

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

Strukturaufklärung der bei der Addition von 2-Cyano-2-propylradikalen an *p*-Tolyl- und 4-Cyclohexylphenyl-methacrylat entstehenden Produkte mittels ¹H NMR- und Massenspektren

Hermann Kämmerer^{*)}, Jiri Pachta und Helmut Ullner^{**)}

(Eingangsdatum: 6. Oktober 1977)

SUMMARY:

The chromatographically pure products, gained on the suppression of polymerisation of *p*-tolyl or 4-cyclohexylphenyl methacrylates (**1**, **2**) by a great excess of 2-cyano-2-propyl radicals, could be isolated in a total yield of 95 to 100%. The structure of these products was established by ¹H NMR and mass spectroscopy. There are *p*-tolyl or 4-cyclohexylphenyl 4-cyano-2-(2-cyano-2-propyl)-2,4-dimethylvalerate (**1a**, **2a**), *p*-tolyl or 4-cyclohexylphenyl 2-(2-cyano-2-methylpropyl)acrylate (**1b**, **2b**), *p*-tolyl or 4-cyclohexylphenyl 4-cyano-4-methyl-2-(2-cyano-2-methylpropyl)valerate (**1c**, **2c**), *p*-tolyl or 4-cyclohexylphenyl 4-cyano-2,4-dimethylvalerate (**1d**, **2d**), and *p*-tolyl or 4-cyclohexylphenyl 4-cyano-2,4-dimethyl-2-pentenoate (**1e**, **2e** (**2f**)). It is possible to give a scheme of reactions on the suppression of the radical polymerisation.

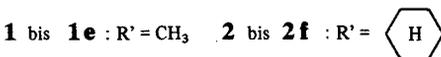
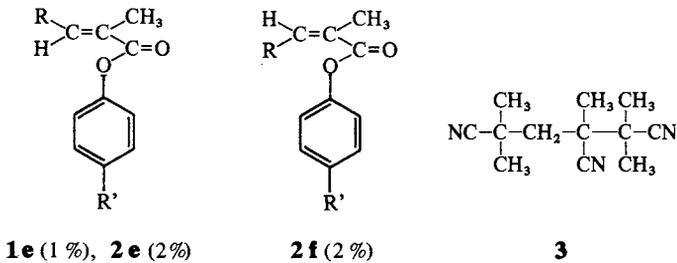
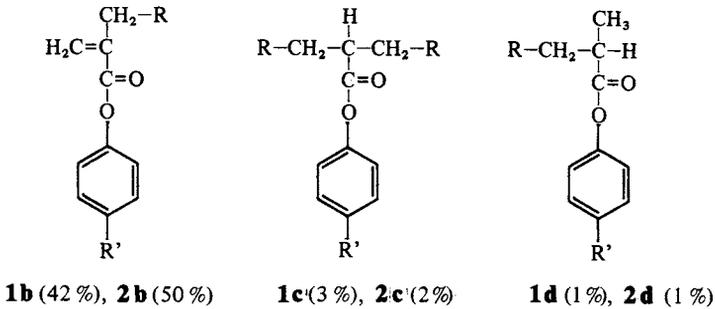
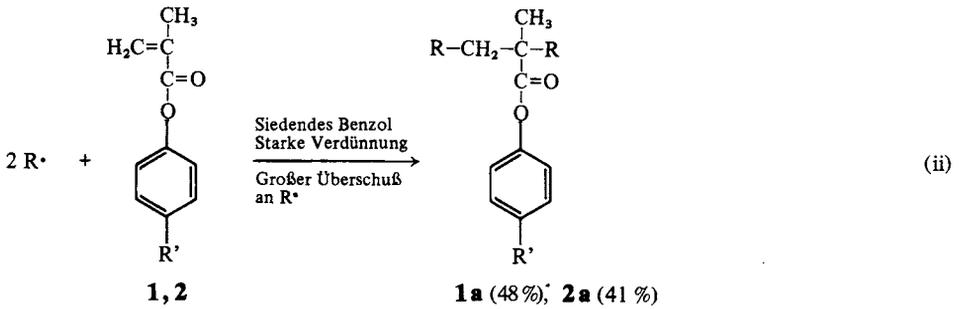
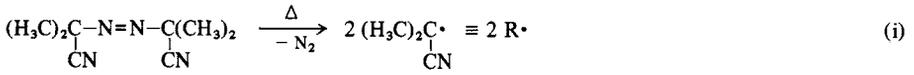
Einleitung: Unterdrückung der Polymerisation durch überschüssige Radikale

Setzt man in siedendem Benzol stark verdünntes *p*-Tolylmethacrylat (**1**)¹⁾ oder 4-Cyclohexylphenylmethacrylat (**2**) einem sehr großen Überschuß an Azoisobutyronitril (AIBN) aus, dann erhält man die Verbindungen **1a** oder **2a** mit etwa rund 50% Ausbeute. Sie sind durch Addition von 2-Cyano-2-propylradikalen (**R•**, Gl. (i), Schema 1) an die olefinischen Doppelbindungen von **1** oder **2** entstanden. Durch die gewählten Reaktionsbedingungen sollte eine radikalische Polymerisation unterdrückt werden²⁾. Es wurden auch keine Polymere gefunden. Zur Bestätigung dieser Vorstellung war es notwendig, die Struktur der übrigen Produkte aufzuklären.

In einer vorangehenden Mitteilung³⁾ konnten 95 bis 100% der gesamten Reaktionsprodukte auf Grund der massenspektrometrisch bestimmten relativen Molmassen, der Elementaranalysen, quantitativen Hydrierungen der olefinischen Doppelbindungen, IR- und UV-Spektren Strukturen zugeordnet werden (siehe Schema 1): Zur Sicherung dieser Strukturen und zu einer Festlegung der *cis/trans*-Isomerie von **1e**, **2e** und **2f** wurden die Verbindungen ¹H NMR- und massenspektrometrisch analysiert, worüber folgend berichtet wird.

^{*)} Herrn Prof. Dr. Hans Sachsse, Universität Mainz, mit allen guten Wünschen gewidmet.

^{**)} Anschrift: Dr. H. Ullner, Farbwerke Hoechst AG, D-6230 Frankfurt (Main) 80, Bundesrepublik Deutschland.



Schema 1. Additionsprodukte des 2-Cyano-2-propylradikals an **1** oder **2**. In Klammern, Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes **1** oder **2**

^1H NMR-Spektroskopische Analyse

Nach der vorangehenden Untersuchung³⁾ enthalten auf Grund der IR-spektroskopischen Analyse alle aus den Ausgangsestern **1** und **2** stammenden Produkte der radikalischen Addition $\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}-\text{CO}-\text{O}$ -Esterbanden, aber keine Banden für freie OH-Gruppen. Danach sind die Produkte wiederum Ester. Hierbei auszunehmen ist Verbindung **3**, die aus den stark überschüssig vorhandenen 2-Cyano-2-propylradikalen hervorgeht. Teils lassen sich die abgetrennten, dünn-schichtchromatographisch reinen Verbindungen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck mit Wasserstoff/Raney-Nickel hydrieren, wobei die Auswertung eine olefinische $\text{C}=\text{C}$ -Bindung je Molekel ergibt. Es handelt sich um die Gruppe der ungesättigten Ester **1b**, **2b**, **1e**, **2e** und **2f**. Der Rest ließ sich unter den angegebenen Bedingungen nicht hydrieren, und es fehlten in den IR-Spektren die olefinischen Banden: Gruppe der gesättigten Ester **1a**, **2a**, **1c**, **2c**, **1d** und **2d**. Alle aus **1** und **2** hervorgegangenen Ester besitzen um 2230 cm^{-1} Nitrilbanden unterschiedlicher Intensität.

Es besteht nun die Aufgabe, aus den Daten der ^1H NMR-Spektren die Strukturen der gebildeten Ester abzuleiten. In Tab. 1 sind alle Zuordnungen zusammengefaßt. Es geht daraus hervor, daß die Verbindung **1** für die aromatische Methylgruppe ein Signal bei 2,32 ppm und die Verbindungen **2** für die Cyclohexylgruppe (C_6H_{11}) bei 1,2 bis 2,0 ppm haben. Sonst sind sich die Spektren der Verbindungen paarweise sehr ähnlich, wie die Vergleiche von **1a** mit **2a**, **1b** mit **2b**, **1c** mit **2c**, **1d** mit **2d** sowie **1e** mit **2e** ergeben. Nur die ungesättigten Ester haben auf Grund der Spektren Protonen an $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen und allylische Protonen. Alle Verbindungen, ob Ausgangsester oder Produktester, besitzen Signale für die aromatischen Protonen, welche die für *p*-substituierte Benzolderivate typische AB-Quartettform mit der Kopplungskonstanten (J_{AB}) 8 Hz besitzen, so daß am aromatischen Teil der Ausgangsester **1** und **2** keine Reaktion stattgefunden haben kann.

Die Methylenprotonen der gesättigten Ester **1a** und **2a** sind magnetisch nicht äquivalent, sie sind diastereotop. Die Kopplungskonstante (J_{AB}) beträgt 14,5 Hz. Die Methylengruppe muß daher mit einem unsymmetrisch substituierten Kohlenstoffatom verbunden sein.

Bei den ungesättigten Estern **1b** und **2b** bilden die sechs Methylprotonen (1,4 ppm) und die zwei Methylenprotonen (2,7 ppm) Singulette. Ihre Signale der olefinischen Protonen bei 6,02 und 6,68 ppm sind gegenüber jenen der Methacrylsäureester **1** und **2** um rund 20 Hz ins tiefere Feld verschoben, was der größeren Polarität des 2-Cyano-2-propylsubstituenten zugeschrieben werden kann. Nach einer Additivitätsregel⁴⁾ und in Analogie zu **1** haben in **1b** und **2b** die zur Estergruppe *cis*-ständigen Protonen (H_B , Tab. 1) ihr Signal bei 6,68 ppm und die *trans*-ständigen (H_A) bei 6,02 (für **1** ist $\delta_{\text{H}_\text{B}} = 6,30$ ppm und $\delta_{\text{H}_\text{A}} = 5,68$ ppm), wobei der additive Beitrag des 2-Cyano-2-propylsubstituenten zurückgerechnet werden kann.

Die gesättigten Ester **1c** und **2c** sind mit **1a** und **2a** isomer. Die Signale der Methylprotonen (1,43 bzw. 1,46 ppm) sind nicht aufgespalten, was für symmetrischen Molekelbau spricht. Verglichen mit der Zahl der Protonen im aromatischen Alkylsubstituenten ergibt sich, daß in der Molekel vier Methylgruppen enthalten sind. Zusammen mit den zwei Methylengruppen (1,95 ppm) und einem Methinproton (3,05 bzw. 3,04 ppm) ergeben sich die vorgeschlagenen Strukturen.

Die gesättigten Ester **1d** und **2d** sind identisch mit den Hydrierprodukten von **1b** und **1e** bzw. **2e** und **2f**, wobei 1 Mol Wasserstoff/Mol ungesättigter Ester aufgenommen wurde. Charakteristisch sind die diastereotopen Methylenprotonen mit ihrem AB-Quartett (für **1d** sind die chemischen Verschiebungen 1,95 und 2,23 ppm und **2d** 1,97 und 2,25 ppm). Die Kopplungskonstante (J_{AB}) hat den Wert 14 Hz. Das Methinsignal ist als Multiplett ausgebildet.

Die ungesättigten Phenolester **1e**, **2e** und **2f** sind isomer mit den Estern **1b** und **2b**. Da nur ein olefinisches Proton bei 6,55 ppm für **1e** und **2e** sowie bei 5,85 ppm für **2f** festgestellt wurde, müssen dreifach substituierte Olefine vorliegen. Die Zuordnung der Strukturen erfolgte wieder nach der erwähnten

Tab. 1. Die chemischen Verschiebungen (δ in ppm) und Protonenzahlen (n , Flächenintegration) der Ausgangsverbindungen **1** und **2** sowie der Additionsprodukte mit 2-Cyano-2-propylradikalen. Ar = Phenolbaustein. Für **1** bis **1e** ist Alkyl = CH₃, für **2** bis **2f** ist Alkyl = Cyclohexyl. Weitere Angaben zu den ¹H-NMR-Spektren: s. Exp. Teil

Verbindung ³⁾	Ar-H		p-Ar-Alkyl		H _A		H _B		>C=C<		>C=C<		-CH ₂ -		-C-H		Summenformel
	δ	n	δ	n	δ	n	δ	n	δ	n	δ	n	δ	n	δ	n	
1¹⁾	7,1	4	2,32	3	5,68	2	—	—	2,05	3	—	—	—	—	—	—	C ₁₁ H ₁₂ O ₂
1a²⁾	7,1	4	2,33	3	—	—	—	—	—	—	1,45–1,72	15	1,99	2	—	—	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂
1b	7,1	4	2,33	3	6,02	2	—	—	—	—	1,40	6	2,7	2	—	—	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂
1c	7,1	4	2,33	3	6,68	—	—	—	—	—	1,43	12	1,95	4	3,05	1	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂
1d	7,1	4	2,33	3	—	—	—	—	—	—	1,3–1,4	9	1,95	2	2,75	1	C ₁₅ H ₁₉ NO ₂
1e	7,1	4	2,33	3	—	—	—	—	—	—	1,55	6	—	—	—	—	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂
2¹⁾	7,15	4	1,2–2,0	11	5,72	2	—	—	2,2	3	—	—	—	—	—	—	C ₁₆ H ₂₀ O ₂
2a	7,2	4	1,2–2,0	11	6,32	—	—	—	2,05	3	—	—	—	—	—	—	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂
2b	7,2	4	1,2–2,0	11	—	—	—	—	—	—	1,45–1,72	15	2,02	2	—	—	C ₂₀ H ₂₅ NO ₂
2c	7,2	4	1,2–2,0	11	6,02	2	—	—	—	—	1,40	6	2,7	2	—	—	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂
2d	7,2	4	1,2–2,0	11	6,68	—	—	—	—	—	1,46	12	1,95	4	3,04	1	C ₂₀ H ₂₅ NO ₂
2e	7,2	4	1,2–2,0	11	—	—	—	—	—	—	1,3–1,4	9	1,97	2	2,75	1	C ₂₀ H ₂₇ NO ₂
2f	7,2	4	1,2–2,0	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C ₂₀ H ₂₅ NO ₂
3⁵⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,55–1,8	15	2,05	2	—	—	C ₁₂ H ₁₇ N ₃

Additivitätsregel⁴⁾, wobei der literaturunbekannte additive Beitrag unter Berücksichtigung seiner Streuung zu 0,15 ppm errechnet wurde.

Zusammenfassend können aus den ¹H NMR-Spektren der Radikaladditionsprodukte ihre Strukturen bestätigt und unabhängig von früheren Ergebnissen³⁾ abgeleitet werden. Das ¹H NMR-Spektrum von **3** ist bekannt⁵⁾.

Massenspektrometrische Analyse*)

Alle untersuchten Substanzen erwiesen sich bei der zweifachen dünn-schichtchromatographischen Analyse als einheitlich³⁾. Die in den Massenspektren der Substanzen festgestellten höchsten Massenzahlen sind größer als die relativen Molmassen der Ausgangsverbindungen. Die Massenzunahmen stehen dazu in einem einfachen Verhältnis; sie betragen 2·68, 68+1 und 68-1. Die relative Masse des 2-Cyano-2-propylradikals (R·, Gl. (i), Schema 1) ist 68. Andererseits ist die olefinische C=C-Bindung phenolischer Methacrylsäureester, der Ausgangsverbindungen **1** und **2**, sehr reaktionsfähig, so daß die Zunahmen der Massen sowie das Verschwinden als auch das Erhaltenbleiben von olefinischen C=C-Bindungen (Tab. 1) als zweifache Addition der Radikale R· bzw. als Dehydrierung oder einfache Addition und darauf folgende Stabilisierung durch Abspalten eines Wasserstoffatoms und erneute Bildung einer C=C-Bindung gedeutet werden kann. Die gut zu beobachtenden höchsten Massenzahlen sind die Molekülonen, da im folgenden Bereich mit 100 *m/e* kein Signal zu beobachten war.

Die untersuchten Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie alle phenolische Ester mit untereinander sehr ähnlicher Struktur sind. Abb. 1 zeigt die Massenspektren des Isomerenpaares **1a** und **1c** sowie **2a** und **2c**, die sich jedoch eindeutig und charakteristisch unterscheiden.

Im Anfang der Untersuchung gelang es nicht, **1b** von **1d** säulenchromatographisch zu trennen. Deshalb wurden 3 mg flüssiger Mischung aus **1b** und **1d** gaschromatographisch in zwei Bestandteile zerlegt, deren Massenspektren (Elektronenstoßanregung mit 11 eV) für **1d** *M*⁺ 245 (246) und Fragmente mit *m/e* 177, 138, 110 und 108 sowie für das im Gaschromatogramm später erscheinende **1b** *M*⁺ 243 (244) und Bruchstücke mit *m/e* 175, 136 und 108 ergaben. Danach unterscheiden sich die phenolischen Ester **1b** und **1d** um zwei Masseeinheiten.

Durch hoch auflösende Massenspektrometrie wurden nun Präzisionsmassen der ungetrennten Mischung von **1b** und **1d** (Direkteinlaß, 70 eV Elektronenstoßanregung) ermittelt und unter der Annahme, daß nur die Elemente C, H, N, O in den Verbindungen vorkommen, die in der Tab. 2 aufgeführten Summenformeln errechnet.

Die Entstehungsgeschichte der Verbindungen **1b** und **1d** sowie die Bestimmung ihrer Präzisionsmassen und die daraus errechneten Summenformeln führen zu folgendem Fragmentierschema (Abb. 2). In Tab. 3 sind die für die isolierten und identifizierten Radikaladditionsprodukte von **1** und **2** beobachteten Massenzahlen (*m/e*) von 50 bis 381 mit ihren relativen Intensitäten zusammengefaßt.

Über die Summenformeln der Tab. 2, das Fragmentierschema (Abb. 2) und die weiteren Ergebnisse bei den anderen Estern konnte eine Liste der Schlüsselbruchstücke für die Fragmentierungen der Ester aufgestellt werden (Schema 2), die bei der Unterdrückung der Polymerisation von **1** und **2** entstanden.

*) Mitbearbeitet von H. Ullner.

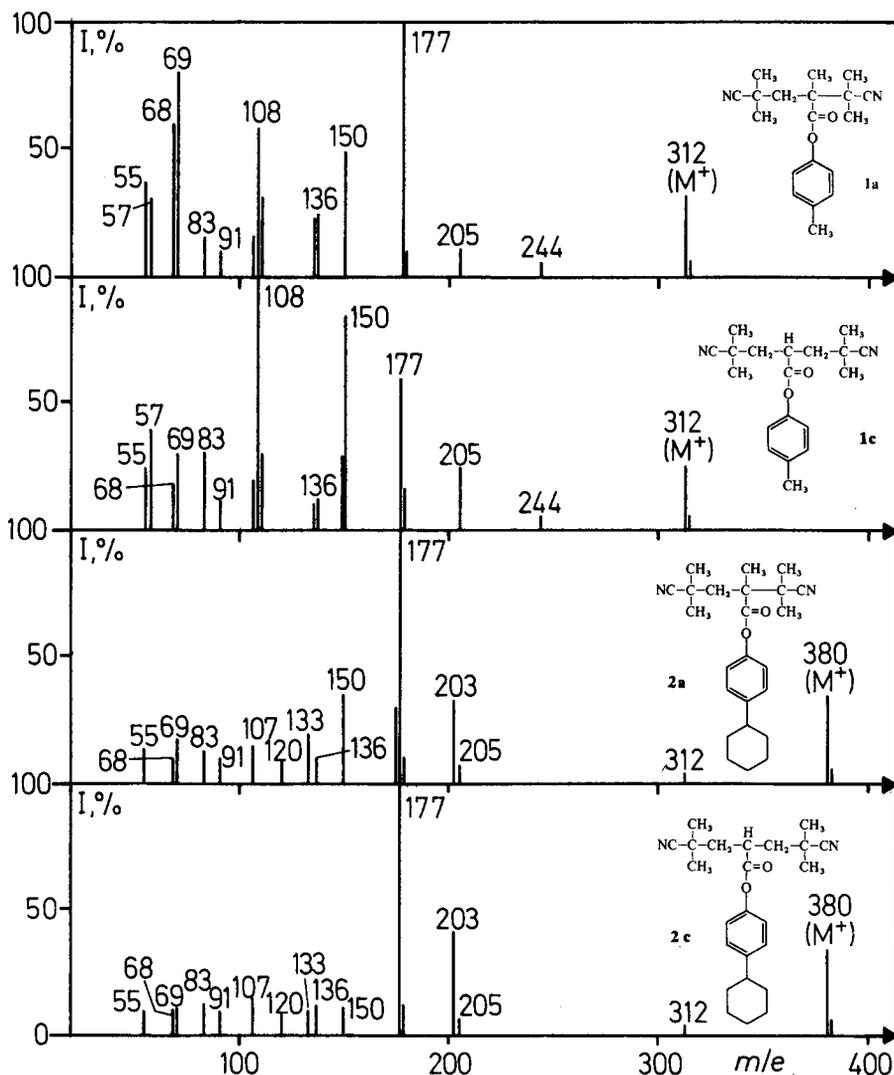
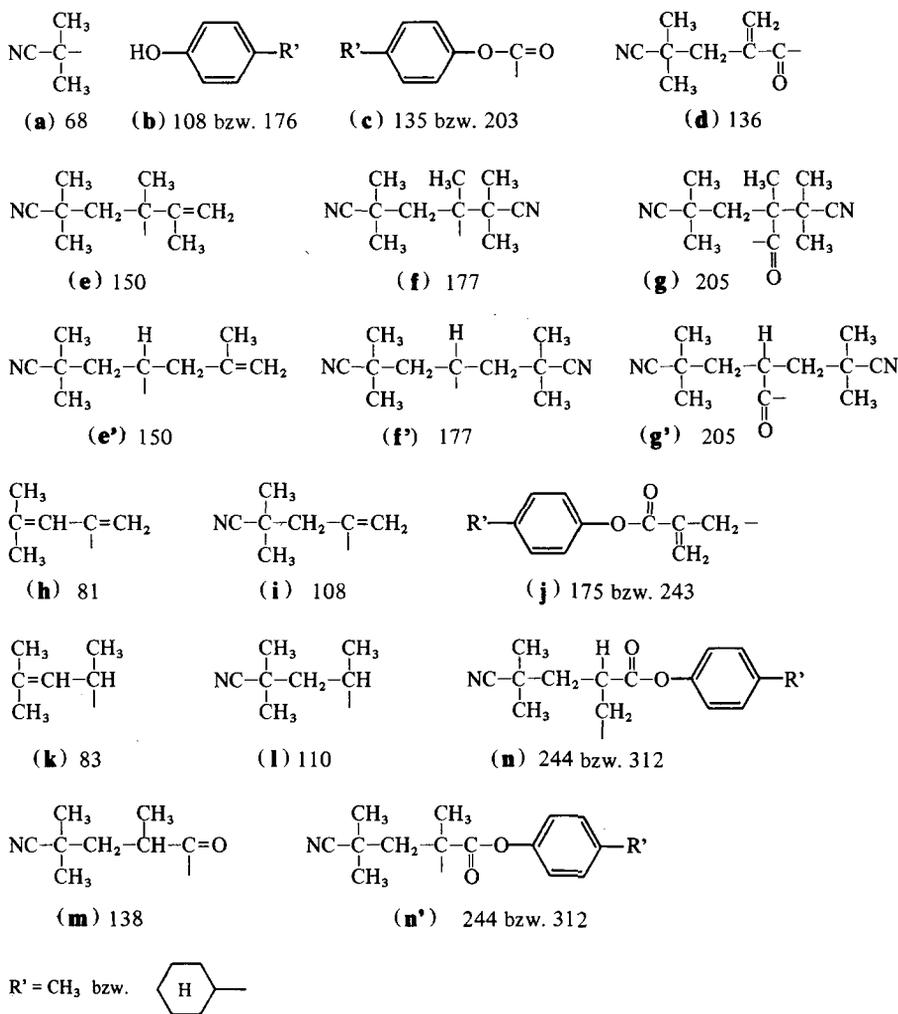


Abb. 1. Die Massenspektren der isomeren phenolischen Ester **1a** und **1c** sowie der isomeren phenolischen Ester **2a** und **2c**. Direkteinlaß bei 40°C, Elektronenstoßanregung 70 eV und Beschleunigungsspannung 4 kV (Varian Mat-711)

Die gesättigten Ester **1a** und **2a** zeigen neben den schwach ausgebildeten $(M+1)^+$ die Molekelionen M^+ 312 und M^+ 380. Die Bruchstücke **f** (m/e 177) (siehe *Schema 2*) haben für beide Ester 100% relative Intensität (rel. Int.). Die daraus hervorgehenden Fragmente **e** und **e'** (m/e 150; 49 und 35% rel. Int.) sind über **f**-HCN entstanden. Die Spaltung, die zu **g** (m/e 205; 10 und 8% rel. Int.) führt, ist weniger ausgeprägt. Die zugehörigen protonierten Phenole **b** (m/e 108 bzw. 176) sind mit 55 und 39% rel. Int. zu beobachten. Der abgespaltene 2-Cyano-2-propylrest **a** ist weniger stark vertreten als



Schema 2. Schlüsselbruchstücke bei den Fragmentierungen der Additionsprodukte von 2-Cyano-2-propylradikalen an 1 oder 2. Die Summenformeln der Bruchstücke **b**, **d**, **h**, **j**, **k**, **l** und **m** wurden mittels hoch auflösender Massenspektrometrie (Tab. 2) bestimmt. Die Strukturen der isomeren Fragmente **e**, **f** und **g** leiten sich von den Stammsubstanzen **1a** und **2a** bzw. **1c** und **2c** ab. Die isomeren Bruchstücke **n** sind je nach Stammsubstanz von unterschiedlicher Struktur

(a+1) (61 und 81 bzw. 9 und 24% rel. Int.). Der zweite Substituent vom β -Kohlenstoff (R-CH₂-+1) ist mit 14 bzw. 15% rel. Int. zu beobachten. Bei **2a** treten folgende Bruchstücke zusätzlich auf: m/e 107 (16% rel. Int., HO-C₆H₄-CH₂-), m/e 120 (7% rel. Int., HO-C₆H₄-CH=CH₂) und m/e 133 (20% rel. Int., HO-C₆H₄-CH=CH-CH₂-), die aus dem Cyclohexylphenylbaustein stammen.

Die ungesättigten Ester **1b** und **2b** haben M^+ 243 (siehe Tab. 2) und M^+ 311, begleitet von $(M+1)^+$. Die ungeraden Zahlen zeigen eine ungerade Zahl von Stickstoffatomen in den Molekeln an. Mit 100%

Tab. 2. Mittels hoch auflösender Massenspektrometrie gefundene Massen im Massenspektrum einer Mischung aus **1b** und **1d** sowie daraus errechnete Summenformeln. Relative Intensität = Rel. Int.

Signal Nr.	Gefundene Masse	Berechnete Masse	Rel. Int. in %	Summenformel			
				C	H	O	N
1	245,1415	245,1415	5,5	15	19	2	1
2	243,1258	243,1258	20,2	15	17	2	1
3	175,0757	175,0758	2,2	11	11	2	—
4	138,0899	138,0918	3,0	8	12	1	1
5	136,0759	136,0762	100,0	8	10	1	1
6	120,0456	120,0449	1,0	7	6	1	1
7	110,0964	110,0969	13,1	7	12	—	1
8	108,0811	108,0813	12,7	7	10	—	1
9	108,0573	108,0574	57,1	7	8	1	—
10	107,0499	107,0496	11,8	7	7	1	—
11	93,0704	93,0704	1,9	7	9	—	—
12	93,0579	93,0578	1,7	6	7	—	1
13	91,0550	91,0547	7,7	7	7	—	—
14	83,0861	83,0860	6,7	6	11	—	—
15	81,0704	81,0704	31,3	6	9	—	—

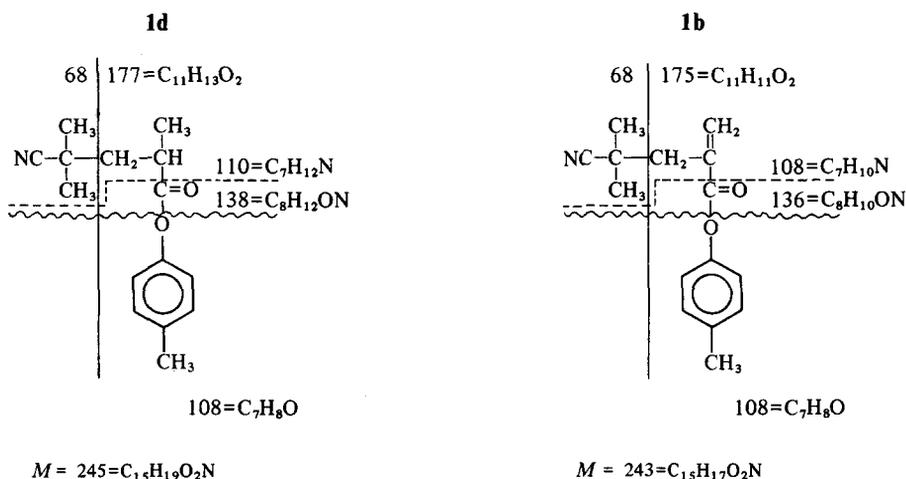


Abb. 2. Fragmentierungsschema der phenolischen Ester **1d** ($M=245$) und **1b** ($M=243$)

rel. Int. ist **d** (m/e 136) zu beobachten. Die zugehörigen protonierten Phenole **b** sind mit 76 bzw. 81% rel. Int. vertreten. Bei **2b** ist, verglichen mit **1b**, das Fragment **i** (m/e 108) nicht stark ausgebildet (76 gegenüber 18% rel. Int.). Nur schwach zu beobachten ist **c** (m/e 135 bzw. 203; 5 bzw. 9% rel. Int.). Bruchstück **i** gibt vermutlich leicht HCN ab, denn **h** (m/e 81) ist mit 77 bzw. 47% rel. Int.

Tab. 3. An den isolierten und identifizierten Verbindungen, die durch Addition von 2-Cyano-2-propylradikalen an **1** und **2** entstanden, beobachtete Massenzahlen (*m/e*) von 50 bis 381 mit ihren relativen Intensitäten. Die mit * bezeichneten Zahlen sind die relativen Intensitäten der Molekülionen

<i>m/e</i>	Relative Intensitäten (in %) der Verbindungen											
	1a	1b	1c	1d	1e	2a	2b	2c	2d	2e	2f	3
51												40
52		49			23							44
53												44
54		43			24							51
55	37		22	30		12	32	10	50	24	25	45
57	29		42				18		17	32	31	
67												48
68	61	51	16	51	22	9	25	8	46	23	36	98
69	81	32	28	55	31	24	30	9	43	44	60	100
81		77			92		47			48	71	39
82												58
83	14	33	32	42	13	15	10	46	11	21	38	39
91	13	48	9	19	17	10	16	9	25	24	17	
94												47
95												40
107	17	49	21	40	8	16	15	10	50	29	33	40
108	55	74	100	100	41		18			22	16	57
109	30	43	29									37
110				75					84			
111				13								
120						7	12	7	22	11	31	14
121												27
133						20	26	8	40	31	68	
134												11
135	23	5	10		4							42
136	24	100	12		100	13	100	12		100	17	
137		45			8		17			12		
138				53					22			
139				15								
150	49		85			35		11				
161												25
175		17										
176						39	81		100	35	29	
177	100		61			100	12	100	23			
178			16			13		15				
188												26
203						32	3	40		11	54	5*
204												11
205	10		25			8		6				2
243		44*			39*		7					
244	4	12	2		7							
245		7		38*								
246				13								
311							32*			41*	10*	
312	28*		26*			3	8	4		11		
313	8		6				4		22*			
314									6			
380						36*		35*				
381						7		6				

vertreten. Bei **1b** sind die Fragmente **b** und **i** massengleich, so daß hier mit einem zusammengesetzten Massensignal (s. Tab. 2) zu rechnen ist. Die Allylsplattung gibt **j** (m/e 175 bzw. 243; 17 bzw. 7% rel. Int.); m/e 69 zeigen ($a+1$) mit 32 und 30% rel. Int. und m/e 91 das Tropyliumion mit 48 und 16% rel. Int. an.

Die gesättigten Ester **1c** und **2c** mit M^+ 312 und M^+ 380, begleitet von schwachen $(M+1)^+$, sind isomer mit **1a** und **2a**, weshalb die Massenspektren (s. Abb. 1) einander sehr ähnlich sind. Hervorgehoben seien **a** (16 und 8% rel. Int.), ($a+1$) (28 und 9% rel. Int.), **b** mit 100%^{*)} rel. Int., **c** (10 und 40% rel. Int.), **e** (85 und 11% rel. Int.), **f** (61 und 100%^{*)} rel. Int.), **g** (25 und 6% rel. Int.) und **n** (2 und 4% rel. Int.). Auf den Cyclohexylphenylrest in **2c** gehen zurück (vergleiche mit **2a**) m/e 107 (10% rel. Int.), m/e 120 (7% rel. Int.), m/e 133 (8% rel. Int.) und m/e 136 (12% rel. Int., HO—C₆H₄—CH₂CH₂CH₃).

Die gesättigten Ester **1d** und **2d** mit M^+ 245 und M^+ 313, begleitet von $(M+1)^+$, sind isomer mit den Hydrierprodukten von **1e**, **1b**, **2e**, **2b** und **2f**³⁾. Hier haben **b** 100% rel. Int. und **m**, die gesättigten und nicht durch C=C-Bindungen stabilisierten Gegenstücke (m/e 138), nur eine rel. Int. von 53 und 22%. Bruchstück **m** wird wahrscheinlich durch CO-Abspaltung stabilisiert, da **1** (m/e 110) mit 75 bzw. 84% rel. Int. vertreten ist. **1**-HCN gibt **k** (m/e 83, siehe Tab. 2) mit 42 und 11% rel. Int. Weiter sind ($a+1$) (55 und 43% rel. Int.), das Tropyliumion (19 und 25% rel. Int.) und bei **2d** die „Cyclohexyl“-Bruchstücke mit m/e 107 (50% rel. Int.), 120 (22% rel. Int.) und 133 (40% rel. Int.) zu beobachten.

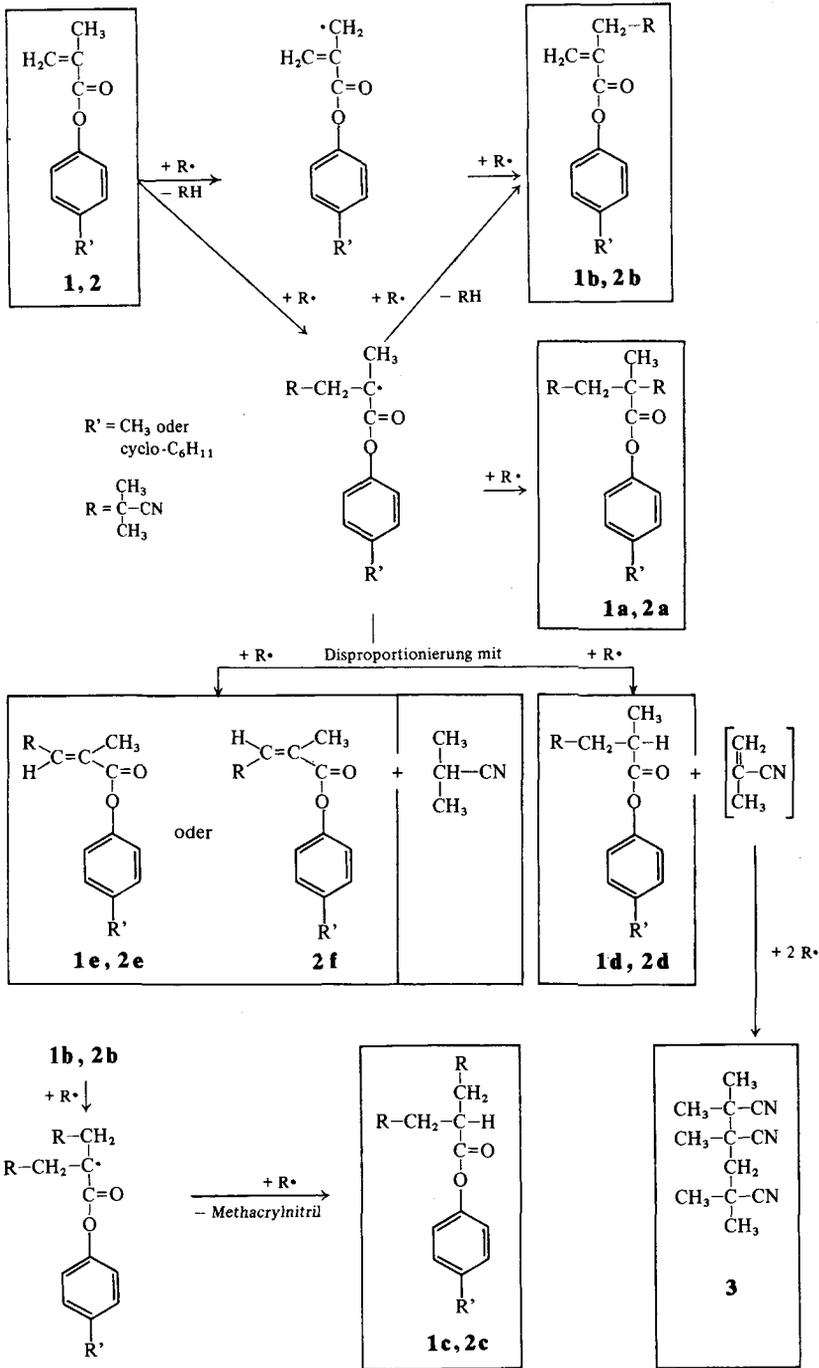
Die ungesättigten Ester **1e**, **2e** und **2f** mit M^+ 243, M^+ 311 und M^+ 311 sind isomer mit **1b** und **2b**, so daß wegen einer nahe liegenden C=C-Wanderung⁶⁾ die Spektren einander sehr ähnlich sind. Außer dem fehlenden Bruchstück **j** sind die Fragmente gleich mit jenen von **1b** und **2b**.

Verbindung **3** ist kein Additionsprodukt von R· an **1** oder **2**, sondern es stammt aus dem Zerfall von Azoisobutyronitril. M^+ mit m/e 203 ist nur schwach, viel stärker ist das Signal für $(M+1)^+$, selbst $(M+2)$ ist noch zu beobachten, was für Nitrile charakteristisch⁷⁾ ist. Das Molekül besitzt in einer *n*-Hexankette drei quartäre Kohlenstoffatome, was eine vielfach begünstigte Spaltung ergibt. Das Bruchstück mit m/e 69 hat 100% rel. Int. und jenes mit 68 besitzt 98% rel. Int. Hervorzuheben sind Fragmentierungen $(M-CH_3)^+$ mit m/e 188 (26% rel. Int.) und $(M-NC-C(CH_3)_2)^+$ mit m/e 135 (42% rel. Int.). $(M-NC-C(CH_3)_2CH_2)^+$ gibt m/e 121 (27% rel. Int.). Die Abspaltung von HCN aus den Bruchstücken 188, 135 und 121 erzeugt olefinische Bruchstücke mit m/e 161 (25% rel. Int.), 108 (57% rel. Int.) und 94 (47% rel. Int.).

Mechanismus der Radikaladdition an **1** oder **2** und ihrer Nebenreaktionen

Die bei der Radikaladdition an **1** oder **2** erhaltenen Verbindungen, die isoliert und identifiziert wurden, machen 95 bis 100% Reaktionsprodukte aus, wenn man auf die eingesetzten Mengen von **1** oder **2** bezieht. Danach ist eine Polymerisation weitgehend ausgeschaltet. Es werden nicht nur 2-Cyano-2-propylradikale (R·) an die C=C-Bindungen von **1**, **2** oder an Methacrylnitril addiert, sondern der große Überschuß an R· kann außerdem ein Wechselspiel von Dehydrierungen oder Disproportionierungen hervorrufen, woraus sich ein einfaches Schema der Reaktionszusammenhänge (*Schema 3*) ableiten läßt.

*) Zusammengesetztes Massensignal.



Schema 3. Mechanismus der Addition von $\text{R}\cdot$ an *p*-Tolyl- bzw. 4-Cyclohexylphenyl-methacrylat und ihrer Nebenreaktionen. 1a bis 1e: $\text{R}' = \text{CH}_3$. 2 bis 2f: $\text{R}' = \text{Cyclohexyl (C}_6\text{H}_{11})$. Eingerahmte Verbindungen wurden isoliert und identifiziert. $\text{R}\cdot = 2\text{-Cyano-2-propylradikal}$

Experimenteller Teil

Darstellung, Trennung und Reinigung der Verbindungen, die teils isomer sind, teils sich nur geringfügig in ihren relativen Molmassen unterscheiden, wurden bereits beschrieben³⁾. Eine Strukturzuordnung mittels anderer, hier nicht angewandter Methoden war bei *cis*- und *trans*-Isomeren **1e**, **2e** und **2f** unsicher und stand noch aus.

Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren (60 MHz) erfolgte bei Raumtemperatur und mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard (Varian A 60, δ -Skala). Als Lösungsmittel diente Deuteriochloroform, die Einwaagen je cm³ Lösung betragen 60 bis 100 mg Verbindung.

Zur Aufnahme der Massenspektren stand ein Gerät Varian Mat-711 zur Verfügung. Für alle Verbindungen war die Ionenquellestemperatur 40°C. Die Elektronenstoßanregung betrug 70 eV^{*)}, die Beschleunigungsspannung 4 kV.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* – Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main –, für vielfache Förderung unserer Versuche.

- ¹⁾ H. Kämmerer, A. Jung, J. S. Shukla, *Makromol. Chem.* **107**, 259 (1967)
- ²⁾ H. Kämmerer, V. Steiner, *Makromol. Chem.* **164**, 25 (1973)
- ³⁾ H. Kämmerer, J. Pachta, *Makromol. Chem.* **177**, 3481 (1976)
- ⁴⁾ W. Simon, Th. Clerc, „Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden“, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967, p. 66
- ⁵⁾ Vgl. z. B. B. P. Smith, J. J. McLeskey, *Can. J. Chem.* **43**, 2418 (1965)
- ⁶⁾ H. Budzikiewicz, „Massenspektrometrie“, Verlag Chemie, Weinheim 1972, p. 90
- ⁷⁾ W. Benz, D. Henneberg, „Massenspektrometrie organischer Verbindungen“, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1969, p. 72 und 190

^{*)} SI-Einheit: 1 eV \approx 1,6021 \cdot 10⁻¹⁹ J.