

Abteilung für Lehramtskandidaten der Chemie, Universität Mainz,
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg und Sonderforschungsbereich 41,
Chemie und Physik der Makromoleküle,
Sektion Mainz, Bundesrepublik Deutschland

Verschiedenartige Additionsreaktionen von 2-Cyano-2-propylradikalen an *p*-Tolylmethacrylat und 4-Cyclohexylphenylmethacrylat

Hermann Kämmerer und Jiri Pachta^{*)}

Herrn Prof. Dr. Heinrich Hopff zum 80. Geburtstag gewidmet

(Eingangsdatum: 11. Mai 1976)

ZUSAMMENFASSUNG:

Durch Umsetzung von *p*-Tolylmethacrylat oder 4-Cyclohexylphenylmethacrylat in stark verdünnter, siedender Benzollösung mit einem sehr großen Überschuß an 2,2'-Azobutyronitril wurden die erwarteten Additionsprodukte mit 2-Cyano-2-propylradikalen (**1**) erhalten, nämlich *p*-Tolyl- bzw. 4-Cyclohexylphenyl-[4-cyano-2-(2-cyano-2-propyl)-2,4-dimethyl]valerianat (**3a** bzw. **3b**) mit rund 50 % Ausbeute. Daneben wurden *p*-Tolyl- bzw. 4-Cyclohexylphenyl-(4-cyano-4-methyl-2-methylen)valerianat (**4a** bzw. **4b**), *p*-Tolyl- bzw. 4-Cyclohexylphenyl-[4-cyano-2(2-cyano-2-methyl-1-propyl)-4-methyl]valerianat (**5a** bzw. **5b**), *p*-Tolyl- bzw. 4-Cyclohexylphenyl-(4-cyano-2,4-dimethyl)valerianat (**6a** bzw. **6b**) und *p*-Tolyl- bzw. 4-Cyclohexylphenyl-(4-cyano-2,4-dimethyl)-2-pentenoat (**7a** bzw. **7b**) isoliert. Ihre Strukturen wurden durch Massenspektrometrie, Elementaranalysen, Mikrohydrierungen, IR- und UV-Spektren bestimmt. Es konnten, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, 95 bzw. 100% in ihrer Struktur aufgeklärte Reaktionsprodukte gefaßt werden. Die Entstehung der Verbindungen kann durch ein Zusammenspiel von Additionen der 2-Cyano-2-propylradikale (**1**), Abspalten von Wasserstoff bzw. Disproportionierungen erklärt werden.

SUMMARY:

The reaction of very diluted *p*-tolyl methacrylate or 4-cyclohexylphenyl methacrylate with a great excess of 2,2'-azobutyronitrile in boiling benzene gave the expected addition products of the 2-cyano-2-propyl radicals (**1**), namely *p*-tolyl or 4-cyclohexylphenyl [4-cyano-2-(2-cyano-2-propyl)-2,4-dimethyl]valeriate (**3a** or **3b**). The yield of each product is about 50%. Besides these esters the following products were isolated: *p*-tolyl- or

^{*)} Teil der geplanten Dissertation, Universität Mainz.

4-cyclohexylphenyl (4-cyano-4-methyl-2-methylene)valeriate (**4a** or **4b**), *p*-tolyl or 4-cyclohexylphenyl [4-cyano-2(2-cyano-2-methyl-1-propyl)-4-methyl]valeriate (**5a** or **5b**), *p*-tolyl or 4-cyclohexylphenyl (4-cyano-2,4-dimethyl)valeriate (**6a** or **6b**), and *p*-tolyl or 4-cyclohexylphenyl (4-cyano-2,4-dimethyl)-2-pentenoate (**7a** or **7b**). The structure of these esters could be elucidated by mass spectrometric analysis, elemental analysis, microhydrogenation, IR and UV spectra. With reference to the amount of monomers it was possible to isolate 95 to 100% of structurally analysed reaction products. The formation of these esters can be explained by addition reactions of 2-cyano-2-propyl radicals (**1**), splitting of hydrogen, or disproportionation, respectively.

1. Einleitung: Eine Unterdrückung der radikalischen Polymerisation

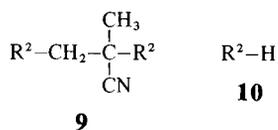
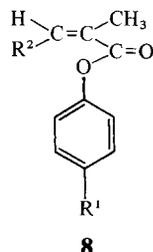
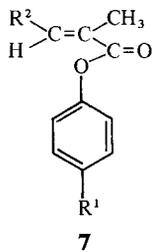
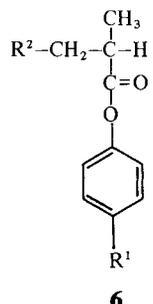
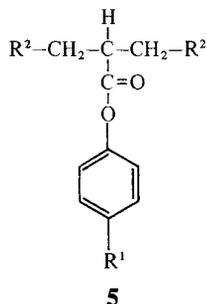
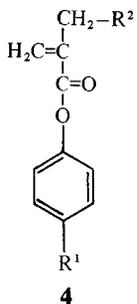
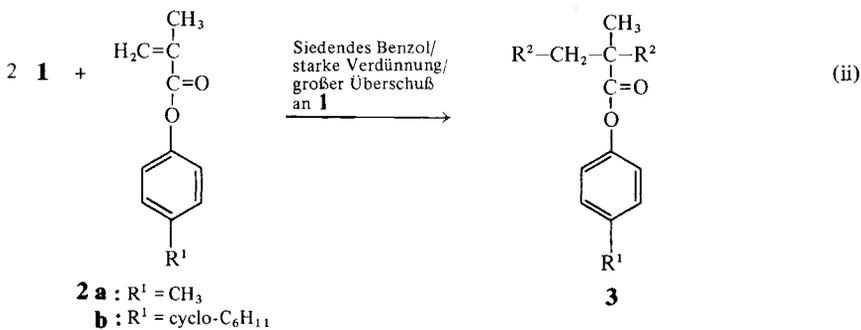
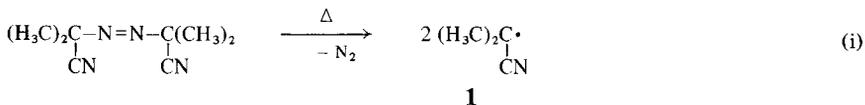
Setzt man die Monomere, *p*-Tolylmethacrylat (**2a**)^{1a)} und 4-Cyclohexylphenylmethacrylat (**2b**)^{1b)}, in siedendem Benzol stark verdünnt einem 10- bis 20fach molaren Überschuß aus 2,2'-Azobisobutyronitril (AIBN) aus, dann wird das aus AIBN (Gl. (i)) entstandene 2-Cyano-2-propyl-Radikal (**1**) an die CC-Doppelbindung addiert. Das so erhaltene, neue Radikal sättigt sich, des großen Überschusses wegen, mit einem zweiten Primärradikal **1** ab (Gl. (ii)), ohne daß nach dem Schema einer radikalischen Polymerisation ein Wachstumsschritt erfolgt. Diese Unterdrückung der Polymerisation kann sich innerhalb einer Molekel sogar zweimal abspielen, wenn zwei polymerisationsfähige C=C-Bindungen einen genügend großen Abstand voneinander haben^{1c)}.

Das bereits beschriebene Additionsprodukt, 4-Cyano-2-(2-cyano-2-propyl)-2,4-dimethylvaleriansäure-tolyester (**3a**)^{1a)} besaß, stärker als üblich, abweichende Elementaranalysen, den Stickstoff-Wert ausgenommen, und eine zu niedrige relative molare Masse. Außerdem war die Ausbeute mit 77% angegeben worden. Diese Befunde und vor allem die Ausbeute waren Anzeichen für Nebenreaktionen.

2. Die säulenchromatographische Trennung der bei der Unterdrückung der Polymerisation entstandenen Produkte

Die mühsame Auftrennung der Rohprodukte, die zu etwa 90% aus Tetramethylbernsteinsäuredinitril (TMBN) bestanden, gelang in zwei Schritten. Zunächst wurde säulenchromatographisch das Dinitril beseitigt. Unter den gleichen Bedingungen konnte das TMBN-freie Eluat nicht in Fraktionen mit reinen Verbindungen zerlegt werden, wie die dünnschichtchromatographische Analyse ergab, die bei dem Produkt aus **2a** sechs und aus **2b** sieben verschiedene Bestandteile anzeigte. Dieses chromatographische

Verschiedenartige Additionsreaktionen von 2-Cyano-2-propylradikalen



	R ¹	R ²
3 a - 7 a	CH ₃	(CH ₃) ₂ C-CN
3 b - 7 b, 8		(CH ₃) ₂ C-CN
9, 10	-	(CH ₃) ₂ C-CN

Verhalten ließ einander ähnliche Verbindungen vermuten. Wie sich später herausstellte, waren es bei **2a** zwei Isomerenpaare (**3a** und 4-Cyano-2-(2-cyano-2-methyl-1-propyl)-4-methylvaleriansäure-tolyester (**5a**) sowie 4-Cyano-4-methyl-2-methylvaleriansäure-tolyester (**4a**) und (*E*)-4-Cyano-2,4-dimethyl-2-pentencarbonsäure-tolyester (**7a**)) und bei **2b** ein Isomerenpaar (4-Cyano-2-(2-cyano-2-propyl)-2,4-dimethylvaleriansäure-(4-cyclohexylphenyl)ester (**3b**) und 4-Cyano-2-(2-cyano-2-methyl-1-propyl)-4-methylvaleriansäure-(4-cyclohexylphenyl)ester (**5b**)) sowie eine weitere Isomerengruppe (4-Cyano-4-methyl-2-methylvaleriansäure-(4-cyclohexylphenyl)ester (**4b**), (*E*)-4-Cyano-2,4-dimethyl-2-pentencarbonsäure-(4-cyclohexylphenyl)ester (**7b**) und (*Z*)-4-Cyano-2,4-dimethyl-2-pentencarbonsäure-(4-cyclohexylphenyl)ester (**8**)). Eine Anreicherung der Verbindungen in den Fraktionen gelang mit Kieselgel 60 (0,02 mm, Merck) als stationäre Phase und einer Mischung aus Tetrachlorkohlenstoff und Diäthyläther (25:1, Vol.) als Laufmittel, wobei die Säule bei 25°C thermostatisiert wurde. Wie die dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte, mußte zur vollständigen Reinigung mehrfach chromatographiert werden. Dies erforderte unter Verwendung eines automatischen Fraktionsammlers, Tag und Nacht betrieben, insgesamt etwa fünf Tage. 3-Cyano-2,2,3,5,5-pentamethyladipodinitril (**9**) war unter der UV-Lampe unsichtbar und wurde mittels Joddampf festgestellt.

3. Strukturaufklärung und Reaktionsbilanzen

Entscheidende Hinweise auf die Struktur der Produkte gaben die massenspektrometrischen Bestimmungen der relativen molaren Massen (Tab. 1). Der Zuwachs bei den Molekulargewichten, verglichen mit den relativen molaren Massen der Ausgangsverbindungen, von $136 = 2 \cdot 68$ und $68 + 1$, zeigen gesättigte Produkte an, wenn man annimmt, daß zwei Primärradikale **1** ($2 \cdot 68$) mit ihrer relativen Masse 68,1 oder ein Primärradikal und ein Wasserstoffatom ($68 + 1$) sich an die olefinische $C=C$ -Bindung addierten. Der Zuwachs ($68 - 1$) bedeutet eine Addition eines Primärradikals **1** und den Verlust eines Wasserstoffatoms, wobei entweder die ursprüngliche CC -Doppelbindung erhalten bleibt oder eine neue sich über das Zusammenspiel von Addition und Dehydrierung bildet. Die CC -Doppelbindungen konnten durch Mikrohydrierungen (Wasserstoff/Raney-Nickel, Raumtemperatur und Atmosphärendruck) der Verbindungen **4a**, **7a**, **4b**, **7b** und **8** bestätigt werden. Die Hydrierprodukte von **4a** und **7a** waren mit 4-Cyano-2,4-dimethylvaleriansäure-tolyester (**6a**), die von **4b**, **7b** und **8** mit 4-Cyano-2,4-dimethylvaleriansäure-(4-cyclohexylphenyl)ester (**6b**) identisch, wie die IR-Spektren zeigten, in denen nach der Hydrierung die Vinylidenbanden fehlten. Weiter stehen die gefundenen Stickstoffwerte mit den aus den quantitativ ermittelten Zunahmen der relativen molaren Massen gezogenen Folgerungen im Einklang. Neben dem Zusammenwirken von Addition und Dehydrierung kommen auch Disproportionierungen der

Verschiedenartige Additionsreaktionen von 2-Cyano-2-propylradikalen

 Tab. 1. Massenspektrometrisch bestimmte relative molare Massen (M) der Ausgangsverbindungen (**2a** und **2b**) und ihrer Additionsprodukte mit 2-Cyano-2-propylradikalen (**1**), ihre Elementaranalysen, Wasserstoffaufnahme, Schmelzverhalten (Zustand bei Raumtemp.) und Ausbeuten an dünnschichtchromatographisch reiner Substanz

Verbindung	Summenformel (Molekulargew.)	M	$\Delta M^{(a)}$	Elementaranalysen C H N	H ₂ -Aufnahme ^{b)}	Schmp in °C	Ausb. in %
2a ^{1a)}	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ (176,2)	176	—	74,98 6,86 — Ber.	100,6	14,5	70
3a ^{1a)}	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂ (312,4)	312	2·68	75,02 7,01 — Ber.	—	103	48
4a	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂ (243,3)	243	68—1	72,80 7,58 8,66 Ber.	99,8	fl ^{c)}	42
5a	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂ (312,4)	312	2·68	74,05 7,04 5,76 Gef.	—	62	3
6a	C ₁₅ H ₁₉ NO ₂ (245,3)	245	68+1	73,05 7,74 8,97 Gef.	—	fl ^{c)}	1
7a	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂ (243,3)	243	68—1	73,44 7,81 5,71 Gef.	100,4	fl ^{c)}	1
2b ^{1b)}	C ₁₆ H ₂₀ O ₂ (244,3)	244	—	74,05 7,04 5,76 Gef.	100,3	68,5	90
3b	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂ (380,5)	380	2·68	78,66 8,25 — Gef.	—	124	41
4b	C ₂₀ H ₂₅ NO ₂ (311,4)	311	68—1	78,82 8,20 — Ber.	99,3	47	50

Tab. 1. Fortsetzung

Verbindung	Summenformel (Molekulargew.)	M	$\Delta M^a)$	Elementaranalysen			N	H ₂ -Aufnahme ^{b)}	Schmp in °C	Ausb. in %
				C	H	H				
5b	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂ (380,5)	380	2·68	Ber.	75,75	8,48	7,36	—	105	2
				Gef.	74,66	8,67	7,36			
6b	C ₂₀ H ₂₇ NO ₂ (313,4)	313	68+1	Ber.	76,64	8,68	4,47	—	fl ^{c)}	1
				Gef.	76,46	8,91	4,48			
7b	C ₂₀ H ₂₅ NO ₂ (311,4)	311	68-1	Ber.	77,14	8,09	4,50	100,1	75	2
				Gef.	77,02	8,12	4,77			
8	C ₂₀ H ₂₅ NO ₂ (311,4)	311	68-1	Ber.	77,14	8,09	4,50	99,7	glasig	2
				Gef.	76,94	8,21	4,75			
9³⁾	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ (203,3)	203	—	Ber.	70,90	8,43	20,67	—	81	—
				Gef.	70,72	8,60	20,39			

a) $\Delta M = M - 176$ für **3a** bis **7a** bzw. $M - 244$ für **3b** bis **8**, $M = 176,2$ für **2a** und $244,3$ für **2b**. M für $\text{NC}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 = 68,1$.

b) Die H₂-Aufnahme für eine C=C-Bindung in der Molekel = 100%; s. Exp. Teil.

c) Bei Raumtemp. flüssig.

Tab. 2. Die Wellenzahlen (in cm^{-1}) der für die Ausgangsverbindungen (**2a** und **2b**) und die Additionsprodukte mit 2-Cyano-2-propylradikalen (**1**) charakteristischen olefinischen Banden (**7a**, **7b** und **8** sind trisubstituierte Olefine), Esterbanden, aromatische Banden, Banden der Alkylsubstituenten am Phenyl und Nitrilbanden. (Strettschwingungen = ν)

Verbindung	Olefinische Banden			Esterbanden			Aromatische Banden			Alkylsubstituenten ^e	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	
	$\nu_{\text{CH}}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\delta_{\text{CH}}^{\text{b}}$	$\delta_{\text{CH}}^{\text{c}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}^{\text{d}}$, $\nu_{\text{C}-\text{CO}-\text{O}}^{\text{d}}$	$\nu_{\text{CC}}^{\text{e}}$	1,4-Substitution ^f				
2a ^{1a)}	3110	1642	1323	940	1741	1205, 1165	1598	798	608	504	2935	—
			1295			1133	1510					
3a	—	—	—	—	1754	1180, 1163,	1600	793	617	502	2930	2231
						1143, 1130	1506					
4a	3110	1635	1340	955	1740	1195, 1165,	1597	798	610	502	2935	2235
						1142	1510					
5a	—	—	—	—	1764	1197, 1180,	1598	798	647	498	2933	2235
						1163, 1115	1510					
6a	—	—	—	—	1749	1185, 1163,	1597	794	615	500	2930	2230
						1123	1501					
7a	3115	1650	1390	940	1735	1192, 1165,	1596	796	—	504	2935	2236
						1136, 1085	1510					
2b ^{1b)}	3110	1640	1317	940	1735	1200, 1165,	1603	800	620	532	2927	—
			1290			1125	1509					
3b	—	—	—	—	1735	1225, 1173,	1590	788	613	520	2905	2197
						1147, 1110	1488					
4b	3100	1626	1340	954	1736	1200, 1170	1606	818	614	533	2930	2233
			1322			1140, 1108	1504					

Tab. 2. Fortsetzung

Verbin- dung	Olefinische Banden		Esterbanden		Aromatische Banden		Alkyl- substi- tuenten ^{f)}	$\nu_{C\equiv N}$			
	$\nu_{CH^a)}$	$\nu_{C=C}$	$\delta_{CH^b)}$	$\delta_{CH^c)}$	ν_{C-O}	$\nu_{C-O^d)}, \nu_{C-CO-O^d)}$			$\nu_{CC^e)}$	1,4-Substitution ^{f)}	
5b	—	—	—	—	1753	1190, 1164, 1135	1600 1505	810 794	530	2925 2850	2225
6b	—	—	—	—	1748	1187, 1150, 1115	1593 1496	800	520	2905 2833	2205
7b	3100	1643	1360 1345	940	1728	1222, 1193, 1170, 1156	1600 1500	792	520	2920 2843	2223
8	3110	1630	1340 1302	950	1740	1200, 1165, 1140	1605 1503	800	532	2925 2855	2230

a) Die Banden sind sehr schwach ausgebildet und nur durch Spektrvergleich zu ermitteln.

b) Beugeschwingung in der Ebene des Winkels $C=C-H$.

c) Beugeschwingung aus der durch die olefinische Doppelbindung bestimmten Ebene.

d) ν_{C-O} und Gerüstschwingung ν_{C-CO-O} der Estergruppe (starkes Multipllett).

e) Streckschwingung des aromatischen Sechsrings. Erwartete Bereiche⁷⁾: 1605 ... 1595 und 1525 ... 1475.

f) δ_{CH} aus der Ebene des Benzolringes (um 800), Deformationsschwingung des aromatischen Ringes⁷⁾ (erwartete Bereiche 650 ... 615 und 555 ... 445).

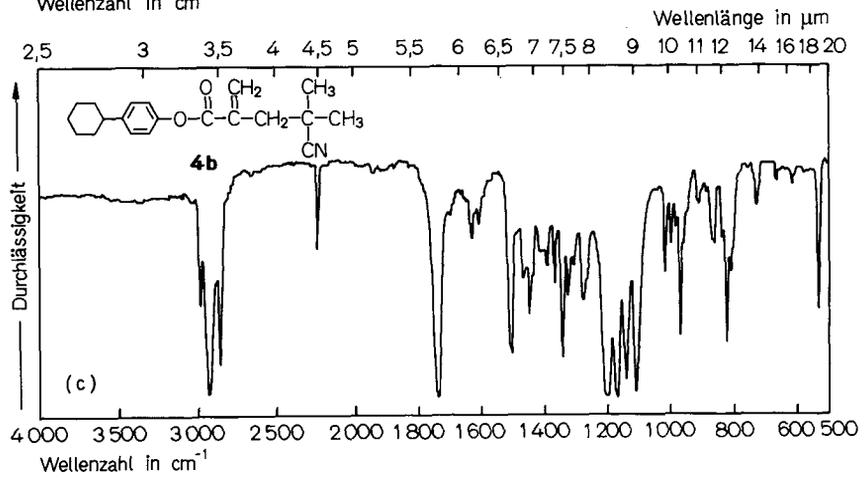
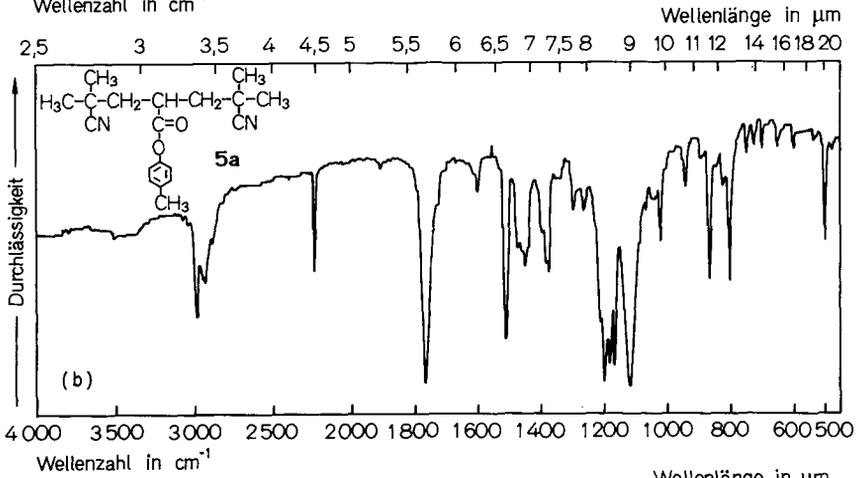
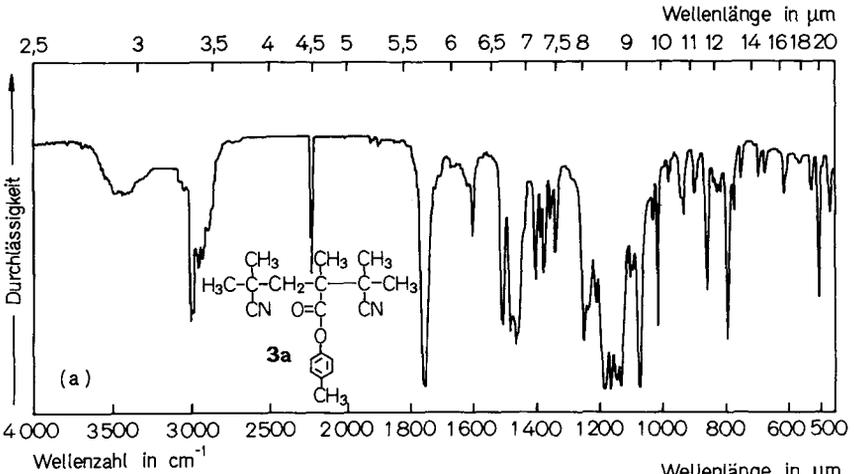
g) Für **2a** bis **7a**: Ar-CH₃ und **2b** bis **8**: Ar-cyclo-C₆H₁₁.

gebildeten Radikale in Frage. Mittels dieser Zwischenreaktionen lassen sich alle im Formelblock angegebenen Strukturen erklären.

Das Radikal **1** sollte, über eine Dehydrierung oder Disproportionierung, Isobutyronitril (**10**)²⁾ bilden, was gaschromatographisch im Reaktionsgemisch als flüchtiger Bestandteil nachzuweisen war. Das Trinitril **9** konnte aufgrund seines abweichenden Verhaltens (unter der UV-Lampe nicht zu beobachten, aber mit Joddampf nachweisbar) und seiner Eigenschaften (extremer R_F -Wert, Elementaranalyse, kein einfacher Zusammenhang seiner relativen molaren Masse mit jenen von **2a** oder **2b**) als bekanntes Folgeprodukt des Radikals **1** identifiziert werden³⁾.

Die Strukturzuordnungen konnten mittels der IR- und UV-Spektren gesichert werden. Alle isomeren Verbindungen unterscheiden sich nicht nur in ihren R_F -Werten und Schmelzpunkten, sondern auch in ihren IR-Spektren. Sie besitzen ausnahmslos keine OH-Banden, wenn man bei einigen Verbindungen von „Wassersäcken“ absieht, die von geringen Feuchtigkeitsgehalten herkommen. Die ungesättigten Produkte lassen sich nicht nur unter milden Bedingungen hydrieren, sondern zeigen zusätzlich charakteristische olefinische Banden (Tab. 2), die bei den gesättigten Verbindungen **3a,b**, **5a,b** und **6a,b** fehlen. Alle Verbindungen haben Esterbanden. Die Streckschwingungen der C=O-Gruppen liegen wie für α,β -ungesättigte Carbonsäureester erwartet im tieferen Bereich von 1741 bis 1728 cm^{-1} , während die Banden der gesättigten Ester mit einer Ausnahme (**3b** bei 1735 cm^{-1}) sich im höheren Bereich von 1764 bis 1748 cm^{-1} befinden. Der aromatische Bestandteil blieb in den Produkten erhalten, wie die Streckschwingungsbanden des aromatischen Sechsrings und die „1,4-Substitutions“-Banden zeigen. Deutlich unterscheiden sich in Lage und Intensität die Banden für $\text{H}_3\text{C}-\text{Ar}$ (im Bereich von 2935 bis 2930 cm^{-1}) und für 4-Cyclohexyl-Ar (im Bereich von 2930 bis 2905 cm^{-1}). Alle Produkte aus **2a** und **2b** besitzen die scharfe und charakteristische Nitrilbande im Bereich von 2236 bis 2197 cm^{-1} , was für eine Addition des Radikals **1** spricht. Eine sichere Zuordnung der (*E*)- und (*Z*)-Isomere (**7a,b** und **8**) erforderte eine weitere Analyse, was an anderer Stelle beschrieben werden soll. Abb. 1 enthält Beispiele für IR-Spektren isomerer Verbindungen.

Die UV-Spektren der phenolischen Ester zeigen gegenüber den freien Phenolen die bekannte hypsochrome Verschiebung der Wellenlängen für die Maxima und die starke Herabsetzung der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten⁴⁾. Die Maxima aller Ester aus **2a** liegen mit Dioxan als Lösungsmittel bei 271,5 bis 272,5 sowie 265,5 bis 266 nm, die der Ester aus **2b** bei 270 und 263 bis 264 nm. Die ungesättigten Ester mit konjugierten Carbonyl-Grup-



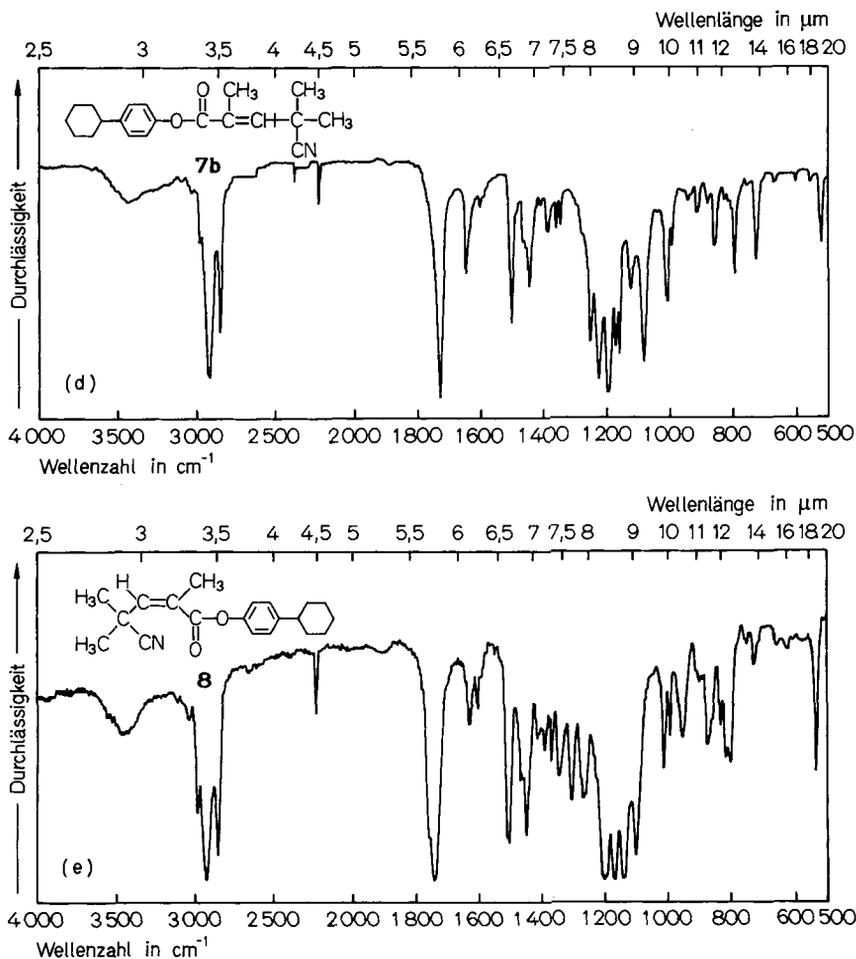


Abb. 1. IR-Spektren der gesättigten, isomeren ($M=312,4$) Ester **3a** (2 mg/200 mg KBr) und **5a** (2,11 mg/204 mg KBr) sowie der ungesättigten, isomeren ($M=311,4$) Ester **4b** (1,99 mg/220 mg KBr), **7b** (1,4 mg/200 mg KBr) und **8** (Film zwischen zwei Kaliumbromidpreßlingen)

pen haben, wie erwartet, gegenüber den gesättigten Estern die höheren Absorptionskoeffizienten. Ebenso deuten sich bei den gesättigten Estern gleiche Strukturänderungen in gleichartigen Änderungen der Absorptionskoeffizienten an.

Die quantitative Bestimmung der bei der Unterdrückung der Polymerisation entstandenen Produkte ermöglichte die Aufstellung der Reaktionsbilanzen. Aus dem Methacrylsäureester **2a** wurde mit 48% das erwartete Additionspro-

dukt **3a** erhalten (Gl. (ii)). Daneben konnten 42% **4a**, 3% **5a**, 1% **6a** und 1% **7a** isoliert werden, jeweils bezogen auf eingesetzten Ester **2a**, was insgesamt 95% erfaßte Reaktionsprodukte ausmacht. Aus **2b** wurden neben 2% Ausgangsester mit 41% das erwartete Additionsprodukt **3b**, mit 50% **4b**, 2% **5b**, 1% **6b**, 2% **7b** und 2% **8** erhalten, was 100% erfaßte Reaktionsprodukte bedeutet.

4. Experimenteller Teil

4.1. Ausführung der Reaktion mit 2-Cyano-2-propylradikalen (1)

In einem 6 dm³-Rundkolben (ausgestattet mit einem Rührer, Vorverdünnungsaufsatz, um den Ester vorzuverdünnen, einem Rückflußkühler und zwei mit Leitungswasser gekühlten Dosiertrichtern), der mit siedendem Benzol gefüllt war, wurden 3,00 g (18,3 mmol) 2,2'-Azoisobutyronitril (AIBN) vorgelegt sowie Stickstoff durchgespült. Diese zersetzten sich mit der Geschwindigkeit 8,64 mmol/h, was 1,42 g verbrauchtes AIBN/h entspricht (Gl. (i)). Für die Geschwindigkeitskonstante $k_{80^{\circ}\text{C}}$ wurde der Wert $1,314 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ angenommen⁵⁾. Für die je Stunde verbrauchte Menge AIBN wurde während der gleichen Zeit gleich viel in 20 cm³ Benzol gelöstes, frisches AIBN fortwährend zugetropft. Getrennt davon tropften gleichzeitig je Stunde 0,076 bis 0,152 g (0,432 bis 0,864 mmol) **2a** oder entsprechende Mengen **2b** in die siedende Benzollösung. Nach beendeter Reaktion wurde die hell weingelbe Lösung noch 15 h unter Rückfluß erhitzt, um überschüssiges AIBN bis zu 99,9% zu zersetzen.

4.2. Abtrennung von Tetramethylbernsteinsäuredinitril und dünnschichtchromatographische Analyse

Die Reaktionsprodukte, die in Form eines Kristallbreis anfielen, bestanden zu etwa 90% aus Tetramethylbernsteinsäuredinitril (TMBN). Die Trennung von TMBN gelang nach vielen Vorversuchen säulenchromatographisch. Die Säule war 30 bis 40 cm lang, der Querschnitt betrug 2,5 cm, und sie war gefüllt mit Kieselgel 60 (0,2 mm, Merck, Darmstadt). Laufmittel war Methylenchlorid. Eine Säule konnte auf einmal bis zu 20 g Rohprodukt aufnehmen. In dem TMBN-freien Eluat des Produktes aus **2a** waren dünnschichtchromatographisch (Kieselgelplatten aus Glas, Kieselgel Woelm GF 254) fünf Bestandteile zu beobachten. Mit dem Laufmittel Benzol/Äthylacetat (10:1, Vol.) hatten diese die R_F -Werte 0,25 (**9**), 0,48 (**5a**), 0,55 (**3a**), 0,76 (**4a**), 0,80 (**7a**) und 0,85 (**6a**) bzw. mit Tetrachlorkohlenstoff/Diäthyläther (10:1, Vol.) die R_F -Werte 0,10 (**9**), 0,28 (**5a**), 0,35 (**3a**), 0,68 (**4a**), 0,70 (**7a**) und 0,73 (**6a**). Für die Auftrennung der Produkte aus **2b** bewährten sich wieder Tetrachlorkohlenstoff/Diäthyläther (10:1, Vol.). Die zugehörigen R_F -Werte waren 0,1 (**9**), 0,35 (**5b**), 0,40 (**3b**), 0,69 (**8**), 0,72 (**6b**), 0,76 (**4b**) und 0,80 (**7b**). Das Laufmittel Petroläther (70 bis 100°C)/Äthylacetat (10:1, Vol.) ergab folgende R_F -Werte: 0,12 (**9**), 0,38 (**5b**), 0,42 (**3b**), 0,60 (**8**), 0,66 (**6b**), 0,70 (**4b**) und 0,75 (**7b**).

4.3. Hydrierung und Schmelzpunktbestimmung

Die Hydrierung wurde in einer Mikrohydrierapparatur bei Raumtemp. (25°C) und Atmosphärendruck (984,2 mbar) ausgeführt. Lösungsmittel war eine Mischung aus Methanol und Dioxan (10:1, Vol.). Der aus einer Stahlflasche entnommene Wasserstoff wurde wie üblich getrocknet und von Sauerstoff befreit; Katalysator war Raney-Nickel. Die Einwaagen der zu hydrierenden Verbindungen betragen 40 bis 65 mg (0,15 bis 0,20 mmol), die verbrauchten Wasserstoffmengen 4 bis 5 cm³.

Die Schmp wurden mit einem Schmelzpunktapparat FP1 (Mettler) bestimmt.

4.4. Aufnahme der IR- und UV-Spektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren von **2a**, **4a**, **6a**, **7a** und **6b** wurden einige Tropfen Substanz als Film zwischen zwei Kaliumbromidpreßlinge gebracht. Sonst dienten hierzu Preßlinge, hergestellt aus 1,4 bis 2,2 mg Substanz, mit 199 bis 220 mg Kaliumbromid fein verrieben und verpreßt (**3a**, **5a**, **2b**, **3b**, **4b**, **5b** und **7b**). Das bei Raumtemp. glasige **8** wurde in Lösung auf einen KBr-Preßling aufgebracht und verdampft. Zur Aufnahme der Spektren diente ein IR-Spektrophotometer (IR 10, Beckman).

Tab. 3. Wellenlängen (λ in nm) und molare dekadische Absorptionskoeffizienten (ϵ in cm²/mol) maximaler UV-Absorption der Ausgangsverbindungen **2a** und **2b** und einiger Additionsprodukte mit 2-Cyano-2-propylradikalen (**1**); Lösungsmittel: Dioxan

Verbindung	1. Maximum		2. Maximum		Kennzeichen des Esters
	λ nm	ϵ cm ² /mol	λ nm	ϵ cm ² /mol	
	<i>p</i> -Kresolester				
2a ^{a)}	272,5	1,025	266	1,350	C=C—C=O
3a	272,5	0,471	266	0,536	Gesättigtes Acyl
4a	271,5	0,971	265,5	1,172	C=C—C=O
5a	272	0,533	265,5	0,636	Isomer mit 3a
	4-Cyclohexylphenolester				
2b ^{b)}	270,5	1,225	Schulter		C=C—C=O
3b	270	0,393	263	0,463	Gesättigtes Acyl
4b	270	1,192	264	1,442	C=C—C=O
5b	270	0,750	264	0,779	Isomer mit 3b

^{a)} *p*-Kresol: 1. Maximum, 288 nm, $\epsilon = 1,820$ cm²/mol; 2. Maximum, 281,5 nm, $\epsilon = 2,250$ cm²/mol.

^{b)} 4-Cyclohexylphenol: 1. Maximum, 285,5 nm, $\epsilon = 1,741$ cm²/mol; 2. Maximum, 279 nm, $\epsilon = 2,117$ cm²/mol.

Absolutes Dioxan, nach üblichen Methoden gereinigt, bis seine Absorption (1 cm) gegenüber Luft bis 220 nm weniger als 0,5 betrug, diente als Lösungsmittel bei der Aufnahme der UV-Spektren. Der Konzentrationsbereich der Lösungen war $0,6$ bis $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Die Lösungen gehorchten, bei den Maxima 271,5 bis 272,5 (Verbindungen **2a** bis **5a**) und 270 bis 270,5 nm (**2b** bis **5b**) und Raumtemp. gemessen, dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz. Zur Aufnahme der Spektren diente ein Spektralphotometer mit Registriereinrichtung (DK 1A, Beckman).

4.5. Isobutyronitril (**10**) und 3-Cyano-2,2,3,5,5-pentamethyladipodinitril (**9**)

Das zum Vergleich dienende Isobutyronitril (**10**) wurde aus 2-Brompropan und Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid mit 60% Reinausbeute dargestellt²⁾; Sdp (1,01 bar) 104°C und n_{20}^D 1,3725 (Lit.⁶⁾; Sdp (1,01 bar) 103,85°C und n_{20}^D 1,3724). Zum gaschromatographischen Nachweis wurde das aus der Reaktionsmischung destillierte Benzol herangezogen, welches das flüchtige und aus der Reaktion stammende Isobutyronitril enthielt. Es stand ein Gaschromatograph Fractovap 2200 (Carlo Erba) mit einer 2 m langen Säule, Querschnitt 2 mm, zur Verfügung. Verdampfungstemp.: 150°C, Betriebstemp.: 40°C.

Die bei der Unterdrückung der Polymerisation von **2a** und **2b** erhaltene Verbindung **9** besaß die relative molare Masse und Elementaranalysen (Tab. 1), wie die angegebene Struktur sie erfordert. Der Schmp 81°C stimmte mit Literaturangaben überein (z. B. Lit.³⁾: 81–82°C). Darüber hinaus zeigte das IR-Spektrum (KBr-Preßling, 2,45 mg 9/215 mg KBr) eine starke Bande bei 2989 cm^{-1} (ν_{CH} in CH_3) und eine sehr starke, scharfe Nitrilbande bei 2220 cm^{-1} . Ferner stimmten die Massen- und ¹H-NMR-Spektren mit der vorgeschlagenen Struktur überein.

Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Pickhart, Firma Degussa, D-6450 Hanau, für die freundliche Vermittlung des Raney-Katalysators und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Förderung unserer Versuche.

- 1) a) H. Kämmerer, A. Jung, J. S. Shukla, Makromol. Chem. **107**, 259 (1967); b) Anonymus, Ind. Eng. Chem. **28**, 1160 (1936); c) H. Kämmerer, V. Steiner, Makromol. Chem. **164**, 25 (1973)
- 2) Das als Vergleichssubstanz dienende Isobutyronitril wurde nach einem Hinweis dargestellt: Weygand/Hilgetag, „Organisch-Chemische Experimentierkunst“, Hrsg. G. Hilgetag, A. Martini, 4. Aufl., Barth, Leipzig 1970, p. 956
- 3) Siehe z. B.: P. Smith, N. Müller, W. C. Tosch, J. Polym. Sci. **57**, 823 (1962)
- 4) H. Kämmerer, J. Pachta, J. Ritz, Veröffentlichung in Vorbereitung
- 5) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, „Polymerisation“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969, p. 3f.
- 6) J. A. Riddick, W. B. Bunger, „Organic Solvents“, in „Techniques of Chemistry“, Vol. II, 3. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1970, p. 405
- 7) H. J. Hediger, „Infrarotspektroskopie“, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971