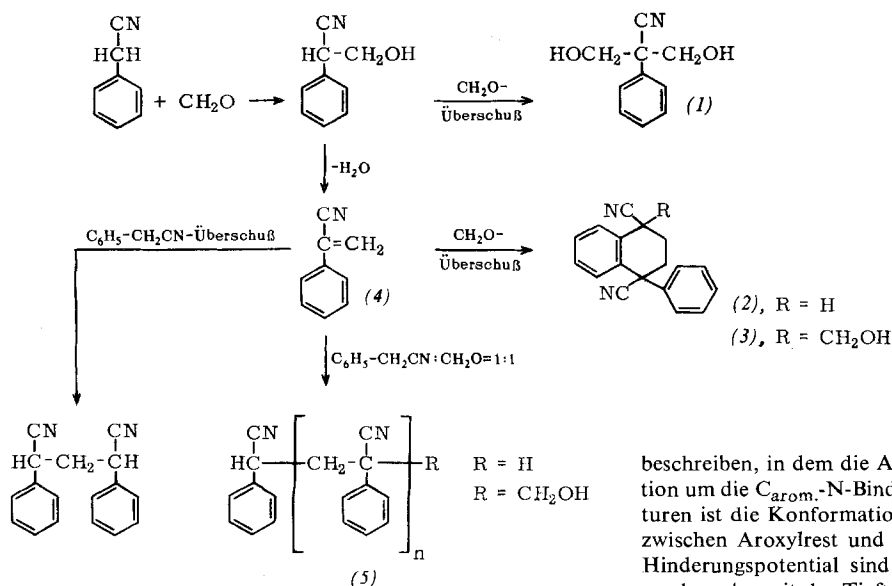


In heterogenem Medium erhaltene vernetzte Polymere des $\alpha, \alpha'-(p\text{-Phenylendiacylnitrils})$ besitzen, im Gegensatz zu den in homogenem Medium gebildeten Produkten, nur >CH- und $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Endgruppen. Dadurch wird die quantitative Bestimmung der Endgruppen und die Untersuchung der Start- und Abbruchreaktion einfacher. Eine quantitative Analyse der Endgruppen gelingt bei den vernetzten Polymeren nur unbefriedigend. Deshalb wurden die Endgruppen der aus Phenylacetonitril und Formaldehyd über α -Cyanstyrol gebildeten linearen Polymeren (5) untersucht. Bei Reaktionen in homogenem Medium wurde bereits früher festgestellt, daß diese linearen Polymeren gute Modelle für die vernetzten Polymeren sind.

Die Hydroxymethyl-Endgruppen wurden durch Titration mit Phenylisocyanat sowie kernresonanzspektroskopisch bestimmt. Aus dem Sauerstoff- und Stickstoffgehalt wurde das Verhältnis Hydroxymethyl-/Phenyl- berechnet. Das Verhältnis >CH/Phenyl- wurde kernresonanzspektroskopisch ermittelt. Dabei ergab sich ein Endgruppenverhältnis $\text{>CH/-CH}_2\text{OH} = 2,7$ bis 3,0. Es ist daher zu schließen, daß das Phenylacetonitril-Anion auch in Gegenwart von Wasser der bevorzugte Initiator für die anionische Polymerisation der intermediär entstehenden Monomeren ist, daß also dabei die >CH- Endgruppen nicht nur durch Addition eines Protons an das anionische Kettenende bei der Abbruchreaktion gebildet werden.



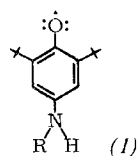
Durch hohen Formaldehyd-Überschuß (Molverh. 10:1) konnte in heterogenem Medium bei 64 °C α, α' -Bis(hydroxymethyl)-phenylacetonitril (1) isoliert sowie dimeres α -Cyanstyrol (2) und sein Formaldehyd-Addukt (3) nachgewiesen werden. Nach kurzer Reaktionszeit (10 min) konnten größere Mengen α -Cyanstyrol (4) durch Hydrierung, IR-Spektrum und durch Bildung des Dimeren nachgewiesen werden. [Vortrag bei den Chemischen Werken Hüls A.G., am 7. Dezember 1966] [VB 48]

Nachweis mesomerer Grenzstrukturen durch Elektronenspinresonanz

Von H. B. Stegmann und K. Scheffler^[*]

4-Amino-2,6-di-tert.butyl-phenole lassen sich durch Oxidation mit alkalischer Ferricyanidlösung oder mit Schwermetalloxiden in Lösungsmitteln wie Alkoholen, Äther, Benzol

und Pyridin in stabile paramagnetische Verbindungen überführen.



R = H, CH₃, CH(CH₃)₂, C₆H₅

Die ESR-Spektren dieser Radikale (1) lassen eine Hyperfeinstruktur erkennen, die auf eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons sowohl mit dem Stickstoff als auch mit den Protonen der Aminogruppe und des Substituenten R zurückzuführen ist. Das bedeutet, daß bei der Beschreibung derartiger Systeme außer den bei Aroxylen üblichen mesomeren Grenzstrukturen solche berücksichtigt werden müssen, die einer Spindichte am Aminostickstoff Rechnung tragen.

Die Hyperfeinstruktur ist außerordentlich stark temperaturabhängig, was auf eine Abnahme der Stickstoffkopplung a_N und der Aminoprotonen-Aufspaltung a_{NH} mit steigender Temperatur zurückgeführt werden kann. Die Temperaturabhängigkeit beider Kopplungskonstanten ist zwischen 200 und 500 °K linear und die Steigungen betragen im Falle R = H – 13 mG/°K für a_{NH} und – 1,3 mG/°K für a_N . Die Verhältnisse lassen sich qualitativ am besten durch ein Modell

beschreiben, in dem die Aminogruppe eine behinderte Rotation um die $C_{arom.}-N$ -Bindung ausführt. Bei tiefen Temperaturen ist die Konformation bevorzugt, die eine Konjugation zwischen Aroxyrest und Aminogruppe begünstigt. Für das Hinderungspotential sind nicht die sterischen Verhältnisse, sondern der mit der Tieftemperaturanordnung des Moleküls verbundene Gewinn an Delokalisierungsenergie ausschlaggebend.

Eine experimentelle Prüfung der 4-Amino-2,5-di-tert. butyl-phenoxyle ergab, daß auch bei erheblicher Veränderung der sterischen Umgebung der Aminogruppe qualitativ und quantitativ dieselben Temperaturabhängigkeiten für Stickstoff und Aminoprotonen gefunden werden. Darüber hinaus kann aus den mit der Temperatur steigenden Kopplungsparametern des Protons in 6-Stellung auf eine Zunahme der Spindichte im Aroxyring geschlossen werden. Damit lassen sich Aminoaroxyle (1) als mesomere Radikale beschreiben, in denen bei tiefer Temperatur Grenzstrukturen, die einer freien Elektronendichte am Stickstoff Rechnung tragen, erheblich beteiligt sind, während mit steigender Temperatur diese Grenzformen zugunsten der „Aroxystrukturen“ abnehmen.

[Vortrag in Isny/Allgäu, am 25. Januar 1967]

[VB 62]

[*] Dr. H. B. Stegmann und Dr. K. Scheffler
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33