

Tabelle 1. Reaktion von Cyclohexan mit Fumarsäuredimethylester **1a** und Zimtsäuremethylester **1b** [a]. **5a = 6a**.

| Nr. | T [°C] | [c-C ₆ H ₁₂] [b] | Umsatz 1a [c] | [5a] [c] | [7a] [c] | 5a/7a | Umsatz 1b [c] | [5b] [c] | [6b] [c] | [7b] [c] | Σ 5b, 6b/7b |
|-------|-----------|--|-------------------------|----------------------|----------------------|--------------|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 1 [d] | 250 | 5.76 | >99 | 71 | 3.1 | 22.9 | 11 | 4.2 | 1.3 | 0.4 | 13.7 |
| 2 | 360 | 5.56 | >99 | 78 | 5.3 | 14.7 | 46 | 22.7 | 8.8 | 8.0 | 3.9 |
| 3 | 390 | 5.13 | >99 | 75.6 | 6.4 | 11.8 | 25 [e] | 9.5 | 3.8 | 4.7 | 2.8 |
| 4 | 390 | 5.13 | — | — | — | — | 56 [e, f] | 18.9 | 7.7 | 9.5 | 2.8 |
| 5 | 400 | 5.00 | >99 | 70.1 | 6.2 | 11.3 | 55 | 20.7 | 8.3 | 11.4 | 2.5 |
| 6 | 400 | 3.65 | >99 | 65.5 | 7.1 | 9.2 | 44 | 14.6 | 5.9 | 9.5 | 2.2 |
| 7 | 400 | 2.44 | 97 | 62.9 | 7.6 | 8.3 | 30 | 8.2 | 3.4 | 6.8 | 1.7 |
| 8 | 400 | 0.90 | 79 | 40.7 | 9.1 | 4.5 | 10 | 1.7 | 0.7 | 2.3 | 1.0 |
| 9 | 400 | 0.40 | 49 | 14.1 | 7.7 | 1.8 | 4 | 0.4 | 0.2 | 0.9 | 0.7 |

[a] Die Reaktionen wurden mit Ausnahme von Nr. 1 in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor [3,7] in einer Edelstahlkapillare durchgeführt; Reaktionszeit 2-3 min; Molverhältnis Cyclohexan : **1** = 1000 : 1. Die Konzentration an Cyclohexan wurde durch Variation des Drucks eingestellt. Die Additionsprodukte sind unter den Reaktionsbedingungen stabil. **5b** gibt unter den gleichen Bedingungen bei 400°C < 1% Abbau zu **7b**. [b] mol/L. [c] Ausbeuten und Umsatz in Mol-% bezogen auf eingesetztes **1**. [d] Reaktion in Duranglas-Ampulle; Reaktionszeit 10 min. Bei Zusatz von Aktivkohle (1 mg/mL Reaktionslösung) als Radikalfänger wurden die Produkte nur in Spuren gebildet. [e] Reaktionszeit 1 min. [f] Zusatz von 10 Mol-% 2,3-Diphenylbutan bezogen auf **1b**.

lierte Kettenübertragung bei Polymerisationen^[1a] durch diese Reaktion sehr unwahrscheinlich ist. Auch eine thermische pericyclische Hydrierung von Alkenen mit Alkanen^[5] ist kinetisch unwahrscheinlich.

Eingegangen am 18. Juli,
veränderte Fassung am 7. Oktober 1985 [Z 1395]

- [1] a) P. Ehrlich, G. A. Mortimer, *Adv. Polym. Sci.* 7 (1970) 386; b) H. F. Kauffmann, H. Harms, O. F. Olaj, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 2943.
 [2] H. D. Becker in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, Interscience, London 1971, S. 835.
 [3] J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 889; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1256.
 [4] C. Rüdhardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429.
 [5] D. F. Feller, M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 960.
 [6] A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* 113 (1980) 24.
 [7] P. Köll, J. Metzger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 754.