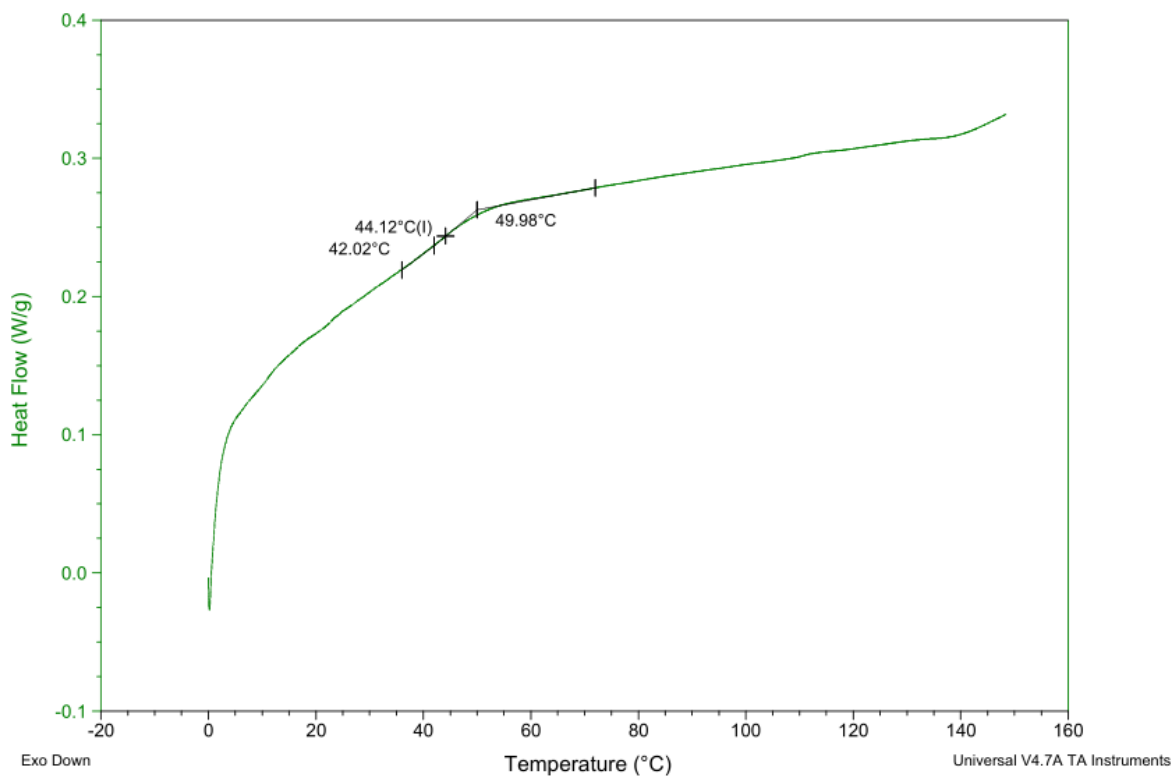


Abb. A210 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-yl-co-n-butylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,2 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

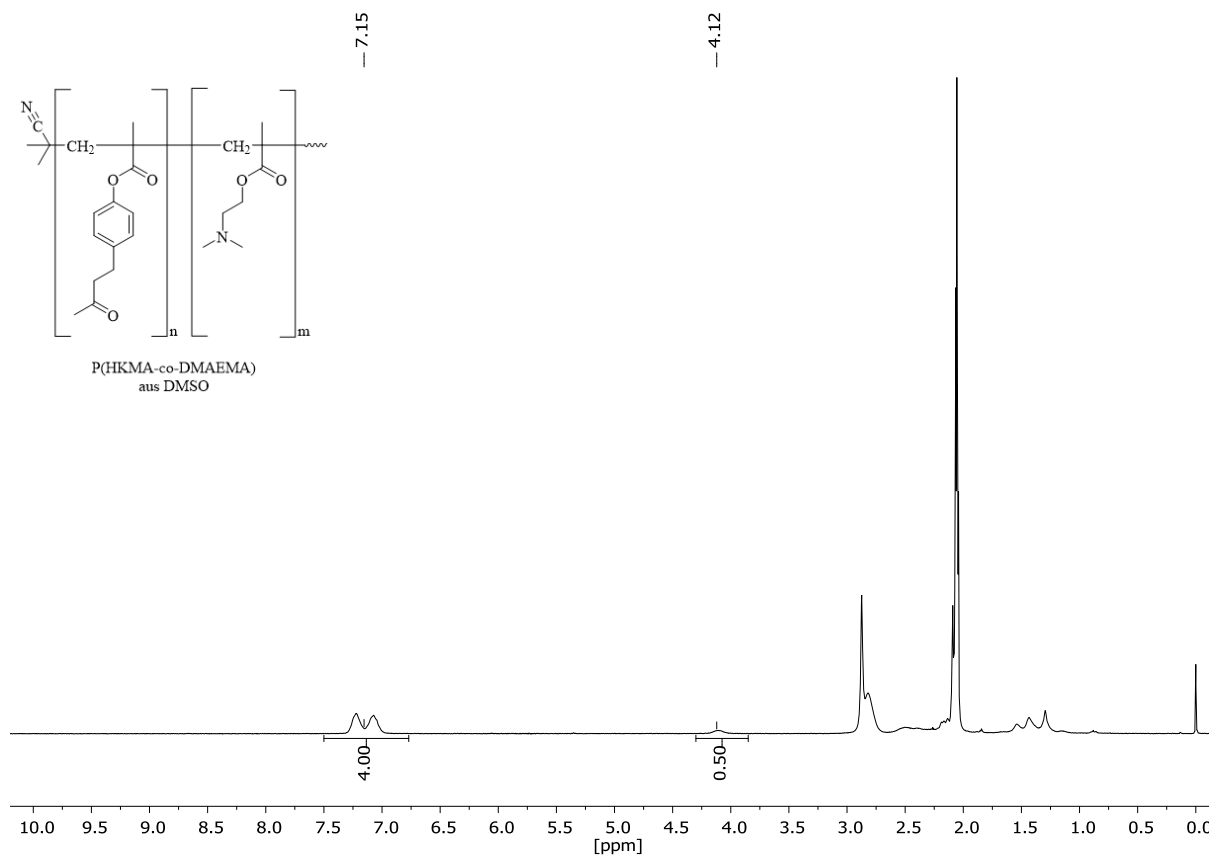


Abb. A211 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-*co*-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,8$ nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in Aceton- d_6 .

Sample: MH PHKMA-co-DMAEMAx0,8-1
Size: 8.4610 mg
Method: MH 40 H 150 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH PHKMA-co-DMAEMAx0,8-1.003
Run Date: 08-Apr-2021 14:36
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

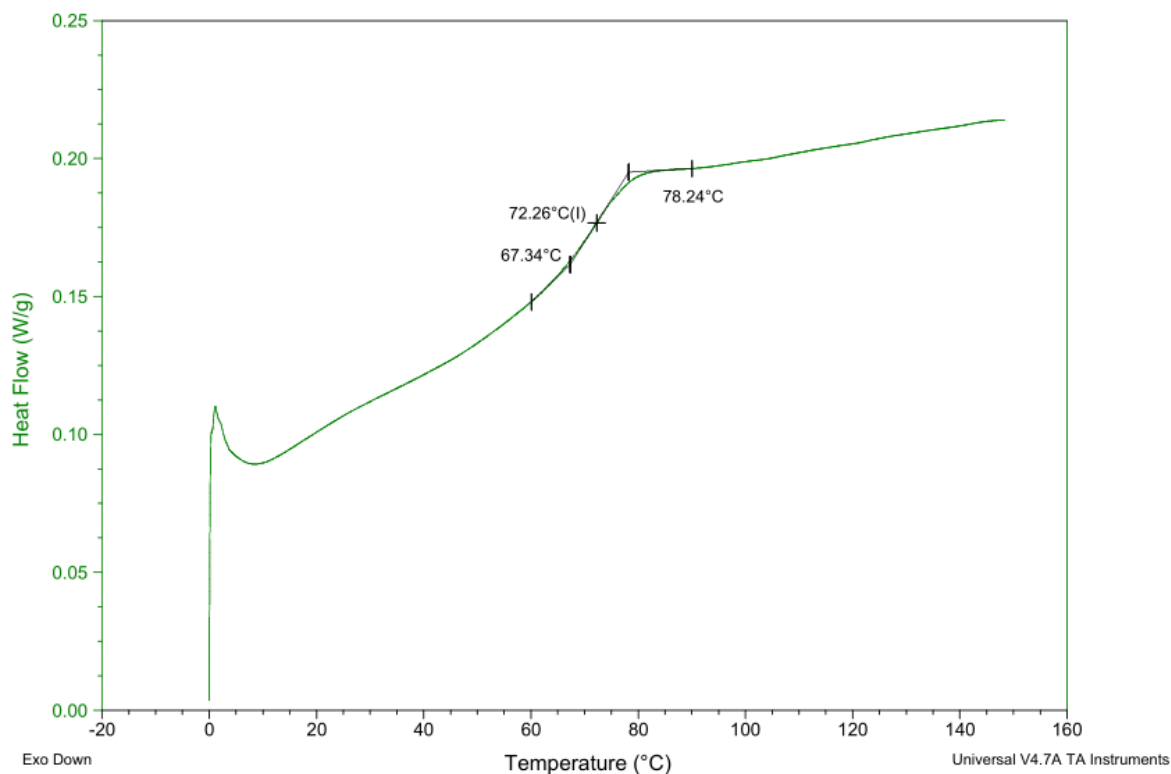


Abb. A212 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,8 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

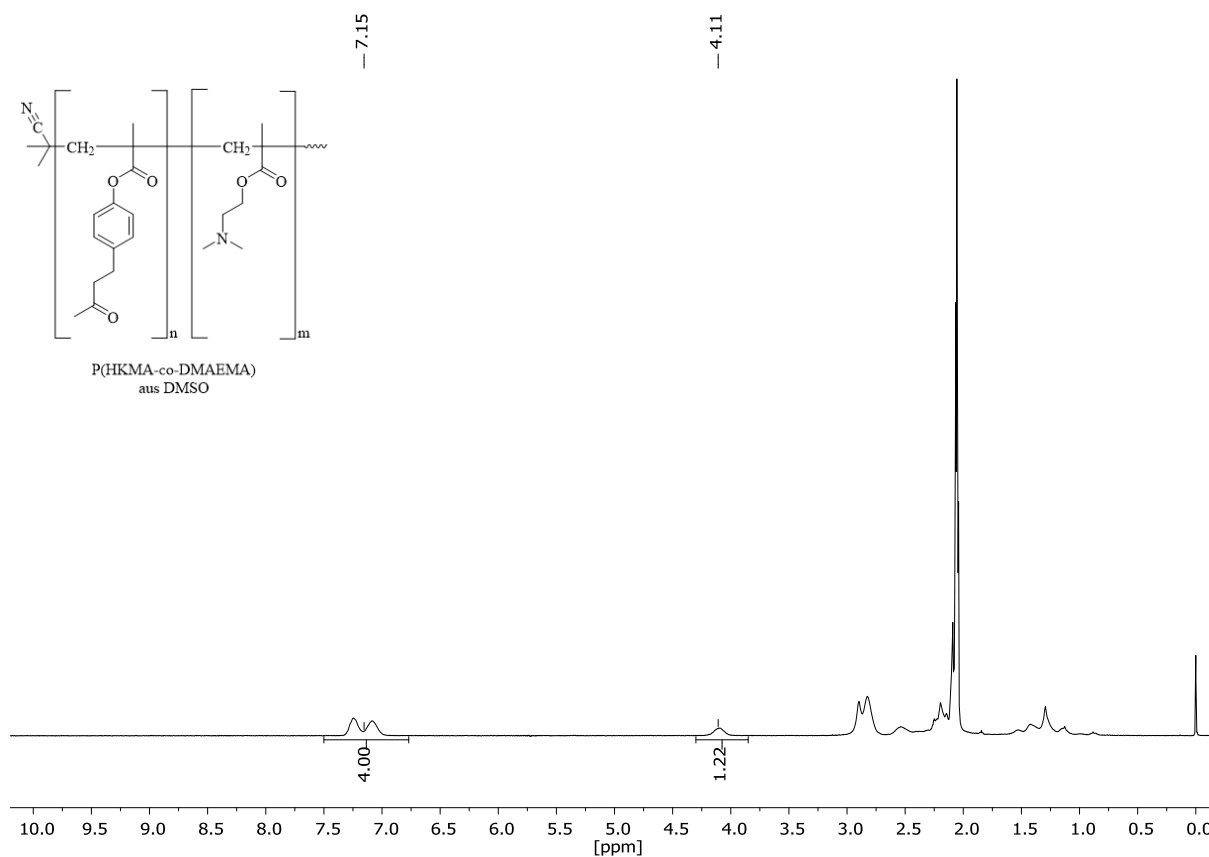


Abb. A213 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,6$ nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in Aceton-*d*₆.

Sample: MH PHKMA-co-DMAEMAx0,6-1
Size: 8.9010 mg
Method: MH -40 H 110 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH PHKMA-co-DMAEMAx0,6-1.000

Run Date: 08-Apr-2021 12:40
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

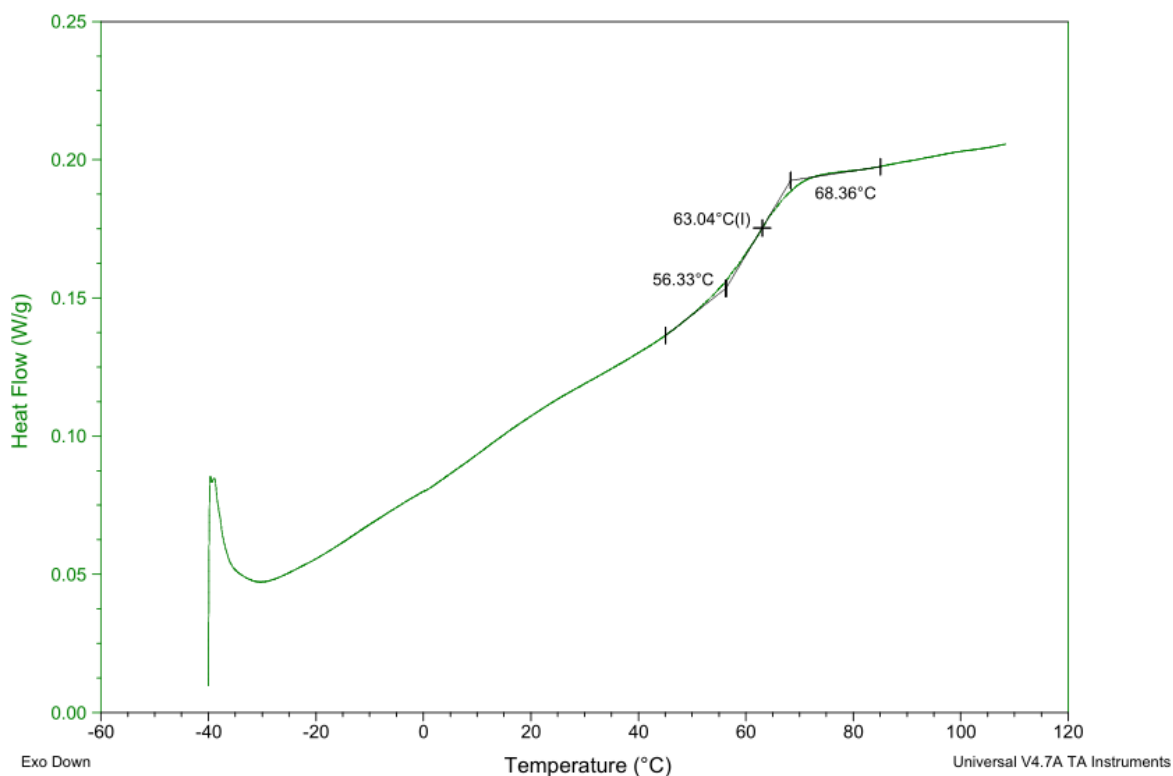


Abb. A214 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,6 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

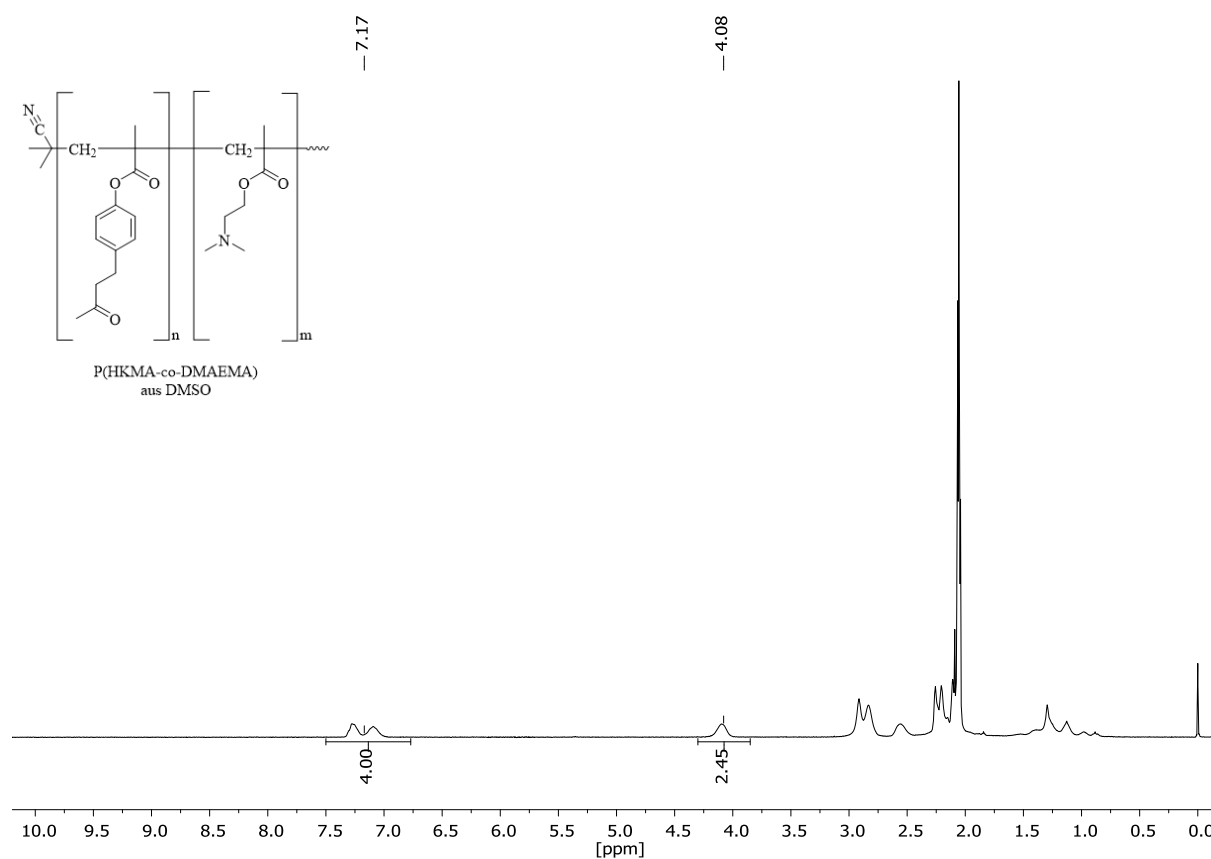


Abb. A215 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,4$ nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in Aceton-*d*₆.

Sample: MH PHKMA-co-DMAEMAx0,4-1
Size: 9.2120 mg
Method: MH -40 H 110 K 0 - Rampe 10K

DSC

File: D:\...HEINZ\MH PHKMA-co-DMAEMAx0,4-1.00:

Run Date: 08-Apr-2021 10:18
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

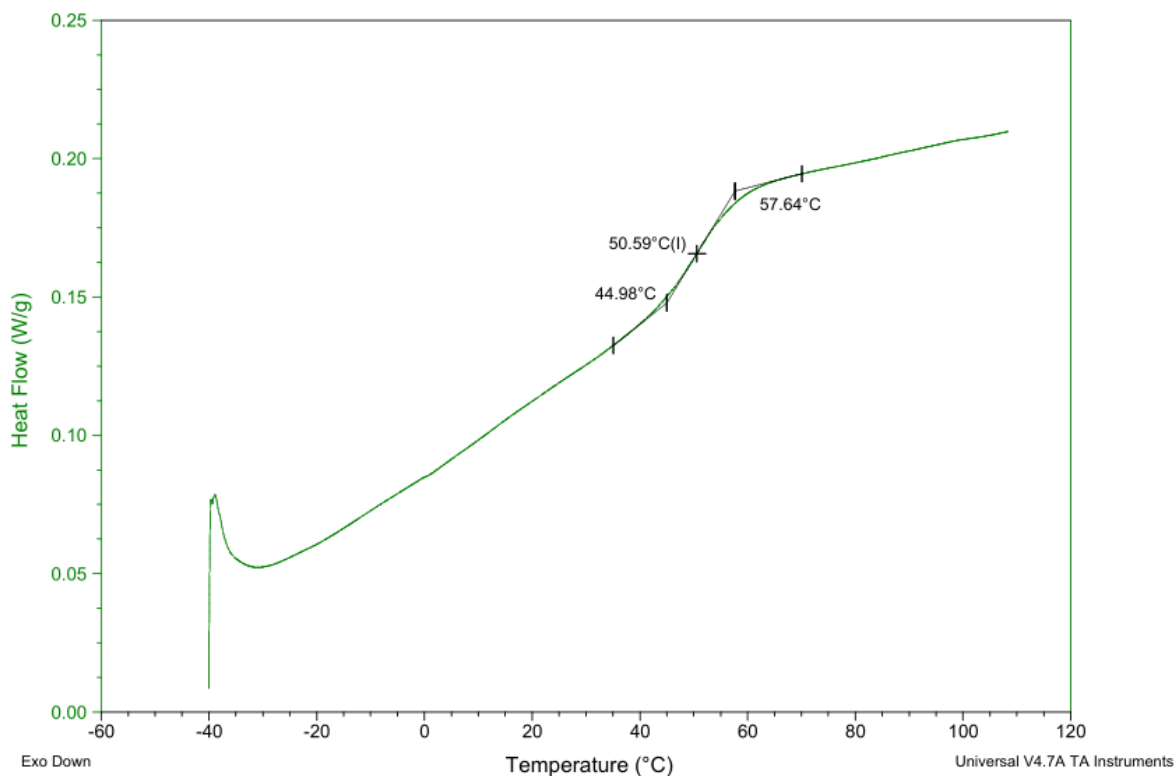


Abb. A216 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,4 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

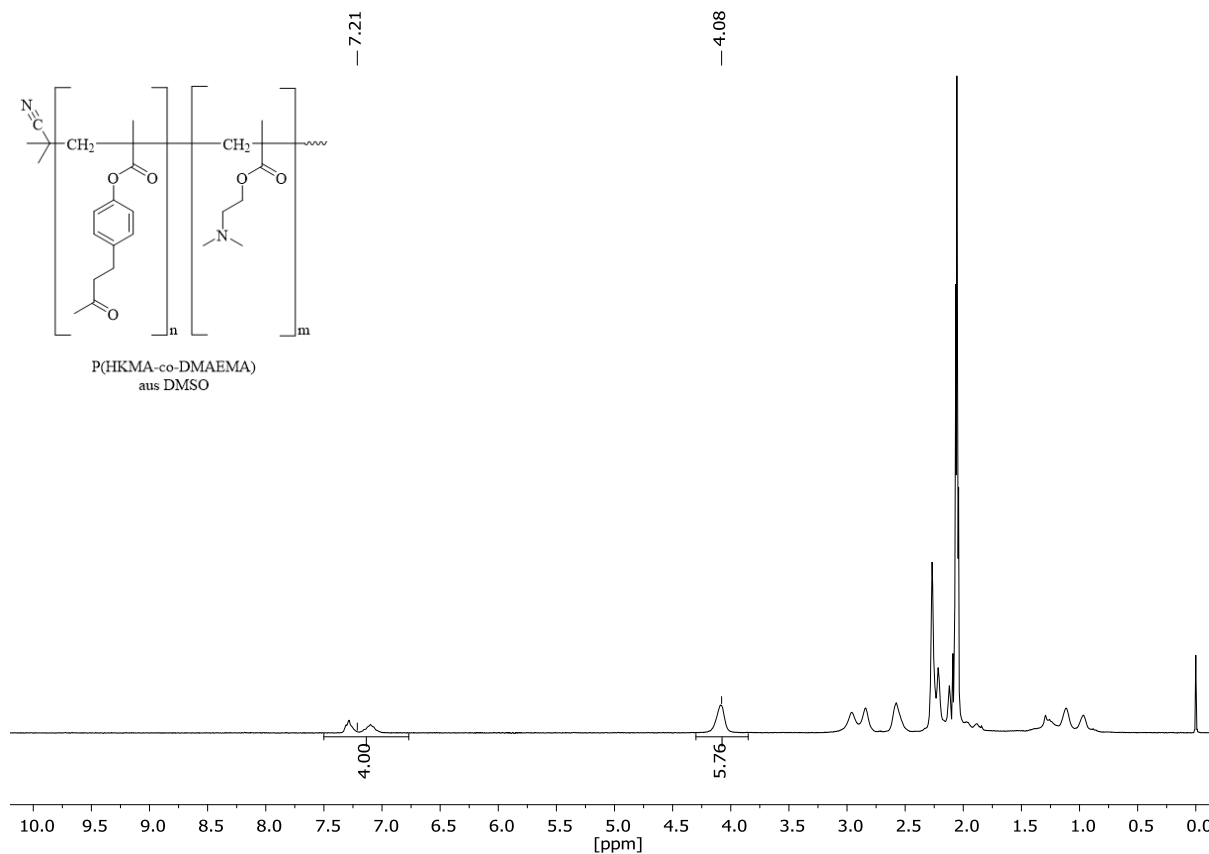


Abb. A217 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation mit einem gewählten molaren Anteil von $X_{(\text{HKMA})} = 0,2$ nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten, gelöst in Aceton-*d*₆.

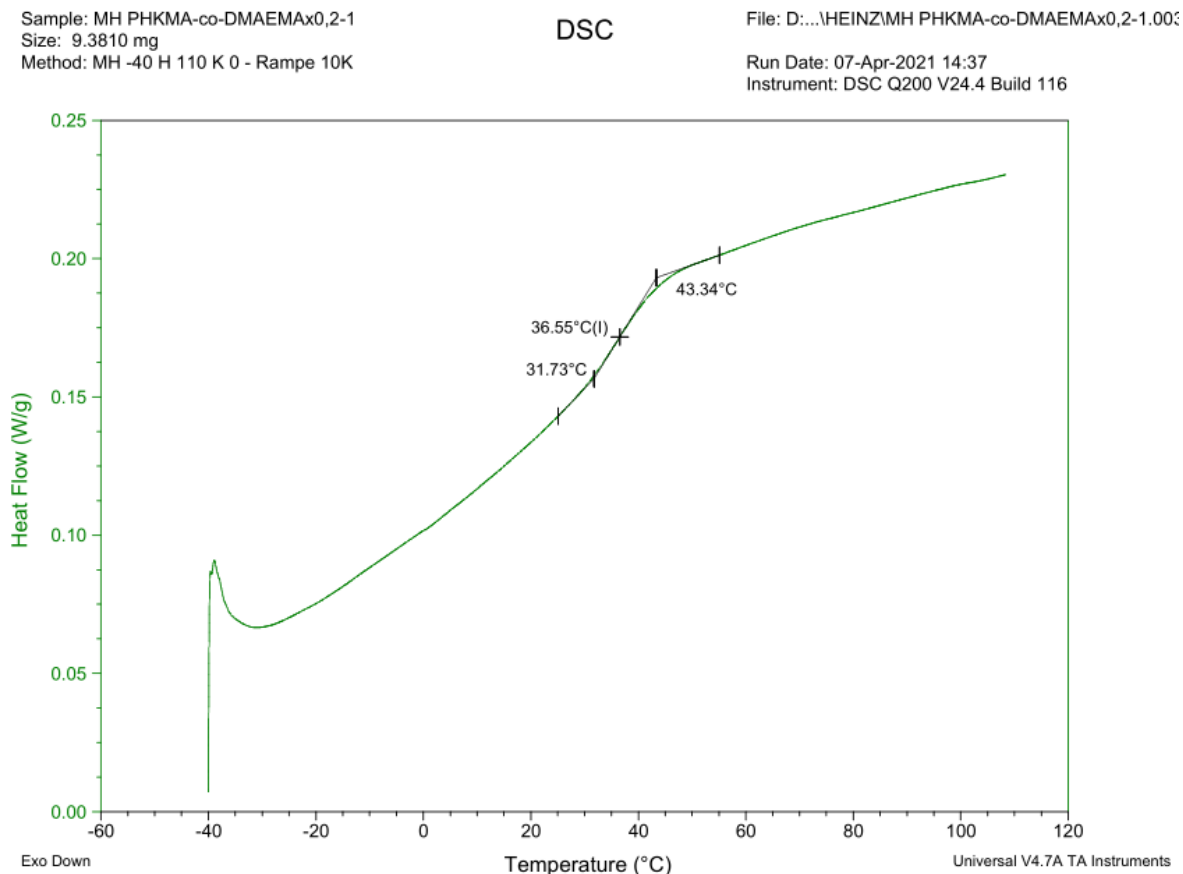


Abb. A218 DSC-Kurve von Poly(4-(4-methacryloyloxyphenyl)butan-2-on-co-2-(dimethylamino)ethyl-methacrylat) aus einer freien radikalischen mittels AIBN initiierten statistischen Copolymerisation in Dimethylsulfoxid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Der Stoffmengenanteil von HKMA in der Reaktionsmischung wurde mit 0,2 gewählt. Die DSC-Messung wurde im Temperaturbereich von 0 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

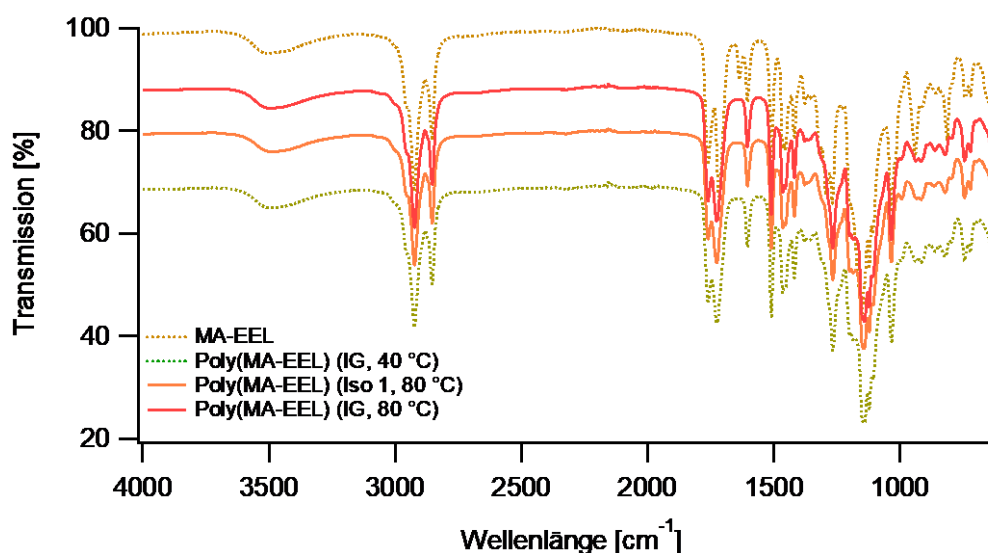


Abb. A219 FT-IR-Spektrum von dem Monomer MA-EEL (Isomerengemisch), dem erhaltenen Polymer Poly(MA-EEL) (Isomerengemisch, IG) und Poly(MA-EEL) (Isomer 1, Iso 1) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation in Masse bei einer konstanten Temperatur von 40 und 80 °C mit 1 Gew.-% Irgacure[®] TPO-L in dem Gemisch. Die Bestrahlungsdauer wurde mit 5 Minuten, die Lichtintensität mit 100 mW/cm² und eine Wellenlänge von 395 nm gewählt.

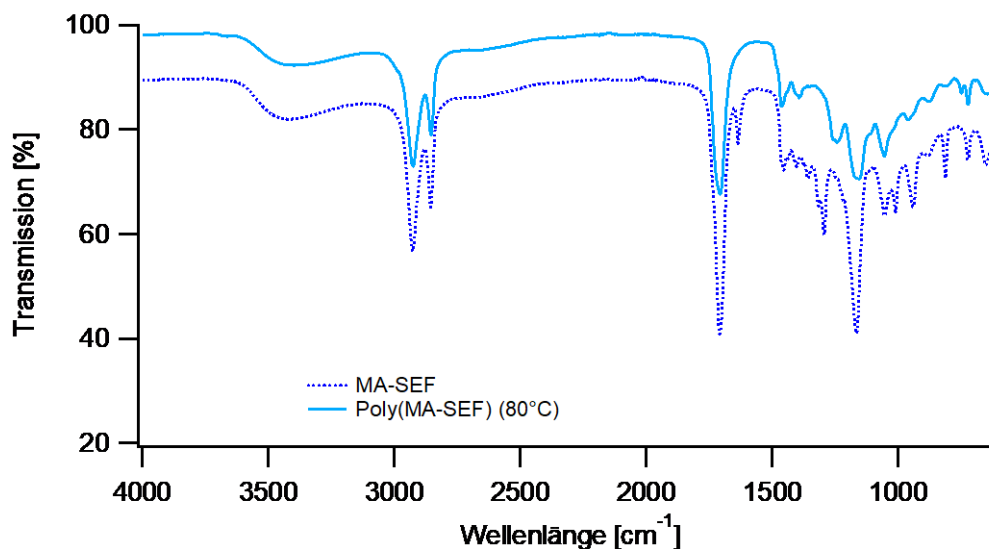


Abb. A220 FT-IR-Spektrum von dem Monomer MA-SEF (Isomerengemisch) und dem erhaltenen Polymer Poly(MA-SEF) (Isomerengemisch) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation bei einer konstanten Temperatur von 80°C in Masse mit 1 Gew.-% Irgacure® TPO-L in dem Gemisch. Die Bestrahlungsdauer wurde mit 5 Minuten, die Lichtintensität mit 100 mW/cm² und eine Wellenlänge von 395 nm gewählt.

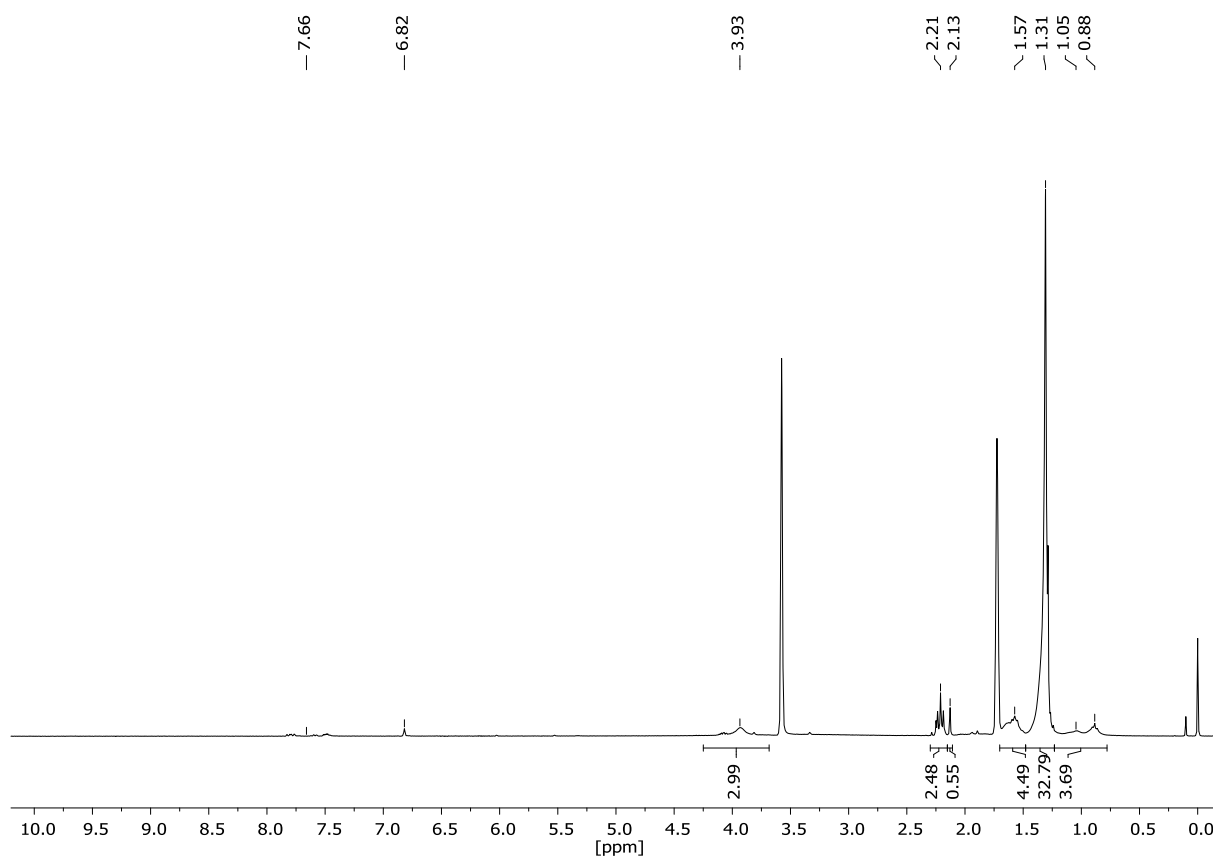


Abb. A221 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(22-(Methacryloyloxy)docosansäure) (Poly(MA-HDS)) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation in Masse bei einer konstanten Temperatur von 80 °C mit 1 Gew.-% Irgacure® TPO-L in dem Gemisch nach einer Bestrahlungsdauer von 5 Minuten bei einer Lichtintensität von 100 mW/cm² unter Einsatz einer Wellenlänge von 395 nm. Probe gelöst in THF-*d*₈.

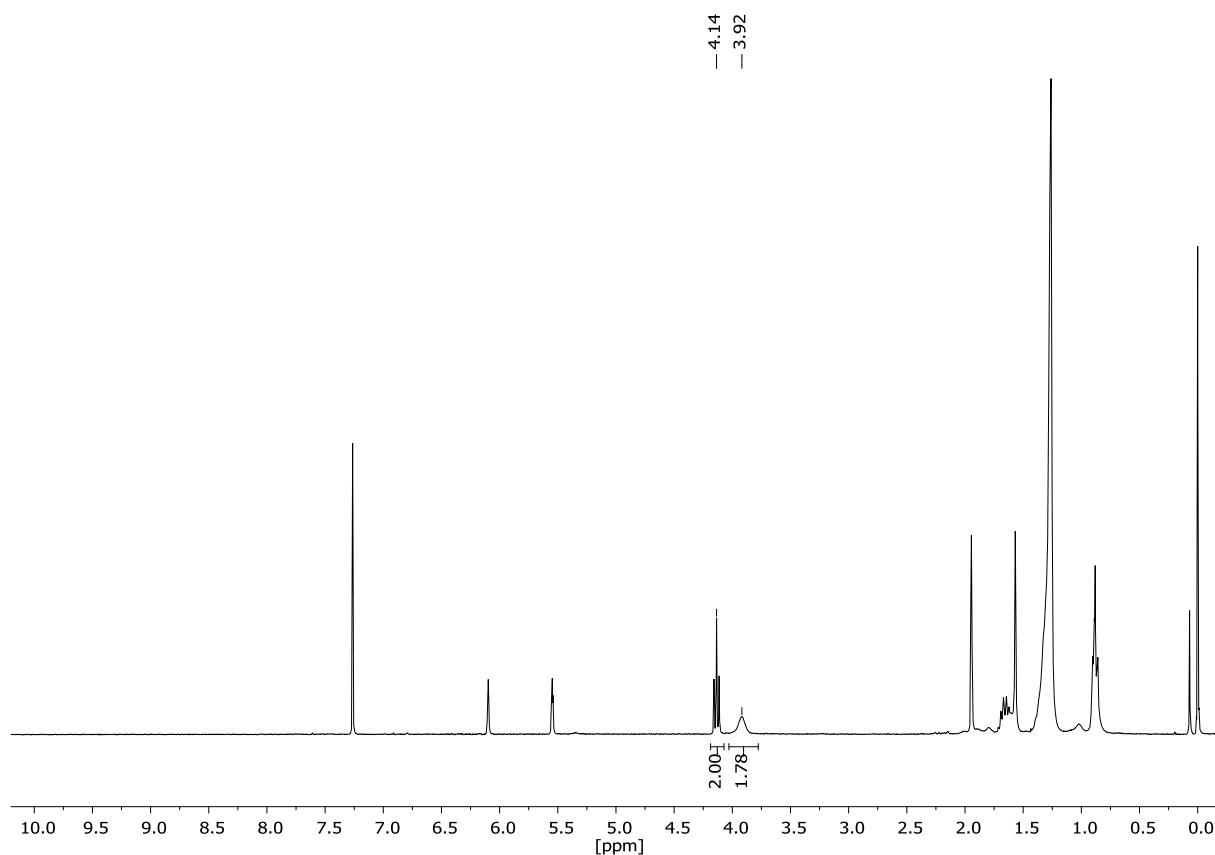


Abb. A222 ¹H-NMR-Spektrum von Poly(laurylmethacrylat) (Poly(LMA)) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation in Masse einer konstanten Temperatur von 80 °C mit 1 Gew.-% Irgacure[®] TPO-L in dem Gemisch. Die Bestrahlungsdauer des Reaktionsgemisches wurde mit 5 Minuten, die Lichtintensität mit 100 mW/cm² und eine Wellenlänge von 395 nm gewählt, gelöst in CDCl₃.

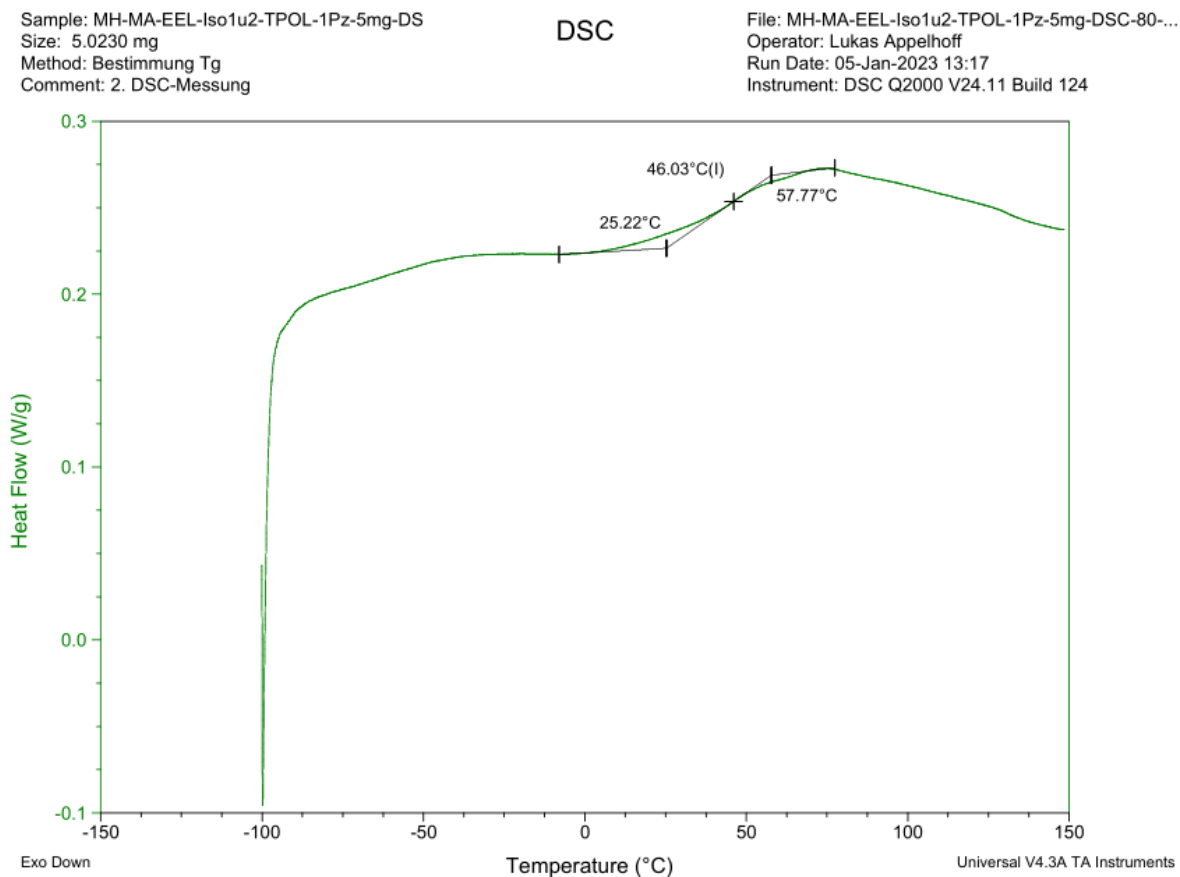


Abb. A223 DSC-Kurve von Poly(4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)-2-methoxyphenyldodecanoat / 4-(2-(methacryloyloxy)-3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenyldodecanoat) (Isomerengemisch) (Poly(MA-EEL) (Isomerengemisch)) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation in Masse bei einer konstanten Temperatur von 80 °C mit 1 Gew.-% Irgacure® TPO-L in dem Gemisch. Die Bestrahlungsdauer wurde mit 5 Minuten, die Lichtintensität mit 100 mW/cm² und eine Wellenlänge von 395 nm gewählt. Die DSC-Messung des bestrahlten Reaktionsgemisches wurde im Bereich von -100 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-MA-EEL-Iso1-TPOL-1Pz-5mg-DSC-
Size: 5.0070 mg
Method: Bestimmung Tg
Comment: DSC-Messung

DSC

File: MH-MA-EEL-Iso1-TPOL-1Pz-5mg-DSC-80-05...
Operator: Lukas Appelhoff
Run Date: 05-Jan-2023 10:23
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

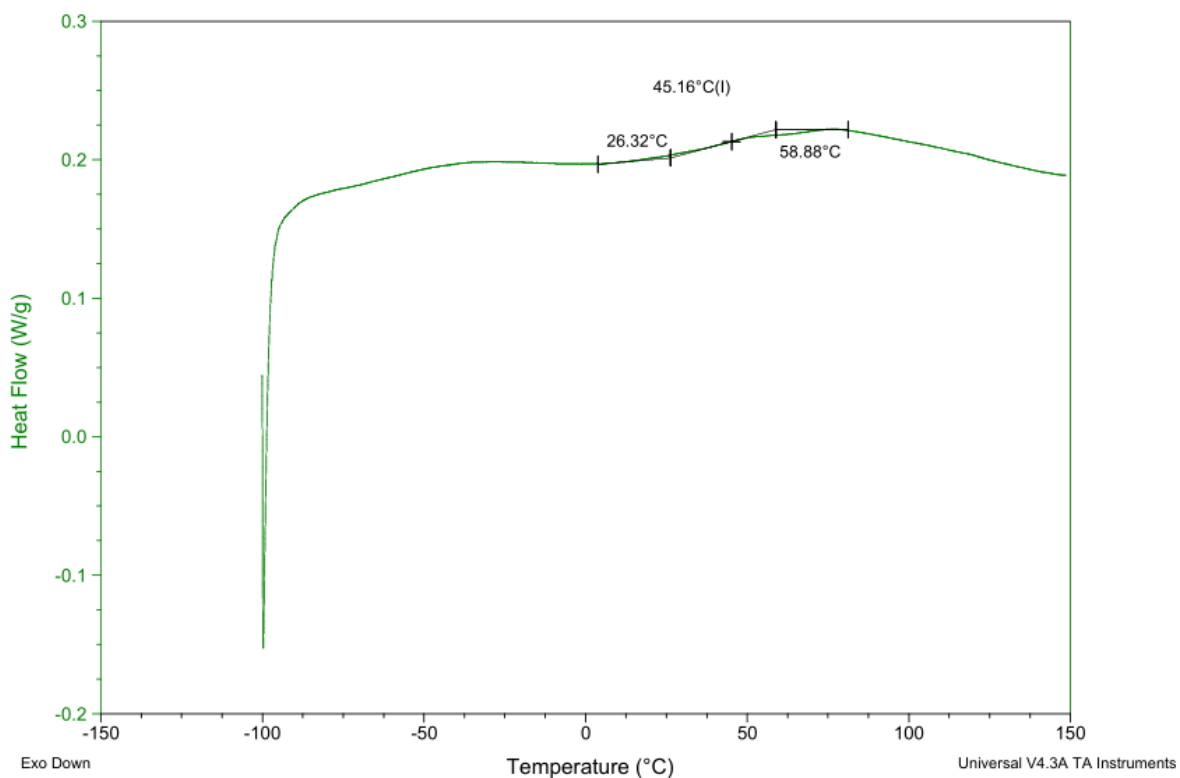


Abb. A224 DSC-Kurve von Poly(4-(2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl)-2-methoxyphenyldodecanoat) (Poly(MA-EEL-Isomer 1)) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation bei einer konstanten Temperatur von 80 °C in Masse mit 1 Gew.-% Irgacure® TPO-L in dem Gemisch. Die Bestrahlungsdauer wurde mit 5 Minuten, die Lichtintensität mit 100 mW/cm² und eine Wellenlänge von 395 nm gewählt. Die DSC-Messung des bestrahlten Reaktionsgemisches wurde im Bereich von -100 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-MA-SEF-TPOL-1Pz-5mg-DSC-80-05
Size: 4.9900 mg
Method: Bestimmung Tg
Comment: DSC-Messung

DSC

File: MH-MA-SEF-TPOL-1Pz-5mg-DSC-80-050123.0
Operator: Lukas Appelhoff
Run Date: 05-Jan-2023 12:05
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

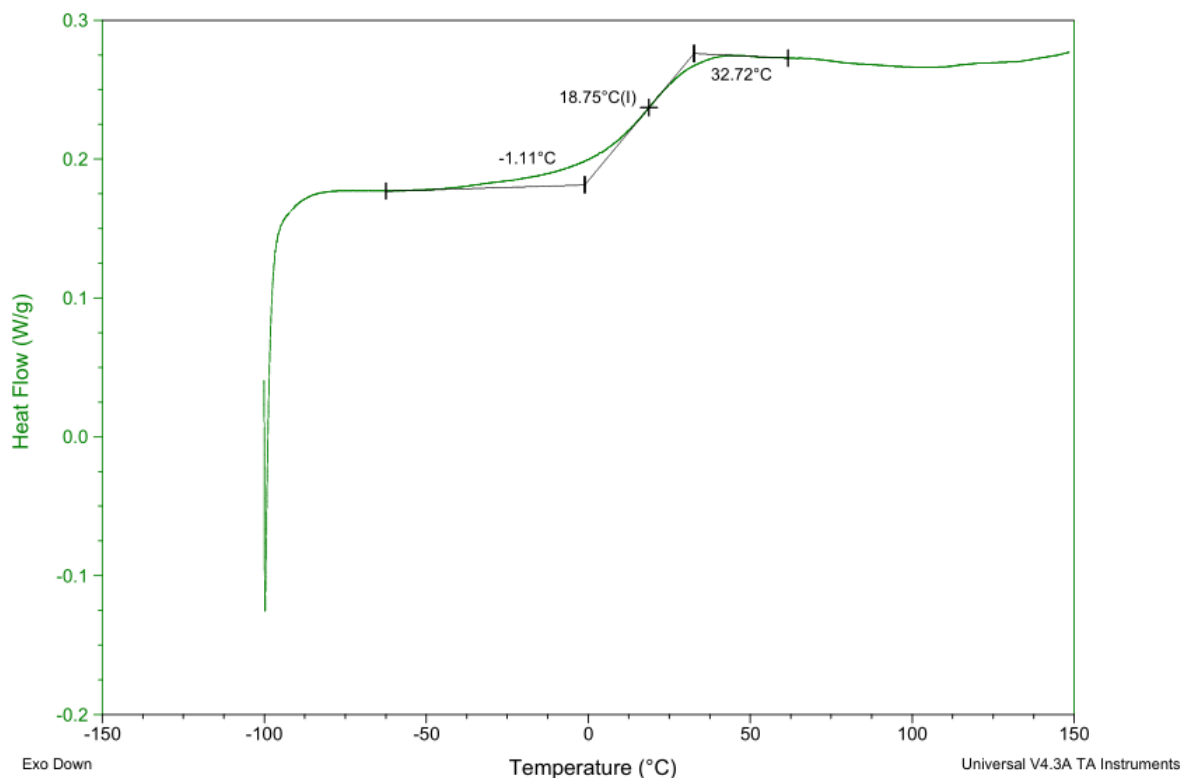


Abb. A225 DSC-Kurve von Poly(9,18-Dihydroxy-10-(methacryloyloxy)octadecansäure / 9-(Methacryloyloxy)-10,18-Dihydroxyoctadecansäure) (Isomerengemisch) (Poly(MA-SEF)) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation bei einer konstanten Temperatur von 80 °C in Masse mit 1 Gew.-% Irgacure® TPO-L in dem Gemisch. Die Bestrahlungsdauer wurde mit 5 Minuten, die Lichtintensität mit 100 mW/cm² und eine Wellenlänge von 395 nm gewählt. Die DSC-Messung des bestrahlten Reaktionsgemisches wurde im Bereich von -100 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-MA-HDS-TPOL-1Pz-5mg-s1-DSC-08
Size: 5.0130 mg
Method: Bestimmung Tg
Comment: DSC-Messung

DSC

File: MH-MA-HDS-TPOL-1Pz-5mg-s1-DSC-081122.0
Operator: Lukas Appelhoff
Run Date: 08-Nov-2022 12:39
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

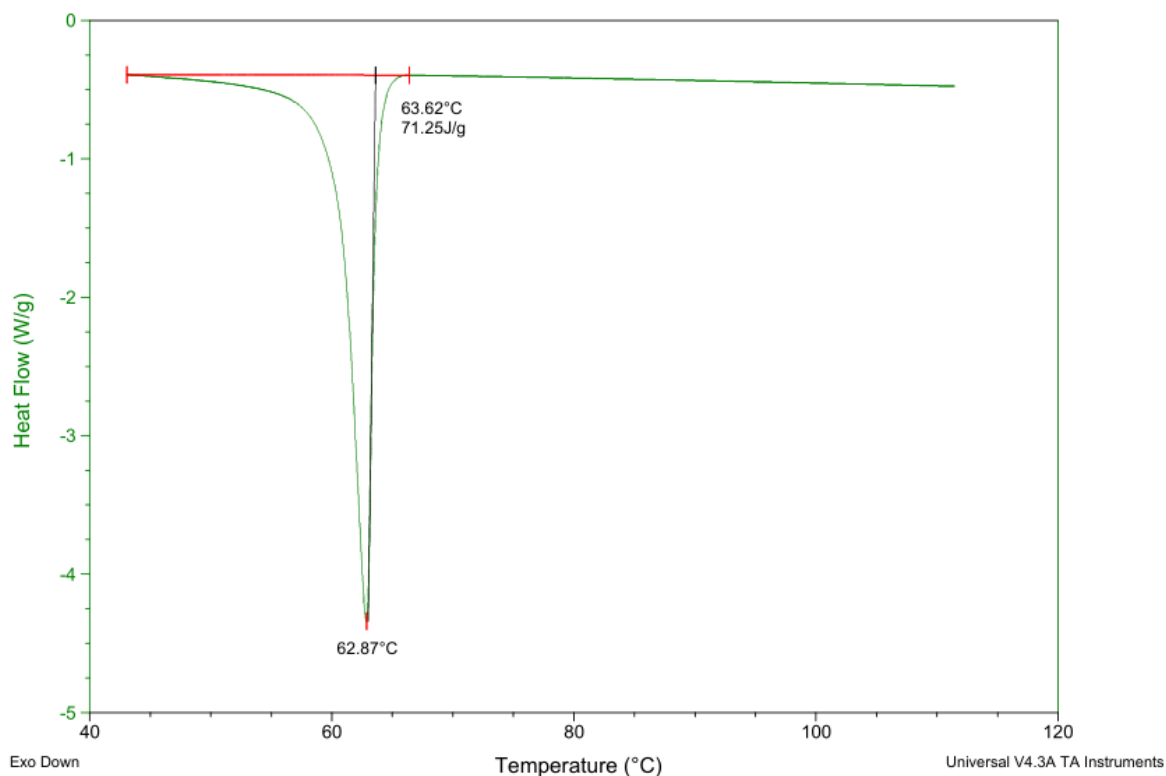


Abb. A226 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von Poly(22-(methacryloyloxy)docosansäure) (Poly(MA-HDS)) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation in Masse bei einer konstanten Temperatur von 80 °C mit 1 Gew.-% Irgacure[®] TPO-L in dem Gemisch. Die Bestrahlungsdauer wurde mit 5 Minuten, die Lichtintensität mit 100 mW/cm² und eine Wellenlänge von 395 nm gewählt. Die DSC-Messung des bestrahlten Reaktionsgemisches wurde im Bereich von -100 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-MA-HDS-TPOL-1Pz-5mg-s1-DSC-08
Size: 5.0130 mg
Method: Bestimmung Tg
Comment: DSC-Messung

DSC

File: MH-MA-HDS-TPOL-1Pz-5mg-s1-DSC-081122.C
Operator: Lukas Appelhoff
Run Date: 08-Nov-2022 12:39
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

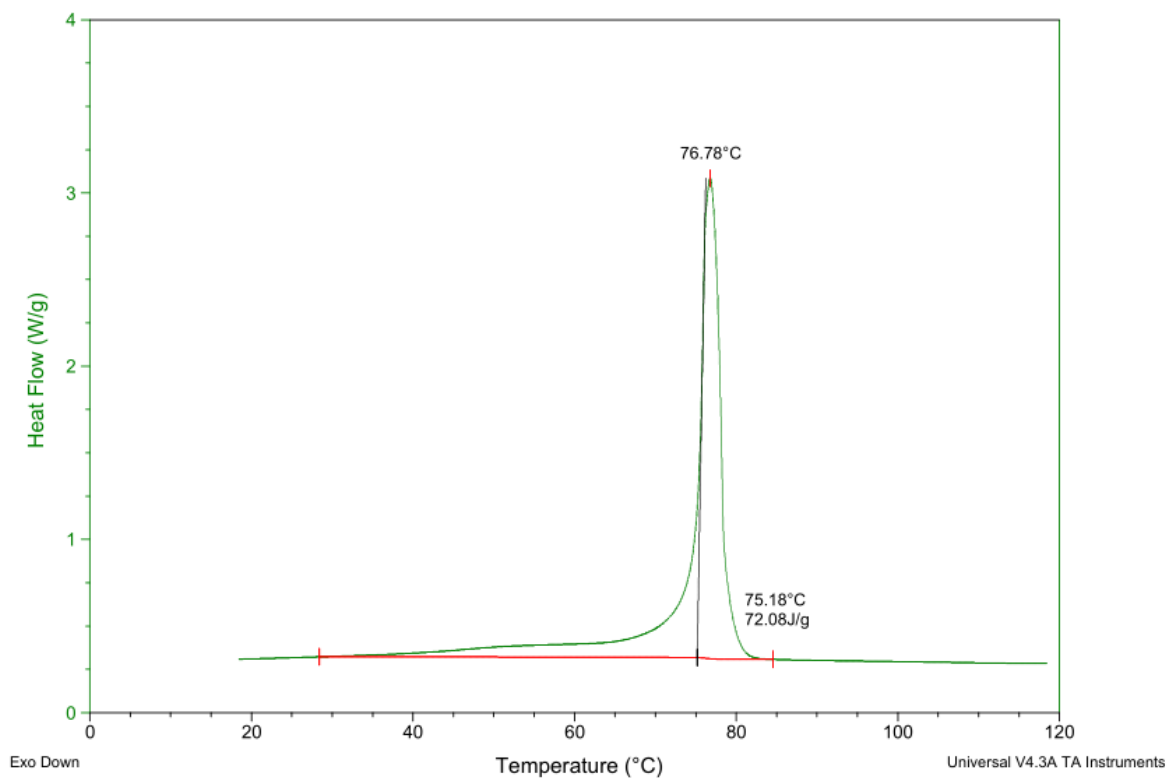


Abb. A227 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly(22-(methacryloyloxy)docosansäure) (Poly(MA-HDS)) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation in Masse bei einer konstanten Temperatur von 80 °C mit 1 Gew.-% Irgacure[®] TPO-L in dem Gemisch. Die Bestrahlungsdauer wurde mit 5 Minuten, die Lichtintensität mit 100 mW/cm² und eine Wellenlänge von 395 nm gewählt. Die DSC-Messung des bestrahlten Reaktionsgemisches wurde im Bereich von -100 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-LMA-TPOL-1Pz-5mg-DSC-80-06012
Size: 5.0110 mg
Method: Bestimmung Tg
Comment: DSC-Messung

DSC

File: MH-LMA-TPOL-1Pz-5mg-DSC-80-060123.009
Operator: Lukas Appelhoff
Run Date: 06-Jan-2023 18:59
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

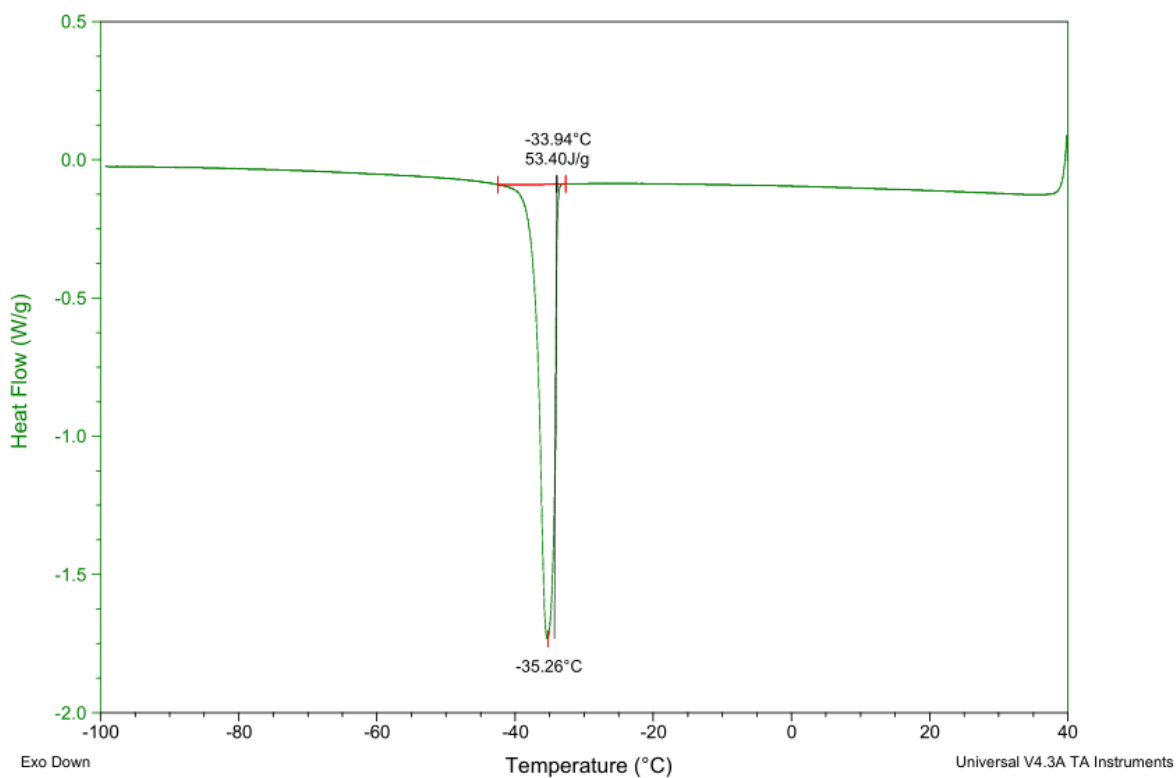


Abb. A228 DSC-Kurve (1. Kühllauf) von Poly(laurylmethacrylat) (Poly(LMA)) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation in Masse bei einer konstanten Temperatur von 80 °C mit 1 Gew.-% Irgacure® TPO-L in dem Gemisch. Die Bestrahlungsdauer wurde mit 5 Minuten, die Lichtintensität mit 100 mW/cm² und eine Wellenlänge von 395 nm gewählt. Die DSC-Messung des bestrahlten Reaktionsgemisches wurde im Bereich von -100 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Sample: MH-LMA-TPOL-1Pz-5mg-DSC-80-06012
Size: 5.0110 mg
Method: Bestimmung Tg
Comment: DSC-Messung

DSC

File: MH-LMA-TPOL-1Pz-5mg-DSC-80-060123.009
Operator: Lukas Appelhoff
Run Date: 06-Jan-2023 18:59
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

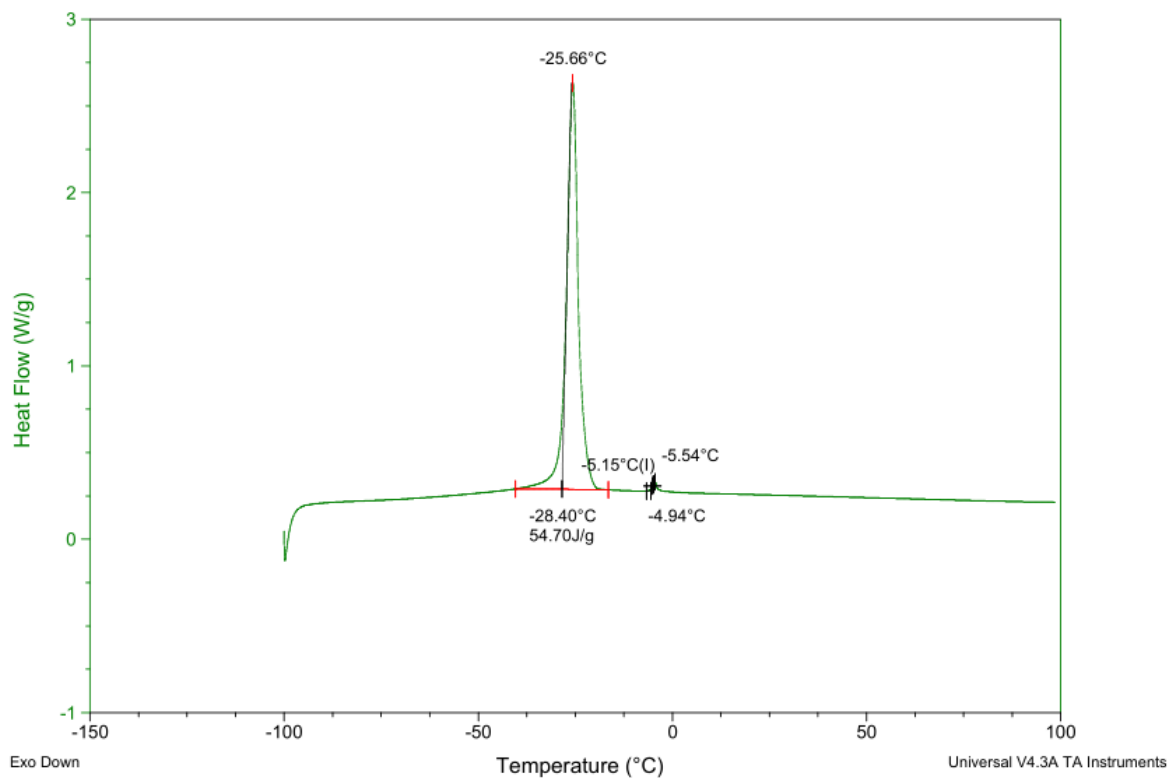


Abb. A229 DSC-Kurve (2. Heizlauf) von Poly(laurylmethacrylat) (Poly(LMA)) aus der photoinduzierten freien radikalischen Homopolymerisation in Masse bei einer konstanten Temperatur von 80 °C mit 1 Gew.-% Irgacure[®] TPO-L in dem Gemisch. Die Bestrahlungsdauer wurde mit 5 Minuten, die Lichtintensität mit 100 mW/cm² und eine Wellenlänge von 395 nm gewählt. Die DSC-Messung des Reaktionsgemisches wurde im Bereich von -100 – 150 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

Tab. A3 Ergebnisse aus der Untersuchung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der Copolymere aus einer mittels AIBN (70 °C) initiierten statistischen Copolymerisation von 4-(4-Methacryloyloxyphenyl)butan-2-on (HKMA) mit *n*-Butylmethacrylat oder 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) in dem Lösungsmittel Dimethylsulfoxid mit den gewählten Molaritäten für $X_{(\text{HKMA})}$ mit 0,8; 0,6; 0,4 und 0,2 in der Reaktionsmischung und gewählten Reaktionszeiten von 20 Minuten für Poly(HKMA-*co*-BMA), 40 Minuten für Poly(HKMA-*co*-BMA) und 60 Minuten für Poly(HKMA-*co*-BMA) und Poly(HKMA-*co*-DMAEMA) nach erfolgter Normierung der Signale (in CDCl_3 im Bereich von 6,77 – 7,23 ppm und in Aceton- d_6 bei 6,91 – 7,43 ppm für die Ringprotonen von HKMA und das Signal bei 3,76 – 4,16 ppm für die Wasserstoffe an der Methylengruppe in α -Position zum Sauerstoff der Methacrylgruppe der aliphatischen Monomere BMA und DMAEMA).

$X_{(\text{HKMA})}$	Normiertes Integral ($^1\text{H-NMR}$)			$X_{(\text{HKMA})}$ (Ist)	$X_{(\text{HKMA})}$ (Soll)	$X_{(\text{BMA})}$ (Ist)	$X_{(\text{BMA})}$ (Soll)	$X_{(\text{BMA})}$ (Ist)	$X_{(\text{BMA})}$ (Soll)
	Dauer [min]	HKMA	BMA						
20 (0,8)	1	0,21		83	80,3	17	19,7		
40 (0,8)	1	0,21		82,6	80,3	17,4	19,7		
60 (0,8)	1	0,23		81,6	80,3	18,4	19,7		
20 (0,6)	1	0,51		66,2	59,8	33,8	40,2		
40 (0,6)	1	0,53		65,4	59,8	34,6	40,2		
60 (0,6)	1	0,53		65,6	59,8	34,4	40,2		
20 (0,4)	1	1,15		46,5	40,2	53,5	59,8		
40 (0,4)	1	1,19		45,8	40,2	54,2	59,8		
60 (0,4)	1	1,21		45,4	40,2	54,6	59,8		
20 (0,2)	1	3,22		23,7	19,9	76,3	80,1		
40 (0,2)	1	3,24		23,6	19,9	76,4	80,1		
60 (0,2)	1	3,24		23,6	19,9	76,4	80,1		
60 (0,8)	1		0,25	80	79,9			20	20,1
60 (0,6)	1		0,61	62,1	60,2			37,9	39,8
60 (0,4)	1		1,23	44,9	39,9			55,1	60,1
60 (0,2)	1		2,88	25,8	20,1			74,2	79,9