

Institut für makromolekulare Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der  
Wissenschaften, 16206 Prag 6, Tschechoslowakei

## Darstellung und Eigenschaften von 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthylmethacrylaten

Vlasta Hynková und František Hrabák

(Eingangsdatum: 26. September 1974)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Eine Reihe neuer 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthylmethacrylate (**2a–f**) wurde synthetisiert. Die Verbindungen konnten als polymerisierbare Komponenten der Initiierungssysteme Diacylperoxid/tertiäres Amin benutzt werden. Ihre grundlegenden physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Brechungsindex, Siedepunkt, NMR- und IR-Spektren wurden bestimmt. Bei der Umsetzung mit Benzoylperoxid wandelten sich die Verbindungen **2a–f** in Gel-Polymere um. Zur Beurteilung ihrer Reaktivität gegenüber Peroxid wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Benzoylperoxids mit den als Ausgangsverbindungen dienenden 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanolan **1a–f** und dem nicht polymerisierbaren Modell der Aminoäthylmethacrylate, dem 2-(*N*-Methyl-*N*-phenylamino)äthylisobutyrat (**3**), bestimmt. Auch die Substanzpolymerisation der dargestellten ungesättigten tertiären Amine konnte bestätigt werden.

### SUMMARY:

A series of new 2-(*N*-aryl-*N*-methylamino)ethyl methacrylates (**2a–f**) was synthesized. They may serve as polymerizable components in the initiation system diacyl peroxide/tertiary amine. Their physical properties, as density, refractive index, boiling point, NMR, and IR spectra, were determined. During the reaction with benzoyl peroxide the amines were transformed into gel-polymers. To determine the reactivity of these monomers towards peroxide, the rate constants of the reactions between benzoyl peroxide and the 2-(*N*-aryl-*N*-methylamino)ethanols **1a–f** and between benzoyl peroxide and 2-(*N*-methyl-*N*-phenylamino)ethyl isobutyrate (**3**) were measured. Bulk polymerization of the unsaturated tertiary amines prepared was also corroborated.

### Einleitung

Tertiäre Amine mit CC-Doppelbindungen können geeignete Komponenten der Polymerisations-Initiierungssysteme Diacetylperoxid/tertiäres Amin sein<sup>1)</sup>; zum Unterschied von den bisher verwendeten gesättigten tertiären

Aminen werden sie als Bestandteil in die polymere Kette eingebaut und diffundieren nicht aus den polymeren Produkten heraus. Die aus polymerisierbaren tertiären Aminen dargestellten polymeren Ketten können auch durch die Einwirkung von Peroxiden und Halogenverbindungen miteinander verknüpft werden<sup>2,3</sup>. Aus dem Studium der Reaktionen der gesättigten tertiären Amine mit Peroxiden geht hervor<sup>4,5</sup>, daß zur Initiierung der Polymerisation und zur Synthese vernetzbarer Polymerer ungesättigte tertiäre Amine mit Arylsubstituenten am Stickstoff geeignet sind. Von den Monomeren dieses Typs sind allerdings nur einige zugänglich. Gut bekannt sind *N*-Vinylcarbazol und *p*-Dimethylaminostyrol. Letzteres ist aber schwierig darstellbar. Es schien uns deshalb zweckmäßig, die Reihe dieser Stoffe zu erweitern, ihr Initiierungsvermögen zu beurteilen und ihre Polymerisation zu prüfen.

### Experimenteller Teil

*Ausgangsstoffe*: Benzoylperoxid war 99,9proz. (Jodometrisch bestimmt). *N*-Methylanilin stammte von der Fa. BDH Chemicals Ltd., Poole, England; *o*-Toluidin und *p*-Toluidin von der Fa. Lachema, Brno, Tschechoslowakei; 3,5-Xylidin von der Fa. Schuchardt, München, Deutschland; 2,4-Xylidin, Mesidin und 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl von der Fa. Fluka, A.G. Buchs, Schweiz; 2-Chloräthanol von der Fa. Laborchemie, Apolda, Deutschland; Methylmethacrylat von der Fa. Synthesia, Semtín, Tschechoslowakei.

Benzolfreies Thiophen wurde über Natrium getrocknet und destilliert. Die zur Verfolgung des Benzoylperoxidgehalts im Reaktionsgemisch benutzten Reagenzien<sup>6</sup> waren analysenrein.

*Methodik*: 2-(*N*-Methylanilino)äthanol (**1a**) (Tab. 1) wurde nach der modifizierten Methode von Wurtz<sup>7</sup> aus *N*-Methylanilin (1 mol) und 2-Chloräthanol (1,5 mol) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat (1,5 mol) dargestellt und durch Rektifikation im Stickstoffstrom bei vermindertem Druck gereinigt.

Zur Darstellung der übrigen 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanole **1b-f** (Tab. 1) wurde ein Gemisch des Arylamins mit seinen *N*-Methyl- und *N,N*-Dimethyl-Derivaten benutzt. Hierfür wurde 1 mol Arylamin in der Lösung von 500 ml Benzol mit 1 mol Dimethylsulfat in Anwesenheit einer wäßrigen Lösung von 2 mol Natriumhydrogencarbonat 2 h bei der Temp. von 40°C methyliert. Danach wurde die Benzolschicht abgetrennt und nach Trocknen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat das Benzol abdestilliert. Der Rest, der aus einem Gemisch des Arylamins mit seinem *N*-Methyl- und *N,N*-Dimethyl-Derivat bestand, wurde mit 1,5 mol 2-Chloräthanol und mit 1,5 mol festem Natriumcarbonat so lange zum Sieden erhitzt, als sich CO<sub>2</sub> entwickelte. Aus dem Gemisch des *N*-Aryl-*N,N*-dimethylamins, 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanoles und *N*-Aryl-bis[*N*-(2-hydroxyäthyl)]amins wurde das zweitgenannte durch Rektifikation an einer wirksamen Kolonne abgetrennt (Tab. 1).

Die 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthylmethacrylate (**2a-f**) wurden durch Veresterung<sup>8</sup> des Methylmethacrylats mit den betreffenden Aminoäthanolten dargestellt (Tab. 1).

Tab. 1. Charakteristika der dargestellten N,N-disubstituierten Aminoäthanol-1a-f und der aus ihnen bereiteten Methacrylsäureester 2a-f

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ in g cm <sup>-3</sup>	Sdp <sup>a)</sup> in °C
		C H N			
2-(N-Methylanilino)-äthylmethacrylat (2a)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO (151,2)	71,64 8,84 9,32	1,5729	1,0655	139
2-(N-Methylanilino)-äthanol (1a)	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> (219,3)	71,49 8,67 9,26 71,14 7,91 6,40 71,20 7,82 6,39	1,5420	1,0582	106
2-(N-Methyl-N-2-tolyl-amino)äthylmethacrylat (2b)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO (165,2)	Gef. 72,52 9,19 8,66 Ber. 72,69 9,15 8,48	1,5396	1,0253	124
2-(N-Methyl-N-2-tolyl-amino)äthanol (1b)	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (233,3)	Gef. 72,07 8,39 6,04 Ber. 72,07 8,21 6,00	1,5198	1,0281	102
2-(N-Methyl-N-4-tolyl-amino)äthylmethacrylat (2c)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO (165,2)	Gef. 72,56 9,31 8,57 Ber. 72,69 9,15 8,48	1,5608	1,0365	147
2-(N-Methyl-N-4-tolyl-amino)äthanol (1c)	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (233,3)	Gef. 72,33 8,45 5,98 Ber. 72,07 8,21 6,00	1,5360	1,0389	114
2-(N-Methyl-N-2,4-xylyl-amino)äthylmethacrylat (2d)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO (179,3)	Gef. 73,32 9,64 7,65 Ber. 73,70 9,56 7,81	1,5334	1,0062	132
2-(N-Methyl-N-2,4-xylyl-amino)äthanol (1d)	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (247,3)	Gef. 73,05 8,68 5,75 Ber. 72,84 8,56 5,66	1,5161	1,0122	116
2-(N-Methyl-N-3,5-xylyl-amino)äthylmethacrylat (2e)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO (179,3)	Gef. 73,35 9,56 7,74 Ber. 73,70 9,56 7,81	1,5561	1,0183	160
2-(N-Methyl-N-3,5-xylyl-amino)äthanol (1e)	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (247,3)	Gef. 73,06 8,82 5,29 Ber. 72,84 8,56 5,66	1,5350	1,0270	124
2-(N-Mesityl-N-methyl-amino)äthylmethacrylat (2f)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO (193,3)	Gef. 74,37 9,90 7,95 Ber. 74,56 9,91 7,25	1,5288	0,9950	146
2-(N-Mesityl-N-methyl-amino)äthanol (1f)	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> (261,4)	Gef. 73,57 8,96 5,59 Ber. 73,53 8,87 5,36	1,5142	1,0048	110
2-(N-Methylanilino)-äthylisobutyrat (3)	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (221,3)	Gef. 70,77 8,80 7,11 Ber. 70,55 8,65 6,33	1,5210	1,0278	89

a) Alkohole bei ≈ 20 mbar, Ester bei ≈ 0,1 mbar.

2-(*N*-Methylanilino)äthylisobutyrat (**3**) (Tab. 1) wurde aus gleichen Mengen (mol/mol) 2-(*N*-Methylanilino)äthanol, Isobutyrylchlorid und Triäthylamin gewonnen.

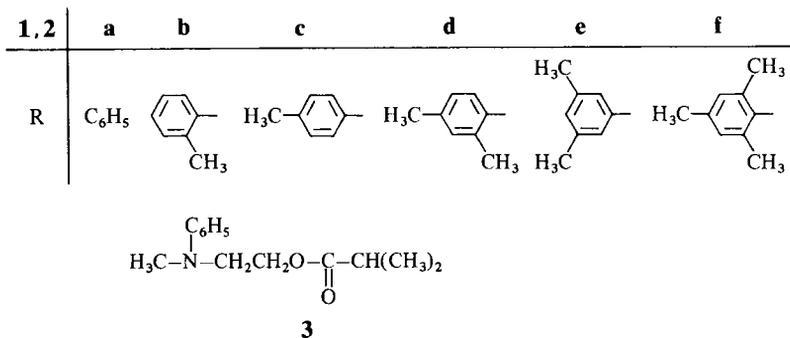
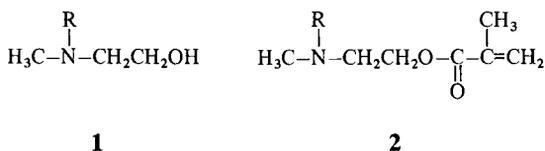
Die Geschwindigkeit des durch die 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanoole bewirkten Benzoylperoxid-Zerfalls wurde jodometrisch in Benzollösung im Temperaturbereich von 7 bis 35°C verfolgt<sup>6)</sup>. Der induzierte Benzoylperoxid-Zerfall<sup>6)</sup> wurde durch Zugabe von 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl zum Reaktionsgemisch unterdrückt. Die Ausgangskonzentrationen des Benzoylperoxids und der Aminoäthanoole waren bei allen Messungen gleich und zwar 36,6 mmol dm<sup>-3</sup>. Das 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl wurde in Mengen von 9,3 mmol dm<sup>-3</sup> verwendet. Die Reinheit der dargestellten Substanzen wurde am Gaschromatographen Chrom 3, Laboratorní pfi stroje, Praha, geprüft (10% SE 30 auf Chromosorb W); ihre Dichten wurden pyknometrisch bestimmt (Tab. 1). Die IR-Spektren der 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanoole und der entsprechenden Methacrylate wurden mit dem Spektrometer Perkin-Elmer 457 aufgenommen. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Ester wurden in CDCl<sub>3</sub>-Lösung bei Raumtemp. am Spektrometer PS-100 (JEOL) bei 100 MHz unter Verwendung von HMDS (τ = 9,95) als innerem Standard gemessen.

Die Substanzpolymerisation der 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthylmethacrylate **2** wurde in sorgfältig vom Sauerstoff befreiten, abgeschmolzenen Ampullen durchgeführt. Sie wurde durch 0,3% 2,2'-Azoisobutyronitril bei 60°C gestartet.

### Ergebnisse und Diskussion

#### Eigenschaften der dargestellten Amine

Die dargestellten 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanoole **1a-f** und 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthylmethacrylate **2a-f** sind klare, farblose Flüssigkeiten



(Tab. 1). Durch Einfluß von Sauerstoff färben sie sich allmählich hellgelb bis braun, und die Methacrylate polymerisieren. Am schnellsten vollzieht sich die Verfärbung beim 2-(*N*-Methylanilino)äthylmethacrylat (**2a**), langsamer bei den Aminen mit *p*-Tolyl- und 3,5-Xylyl-Substituenten **1c**, **1e** und am langsamsten bei den Aminen mit *o*-Tolyl-, 2,4-Xylyl- und Mesitylsubstituenten am Stickstoffatom (**1b**, **1d**, **1f**). Die Dichten liegen nur wenig höher als die des Wassers, die Siedepunkte liegen bei Normaldruck über 220°C.

Die IR-Spektren der 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanoole und der ihnen entsprechenden Methacrylate sind in Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Die Absorptionen bei den Wellenzahlen 750 und 690 cm<sup>-1</sup> der Verbindungen **1a** und **2a**, bei 760 cm<sup>-1</sup> im Falle von **1b** und **2b**, bei 804 cm<sup>-1</sup> im Falle von **1c** und **2c**, bei 810 und 870 cm<sup>-1</sup> im Falle von **1d** und **2d**, bei 820 und 690 cm<sup>-1</sup> im Falle von **1e** und **2e** und bei 855 cm<sup>-1</sup> im Falle von **1f** und **2f**, entsprechen den charakteristischen "out-of-plane"-Schwingungen der C—H-Bindungen im entsprechend substituierten Benzolkern<sup>9)</sup>.

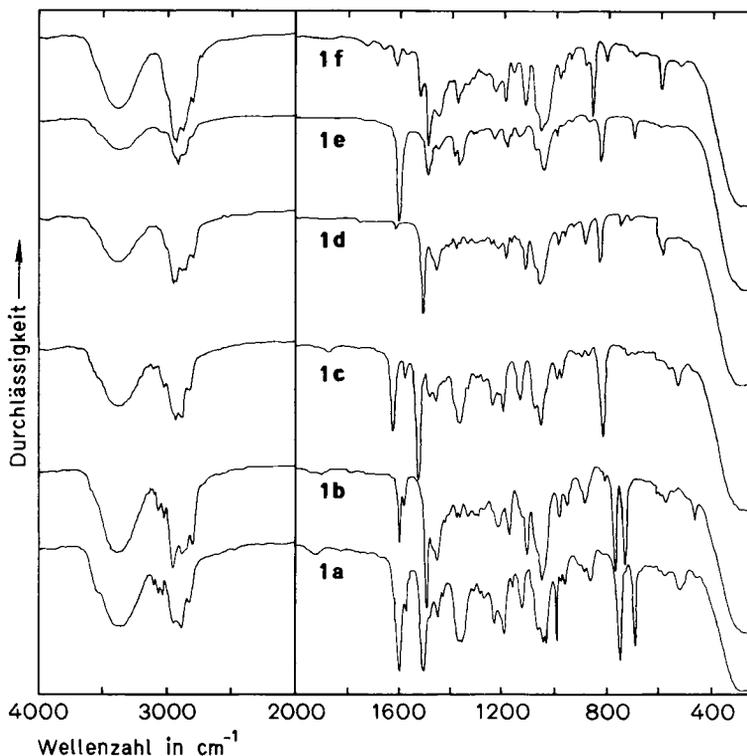


Abb. 1. IR-Spektren der 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanoole **1a-f**

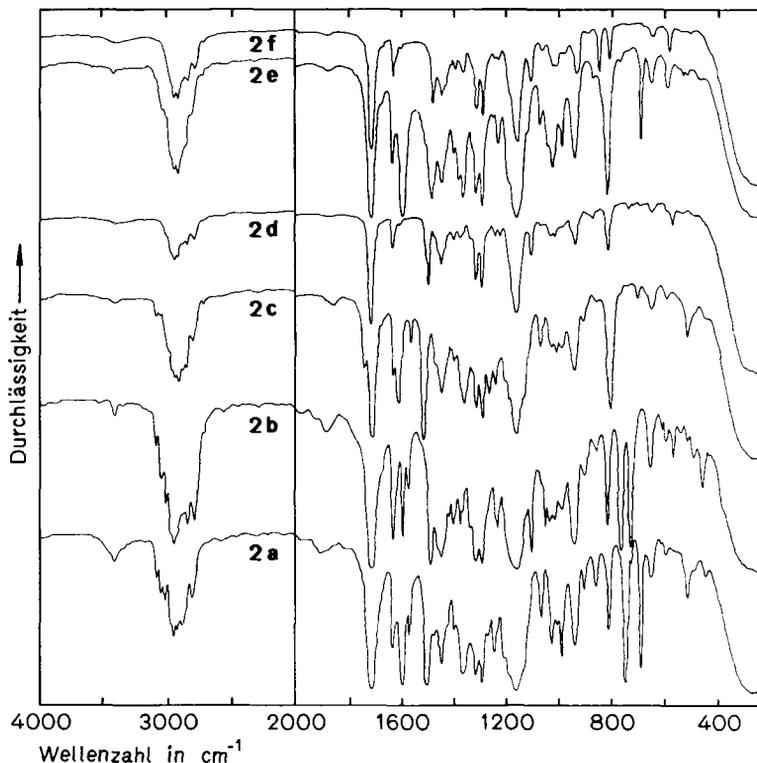
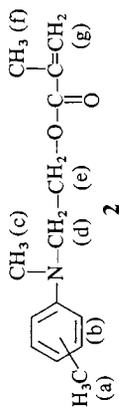


Abb. 2. IR-Spektren der 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthylmethacrylate **2a-f**

Mit der unterschiedlichen Substitution des Benzolkerns hängt offensichtlich auch die niedrigere Absorption von **1b** und **1c** gegenüber der von **1a** und **1e** und die sehr geringe Absorption von **1d** und **1f** im Wellenzahlbereich von 1600 bis zu 1620  $\text{cm}^{-1}$  zusammen. Die breiten Absorptionsbanden in den Spektren aller dargestellten Stoffe im Bereich von 2750 bis 3000  $\text{cm}^{-1}$  gehören den charakteristischen Schwingungen der C—H-Bindungen in den  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen an und die im Gebiet von 3000 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$  den C—H-Valenzschwingungen im Benzolkern. Die Anwesenheit der OH-Gruppe in den Verbindungen **1a** bis **1f** wird durch die breite intensive Absorptionsbande mit Maximum bei 3360  $\text{cm}^{-1}$  bestätigt. Die Gegenwart einer Doppelbindung und der Carbonylgruppe in den Verbindungen **2a** bis **2f** wird durch die Absorptionen bei 1635 und 1715  $\text{cm}^{-1}$  erwiesen, die in den Spektren der Aminoalkohole fehlen.

Die chemischen Verschiebungen der Protonen in den NMR-Spektren der ungesättigten Ester **2a** bis **2f** (Tab. 2) stehen ebenfalls im Einklang mit ihrer

Tab. 2. Charakteristika der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 2-(*N*-Aryl-*N*-methyldamino)äthylmethacrylate **2a-f**



Verbindung	Anzahl (Stellung) <sup>a)</sup> der CH <sub>3</sub> -Gruppen	Chemische Verschiebung (τ) der Protonen in ppm						
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
<b>2a</b>	—	—	2,79–3,57	7,07	6,46	5,79	8,13	4,06; 4,59
<b>2b</b>	1 (2)	7,70	2,69–3,20	7,23	6,83	5,75	8,09	3,96; 4,50
<b>2c</b>	1 (4)	7,79	3,05; 3,42	7,11	6,47	5,77	8,11	3,98; 4,52
<b>2d</b>	2 (2,4)	7,74	3,02	7,28	6,84	5,74	8,07	3,91; 4,45
<b>2e</b>	2 (3,5)	7,78	3,75	7,08	6,45	5,76	8,10	3,99; 4,51
<b>2f</b>	3 (2,4,6)	7,73	3,12	7,13	6,67	5,74	8,03	3,83; 4,39

<sup>a)</sup> Am Benzolkern.

vorausgesetzten Struktur. Sie zeigen auch, daß die Abschirmung der Protonen an den Kohlenstoffatomen, die mit Stickstoff verbunden sind (c und d), bei den Estern **2a**, **2c** und **2e** geringer ist als bei den Estern mit Methylgruppe in *o*-Stellung des Aryls. Ein tiefer greifendes Studium der Beziehungen zwischen der chemischen Verschiebung der Protonen und der Struktur der dargestellten Amine war nicht Gegenstand dieser Arbeit.

#### Reaktivität der dargestellten Amine gegenüber Benzoylperoxid

Die dargestellten 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthylmethacrylate **2a–f** können als polymerisierbare Komponenten des Initiierungssystems Peroxid/tertiäres Amin verwendet werden. Beim Versuch, die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktion mit Benzoylperoxid zu bestimmen, konnten jedoch keine reproduzierbaren Daten gewonnen werden; der Grund dafür lag wahrscheinlich darin, daß die ungesättigten Amine polymerisierten und die Polymeren sich durch die Einwirkung des Peroxids in ein unlösliches Gel-Polymeres umwandelten<sup>2)</sup>.

Die Reaktivitäten der verschiedenen tertiären Aminogruppen in den Verbindungen **1a–f** und **2a–f** konnten deshalb nur aufgrund der gemessenen zeitlichen Abnahme des Benzoylperoxids bei seiner Umsetzung mit den 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanolan beurteilt werden. Im Hinblick darauf, daß der induzierte Benzoylperoxid-Zerfall durch die Zugabe von 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl unterdrückt wurde<sup>6)</sup>, charakterisieren die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung nur die primäre bimolekulare Reaktion des Peroxids mit dem Amin bei der Temperatur von 25°C (Tab. 3).

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten (*k*) der Reaktion des Benzoylperoxids mit den 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanolan **1a–f** in Benzollösung in Gegenwart von 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl (DPPH).  $[Bz_2O_2] \equiv [A] = 0,0366 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[DPPH] = 0,0093 \text{ mol dm}^{-3}$ ; Temp. = 25°C

Verbindung	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>	<b>1e</b>	<b>1f</b>	<b>3</b>
$10^3 \cdot k / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	2,98	0,1	16,10	0,13	16,43	0,04	0,47

Aus den Werten der Tab. 3 ist zu erkennen, daß die Reaktivität des betrachteten Amintyps gegenüber Benzoylperoxid nach Einführen einer CH<sub>3</sub>-Gruppe in *o*-Stellung des Benzolkerns erheblich sinkt (**1b**, **1d**, **1f**). Sie zeigen auch, daß das 2-(*N*-Methyl-*N*-4-tolylamino)äthanol (**1c**) in seiner Reaktivität gegenüber Peroxid nahezu dem schwieriger zugänglichen 2-(*N*-Methyl-*N*-3,5-xylyl-

amino)äthanol (**1e**) gleichkommt. Diese Feststellung ist bedeutungsvoll im Hinblick auf die neuerliche Empfehlung von *N,N*-Dimethyl-3,5-xylydin als beträchtlich aktive und farbbeständige Komponente des Initiierungssystems Peroxid/tertiäres Amin<sup>10)</sup>. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Aminoalkohole **1a** und **1c** liegen etwas höher als die analog bestimmten<sup>6)</sup> Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Benzoylperoxids mit *N,N*-Dimethylanilin und mit *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin (0,0023 und 0,0126 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Für die Aktivierungsenergie *E* und den Frequenzfaktor *A* der Reaktionen des Benzoylperoxids mit einigen Aminen im Temperaturbereich von 7 bis 35 °C wurden folgende Werte bestimmt. **1a**:  $E = 10,55 \pm 0,3$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $A = 1,54 \cdot 10^5$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>; **1c**:  $E = 11,99 \pm 0,3$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $A = 1,05 \cdot 10^7$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>; **1d**:  $E = 19,84 \pm 0,3$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $A = 3,87 \cdot 10^{10}$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

Um die Reaktivität der dargestellten Aminoäthanole wenigstens annähernd mit derjenigen der entsprechenden Methacrylate vergleichen zu können, wurde auch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Benzoylperoxids mit 2-(*N*-Methylanilino)äthylisobutyrat (**3**) verglichen (Tab. 3), das als nichtpolymerisierbares Modell des 2-(*N*-Methylanilino)äthylmethacrylats (**2a**) betrachtet werden kann. Das Verhältnis zwischen diesem Wert und der Geschwindigkeitskonstante für **1a** deuten darauf hin, daß die Initiierung der Polymerisation durch das System Benzoylperoxid/2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthylmethacrylat etwa sechsmal langsamer als durch das System Benzoylperoxid/2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthanol erfolgen wird.

#### Polymere der ungesättigten tertiären Amine

Die Lösungen von 0,3proz. 2,2'-Azoisobutyronitril in den 2-(*N*-Aryl-*N*-methylamino)äthylmethacrylaten **2a-f** polymerisieren nach 48 h bei 60 °C zu harten, farblosen und klaren Blöcken. Die frisch dargestellten Polymeren sind löslich in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie in wäßrigen Mineralsäurelösungen und unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. An der Luft werden sie allmählich gelb und unlöslich. Die Polymeren der einzelnen Ester haben folgende Dichten  $d_4^{20}$ . **2a**: 1,15, **2b**: 1,15, **2c**: 1,14, **2d**: 1,14, **2e**: 1,14 und **2f**: 1,12 g cm<sup>-3</sup>.

Die Autoren danken Frau Dr. *Hana Pivcová* und Herrn Dr. *Pavel Schmidt* für die Messung der NMR- und IR-Spektren sowie für ihre Hilfe bei der Interpretation.

- <sup>1)</sup> US. Pat. 2558139 (1951); Erf.: F. E. Knock, J. F. Glenn; C. A. **46**, 784f (1952)
- <sup>2)</sup> V. Hynková, J. Lokaj, F. Hrabák, Makromol. Chem. **161**, 285 (1972)
- <sup>3)</sup> M. Bezděk, V. Hynková, K. Bouchal, F. Hrabák, Eur. Polym. J. **8**, 1333 (1972)
- <sup>4)</sup> F. Hrabák, J. Lokaj, Coll. Czech. Chem. Commun. **34**, 1437 (1969)
- <sup>5)</sup> F. Hrabák, J. Čoupek, Makromol. Chem. **145**, 289 (1971)
- <sup>6)</sup> F. Hrabák, M. Vacek, Coll. Czech. Chem. Commun. **30**, 573 (1965)
- <sup>7)</sup> A. Lattes, A. Verdier, Bull. Soc. Chim. France **1965**, 2037
- <sup>8)</sup> US. Pat. 2832800 (1958), Erf.: E. H. Specht, C. E. Smith; C. A. **52**, 16208i (1958)
- <sup>9)</sup> "Technique of Organic Chemistry", edited by A. Weissberger, Interscience Publ., New York, London 1956, Vol. 9: "Chemical Applications of Spectroscopy", p. 391
- <sup>10)</sup> R. L. Bowen, H. Argentar, J. Dent. Res. **50**, 923 (1971)