

Untersuchungen zur Selektivität der β -Spaltung von Alkyl-Radikalen, II¹⁾

Die β -Spaltung von α -(Methoxycarbonyl)alkyl-Radikalen

Jürgen O. Metzger* und Kurt Klenke

Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie – Organische Chemie,
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg, F. R. G.

Eingegangen am 2. Oktober 1989

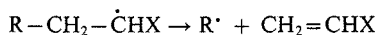
Key Words: Alkyl radicals / β -Fragmentation / Selectivity / Ane reaction

Investigations on the Selectivity of the β -Scission of Alkyl Radicals, II¹⁾. – Selectivity of the β -Fragmentation of α -(Methoxycarbonyl)alkyl Radicals

The rate of β -scission of α -(methoxycarbonyl)alkyl radicals **3** und **9**, generated by addition of cycloalkyl radicals to appropriate methyl 2-methylenealkanoates **1** and methyl (*E*)-2-alkenoates **8**, resp., has been measured relative to the hydrogen transfer from cycloalkanes. The rate of β -scission increases

with increasing stability of the leaving radical R' . Polar effects reversing the stability sequence have also been observed, e. g. the more stable (methoxycarbonyl)methyl radical leaves more slowly than a less stable secondary alkyl radical.

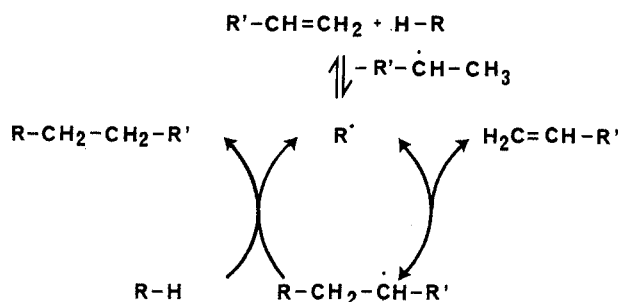
Die β -Spaltung von Radikalen ist die entscheidende Reaktion beim thermischen Polymerabbau²⁾. Darüber hinaus ist sie auch von großer Bedeutung im komplexen Reaktionsgeschehen der Verbrennung, der Photooxidation, der Pyrolyse³⁾ und zunehmend auch in präparativ wichtigen Reaktionen⁴⁾.



Die Selektivität der β -Spaltung von Alkyl-Radikalen wurde vergleichsweise wenig studiert³⁾. Ein Grund dafür mag sein, daß keine breit einsetzbare Methode für diese Untersuchungen, die bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt werden müssen, zur Verfügung steht. Die genaue Kenntnis der Selektivität ist aber beispielsweise unter dem Gesichtspunkt einer möglichen Reaktionslenkung beim thermischen Polymerabbau zu möglichst definierten Produkten von großer Bedeutung. Die Selektivität wird meist unter dem Gesichtspunkt der Stabilität der Produkte diskutiert, da es sich im allgemeinen um eine endotherme Reaktion handelt: Die Fragmentierung verläuft um so schneller, je stabiler die Produkte sind³⁾. Daneben beeinflussen aber auch polare¹⁾, sterische¹⁾ und stereoelektronische Effekte⁵⁾ die Geschwindigkeit und damit die Selektivität der Reaktion.

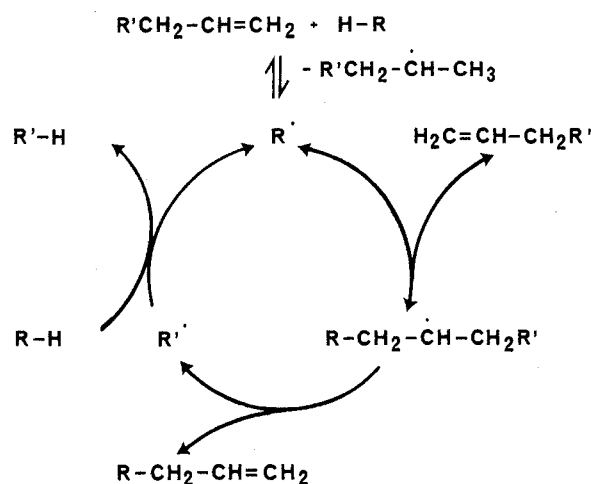
Bei der Untersuchung der thermisch initiierten Addition von Alkanen an Alkene, der „An-Reaktion“ (Schema 1), die durch Molekül-induzierte Homolyse gestartet als Radikalkettenreaktion verläuft, beobachteten wir unter den Reaktionsbedingungen auch eine β -Spaltung. Das Adduktradikal, gebildet durch Addition eines Radikals R' an ein Alken, zerfällt wieder in die Edukte, d. h. die Addition verläuft unter thermodynamischer Kontrolle⁶⁾. Die Reaktionsbedingungen der An-Reaktion, die typischerweise bei 200–450°C und etwa 200 bar durchgeführt wird, scheinen demnach auch geeignet zum Studium der β -Spaltung von Alkylradikalen.

Schema 1



Auf dieser Beobachtung aufbauend, kann eine Additions-Eliminierungsreaktion als Radikalkettenreaktion (Schema 2) konzipiert werden, bei der aus einem geeigneten Alken in einer thermischen Reaktion ein Adduktradikal erzeugt wird, das unter Abspaltung eines Alkylradikals zu einem neuen Alken fragmentiert^{6b)}.

Schema 2



Durch Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Konzentration des Alkans und der Temperatur, kann die Reaktion in Richtung der An-Reaktion (Schema 1) oder der Fragmentierung (Schema 2) gelenkt werden.

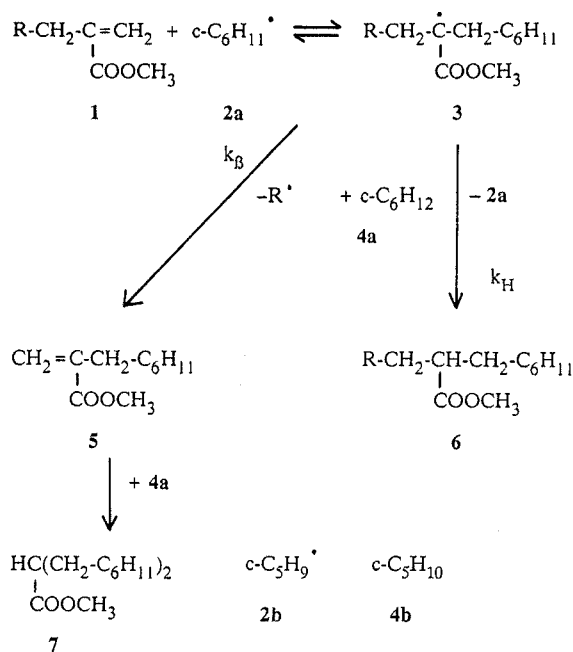
Da beide Reaktionen über dasselbe primäre Adduktr radikal verlaufen, das in einer Konkurrenzreaktion einerseits unter Wasserstoffübertragung zum Additionsprodukt und andererseits unter β -Spaltung zum Fragmentierungsprodukt reagieren kann, sollte damit eine geeignete Reaktion zur Verfügung stehen, die es erlaubt, die Selektivität der β -Spaltung einer Vielzahl leicht erzeugbarer Alkyl-Radikale über einen großen Temperaturbereich zu messen. Eine solche, sehr allgemein einsetzbare Reaktion ist von großem Interesse. Wir untersuchten die Reaktion einer Reihe von 2-Alkensäure-methylestern mit Cycloalkanen.

Ergebnisse

Es wurden zwei Serien von α -(Methoxycarbonyl)alkyl-Radikalen **3** und **9** erzeugt und deren β -Spaltung relativ zur Wasserstoffübertragung von Cyclohexan (**4a**) und in einigen Fällen von Cyclopentan (**4b**) als Donor im Temperaturbereich von 300–450°C gemessen.

1. An 2-Methylenalkensäure-methylester **1** wurde das Cycloalkyl-Radikal **2a** unter Bildung der α -(Methoxycarbonyl)alkyl-Radikale **3** addiert (Schema 3). Die Radikale können a) in einer β -Spaltung wieder Radikal **2** abspalten unter Rückbildung von Edukt **1**; b) in einer β -Spaltung Radikal R^* abspalten unter Bildung von 2-(Cycloalkylmethyl)acrylsäure-methylester **5**; c) durch Wasserstofftransfer von Cycloalkan **4** Additionsprodukt **6** bilden. Das Fragmentierungsprodukt **5** kann unter den Reaktionsbedingungen in einer Folgereaktion weiter Cycloalkan **4** zu Bis(cycloalkylmethyl)essigsäure-methylester **7** addieren.

Schema 3



Die β -Eliminierungsprodukte **5** und **7** und das Additionsprodukt **6** wurden kapillargaschromatographisch bestimmt. Das Verhältnis der Eliminierungsprodukte **5** und **7** zu dem Additionsprodukt **6** für die Alkene **1a–f** ist in Abb. 1 über den Temperaturbereich von 300–450°C aufgetragen. Typische Ergebnisse bei 400°C und die relativen Arrhenius-Parameter $([5] + [7])/[6]$ sind in Tab. 1 zusammengestellt.

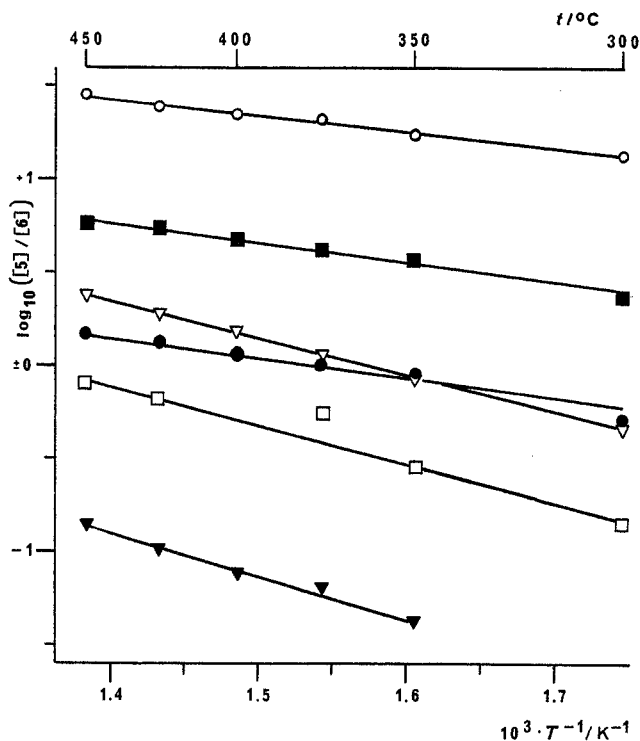
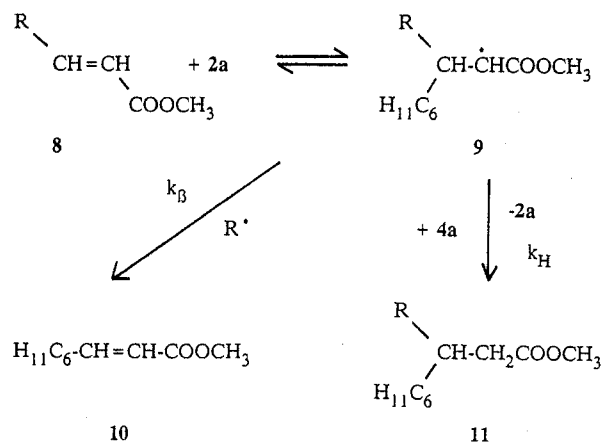


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von β -Spaltungsprodukten $\Sigma 5 + 7$ zu Additionsprodukten **6** bei der Reaktion der 2-Methylenalkensäure-methylester **1a–f** mit Cycloalkan **4a** [**1d** (∇) mit **4b**] über die α -(Methoxycarbonyl)alkyl-Radikale **3** (Arrhenius-Darstellung)

2. Durch Addition von Cyclohexyl-Radikal **2a** an (*E*)-2-Alkensäure-methylester **8** wurde α -(Methoxycarbonyl)alkyl-Radikal **9** gebildet (Schema 4). Radikal **9** gibt – ganz analog

Schema 4



Tab. 1. Umsetzung von 2-Methylenalkansäure-methylestern **1** mit Cycloalkanen **4**

Edukt-radikal 3	R	Alkan 4	5 [mol-%] ^{a,b)}	6 [mol-%] ^{a)}	5/6 ^{c)}	$\Delta E_{(5-6)^d}$ [kJ/mol]	A_5/A_6^d
a ^{e)}	CH ₃	a	3.6	46.8	0.077	43 ± 3	(1.8 ± 0.1) × 10 ²
b ^{e)}	<i>n</i> -C ₃ H ₇	a	10.9	19.5	0.56	40 ± 2	(7.4 ± 0.6) × 10 ²
b ^{f)}	<i>n</i> -C ₃ H ₇	b	6.4	30.7	0.21	37 ± 2	(1.5 ± 0.2) × 10 ²
c ^{e)}	<i>i</i> -C ₃ H ₇	a	44.6	9.4	4.74	21 ± 2	(2.0 ± 0.2) × 10 ²
d ^{f)}	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	b	18.8	12.3	1.53	36 ± 1	(1.0 ± 0.1) × 10 ³
e ^{e)}	CH ₂ C ₆ H ₅	a	49.1	2.2	22.3	17 ± 1	(4.6 ± 0.2) × 10 ²
f ^{e)}	CH ₂ COOCH ₃	a	24.9	21.6	1.15	24 ± 2	(0.8 ± 0.1) × 10 ²

a) Ausbeute an β -Spaltungsprodukt **5** und Additionsprodukt **6**, bezogen auf eingesetztes **1** bei 400°C; Reaktionszeit ca. 90 s. — b) Summe der β -Spaltungsprodukte = $\Sigma 5 + 7$. — c) Verhältnis der Produkte 5/6 bei 400°C. — d) Relative Arrhenius-Parameter im Temperaturbereich von 300–450°C (siehe Abb. 1). — e) Erzeugt durch Addition von Cyclohexyl-Radikal **2a** an Alken **1**. — f) Erzeugt durch Addition von Cyclopentyl-Radikal **2b** an Alken **1**.

Tab. 2. Umsetzung von (*E*)-2-Alkensäure-methylestern **8** mit Cyclohexan (**4a**)

Edukt-radikal	R	10 [mol-%] ^{a)}	11 [mol-%] ^{a)}	[10]/[11] ^{b)}	$\Delta E_{(10-11)^c}$ [kJ/mol]	A_{10}/A_{11}^c
9g	C ₂ H ₅	4.99	7.13	0.7	18 ± 2	(2.0 ± 0.2) × 10 ¹
9c	<i>i</i> -C ₃ H ₇	2.51	0.52	4.8	25 ± 2	(4.5 ± 0.4) × 10 ²
9h	2-C ₄ H ₉	1.59	0.27	5.9	25 ± 2	(5.2 ± 0.5) × 10 ²
9i	2-C ₅ H ₁₁	1.25	0.22	5.7	29 ± 3	(1.1 ± 0.1) × 10 ³
9k	<i>t</i> -C ₄ H ₉	1.10	^{d)}	—	—	—

a) Ausbeute an β -Spaltungsprodukt **10** und Additionsprodukt **11** bei 400°C, bezogen auf eingesetztes Edukt **8**. Reaktionszeit ca. 60 s. — b) Verhältnis der Produkte **10** und **11** bei 400°C. — c) Relative Arrhenius-Parameter im Temperaturbereich von 300–450°C. — d) Das Additionsprodukt **11e** wurde nicht beobachtet.

wie für Radikal **3** beschrieben — in einer β -Spaltung 3-Cyclohexylacrylsäure-methylester (**10**) (*E*- und *Z*-Isomere) sowie durch Wasserstoffübertragung von Cyclohexan (**4a**) das Additionsprodukt **11**.

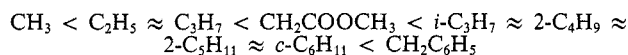
Die Produkte **10** und **11** wurden kapillargaschromatographisch bestimmt. Tab. 2 enthält typische Ergebnisse bei 400°C und die relativen Arrheniusparameter [**10**]/[**11**]. Für Radikal **9k** konnte unter den Reaktionsbedingungen nur das Fragmentierungsprodukt **10k** nachgewiesen werden. Offensichtlich ist in diesem Fall die Fragmentierung sehr viel schneller als der Wasserstofftransfer, so daß Additionsprodukt **11k** nicht erfaßt werden konnte.

Die Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Reaktionsserien stimmen qualitativ und quantitativ gut überein. Die Umsetzung der Alkene **8** gibt jedoch komplexere Produktgemische als diejenige der Alkene **1**, da bei ersteren auch noch die regioisomeren Additionsprodukte gebildet werden⁷⁾.

Diskussion

Die β -Spaltung von Alkylradikalen besitzt im allgemeinen eine stark positive Reaktionsenthalpie³⁾. Die Reaktion verläuft somit über einen späten, produktähnlichen Übergangszustand. Das bedeutet, daß die β -Spaltung der Radikale **3** bzw. **9** um so leichter erfolgen sollte, je stabiler das abgespaltene Produktradikal R^{*} ist³⁾, da jeweils das gleiche Alken **5** bzw. **10** als weiteres Produkt gebildet wird. In der Tat steigt der Anteil an β -Spaltungsprodukten **5**, **10** im wesent-

lichen mit steigender Stabilität des abgespaltenen Radikals R^{*} (siehe Tab. 1 und 2 und Abb. 1; Radikalstabilitäten⁹⁾):



Eine bemerkenswerte Ausnahme ist festzustellen: Das um ca. 8 kJ/mol stabilere (Methoxycarbonyl)methyl-Radikal (BDE H–CH₂COOCH₃ = 407 kJ/mol¹⁰⁾ in **3f** wird deutlich langsamer abgespalten als das weniger stabile Isopropyl-Radikal (BDE H–CH(CH₃)₂ = 415 kJ/mol⁹⁾ in **3c**. Dieses Ergebnis erklären wir mit dem Einfluß polarer Effekte auf die β -Spaltung¹⁾. Isopropyl ist ein nucleophiles Radikal, und seine Abspaltung wird durch den elektronenziehenden Effekt der Methoxycarbonylgruppe in **3c** erleichtert, ebenso wie dieser Substituent in Alkenen die Addition nucleophiler Radikale beschleunigt¹¹⁾. Das (Methoxycarbonyl)methyl-Radikal dagegen verhält sich amphiphil¹²⁾. Seine Abspaltung wird durch den polaren Effekt der Methoxycarbonylgruppe nicht beschleunigt und eher sogar verlangsamt.

Das Verhältnis von β -Spaltung und Wasserstoffübertragung wird von dem Wasserstoffdonor beeinflusst. So wird mit Cyclopentan, dessen CH-Bindungen um ca. 4 kJ/mol schwächer sind als diejenigen in Cyclohexan^{9a)}, ein höherer Anteil an Wasserstoffübertragung gefunden (Tab. 1). Der Unterschied entspricht praktisch vollständig dem Unterschied der Stärke der CH-Bindungen. Auch der Unterschied in der Selektivität der Abspaltung sekundärer Alkyl-Radi-

kale R' mit Cyclohexan einerseits (Tab. 1 und 2) und Cyclopentan andererseits (Tab. 1) als Wasserstoffdonor kann damit erklärt werden.

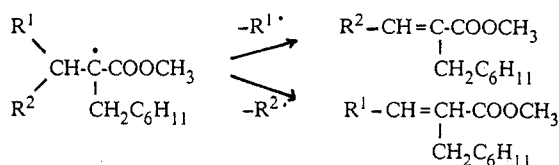
Wir erwarteten, mit unseren konkurrenzkinetischen Messungen über den großen Temperaturbereich von 300 bis 450°C zuverlässige quantitative Daten für die Geschwindigkeit der β -Spaltung der Alkylradikale **3** bzw. **9** relativ zur Geschwindigkeit der Wasserstoffübertragung von einem Cycloalkan **4** zu erhalten. Dabei gingen wir von der Annahme aus, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffübertragung für die Radikale **3** bzw. **9** als weitgehend unabhängig vom Substituenten R angesehen werden kann, da sich die Radikale erst in γ - bzw. δ -Stellung zum Radikalzentrum unterscheiden. So ist beispielsweise die Wasserstoffübertragung von Tributylgermaniumhydrid und von Tributylzinnhydrid auf β - und γ -Trimethylsilyl-substituierte primäre Alkylradikale praktisch gleich schnell wie auf das *n*-Butylradikal¹³. Eine konkurrenzkinetische Betrachtung zeigt, daß – bei einem eindeutigen Verlauf der Reaktion nach Schema 3 – Beziehung (1) für das Verhältnis der Produkte gilt. Eine entsprechende Beziehung ergibt sich für Schema 4.

$$\frac{[5]}{[6]} = \frac{k_{\beta}}{k_H[4]} \quad (1)$$

Die Ergebnisse zeigen jedoch (Tab. 1 und 2), daß der relative *A*-Faktor A_{β}/A_H , der zu 10^4 – 10^5 erwartet wird (typische Werte: $A_{\beta} = 10^{13}$, $A_H = 10^8$ ^{3b)}), durchweg um ca. zwei Größenordnungen zu klein gefunden wird. Die Differenz der Aktivierungsenergien wird um mindestens 10–20 kJ/mol zu klein gefunden. So wird für Radikal **3d** eine Differenz $\Delta E_{(\beta-H)} \approx 56$ kJ/mol erwartet^{6b)}.

Wir nehmen an, daß die Radikale **3** und **9** zusätzlich zur intermolekularen auch in einer intramolekularen Wasserstoffübertragung – mit größerem *A*-Faktor und höherer Aktivierungsenergie – zu den Produkten **6** bzw. **11** reagieren können. Deshalb sind aus den vorliegenden Meßergebnissen die kinetischen Parameter der β -Spaltung nicht mit der notwendigen Genauigkeit zu berechnen. Intramolekulare Wasserstoffübertragungen, insbesondere 1,5-Wasserstoffverschiebungen, sind häufig⁸⁾ und wurden auch gelegentlich von uns in vergleichbaren Reaktionen beobachtet⁷⁾.

Wir haben eine neue Methode zur Untersuchung der Selektivität der β -Spaltung von Alkylradikalen vorgestellt. Ihre Übertragung auf Radikale, die die Messung der Abspaltung von R¹ und R² in einer intramolekularen Konkurrenzreaktion erlauben, liefert die relativen kinetischen Daten der β -Spaltung von R¹ und R². Damit sind detaillierte Informationen über den Einfluß polarer und sterischer Effekte auf die Selektivität der β -Spaltung von Alkylradikalen zu erhalten¹⁾.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Analytische Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 4160; J + W. Scientific 60 m Fused-Silica-Kapillare DBWAX-60 W (Carbo-Wax), 0,25 μ m Filmdicke, innerer Durchmesser 0,32 mm; Trägergas Wasserstoff; Integrator Spectra Physics 4270. – Massenspektren: Finnegan MAT 212 mit GC Varian 3700, 70 eV. – Der verwendete Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor wurde früher beschrieben^{6b,14)}. Für die Experimente wurde als Reaktor eine Edelstahlkapillare (äußerer Durchmesser 1,6 mm, innerer 0,7 mm; Länge 10 und 20 m) verwendet.

Ausgangssubstanzen: Cyclohexan (**4a**) (p. a., Riedel-de Haën) und Cyclopentan (**4b**) (Aldrich) wurden frisch destilliert. Die ungesättigten Ester **1** wurden nach Stetter¹⁵⁾ aus dem entsprechenden Alkylmalonsäure-diethylester in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung und Paraformaldehyd in Pyridin synthetisiert. 2-Methylenbutansäure-methylester (**1a**): Sdp. 57–58°C/40 Torr (119°C¹⁶⁾). 2-Methylenhexansäure-methylester (**1b**): Sdp. 50°C/10 Torr (57°C/13 Torr¹⁵⁾). 4-Methyl-2-methylenpentansäure-methylester (**1c**): Sdp. 48°C/15 Torr (50,5°C/15 Torr¹⁷⁾). 2-Methylen-4-phenylbutansäure-methylester (**1e**): Sdp. 115°C/1 Torr; $n_D^{20} = 1.5138$. 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäure-methylester (**1d**): Sdp. 70°C/0,2 Torr. 2-Methylenglutarsäure-dimethylester (**1f**) wurde durch thermische Dimerisierung von Acrylsäure-methylester dargestellt¹⁸⁾. (*E*)-2-Pentensäure-methylester (**8g**), (*E*)-4-Methyl-2-pentensäure-methylester (**8c**), (*E*)-4-Methyl-2-hexensäure-methylester (**8h**), (*E*)-4-Methyl-2-heptensäure-methylester (**8i**) und (*E*)-4,4-Dimethyl-2-pentensäure-methylester (**8k**) wurden nach Knoevenagel¹⁹⁾ aus Malonsäure und dem entsprechenden Aldehyd und anschließender extraktiver Veresterung der Carbonsäure¹⁹⁾ dargestellt⁷⁾.

Durchführung der Versuche

a) 0,05 mol/l des Alkens **1** in Cyclohexan (**4a**) bzw. Cyclopentan (**4b**) wurden unter Zusatz von Naphthalin als internem Standard in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor^{6b,7)} bei Temperaturen von 300–450°C und einem Druck von 200 bar bei einer Reaktionszeit von ca. 90 s umgesetzt.

b) 0,1 mol/l des Alkens **8** in Cyclohexan (**4a**) wurden wie oben beschrieben umgesetzt. Reaktionszeit ca. 60 s.

Die Proben wurden quantitativ mittels Kapillar-Gaschromatographie (On-column-Injektion) mit internem Standard analysiert. Die Konzentrationen an Cyclohexan bei 200 bar und die Reaktionstemperaturen betragen: 300/6,5; 350/5,68; 375/5,4; 400/4,95; 425/4,7; 450/4,34 (°C/mol⁻¹)²⁰⁾.

CAS-Registry-Nummern

1a: 2177-67-5 / **1b**: 3070-68-6 / **1c**: 3070-69-7 / **1d**: 102617-51-6 / **1e**: 113592-34-0 / **1f**: 5621-44-3 / **3a**: 124481-72-7 / **3b**: 124511-59-7 / **3c**: 124481-73-8 / **3d**: 124481-74-9 / **3e**: 124481-75-0 / **3f**: 124481-76-1 / **4a**: 110-82-7 / **4b**: 287-92-3 / **5**: 102617-51-6 / **6aa**: 124481-66-9 / **6ba**: 124481-67-0 / **6bb**: 124481-71-6 / **6ca**: 124481-68-1 / **6db**: 102617-52-7 / **6ea**: 124481-69-2 / **6fa**: 124481-70-5 / **7**: 102617-50-5 / (*E*)-**8c**: 20515-15-5 / (*E*)-**8g**: 15790-88-2 / (*E*)-**8h**: 54378-97-1 / (*E*)-**8i**: 102617-63-0 / (*E*)-**8k**: 20664-51-1 / **9c**: 124481-78-3 / **9g**: 124481-77-2 / **9h**: 124481-79-4 / **9i**: 124511-70-2 / **9k**: 124511-60-0 / (*E*)-**10**: 26429-99-2 / (*Z*)-**10**: 26429-98-1 / **11c**: 102617-59-4 / **11g**: 102617-55-0 / **11h**: 102617-61-8 / **11i**: 102617-64-1

¹⁾ K. Klenke, J. O. Metzger, S. Lübben, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1168.

- ²⁾ I. C. McNeill, in *Comprehensive Polymer Science* (G. Allen, Ed.), Bd. 6, S. 451, Pergamon Press, Oxford 1989.
- ³⁾ ^{3a)} J. A. Kerr, A. C. Lloyd, *Q. Rev., Chem. Soc.* **22** (1968) 549. — ^{3b)} J. A. Kerr, in *Free Radicals* (J. K. Kochi, Ed.), Bd. 1, S. 1, Wiley, New York 1973.
- ⁴⁾ J. O. Metzger in *C-Radikale in Methoden der Organischen Chemie* (Houben Weyl), 4. Aufl., Bd. E19a, (M. Regitz, B. Giese, Eds.), S. 138, Thieme-Verlag, Stuttgart 1989.
- ⁵⁾ C. J. Easton, *Sci. Prog., Oxf.* **68** (1983) 503.
- ⁶⁾ ^{6a)} J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 889, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1256. — ^{6b)} J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 488.
- ⁷⁾ J. O. Metzger, K. Klenke, J. Hartmanns, D. Eisermann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 508.
- ⁸⁾ J. W. Wilt, in *Free Radicals* (J. K. Kochi, Ed.), Bd. 1, S. 333, Wiley, New York 1973.
- ⁹⁾ ^{9a)} D. F. McMillen, D. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33** (1982) 493. — ^{9b)} W. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2872. — ^{9c)} J. J. Russel, J. H. Seetula, D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3092.
- ¹⁰⁾ C. Röchardt, *Die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, das Rückgrat der Organischen Chemie, und ihre Grenzen*, S. 67, Springer, Berlin 1984.
- ¹¹⁾ B. Giese, *Angew. Chem.* **95** (1983) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 753.
- ¹²⁾ B. Giese, J. He, W. Mehl, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2063.
- ¹³⁾ J. W. Wilt, J. Lusztyk, M. Peeran, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 281.
- ¹⁴⁾ J. O. Metzger, in Lit.⁴⁾, S. 193.
- ¹⁵⁾ H. Stetter, H. Kuhlmann, *Synthesis* **1979**, 27.
- ¹⁶⁾ *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 3. Ergänzungswerk, 4. Aufl., Bd. 2, S. 1306, Springer, Berlin 1961; *ibid.*, 4. Ergänzungswerk, S. 1150, 1976.
- ¹⁷⁾ K. Chikanishi, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **81** (1965) 198.
- ¹⁸⁾ J. O. Metzger, P. Köll, *Makromol. Chem.* **184** (1983) 63.
- ¹⁹⁾ *Organikum*, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- ²⁰⁾ A. M. Kerimov, T. A. Apaev, *Teplofiz. Svoistra Veshcheshk. Mater. (Thermophys. Prop. of Subst.)* **5** (1972) 26 [*Chem. Abstr.* **78** (1973) 115506].

[315/89]