

Flüssigphasenoxidation von 1,3-Dioxolanen

D. Schnurpfeil

Schkopau, Sparte Organica der BUNA-AG

M. Teubner

Merseburg, Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg

Eingegangen am 10. Juni 1992 bzw. 15. Mai 1993

Liquid Phase Oxidation of 1,3-Dioxolanes

Abstract. The oxidation rate and the kind of oxidation products in the oxidation reactions of the 1,3-dioxolanes (**1a** to **1f**) with molecular oxygen in liquid phase were investigated. The 2-methyl-substituted 1,3-dioxolane (**1b**) has a lower, the 4-methyl-substituted 1,3-dioxolane (**1d**) has a higher oxidation rate than the non-substituted 1,3-dioxolane (**1a**). The 2,2-disubstituted 1,3-dioxolanes

show no oxidation but a hydrolytic reaction. The main-products of the liquid-phase oxidation of the 1,3-dioxolanes **1a**, **1b**, **1d** and **1e** are the glycol-carbonic acid-monoesters **8** and the 2-oxo-1,3-dioxolanes **6**. Their formation is proved by gaschromatography, GC/MS-coupling, DC and ^{13}C -n.m.r.-spectroscopy.

Einleitung

Bereits im Jahre 1942 berichteten Legault und Lewis über die Oxidation von 1,3-Dioxolanen in flüssiger Phase [1]. Von ihnen wurde die Aufnahme des Sauerstoffs zeitlich verfolgt, entstehende Produkte wurden allerdings nicht beschrieben. Rieche und Mitarb. wiesen 1966 das 2-Hydroperoxy-1,3-dioxolan durch Einwirkung von Sauerstoff auf **1a** bei 50 °C und UV-Belichtung nach [2]. Inoue, Kida und Imoto untersuchten zur gleichen Zeit bei 30 °C die Oxidation von **1b** unter dem Einfluß von Metall-Phthalocyanin-Komplexen [3]. Anfang der 70er Jahre wurde von Molera, García Domínguez und Acuña die Oxidation von **1a** in der Gasphase bei 240 bis 320 °C untersucht [4]. In den 80er Jahren bearbeiteten Zlotskii und Mitarb. die Reaktionen einer ganzen Reihe von substituierten 1,3-Dioxolanen (**1**, $\text{R}^1 = \text{H}$, Me, i-Pr, Phenyl, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) mit organischen Hydroperoxiden [5,6].

Die Oxidationsstabilität der 1,3-Dioxolane ist von technischem Interesse, da sie als sauerstoffhaltige Lösemittel, als Synthesebausteine für organische Spezialprodukte und als Monomere für die Synthese von Polymeren an Bedeutung gewinnen. Darüber hinaus entstehen 1,3-Dioxolane als Zwischenprodukte bei der Flüssigphasenoxidation von Olefinen [7] und Glycolen [8]. In Abhängigkeit von ihrer Reaktivität beteiligen sie sich bei der Olefinoxidation an Cooxidationsprozessen. Aus

diesen Gründen ist es von Interesse, die Oxidationsgeschwindigkeit der 1,3-Dioxolane **1a** bis **1f** zu ermitteln und die bei der Oxidation gebildeten Produkte zu identifizieren.

Oxidationsgeschwindigkeiten

Die Autoxidation der Dioxolane **1a–f** (Gl. 1) verläuft in Substanz oder in Chlorbenzol unter statischen Bedingun-

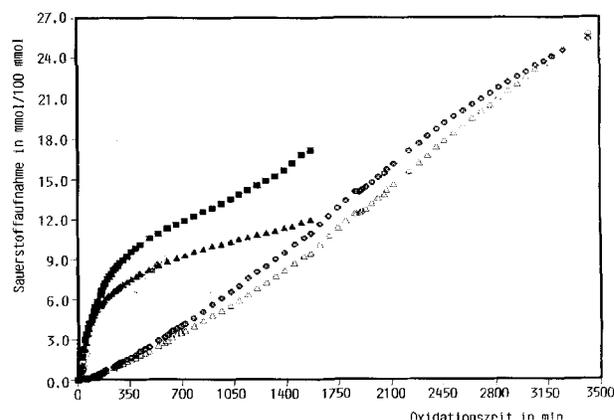


Abb. 1 Sauerstoffaufnahme in [mmol/100 mol Substrat] bei der Oxidation von 2-Methyl-1,3-dioxolan **1b** in Chlorbenzol bei 90 °C (Verhältnis Chlorbenzol: **1b** = 3 : 1, Δ , \circ und \bullet Versuche ohne $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Zusatz, \blacktriangle und \blacksquare Versuche mit $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Zusatz, 5 mg $\text{Fe}(\text{acac})_3/0,1$ mol **1b**)

Tabelle 1 Oxidation von 1,3-Dioxolanen
(Reaktionsbedingungen: 70 °C, 200 mmol Substrat, ohne Lösungsmittel)

Substrat		Oxid.zeit [h]	O ₂ -Aufnahme [mmol/100 mmol Substrat]	Umsatz [%]
1,3-Dioxolan	1a	16,5	26,4	63,9
2-Methyl-1,3-dioxolan	1b	33,0	30,9	46,1
2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan	1c	100,0	2,4	12,3
4-Methyl-1,3-dioxolan	1d	5,5	25,0	37,2
2,4-Dimethyl-1,3-dioxolan	1e	18,5	24,8	34,0
2,2,4-Trimethyl-1,3-dioxolan	1f	30,0	2,0	4,0

gen bei 70 °C im untersuchten Anfangsbereich etwa nach nullter Ordnung (vgl. Tab. 1 und 2, Abb. 1). Die Oxidationsgeschwindigkeiten sinken in der Reihenfolge: **1d** > **1e** > **1a** > **1b** > **1f** > **1c**

Von den Dioxolanen, die sich vom Ethylenglycol ableiten, wird **1a** am schnellsten oxidiert (Tab. 1 und 2). Dies entspricht der Feststellung von Zlotzkii und Mitarb., die für **1a** bei 20 u. 40 °C in Gegenwart eines Co(C₁₅H₃₁COO)₂-Katalysators ebenfalls eine höhere Oxidationsgeschwindigkeit als für **1b** beobachteten [5]. Von den Dioxolanen, die sich vom Propylenglycol ableiten, oxidiert ebenfalls das in 2-Position unsubstituierte **1d** am schnellsten. Gleichzeitig liegt die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit dieser 1,3-Dioxolane erwartungsgemäß über der ihrer in 4-Position nicht substituierten Analoga **1a**, **1b** und **1c**.

Durch die vorliegenden Untersuchungen wird bestätigt, daß der Sauerstoffangriff auf 1,3-Dioxolane bevorzugt an dem C-Atom erfolgt, das die Acetal-

Tabelle 2 Angenäherte und relative Oxidationsgeschwindigkeiten der 1,3-Dioxolane
(Konzentrations-Zeit-Verläufe s. Abb. 1 und 2)

Substrat	r · 10 ³ ^{a)} [mmol/min]	r _{rel} ^{b)}		insgesamt
		EG-Reihe	PG-Reihe	
1a	55,9	1	–	1
1b	30,7	0,55	–	0,55
1c	0,7	0,013	–	0,013
1d	173,6	–	1	3,11
1e	63,1	–	0,36	1,13
1f	2,0	–	0,012	0,036

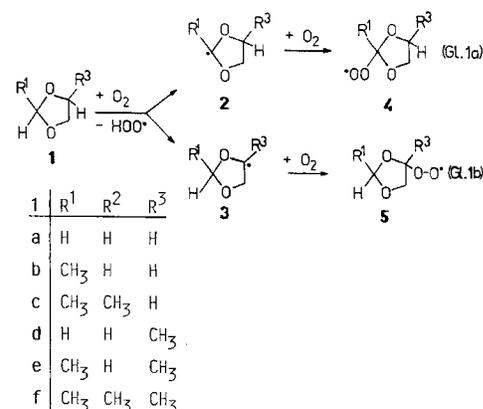
^{a)} r: angenäherte O₂-Aufnahmegeschwindigkeit,

^{b)} r_{rel}: relative Oxidationsgeschwindigkeit

gruppierung trägt [2]. Aus den Abstufungen der Oxidationsgeschwindigkeiten der untersuchten 1,3-Dioxolane kann weiterhin geschlußfolgert werden, daß die Oxidationsgeschwindigkeit mit steigender Substitution am Acetalkohlenstoffatom sinkt und bei Substitution an den C-Atomen der Glycoleinheiten steigt. Dabei verläuft der Sauerstoffangriff auf die durch die Acetalstruktur nicht aktivierten C-H-Bindungen wesentlich langsamer als auf die C-H-Bindungen der Acetalgruppierung.

Der in Tabelle 1 ausgewiesene höhere Umsatz von **1c** gegenüber der beobachteten geringen O₂-Aufnahme beruht auf einer in Gegenwart von Wasserspuren bei diesem Dioxolan sehr leicht ablaufenden Hydrolyse, denn die Hydrolysegeschwindigkeit steigt mit zunehmender Substitution am Acetalkohlenstoffatom stark an [9].

Fe(acac)₃ katalysiert die Oxidation der 1,3-Dioxolane, jedoch nur im Anfangsbereich (Abb. 1). Im weiteren Verlauf verlangsamt sich die Reaktion aber bedeutend, so daß insgesamt kein höherer Umsatz/Zeit erreicht wird. Diese Variante wurde nicht näher untersucht.



Produktuntersuchungen

Bei der Oxidation der 1,3-Dioxolane **1a** bis **1f** wurden neben CO₂ und H₂O die entsprechenden Aldehyde und Carbonsäuren, Glycole und Glycol-carbonsäureester sowie Alkylencarbonate nachgewiesen (Tab. 3). Die Gaschromatogramme der Oxidate von **1a** und **1b** deuteten auch auf das Vorhandensein von Glycolaldehyd hin, der neben Formaldehyd bzw. Acetaldehyd und Glyoxal bzw. Glyoxylsäure dünnschichtchromatografisch wahrscheinlich gemacht werden konnte. Die Bildung von Oxalsäure kann ausgeschlossen werden [8]. Aufgrund der geringen Umsätze der Oxidationen der 2,2-disubstituierten 1,3-Dioxolane **1c** und **1f** (Tab. 1) konnten für diese keine Oxidationsprodukte nachgewiesen werden. In den Oxidaten wurden lediglich die Hydrolyseprodukte Aceton und Glycol sowie Wasser gefunden. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Hydrolyseanfälligkeit dieser Dioxolane [9] und die Oxidationsträgheit der aus dem Glycolteil stammenden C-H-Bindungen [8].

Die prozentuale Verteilung der Reaktionsprodukte macht die vorrangige Bildung der entsprechenden

Tabelle 3 Produktverteilung bei der Oxidation der 1,3-Dioxolane in flüssiger Phase (Reaktionsbedingungen s. Tab. 1)

Produkte	Prozentualer Anteil der Produkte [%]			
	1a	1b	1d	1e
CO ₂	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
H ₂ O/Aldehyd ^{a)}	9,4	45,3	33,3	47,4
Carbonsäuren ^{a)}	2,1	3,1	1,9	2,6
Glycol ^{a)}	5,4	1,5	4,1	6,1
2-Oxo-1,3-dioxolane 6 ^{a)}	9,6	4,2	34,8	8,8
Glycol-carbonsäureester 8 ^{a)}	73,2	42,3	26,0	23,1

^{a)} entsprechend dem C-Gerüst der Ausgangs-Dioxolane

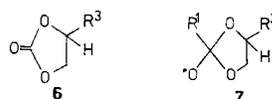
Glycol-carbonsäureester **8** deutlich (Tab. 3). Die Bildung der jeweiligen 2-Oxo-1,3-dioxolane **6** ist für die Oxidation der 1,3-Dioxolane in flüssiger Phase bisher noch nicht beschrieben worden. Die gegenüber den in 2-Stellung unsubstituierten **1a** und **1d** beobachtete erhöhte Aldehydbildung bei den 2-methyl-substituierten Derivaten **1b** und **1e** (Tab. 3) entspricht der Erwartung [9].

Die Oxidation der 1,3-Dioxolane verläuft nach dem bekannten Radikalkettenmechanismus [10]. Die Hydroperoxidbildung wird durch den Nachweis von Hydroperoxidgehalten zwischen 0,3 und 3,2 mmol/g in den Oxidaten der 1,3-Dioxolane bestätigt (Tab. 4). Im Durchschnitt wurden 10 %, maximal 15,4 % des aufgenommenen Sauerstoffs als Hydroperoxide in den Oxidaten nachgewiesen.

Die Aufklärung der Hydroperoxid-Folgeprodukte weist nur auf das bereits von Rieche und anderen

identifizierte 2-Hydroperoxy-1,3-dioxolan hin [2,4]. Folgeprodukte des 4-Hydroperoxy-1,3-dioxolans konnten nicht identifiziert werden.

Die Bildung der 2-Oxo-1,3-dioxolane **6** kann durch Abbruchreaktion zwischen den sekundären Peroxyradikalen **4** ($R^1 = H$) nach dem Russell-Mechanismus [10,11] und ausgehend von den 2-Oxy-1,3-dioxolan-Radikalen **7** ($R^1 = H$) sowie den aus **4** gebildeten Hydroperoxiden ($R^1 = H$) durch erneute Oxidation erfolgen. Die bei der Flüssigphasenoxidation beobachtete Bildung von **6** (Tab. 3) korrespondiert mit den Ergebnissen der Gasphasenoxidation [4].



Das Auftreten von CO₂ in den Oxidaten beruht auf der CO₂-Abspaltung aus den 2-Oxo-1,3-dioxolanen **6** ([12] und eigene Untersuchungen). Sie führt gleichzeitig zu den entsprechenden Epoxiden, die bei Anwesenheit von Wasser Glycole bilden. Die in allen Oxidaten beobachteten Glycole müssen jedoch vorrangig durch Hydrolysereaktionen gebildet worden sein (Tab. 3) [9]. Aus den tertiären Peroxyradikalen **4** ($R^1 = CH_3$) entstehen 2-Oxy-2-alkyl-1,3-dioxolan-Radikale **7** [13], die sich unter Ringöffnung zu Glycol-carbonsäure-mono-estern **8** umlagern können (Gl. 2). Zu gleichen Reaktionsprodukten gelangt man ausgehend von den Dioxolan-radikalen **2**, wenn Hydroperoxide mitwirken (Gl. 3a). Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, werden diese Reaktionen in Abhängigkeit von der Struktur des 1,3-Dioxolans sogar zum Hauptreaktionsweg.

Tabelle 4 Hydroperoxid- und Säuregehalte der 1,3-Dioxolan-Oxide in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Temperatur: 70 °C)

S ^{a)}	S-E ^{b)} [g]	O-A ^{c)} [g]	t ^{d)} [h]	n _O ^{e)} [mmol/0,1 mol]	U ^{f)} [%]	n _{HPO} ^{g)} [mmol/g]	n _{HPO} / n _O ^{e)g)}	n _{Sre} ^{h)} [mmol/g]
1a	14,82	15,3	16,5	26,4	63,9	0,35	0,013	1,11
1b	20,44	22,4	57,6	41,3	n.b. ^{d)}	2,23	0,054	n.b. ^{d)}
1b	25,39	26,6	63,6	30,1	n.b. ^{d)}	0,43	0,014	n.b. ^{d)}
1b	17,62	18,4	22,0	20,6	n.b. ^{d)}	2,37	0,115	0,03
1b	17,62	18,8	33,0	26,4	n.b. ^{d)}	2,80	0,106	0,05
1b	17,62	18,5	33,0	30,9	46,1	3,16	0,102	0,05
1c	20,43	16,2	100,0	2,4	12,3	0,37	0,154	0,03
1d	17,62	18,5	5,5	25,0	37,2	2,30	0,092	0,08
1e	20,43	20,0	18,5	24,8	34,0	2,44	0,098	0,03
1f	23,23	22,1	30,0	2,0	4,0	0,27	0,135	0,02

^{a)} S: Substrat,

^{b)} S-E: Substrat-Einwaage,

^{c)} O-A: Oxidat-Auswaage,

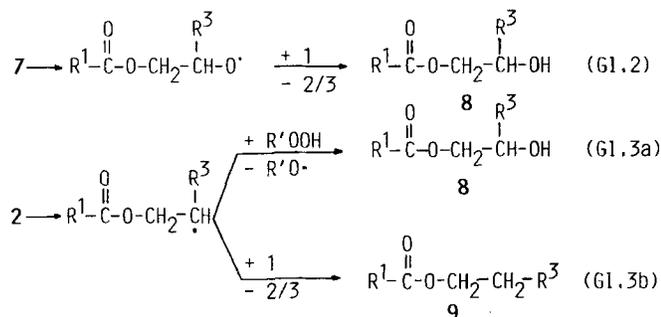
^{d)} t: Reaktionszeit,

^{e)} n_O: O₂-Aufnahme bezogen auf 0,1 mol Substrat,

^{f)} U: Umsatz an Substrat,

^{g)} n_{HPO}: Molzahl Hydroperoxid bezogen auf die Oxidat-Auswaage,

^{h)} n_{Sre}: Molzahl Carbonsäure bezogen auf die Oxidat-Auswaage



Die diskutierten Mechanismen werden durch die Arbeiten von Rieche und Mitarb. über die Hydrierung der primär bei der Dioxolanoxidation entstehenden Hydroperoxide und deren Umlagerung zu Glycolcarbonsäureestern [2] und durch die Arbeiten von Zlatskii und Mitarb. zur Herstellung von Diol-mono-estern durch Umsetzung von Dioxolanen mit Hydroperoxiden [6] bestätigt. Die bei letzterem als Nebenprodukte anfallenden Carbonsäurealkylester **9** (Gl. 3b) konnten bei der Flüssigphasenoxidation der 1,3-Dioxolane nicht nachgewiesen werden.

Im Ergebnis der Produktuntersuchungen kann festgestellt werden, daß die Bildung der bei der Flüssigphasenoxidation der 1,3-Dioxolane **1a** bis **1f** nachgewiesenen Reaktionsprodukte plausiblen Produktbildungsmechanismen entspricht. Die Interpretation der O₂-Aufnahmegeschwindigkeiten der Dioxolan-Oxidation in flüssiger Phase wird dadurch gestützt.

Herrn Prof. Dr. Wilhelm Pritzkow gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

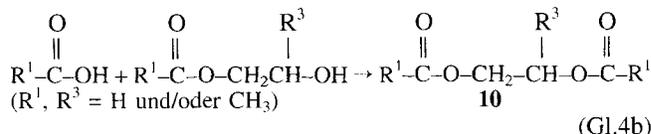
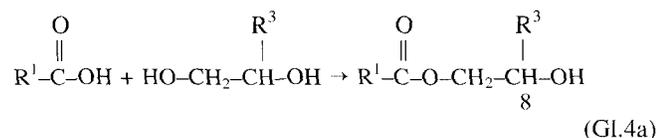
Herstellung der 1,3-Dioxolane

Die 1,3-Dioxolane **1a** bis **1f** wurden durch Umsetzung der entsprechenden Aldehyde bzw. Ketone mit den 1,2-Diolen im sauren Medium dargestellt [14–16].

Die erhaltenen Produkte wurden anhand der physikalischen Konstanten [14–19], der mit Literaturdaten [20] identischen ¹³C-NMR-Spektren und der durch GC-MS-Kopplung erhaltenen Massenspektren eindeutig identifiziert.

Herstellung von Testsubstanzen

Zur Identifizierung und Zuordnung der Hauptreaktionsprodukte der Flüssigphasenoxidation von **1a**, **1b**, **1d** und **1e** wurden die Glycol-carbonsäure-mono- bzw. -diester **8** und **10** durch Umsetzung der entsprechenden 1,2-Diole und Mono-carbonsäuren entsprechend Gleichung 4 hergestellt (wobei in den Gleichungen 4a und 4b immer nur eines der möglichen Isomeren (bei R³ = CH₃) angegeben ist) [21,22].



Die Destillatfraktionen und ein Destillationsrückstand enthielten entweder Gemische von Mono- und Diestern oder hochangereicherte Einzelkomponenten. Die Zuordnung erfolgte wiederum durch GC-MS-Analyse und ¹³C-NMR-Spektroskopie.

Ethylen- und Propylenglycol standen als hochreine, technische Produkte von der BUNA AG, Schkopau, 2-Oxo-1,3-dioxolan (Ethylencarbonat) und 2-Oxo-4-methyl-1,3-dioxolan (Propylencarbonat) als Produkte von der HÜLS AG, Marl zur Verfügung.

Durchführung der Oxidationsreaktionen

Die Oxidationen wurden drucklos in einer geschlossenen Apparatur nach bewährtem Standard durchgeführt [23].

Alle Oxidate wurden nach Beendigung der Oxidationsreaktion ausgewogen. Erwartungsgemäß wiesen alle Oxidationsversuche eine höhere Oxidatwaage als Substrateinwaage auf (Tab. 4). Lediglich bei den Versuchen mit **1c** und **1f**, bei denen keine Oxidation stattfand, wurden niedrigere Produktauswaagen beobachtet. Es wurden Proben entnommen zur Bestimmung der Hydroperoxid- und Säuregehalte [23] und für die Ermittlung der Produktverhältnisse durch gaschromatografische Analyse (s. u.). Der verbliebene Rest der Oxidate wurde einer Destillation unterworfen. Die abgenommenen Fraktionen wurden ebenfalls gaschromatografisch analysiert.

Analyse der Reaktionsprodukte

Gaschromatografische Analyse

Die gaschromatografischen Untersuchungen der undestillierten Oxidate zur Bestimmung des Umsatzes und der Produktverhältnisse wurden an einer 3 m Cekachrom-Säule bei 250 °C durchgeführt. Zur Identifikation der Oxidationsprodukte in den einzelnen Fraktionen der Oxidat-Destillationen wurde eine zweite 2 m Trennsäule mit 15 % SE auf Inerton verwendet. Es wurde mit einem Temperaturprogramm bei 60 bis 280 °C gearbeitet.

Zur Bestimmung des Umsatzes wurde das undestillierte Oxidat mit den Standards n-Pentan-1-ol oder -2-ol so eingewogen, daß das Massenverhältnis von Substrat zu Standard dem bei der Ermittlung des Flächenfaktors annähernd entsprach. Die Produktanalysen zur Umsatzbestimmung erfolgten zwei- bis dreifach, die Analysen zur Ermittlung der Flächenfaktoren achtfach.

Die Zuordnung der Reaktionsprodukte der Dioxolan-Oxidationen erfolgte durch Retentionszeitvergleiche und Zuspritzen von Testsubstanzen auf beiden Trennsäulen. Sie wurde durch GC/MS-Analyse der Gemische und ¹³C-NMR-Untersuchungen der reinen Stoffe gestützt. Die gesicherten Produktidentifizierungen sind Tabelle 3 und dem Text zu entnehmen. Darüber hinaus wurden in den Oxidaten von **1a** und **1d** jeweils 4, von **1b** und **1e** jeweils 3 unbekannte Peaks gefunden, deren Zuordnung und Identifizierung offen ist.

GC/MS-Analyse

Untersuchungen mit Hilfe der GC/MS-Kopplung (Gerät Hewlett-Packard 5992 B) wurden durchgeführt, um Reaktionspro-

dukte zuzuordnen und die Identität von Ausgangsstoffen und Testsubstanzen nachzuweisen. Es wurde mit einer 30 m/0,3 mm DB-1(SE-30)-Trennsäule, FID-Detektor, Helium als Trägergas (2 ml/min), einer Ionisierungsenergie von 70 eV und Säulentemperaturen zwischen 30 und 180 °C gearbeitet.

Dünnschichtchromatografie (DC)

Die Dünnschichtchromatografie wurde als zusätzlicher Nachweis von Carbonylverbindungen in den Oxidaten genutzt. Dafür wurden die Oxidate bzw. einzelne Destillate mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zu den entsprechenden 2,4-Dinitro-phenylhydrazonen umgesetzt. Deren dünnschichtchromatografische Analyse wurde auf Silufol UV 254 mit einem Fließmittel aus 63 ml Chloroform, 19,5 ml n-Hexan und 7,5 ml Ethylacetat durchgeführt. Die Laufzeit betrug 45 Minuten bei Raumtemperatur. Der Nachweis konnte anhand der Eigenfärbung vorgenommen werden. Zum Vergleich mit den Carbonylverbindungen in den Oxidaten wurden die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone des Formaldehyds, Acetaldehyds, Acetons, Glycolaldehyds, Glyoxals und der Glyoxylsäure nach allgemein bekannter Vorschrift [16b] hergestellt. Die Identifizierung erfolgte im direkten Vergleich von Testsubstanz und Oxidat. Während für die Formaldehyd- (R_F : 0,507), Acetaldehyd- (R_F : 0,673) und Acetonderivate (R_F : 0,760) separate, runde Flecken mit definierten R_F -Werten erhalten wurden, ergaben die übrigen Hydrazone langgezogene, keulenartige Flecken.

Literatur

- [1] R. R. Legault, D. C. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1354
- [2] A. Rieche, H. E. Seyfarth, A. Hesse, *Angew. Chem.* **78** (1966) 269; H. E. Seyfarth, A. Rieche, A. Hesse, *Chem. Ber.* **100** (1967) 624
- [3] H. Inoue, Y. Kida, E. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38** (1965) 2214; **40** (1967) 184
- [4] M. J. Molera, J. A. García Domínguez, A. U. Acuña, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1916; *Ann. Quim.* **70** (1974) 559
- [5] E. M. Kuramshin, W. A. D'yachenko, S. S. Zlotzkii, D. L. Rakhmankulov, *Neftekhimiya* **22** (1982) 620
- [6] E. M. Kuramshin, M. A. Molavko, S. S. Zlotzkii, D. L. Rakhmankulov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **285** (1985) 1131; E. M. Kuramshin, L. G. Kulak, M. N. Nazarov, S. S. Zlotzkii, D. L. Rakhmankulov, *J. Prakt. Chem.* **331** (1989) 591
- [7] D. Schnurpfeil, *Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg* **27** (1985) 282
- [8] G. Maurer, D. Schnurpfeil, *J. Prakt. Chem.*, in Vorbereitung;
- [9] R. Leutner, *Monatsh. Chem.* **60** (1932) 343, **66** (1935) 222
- [10] V. A. Ichovich, V. M. Potekhin, W. Pritzkow, V. A. Proskuryakov, D. Schnurpfeil, *Autoxidation von Kohlenwasserstoffen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981, S. 20
- [11] G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3871; J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.* **43** (1965) 2737, **44** (1966) 1119, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1056, 1058
- [12] S. Inoue, T. Tsuruta, T. Takada, N. Miyazaki, M. Kambe, T. Takaoka, *Applied Polymer Symp.* **26** (1975) 257
- [13] G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4583; **78** (1956) 1047; J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 3797
- [14] Beilsteins Handbuch der org. Chemie, 4. Aufl., Verlag Julius Springer, Berlin 1934, HW 19, a) S. 2, b) S. 23
- [15] H. Hibbert, J. A. Timm, *J. Am. Chem. Soc.* **46** (1934) 1286
- [16] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986, a) S. 398 b) S. 426
- [17] D'ANS Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4. Aufl. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1983, Bd. 2, S. 428
- [18] Beilsteins Handbuch der org. Chemie, 4. Aufl. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1977, EW 19 III/IV a) S. 53, b) S. 220
- [19] Beilsteins Handbuch der org. Chemie, 4. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo 1987, EW 19 V, a) S. 46, b) S. 63, c) S. 85
- [20] W. Bremser, L. Ernst, W. Fachinger, R. Gerhards, A. Hardt, P. M. E. Lewis: *Carbon 13 NMR Spectral Data*, 4. Aufl., VCH Verlagsgemeinschaft mbH, Weinheim, New York 1987
- [21] A. Henninger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **7** (1874) 263
- [22] G. A. Varvoglis, J. N. Zaganiaris, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69** (1936) 2277
- [23] U. Barth, H. Fiedler, G. Groß, G. Lauterbach, D. Schnurpfeil, *J. Prakt. Chem.* **323** (1981) 887

Korrespondenzanschrift:

Dr. habil. D. Schnurpfeil
Sparte Organica der Buna-AG Schkopau
D-06258 Schkopau