

Polymere Hydrochinoncarbonamide

Darstellung von Redoxharzen auf der Basis von *N*-(3-Vinylphenyl)-2,5-dihydroxy-4-methylbenzamid bzw. *N*-(2,5-Dihydroxy-4-methylphenyl)-4-vinylbenzamid

Georg Manecke, Andreas Krämer und Gregor Wehr

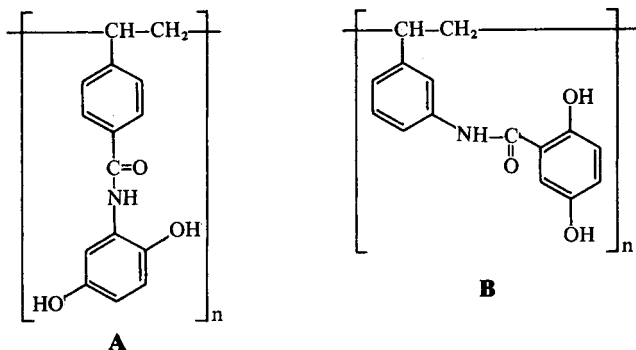
(Eingangsdatum: 20. April 1977)

SUMMARY:

N-(3-Vinylphenyl)-2,5-dimethoxy-4-methylbenzamide (**3**) was synthesized. By copolymerization of **3** and of *N*-(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-4-vinylbenzamide, respectively, with 4-vinylpyridine and 1,4-divinylbenzene protected redox resins were obtained. By removal of the protective groups the corresponding free redox resins were obtained. Their chemical stability and redox capacities were investigated. The influence of the anilino-carbonyl group on the midpoint potential of the hydroquinone/quinone system was studied on the model compound *N*-phenyl-2,5-dihydroxy-4-methylbenzamide.

Einleitung

Über *N*-Acylaminohydrochinone sowie ein entsprechendes Homopolymeres vom Typ **A** wurde von Manecke et al.¹⁾ berichtet.

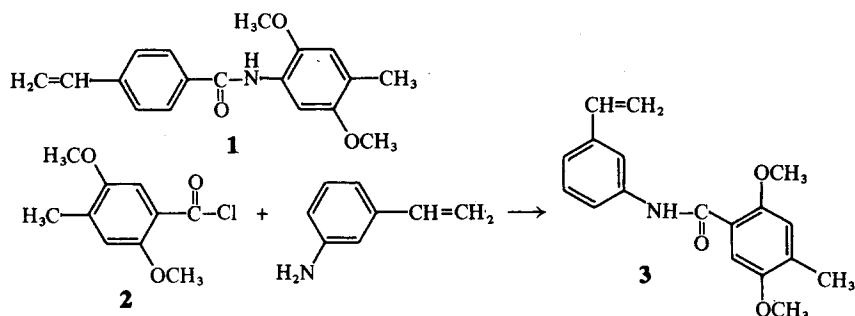


Diese Substanzen zeichnen sich durch gute Hydrolysebeständigkeit aus.

Ziel dieser Arbeit war es, unlösliche, quellbare Redoxpolymere zu synthetisieren, die die *N*-Acylaminohydrochinon-Gruppierung (Typ **A**) bzw. die bisher nicht beschriebene Gruppierung eines *N*-Phenyl-2,5-dihydroxybenzamids (Typ **B**) aufweisen. Der Einfluß der Aminocarbonylgruppe auf das Redoxsystem sowie die Hydrolysebeständigkeit der Harze des Typs **B** sollten untersucht werden.

Darstellung der Monomeren

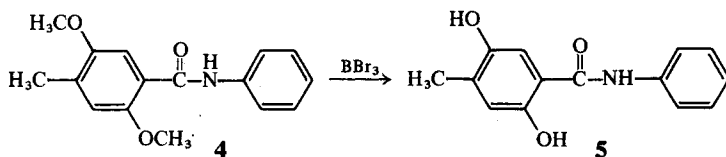
Es ist bekannt, daß freie Hydrochinone die radikalische Polymerisation stark verzögern oder inhibieren können²⁾. Daher wurden zunächst die durch Methylverätherung der phenolischen Hydroxylgruppen geschützten Hydrochinonmonomeren dargestellt. Als geschütztes Ausgangsmonomeres des Typs **A** wurde *N*-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-4-vinylbenzamid (**1**) nach einer verbesserten Vorschrift von Manecke et al.¹⁾ dargestellt. Die Synthese eines geschützten Monomeren des Typs **B** erfolgte durch Kondensation von 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoylchlorid (**2**) in trockenem Benzol mit 3-Aminostyrol. Es entstand das *N*-(3-Vinylphenyl)-2,5-dimethoxy-4-methylbenzamid (**3**).



Das Säurechlorid **2** wurde durch Umsetzen der 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoesäure mit Thionylchlorid synthetisiert. Da die Benzoesäure nach dem Verfahren von Schulte und Rücker³⁾ nur in geringen Ausbeuten als schwer zu reinigendes Rohprodukt anfiel, wurde zu ihrer Synthese ein neuer Weg beschritten. Die Oxidation von 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd mit Perhydrol in alkalischem Medium ergab 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoesäure in guten Ausbeuten.

Analog zur Darstellung von **3** wurde durch Kondensation von **2** mit Anilin *N*-Phenyl-2,5-dimethoxy-4-methylbenzamid (**4**) erhalten, das durch Entmethylierung mittels Bortribromid in die freie Redoxmodellverbindung *N*-Phenyl-2,5-dihydroxy-4-methylbenzamid (**5**) übergeführt wurde.

Die Struktur der Monomeren wurde durch IR-, NMR- und MS-Spektren sowie durch Elementaranalysen bewiesen (siehe Angaben im Exp. Teil).



Darstellung der Polymeren

Das Monomere **1** wurde mit 4-Vinylpyridin (Komponente zur Verbesserung der Quellbarkeit in saurem Medium) und 1,4-Divinylbenzol (p-DVB) (Vernetzer) in benzolischer Lösung unter Zusatz von 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) (Initiator) in einem abgeschmolzenen Bombenrohr unter Stickstoffatmosphäre zu einem Harz copolymerisiert (Harz A).

In gleicher Weise wurden bei unterschiedlichen Molverhältnissen durch Copolymerisation des geschützten Vinylredoxmonomeren **3** mit 4-Vinylpyridin und p-DVB in benzolischer Lösung die Harze B und C erhalten.

Die Harze A, B und C wurden gemörsert, gesiebt und erschöpfend mit Benzol extrahiert. Die Elementaranalysen stimmten recht gut mit den aus den eingesetzten Comonomerenverhältnissen berechneten Werten überein.

Tab. 1. Zusammensetzung der geschützten Redoxpolymeren

Polymeres Harz	Molenbrüche ^{a)} von			C		Elementaranalyse ^{b)}		N	
	Redoxmonomer	4-VP	p-DVB	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
A	0,32 ^{c)}	0,64	0,04	76,23	74,83	6,59	6,75	8,02	7,46
B	0,32 ^{d)}	0,64	0,04	76,23	74,74	6,59	6,68	8,02	7,68
C	0,49 ^{d)}	0,49	0,02	74,83	73,95	6,53	6,73	6,87	6,39
6a	1,00 ^{d)}	0,00	0,00	72,71	71,88	6,44	6,45	4,71	4,35

^{a)} Im Reaktionsansatz 4-VP: 4-Vinylpyridin; p-DVB: 1,4-Divinylbenzol.

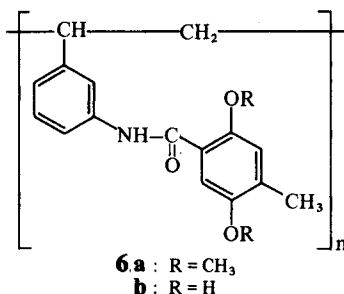
^{b)} Elementaranalyse der polymeren Harze.

^{c)} Redoxmonomer **1**.

^{d)} Redoxmonomer **3**.

Die IR-Spektren der Harze A bzw. B und C zeigen alle charakteristischen Banden des jeweiligen Ausgangsmonomeren, mit Ausnahme der Banden für die Vinylgruppe.

Durch radikalische Polymerisation von **3** in benzolischer Lösung wurde Poly{1-[3-(2,5-dimethoxy-4-methylbenzoylamino)phenyl]ethylen} (**6a**) dargestellt.



Das Polymere **6a** wurde mehrmals umgefällt. Sein IR-Spektrum gleicht dem des Ausgangsmonomeren **3**; es fehlen nur die Vinylbanden bei 3095, 985 und 910 cm⁻¹. Das Molekulargewicht von **6a** wurde dampfdruckosmetrisch (Lösungsmittel: Benzol) zu ca. 30000 gefunden. Dies entspricht einem mittleren Polymerisationsgrad von etwa 100.

Alle hier beschriebenen geschützten Redoxpolymeren konnten durch Abspaltung der Methylschutzgruppen mit Bortribromid in die freien Redoxpolymeren übergeführt werden. So entstan-

Tab. 2. Zusammensetzung und Redoxkapazität der Redoxpolymeren (Hydrochinonform)

Poly- meres Harz	Molenbrüche der Komponenten ^{a)}			Elementaranalyse			Redox- kapazität in mmol/g
	Redox- monomer	4-VP · HBr	p-DVB	C	H	N	
6b	1,00 ^{b)}	0,00	0,00	Ber. 71,36 Gef. 70,27	5,61 5,68	5,20 5,04	7,43
D^{c)}	0,32 ^{d)}	0,64	0,04	Ber. 57,07 Gef. 56,69	4,94 5,41	6,39 5,79	4,03 ^{e)}
E^{e)}	0,32 ^{b)}	0,64	0,04	Ber. 57,07 Gef. 57,73	4,94 5,45	6,39 5,93	4,03 ^{e)}
F^{e)}	0,49 ^{b)}	0,49	0,02	Ber. 61,03 Gef. 60,14	5,03 5,23	6,08 5,53	5,27 ^{e)} 16,18

a) Abkürzungen s. Tab. 1.

b) Entmethyliertes Monomer 3.

c) In der Hydrobromidform.

d) Entmethyliertes Monomer 1.

e) Berechnet aus der theoretischen Zusammensetzung, bezogen auf trockenes, HBr-freies Polymeres.

den durch Ätherspaltung aus den Harzen A, B und C die Redoxharze D, E und F und aus dem Homopolymeren **6a** das freie Redoxpolymere **6b**.

Da bei der Aufarbeitung des Entmethylierungsansatzes aus überschüssigem Bortribromid und Methanol Bromwasserstoff gebildet wird, liegen die Redoxharze D, E und F entsprechend ihrem Gehalt an Pyridineinheiten in der Hydrobromidform vor.

Die IR-Spektren aller entmethylierten Substanzen (**5**, **6b**, D, E, F) unterscheiden sich von denen ihrer geschützten Vorläufer im wesentlichen nur durch das Fehlen der durch Methoxygruppen bedingten Absorption bei ca. 2850 cm^{-1} , was als Hinweis auf den erfolgreichen Ablauf der Ätherspaltung unter Erhalt der Carbonamid-Struktur gewertet wurde.

Untersuchung der Modellverbindung 5 sowie der Redoxharze D, E und F

Die Modellverbindung **5** konnte in wasserfreiem Eisessig/Natriumacetat mit Mangan(III)-acetat titriert werden. Durch Vergleich mit Potentialmessungen von Methylhydrochinon unter gleichen Bedingungen, wurde für die Anilincarbonyl-Gruppe ein potentialerhöhender Einfluß auf das Mittelpunktspotential des Hydrochinonsystems von 84 mV gefunden. Die Indexpotentiale $E_{i\,50-25}$ und $E_{i\,75-50}$ von **5** betrugen 15 bzw. 14 mV (gemessen bei 25°C). Diese Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 14,1 mV (bei 25°C)⁴. Auf die potentiometrische Titration der Redoxpolymeren **6b**, D, E und F wurde wegen der außerordentlich schleppenden Potentialeinstellung verzichtet.

Die Redoxkapazitäten der Harze D, E und F ließen sich aus den zur Polymerisation eingesetzten Molverhältnissen berechnen. Hierzu wurde folgende Formel verwandt:

$$\text{Redoxkapazität} = \frac{2x_1}{\sum_i x_i M_i} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}) \quad i = 1, 2, 3$$

wobei der Index 1 zur freien Redoxkomponente, Index 2 zu 4-VP und Index 3 zu p-DVB gehören; x und M sind Symbole für Molenbruch und das Molekulargewicht der einzelnen Komponenten.

Zu den Werten für die so erhaltenen Redoxkapazitäten vgl. Tab. 2.

Im Verlaufe zweier Redox-Cyclen erwiesen sich die Harze E und F unter den Bedingungen der Redoxkapazitätsbestimmung⁵) (Oxidation mit Fe^{3+} in $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$) als wenig hydrolysebeständig. Harz D (Typ A) jedoch war unter diesen Bedingungen chemisch recht beständig. So wurden im ersten Cyclus nach 10 h ca. 30% ($1,21\text{ mmol g}^{-1}$), nach $3\frac{1}{2}$ Wochen ca. 67% ($2,70\text{ mmol g}^{-1}$) der Redoxkapazität (berechnet aus den zur Polymerisation eingesetzten Molverhältnissen) ($4,03\text{ mmol g}^{-1}$) ermittelt. Innerhalb von 12 Wochen wurden ca. 94% ($3,79\text{ mmol g}^{-1}$) der berechneten Kapazität erreicht. Der Kapazitätsverlust vom ersten zum zweiten Redox-Cyclus betrug etwa 3%. Die mechanische Stabilität des Harzes D war gut. Harz D erscheint aufgrund seiner Beständigkeit gegen hydrolytischen und oxidativen Abbau für einen praktischen Einsatz geeignet, wenn man nur ca. 30% der Redoxkapazität ausnutzt.

Experimenteller Teil

Darstellung der Monomeren

N-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-4-vinylbenzamid (**1**): Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 15,0 g (89,7 mmol) 2,5-Dimethoxy-4-methylanilin in 400 cm^3 absol. Benzol gelöst, 15,0 g (90,0 mmol) *p*-Vinylben-

zoylechlorid zugetropft und nach 5 min Rühren 20,0 g Triethylamin hinzugefügt. Nach 1 h Rühren und Sieden unter Rückfluß wurde vom Niederschlag filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und das erhaltene Öl über Nacht stehengelassen. Die braune, teerig-feste Masse wurde mit Petroläther (Sdp 60–80°C) in einer Soxhletapparatur extrahiert. Die aus dem eingedampften Extrakt erhaltenen, braunen Kristalle wurden durch mehrfaches Umlösen aus Ethanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle gereinigt. Schmp 94–95°C, Ausb.: 10,6 g (40%).

IR (KBr): 3420, 2940, 2840, 1675, 1610, 1535–1510, 1465, 1405, 1210, 1045, 990 und 910 cm⁻¹.

¹H NMR (D₃CCOCD₃): δ = 2,16 (s, 3H), 3,80 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 5,3–6,96 (m, 3H), 7,52–8,16 (m, 6H) und 8,72.

MS: m/e 297 (M⁺).

C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ (297,4)	Ber.	C 72,71	H 6,44	N 4,71
	Gef.	C 72,50	H 6,56	N 4,53

2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoesäure: 45,0 g (0,25 mol) 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd⁶⁾ wurden in 150 cm³ Wasser bei 80°C unter kräftigem Rühren emulgiert. Nach Zusatz von 60 cm³ 5 M NaOH wurden im Verlaufe von 16 h 600 g H₂O₂ (30 Gew.-%) langsam zugetropft. Durch weitere Zugabe von NaOH wurde für deutlich alkalische Reaktion gesorgt. Nach Beendigung der H₂O₂-Zugabe wurde noch 0,5 h nachgerührt, rasch 250 cm³ konz. HCl hinzugefügt und über Nacht stehengelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit viel Eiswasser gewaschen und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Schmp 121–122°C (Lit.³⁾: Schmp 119–121°C; Ausb.: 30,7 g (62,7%).

C ₁₀ H ₁₂ O ₄ (196,2)	Ber.	C 61,22	H 6,16
	Gef.	C 61,18	H 6,04

2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoylchlorid (2): 10,0 g (51,0 mmol) 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoesäure wurden in 50 cm³ Benzol gelöst und mit 20 cm³ frisch destilliertem SOCl₂ versetzt. Nach 2 h Rühren wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel abgezogen. Der zurückgebliebene, dunkle Kristallbrei wurde aus absol. Benzol/Ligroin umkristallisiert. Schmp 180–183°C; Ausb.: 8,6 g (78,6%).

IR (KBr): 3015, 2950, 2920, 2840, 2800, 1725, 1650, 1610, 1500, 1470, 1400, 1220, 1050, 870, 750, 680 und 640 cm⁻¹.

C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃ (214,7)	Ber.	C 55,96	H 5,17	Cl 16,52
	Gef.	C 55,54	H 5,21	Cl 16,30

N-(3-Vinylphenyl)-2,5-dimethoxy-4-methylbenzamid (3): 9,1 g (42,4 mmol) 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoylchlorid wurden in 150 cm³ absol. Benzol gelöst und unter Wasserausschluß und Rühren wurden 5,5 g (45,7 mmol) 3-Aminostyrol zugetropft. Nach 5 min Rühren wurde mit 10,0 g Triethylamin (über KOH getrocknet) versetzt und noch 40 min bei siedender Lösung unter Rückfluß weitergerührt. Nach Filtrieren vom Niederschlag wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. abgezogen. Das zurückgebliebene, braune Öl wurde durch mehrfaches Umlösen aus Ethanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle und schließlich aus Benzol/Petroläther gereinigt. Schmp 101–102°C; Ausb.: 6,4 g (50,8%).

IR (KBr): 3315, 3095, 2940, 2830, 1660, 1615, 1590, 1560, 1500, 1210, 1040, 985 und 910 cm⁻¹.

¹H NMR (CCl₄): δ = 2,16 (s, 3H), 3,8 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 5,12–7,66 (m, 9H) und 9,65 (s, 1H).

MS: m/e 297 (M⁺).

C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ (297,4)	Ber.	C 72,71	H 6,44	N 4,71
	Gef.	C 71,58	H 6,37	N 4,69

N-Phenyl-2,5-dimethoxy-4-methylbenzamid (4): 5,4 g (25,2 mmol) 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoylchlorid wurden in 40 cm³ absol. Benzol gelöst und mit 2,4 g (25,8 mmol) frisch destilliertem Anilin versetzt. Nach 10 min Rühren wurde 5,0 g (50,0 mmol) absol. Triethylamin hinzugefügt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das trübe Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückgebliebene, öligkristalline Produkt aus Ethanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umgelöst. Schmp 101–102°C; Ausb.: 5,3 g (77,7%).

IR (KBr): 3315, 2940, 2830, 1660, 1600, 1545, 1500, 1210 und 1045 cm⁻¹.

¹H NMR (D₃CCOCD₃): δ = 2,23 (s, 3H), 3,83 (s, 3H), 4,04 (s, 3H), 7,02–7,83 (m, 7H) und 10,0 (s, 1H).

MS: m/e 271 (M⁺).

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271,3)	Ber.	C 70,83	H 6,32	N 5,16
	Gef.	C 70,73	H 6,52	N 5,25

N-Phenyl-2,5-dihydroxy-4-methylbenzamid (**5**): 0,54 g (2,0 mmol) *N*-Phenyl-2,5-dimethoxy-4-methylbenzamid wurden in 40 cm³ absol. Benzol gelöst, mit 1,50 g (6,0 mmol) BBr₃ versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zur weiteren Aufarbeitung vgl. **6b**. Der nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende, gelbliche Rückstand wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Zers.-P. 255–257°C; Ausb.: 0,30 g (61,7%).

¹H NMR (D₃CSOCD₃): δ = 2,16 (s, 3H), 6,77–7,78 (m, 7H), 8,92 (s, 1H), 10,4 (s, 1H) und 1,0 (s, 1H).

MS: *m/e* 243 (M⁺).

$C_{14}H_{13}NO_3$ (243,3)	Ber.	C 69,12	H 5,39	N 5,76
	Gef.	C 68,27	H 5,62	N 5,53

Darstellung der Polymeren

Die Polymerisationen wurden in starkwandigen Ampullen aus Jenaer Glas durchgeführt. Die Substanzen wurden in ein kleines Bombenrohr eingewogen und durch Abkühlen mit flüssiger Luft eingefroren. Daraufhin wurde evakuiert, mit Reinstickstoff gespült, wiederholt entgast und anschließend das Bombenrohr bei Ölpumpenvakuum zugeschmolzen.

Harz A aus 1, 4-Vinylpyridin und 1,4-Divinylbenzol: 0,952 g (3,20 mmol) *N*-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-4-vinylbenzamid (**1**), 0,673 g (6,40 mmol) 4-Vinylpyridin, 0,052 g (0,40 mmol) 1,4-Divinylbenzol und 0,005 g (0,03 mmol) AIBN wurden in 1,68 g Benzol gelöst. Die Polymerisation erfolgte zunächst 2 Tage bei 50°C und anschließend 4 Tage bei 60°C. Es resultierte ein schwach gelbes, festes Gel, das unter flüssigem Stickstoff gemörser, mit Benzol erschöpfend extrahiert und gesiebt wurde. Ausb.: 1,20 g getrocknetes Harz (Siebfraction 0,1–0,2 mm).

IR (KBr): 3420, 2925, 2850, 1665, 1600, 1525, 1212, 1070 und 1043 cm⁻¹.

$[0,32(C_{18}H_{19}NO_3) + 0,64(C_7H_7N) + 0,04(C_{10}H_{10})]_n$ (167,7)_n

Ber.	C 76,23	H 6,59	N 8,02
Gef.	C 74,83	H 6,75	N 7,46

Harz B aus 3, 4-Vinylpyridin und 1,4-Divinylbenzol: 0,952 g (3,20 mmol) **3**, 0,673 g (6,40 mmol) 4-Vinylpyridin, 0,052 g (0,40 mmol) 1,4-Divinylbenzol und 0,005 g (0,03 mmol) AIBN wurden in 1,68 g Benzol gelöst und wie bei Harz A beschrieben, polymerisiert. Nach dem Mörsern unter flüssigem Stickstoff wurde erschöpfend mit Benzol extrahiert und auf die Fraktion 0,1–0,2 mm hin gesiebt. Ausb.: 1,10 g getrocknetes Harz (0,1–0,2 mm Siebfraction).

IR (KBr): 3440–3340, 2915, 2850, 1665, 1600, 1550, 1500, 1212 und 1040 cm⁻¹.

$[0,32(C_{18}H_{19}NO_3) + 0,64(C_7H_7N) + 0,04(C_{10}H_{10})]_n$ (167,7)_n

Ber.	C 72,63	H 6,59	N 8,02
Gef.	C 74,74	H 6,68	N 7,68

Harz C aus 3, 4-Vinylpyridin und 1,4-Divinylbenzol: Analog wie Harz A aus 1,457 g (4,90 mmol) **3**, 0,515 g (4,90 mmol) 4-Vinylpyridin, 0,026 g (0,20 mmol) 1,4-Divinylbenzol und 0,005 g (0,03 mmol) AIBN in 2 g Benzol. Die Mischung wurde, wie bei Harz A und B beschrieben, polymerisiert. Zur Aufarbeitung vgl. Harz A und B. Ausb.: 1,40 g (Siebfraction 0,1–0,2 mm).

IR (KBr): 3445–3345, 2920, 2850, 1665, 1600, 1545, 1500, 1210 und 1040 cm⁻¹.

$[0,49(C_{18}H_{19}NO_3) + 0,49(C_7H_7N) + 0,02(C_{10}H_{10})]_n$ (199,8)_n

Ber.	C 74,83	H 6,53	N 6,87
Gef.	C 73,95	H 6,73	N 6,39

Poly{1-[3-(2,5-dimethoxy-4-methylbenzoylamino)phenyl]ethylen} (**6a**): 2,00 g (6,73 mmol) **3** und 0,005 g (0,03 mmol) AIBN wurden in 2,0 g Benzol gelöst und zunächst 2 Tage bei 50°C, anschließend 5 Tage bei 60°C polymerisiert. Die gelartig erstarrte Masse wurde in Benzol gelöst und durch zweimaliges Umfällen aus Benzol/Petroläther (Sdp 60–80°C) gereinigt. Ausb.: 1,60 g (weiße Flocken).

IR (KBr): 3460–3350, 2930, 2860, 1665, 1615, 1595, 1555, 1500, 1210 und 1040 cm⁻¹.

Das Molekulargewicht von **6a** wurde zu 30000 (±20%) bestimmt (dampfdruckosmetrisch).

$(C_{18}H_{19}NO_3)_n$ (297,4) _n	Ber.	C 72,71	H 6,44	N 4,71
	Gef.	C 71,88	H 6,45	N 4,35

Poly{1-[3-(2,5-dihydroxy-4-methylbenzoylamino)phenyl]ethylen} (**6b**): 1,00 g **6a** wurde in 30 cm³ absol. Benzol gelöst, mit 3,00 g (12,0 mmol) BBr₃ versetzt (es fiel ein gelber Niederschlag) und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden vorsichtig 40 ml absol. Methanol zugefügt und das Lösungsmittel solange destilliert, bis ein Tropfen des übergehenden Destillats durch Abbrennen mit farbloser Flamme Borfreiheit anzeigte. Nach Abziehen des restlichen Lösungsmittels wurde mit Methanol aufgenommen und aus Wasser umgefällt. Ausb.: 0,77 g (schwach gelbliche Flocken).

IR (KBr): 3300, 2930, 1650, 1610, 1550, 1490, 1440, 1330, 1195, 1007, 875, 787 und 700 cm⁻¹.

$(C_{16}H_{15}NO_3)_n$ (269,3) _n	Ber.	C 71,36	H 5,61	N 5,20
	Gef.	C 70,27	H 5,68	N 5,04

Redoxharz D durch Abspaltung der Schutzgruppen aus Harz A: 0,80 g Harz A wurden 1 Tag in 40 cm³ Benzol gequollen, mit 5,00 g (20,0 mmol) BBr₃ versetzt und 1 Woche unter Feuchtigkeitsausschluß stehengelassen. Anschließend wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen vorsichtig mit 40 cm³ absol. Methanol versetzt und das Lösungsmittel abdestilliert, wobei von Zeit zu Zeit Methanol ergänzt wurde (150 cm³), bis ein Tropfen des übergehenden Destillats durch Abbrennen mit farbloser Flamme Borfreiheit anzeigte. Danach wurde das Harz abgesaugt, mit Methanol gewaschen, getrocknet und gesiebt. Ausb.: 0,70 g (Siebfraction 0,1–0,2 mm).

IR (KBr): 3400, 2920, 1640, 1610, 1530–1505, 1212 und 1040 cm⁻¹.

$[0,32(C_{16}H_{15}NO_3) + 0,64(C_7H_8NBr) + 0,04(C_{10}H_{10})]_n$ (210,5) _n					
	Ber.	C 57,07	H 4,94	N 6,39	Br 24,30
	Gef.	C 56,69	H 5,41	N 5,79	Br 21,79

Redoxharz E, durch Entmethylierung des Harzes B: 0,80 g Harz B wurden wie in vorhergehender Vorschrift in 40 cm³ absol. Benzol mit 5,0 g BBr₃ entmethyliert und aufgearbeitet. Ausb.: 0,71 g (Siebfraction 0,1–0,2 mm).

IR (KBr): 3400, 1640, 1610, 1545, 1505, 1330 und 1200 cm⁻¹.

$[0,32(C_{16}H_{15}NO_3) + 0,64(C_7H_8NBr) + 0,04(C_{10}H_{10})]_n$ (210,5) _n					
	Ber.	C 57,07	H 4,94	N 6,39	Br 24,30
	Gef.	C 57,73	H 5,45	N 5,93	Br 21,79

Redoxharz F durch Entmethylierung des Harzes C: Aus 0,80 g Harz C (vgl. oben). Ausb.: 0,65 g (Siebfraction 0,1–0,2 mm).

IR (KBr): 3400, 2920, 1640, 1610, 1545, 1500, 1330 und 1200 cm⁻¹.

$[0,49(C_{16}H_{15}NO_3) + 0,49(C_7H_8NBr) + 0,02(C_{10}H_{10})]_n$ (225,7) _n					
	Ber.	C 61,03	H 5,03	N 6,08	Br 17,35
	Gef.	C 60,14	H 5,23	N 5,53	Br 16,18

Spektren

¹H NMR-Spektren: Apparat: VARIAN-XL-100; TMS als innerer Standard.

IR-Spektren: Apparat: PERKIN-ELMER Spektrophotometer 257.

Massenspektren: Apparat: VARIAN MAT 111-Massenspektrometer.

- ¹ G. Wehr, H.-J. Duchstein, G. Manecke, Makromol. Chem. **175**, 3133 (1974)
- ² B. A. Dolgoplosk, D. Sh. Korotkina, Zh. Obshch. Khim. **27**, 2546 (1957); C. A. **52**, 7218i
- ³ K. E. Schulte, G. Rücker, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **297**, 182 (1964)
- ⁴ W. M. Clark, „Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems“, Williams and Wilkins Comp., Baltimore 1960; L. Michaelis in: „Physical Methods of Organic Chemistry“, Part 2, edited by A. Weissberger, Interscience Publishers, New York 1949, S. 1713 ff
- ⁵ G. Manecke, Z. Elektrochem. **57**, 189 (1953)
- ⁶ M. Ono, M. Shimamine, K. Takahashi, Eisei Shikenjo Hokoku **41**, 91 (1973); C. A. **80**, 108090v