

N-Trifluoracetyl-Nylon 66 als polymeres Reagenz

Engelbert J. Günster^{a)} und Rolf C. Schulz*

Institut für Organische Chemie, Universität Mainz, Sonderforschungsbereich 41,
J.-J.-Becherweg, D-6500 Mainz (FRG)

(Eingangsdatum: 11. Oktober 1978)

SUMMARY:

N-Trifluoroacetyl-Nylon 66 (**2**) obtained by the reaction of Nylon 66 (**1**) with trifluoroacetic anhydride is very suitable as a polymeric reagent for the trifluoroacetylation of amines and alcohols. The advantages of **2** compared with low molecular trifluoroacetylating reagents are discussed. The selectivity against different substituted anilines and against structurally isomeric secondary amines was studied intensively by kinetic measurements.

Einleitung

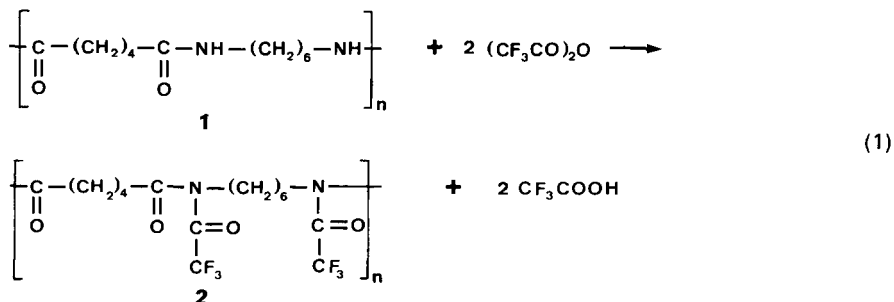
Polymere mit speziellen reaktiven Gruppen können als polymere Reagenzien^{1–6)} zur Synthese niedermolekularer Verbindungen dienen. Als spezielle Beispiele seien Halogenierungen⁷⁾, Diazotierungen⁸⁾, Epoxidierungen⁹⁾, Oxidationen¹⁰⁾, Acylierungen¹¹⁾ und Wittig-Reaktionen¹²⁾ mit Hilfe von reaktiven Polymeren genannt.

Zur Trifluoracetylierung von Alkoholen und Aminen sind außer Trifluoressigsäureanhydrid zahlreiche andere niedermolekulare Reagenzien beschrieben worden¹³⁾. Ein polymeres Reagenz stand bisher nicht zur Verfügung.

Nachdem kürzlich die Darstellung von N-Trifluoracetyl-Nylon 66 beschrieben wurde¹⁴⁾, soll im folgenden ausführlicher über die Verwendung dieses Polymeren zur Trifluoracetylierung von Aminen und Alkoholen berichtet werden.

Versuchsergebnisse

N-Trifluoracetyl-Nylon 66 (**2**) erhält man durch Einwirkung von Trifluoressigsäureanhydrid bei Raumtemperatur auf Poly(hexamethylenadipinamid)^{b)} (**1**) (siehe Gl. (1)).

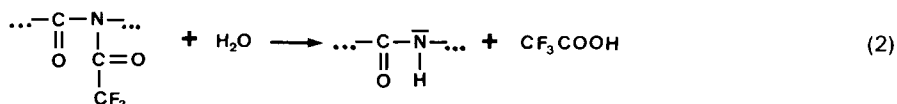


^{a)} E. J. Günster, Auszug aus der Dissertation, Mainz 1978, D 77.

^{b)} Systematischer Name: Poly(iminohexamethyleniminoadipoyl).

Die Darstellung kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen, die sich in der Wahl des Reaktionsmediums unterscheiden. Verwendet man Chloroform als Reaktionsmedium, so geht das zunächst unlösliche Polyamid (PA) **1** mit fortschreitender Reaktion in Lösung; das Polymere **2** wird durch Ausfällen in Ether gewonnen. Man kann aber auch feinpulvriges PA **1** in Ether suspendieren und Trifluoracetanhydrid zugeben; man rührt 10–15 h bei Raumtemperatur und filtriert ab.

Da **2** beim Behandeln mit Wasser quantitativ Trifluoressigsäure abspaltet, eignet sich die Hydrolyse mit wäßrigem THF und anschließender Titration der Trifluoressigsäure sehr gut zur Umsatzbestimmung (Gl. (2)).



Die so bestimmten Gehalte an Trifluoracetylgruppen stimmten mit dem Ergebnis der Elementaranalyse überein. Tab. 1 zeigt, daß unabhängig von Konzentration und Methode Substitutionsgrade von 0,9–1, also nahezu vollständige Umsätze, erzielt werden.

Tab. 1. Trifluoracetylierung von Polyamid **1** mit Trifluoressigsäureanhydrid in Chloroform (homogen) und in Ether (heterogen) bei Raumtemperatur

Reaktions- medium	Polyamid 1		Trifluoracetanhydrid		Umsatz in % ^{b)}
	Gewicht in g	Substanz- menge in 10 ³ · Grundequiv. ^{a)}	Volumen in ml	Substanzmenge in mmol	
CHCl ₃	1,13	10	1,7	12	97,9
CHCl ₃	2,26	20	3,4	24	97,9
Ether	5,65	50	8,4	60	94,8
Ether	5,65	50	8,4	60	92,3
Ether	27,1	240	36,4	260	95,6

^{a)} 1 Grundequiv. ist das Molekulargewicht der entspr. Repetiereinheit geteilt durch 2.

^{b)} Bezogen auf die Repetiereinheit von **2**, berechnet nach¹⁵⁾.

Das verwendete PA **1** hatte ein Molekulargewicht von ca. 20000 (viskosimetrisch in HCOOH bestimmt). Es zeigte sich, daß die Polyamid-Kette weder durch die Trifluoracetylierung noch durch die anschließende Hydrolyse abgebaut wird. **2** ist in Halogenkohlenwasserstoffen, THF, 1,4-Dioxan und Aceton bei Raumtemperatur gut löslich; in Acetonitril, DMF und DMSO löst es sich beim Erwärmen. Der Erweichungspunkt (DTA) liegt bei 95 °C; es tritt also, ähnlich wie bei der *N*-Chlorierung¹⁶⁾, eine erhebliche Herabsetzung der Schmelztemperatur des Polyamids von 261 °C ein.

Im IR-Spektrum (Abb. 1) sind nach der Trifluoracetylierung die NH-Valenzschwingungsbanden bei 3300 und 3080 cm⁻¹ und die Amidbande II bei 1535 cm⁻¹ verschwunden. Die Amidbande I ist von 1630 auf 1715 cm⁻¹ verschoben, bei 3430 cm⁻¹ tritt die Oberschwingung dieser Carbonylbande auf. Im Bereich von 1100 cm⁻¹ erscheint eine starke Absorption, die auf die C—F-Valenzschwingungen zurückzuführen ist.

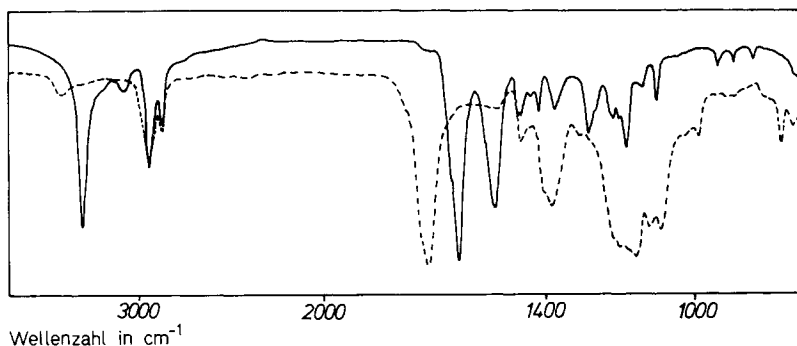
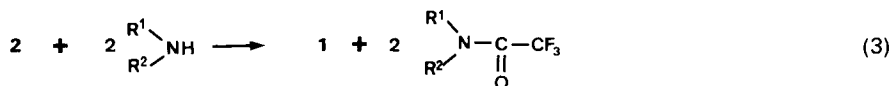


Abb. 1. IR-Spektrum von Nylon 66 (1) (—) und N-Trifluoracetyl-Nylon 66 (2) (----)

Ähnlich leicht wie mit Wasser reagiert **2** auch mit primären und sekundären Aminen. Hierbei werden die entsprechenden N-Trifluoracetamide (N-TFA-Amide) gebildet (Gl. (3)).



Auch bei der Trifluoracetylierung kann man je nach Wahl der Reaktionsführung nach zwei Methoden vorgehen und **2** als lösliches polymeres Reagenz (in Aceton, CHCl_3 u. a.) oder als unlösliches polymeres Reagenz (in Ether) einsetzen. Da das Medium keinen merklichen Einfluß auf die Reaktivität hat, wird wegen der leichteren Arbeitsweise die heterogene Methode in Ether vorgezogen. Dazu wird **2** in einer etherischen Lösung desamins im Molverhältnis 1:1 suspendiert und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des Polymeren und Einengen der Lösung fielen die N-TFA-Amide meist schon schmelzpunktsrein an; sie wurden noch durch Umkristallisieren oder Sublimieren gereinigt und dann identifiziert (siehe Tab. 2).

Anhand der Ausbeuten bei den einzelnen Aminen wird schon eine gewisse Selektivität deutlich. Während stark basische Amine vollständig umgesetzt werden, reagieren weniger basische, z. B. Aniline mit Cl-, Br- und NO_2 -Substituenten merklich schlechter. Bei sekundären Aminen kommt eine noch stärkere Selektivität zum Vorschein. Sterisch wenig gehinderte, wie Dipropylamin und Piperidin, werden vollständig umgesetzt, während Amine, bei denen die Aminogruppe gegenüber dem Reagenz stärker abgeschirmt ist, wie das Dicyclohexylamin, das Diphenylamin und das Diisopropylamin, wesentlich schlechter reagieren. Bei allen genannten Aminen führt Trifluoressigsäureanhydrid als Reagenz innerhalb kürzester Zeit zu vollständigem Umsatz.

Um die Selektivität näher zu untersuchen, wurde der zeitliche Verlauf der heterogenen Reaktion zwischen **2** und Aminen verfolgt. Bei standardisierten Bedingungen stellen die Reaktionsgeschwindigkeiten ein Maß für die Reaktivität des Reagenzes gegenüber verschiedenen Aminen dar. Abb. 2a zeigt z. B. die gaschromatographisch bestimmte Abnahme der Anilin-Konzentration bzw. die Zunahme der Konzentration des N-TFA-Anilids mit der Zeit. Trägt man die Abnahme von [Anilin] gemäß der Geschwindigkeitsgleichung der II. Ordnung auf, so ergibt sich eine Gerade (Abb. 2b), aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt werden kann.

Setzt man verschiedene *p*-substituierte Aniline unter gleichen Bedingungen um, dann reagieren, wie schon in Tab. 2 andeutungsweise zu sehen, die weniger basischen deutlich langsamer.

Tab. 2. Ergebnisse der Trifluoracetylierung von Aminen mit **2** in Ether. $T=20^{\circ}\text{C}$; $t=20\text{ h}$; $[\text{Amin}] = 1\text{--}2\text{ mmol pro } 5\text{ ml}$; Equivalent-Verhältnis Amin:Reagenz = 1:1,1

Amin	Trifluoracetamid				
	Rohausbeute in %	Schmp. in $^{\circ}\text{C}$	Lit.: Schmp. in $^{\circ}\text{C}$	n_D^{20}	Lit.: n_D^{20}
Methylamin	98	48–49	48–49,5 ^{13b)}		
Ethylamin	102			1,3608	1,3600 ^{13b)}
Hexylamin	103			1,3979	1,3969 ^{13b)}
Isopropylamin	95	51–52	52–53 ¹⁷⁾		
Benzylamin	101	72–73	73,5–74,5 ^{13b)}		
Cyclohexylamin	98	93–94	94–94,5 ^{13b)}		
1-Naphthylamin	72	100–102	102–103 ^{13b)}		
Anilin	100	87–88	89–90 ¹⁷⁾		
<i>p</i> -Methoxyanilin	101	110–111	112,5–115 ¹⁷⁾		
<i>p</i> -Methylanilin	99	109	111–112 ¹⁷⁾		
<i>p</i> -Chloranilin	94	122	123–124,5 ¹⁷⁾		
<i>p</i> -Bromanilin	93	123–124	125,5–126 ¹⁸⁾		
<i>m</i> -Chloranilin	90	a)			
<i>p</i> -Nitroanilin	72	148–150	151,5–152,5 ¹⁸⁾		
<i>m</i> -Nitroanilin	78	a)			
Dipropylamin	101			1,3945	1,3938 ^{13b)}
Diisopropylamin	10	51	52–53 ^{13b)}		
Dicyclohexylamin	62	212 (Subl.)	210 (Subl.) ^{13b)}		
Diphenylamin	34	70	71–72 ^{13b)}		
Piperidin	97			1,4177	1,4170 ^{13b)}
Hexamethylendiamin	96	119–120	121–123 ^{13b)}		

a) Identifiziert durch gaschromatographischen Vergleich mit der authentischen Substanz und durch Vergleich der IR-Spektren.

Verfolgt man die einzelnen Reaktionen, wie eben geschildert, und bestimmt die Geschwindigkeitskonstanten, kann man nach der Hammettschen Gleichung (Gl. (4)) das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, bzw. $\log(k/k_0)$ in Abhängigkeit von den Hammettschen σ -Parametern¹⁹⁾ auftragen.

$$\log(k/k_0) = \rho \cdot \sigma \quad (4)$$

k = Geschwindigkeitskonstante des substituierten Derivats

k_0 = Geschwindigkeitskonstante des unsubstituierten Derivats

ρ = Reaktionskonstante

σ = Substituentenkonstante

Es ergibt sich, wie Abb. 3 zeigt, eine Gerade mit negativer Steigung ($\rho = -1,4$), wie für die elektrophile Reaktion an der Aminogruppe auch zu erwarten ist. Der Zahlenwert ist, da es sich um eine heterogene Reaktion handelt, mit anderen Reaktionen nicht direkt vergleichbar.

Zur Ergänzung zeigt Tab. 3 die Halbwertszeiten bei der Trifluoracetylierung der genannten Aniline.

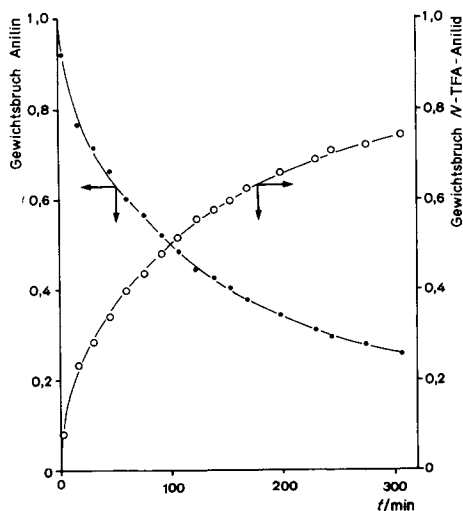


Abb. 2a. Zeitliche Abnahme von Anilin und Zunahme von *N*-TFA-Anilid bei der Reaktion von **2** mit Anilin; $T=22^{\circ}\text{C}$; $C_0=2,01 \cdot 10^{-3}$ Grundequivalent **2** und 2 mmol Anilin in 3 ml Ether

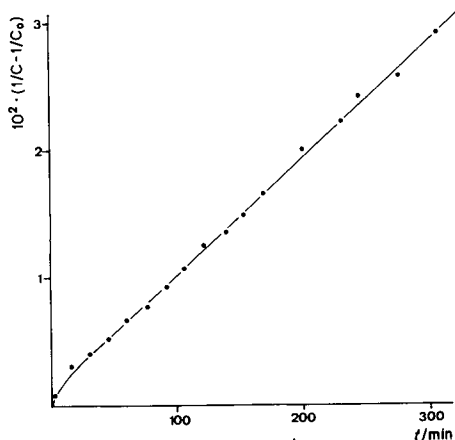


Abb. 2b. Zeit-Umsatz-Kurve der Reaktion von Anilin mit **2**, berechnet aus Abb. 2a

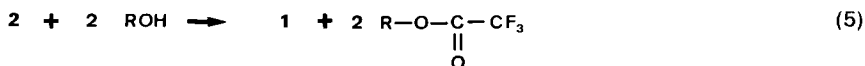
Tab. 3. Halbwertszeiten bei der Trifluoracetylierung *p*-substituierter Aniline mit **2** in Ether; $T=22^{\circ}\text{C}$; $C_0=2$ mmol Amin in 3 ml Ether

	Substituent in <i>p</i> -Stellung des Anilins				
	$\text{CH}_3\text{O}-$	CH_3-	$\text{H}-$	$\text{Cl}-$	NO_2-
Halbwertszeit in min	4	12	41	58	ca. 480 (extrapoliert)

Einen viel stärkeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, wie schon erwähnt, die Raumstruktur des Substrats. Auch dieser Effekt wurde für ein Beispiel durch gaschromatographische Verfolgung der Reaktion quantitativ erfaßt. Setzt man Dibutylamin und Diisobutylamin mit **2** unter sonst gleichen Bedingungen um, so wird, wie Abb. 4 zeigt, nach 2 h über 50% des Dibutylamins umgesetzt, während Diisobutylamin praktisch nicht reagiert (nach 24 h beträgt der Umsatz $<5\%$).

Sowohl in Abb. 2b als auch in Abb. 4 zeigt sich zu Beginn der Reaktion eine geringfügige Abweichung von der Linearität. Wir sehen die Ursache in der heterogenen Reaktionsführung, wobei die funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Partikel zu Beginn der Reaktion bevorzugt reagieren.

Ganz analog den Aminen lassen sich auch Alkohole mit **2** in der gleichen Arbeitsweise trifluoracetylieren (Gl. (5)).



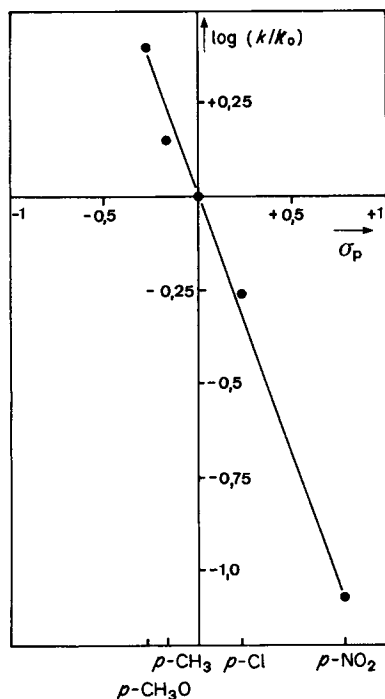


Abb. 3

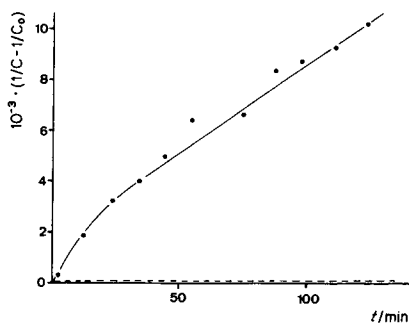


Abb. 4

Abb. 3. Hammett-Auftragung für die Reaktion *p*-substituierter Aniline mit 2 in Ether

Abb. 4. Zeit-Umsatz-Kurve der Reaktion von Dibutylamin (—) und Diisobutylamin (----) mit 2 in Ether (Equivalentverhältnis 1:1)

Tab. 4 zeigt eine Reihe von Alkoholen, die umgesetzt wurden. Die Ester wurden durch gaschromatographischen und IR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch und gravimetrisch ermittelt.

Auch bei der Trifluoracetylierung von Alkoholen zeigt das polymere Reagenz eine deutliche Selektivität. Sekundäre oder tertiäre Alkohole, die sterisch ungünstiger für die Reaktion mit dem polymeren Reagenz sind, zeigen eine geringere Reaktivität. Sehr deutlich ist auch die stark erniedrigte Reaktivität gegenüber Verbindungen geringer Basizität wie z. B. Phenol.

Vergleicht man die Polymer-Reagenz-Methode generell mit den anderen üblichen Verfahren zur Darstellung der Trifluoracetamide und der Trifluoressigsäureester, die von Trifluoracetanhydrid^{13b)}, Trifluoressigsäuremethylester^{13e)}, *N*-Trifluoracetylimidazol^{13h)} u. a. ausgehen, so werden die folgenden Vorteile der Methode klar: milde Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur), keine aggressiven Nebenprodukte (wie z. B. Trifluoressigsäure), leichte Abtrennung des polymeren Trägers, keine löslichen Verunreinigungen (auch bei Reagenzüberschuß), höhere Substratspezifität und Selektivität, leichte Regenerierbarkeit des polymeren Reagenzes, Möglichkeit zur kontinuierlichen Arbeitsweise²⁰⁾.

Tab. 4. Trifluoracetylierung von Alkoholen mit **2** in Ether. $T = 20^\circ\text{C}$; $t = 20\text{ h}$; $[\text{Alkohol}] = 1\text{--}2\text{ mmol/5 ml}$; Äquivalent-Verhältnis Alkohol:Reagenz = 1:1,1

Alkohol	Rohausbeute an Trifluoressigsäureester in %
Ethanol	96
1-Propanol	97
1-Octanol	100
2-Propanol	51
1-Butanol	100
<i>tert</i> -Butylalkohol	67
Cyclohexanol	90
Phenol	13
1,3-Propandiol	100
1,8-Octandiol	98
Tetraethylenglykol ^{a)}	100

^{a)} Systematischer Name: 3,6,9-Trioxaundecan-1,11-diol.

Experimenteller Teil

Feinpulvriges Nylon 66 (1): 40 g granuliertes Nylon 66 (Ultramid A3 der Firma BASF-AG) werden in 200 ml konz. Ameisensäure gelöst, und die Lösung wird in 1 l Methanol eingetropft. Nach 2 h wird 1 l dest. Wasser zugegeben, und nach 2 h Rühren wird das ausgefallene Polymere abfiltriert und mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Das feuchte Pulver wird in 50 ml Benzol suspendiert und das anhaftende Wasser azeotrop abdestilliert. Nach Trocknen über P_2O_5 erhält man 36 g Nylon 66 in feinpulvriger Form.

Polymeres 2: Die Darstellung in Chloroform unter Bildung einer homogenen Lösung wurde bereits beschrieben¹⁴⁾. Die Darstellung in heterogener Phase wird wie folgt durchgeführt. 1,13 g (10^{-2} Grundequivalent) feinpulvriges Nylon 66 werden in 10 ml absol. Ether suspendiert. Die Mischung wird auf 0°C abgekühlt, und 2,1 ml (15 mmol) Trifluoracetanhydrid werden langsam unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt ca. 15 h. Das Polymere wird abgesaugt; der Niederschlag wird noch zweimal in absol. Ether aufgeschlämmt, abgesaugt, mit Ether nachgewaschen, anschließend i. Vak. getrocknet. Farbloses, sehr feinpulvriges Produkt. Ausbeute: 2 g (95%).

Umsatzbestimmung: siehe¹⁴⁾.

Trifluoracetylierung mit Polymerem 2: In einer Lösung von 5 mmol Amin in 15 ml absol. Ether suspendiert man unter Kühlen und Rühren 1,25 g ($6 \cdot 10^{-3}$ Grundequiv.) **2**. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt im verschlossenen Gefäß 20 h. Das Polymere wird abfiltriert, mit 5 ml Ether nachgewaschen und die Etherlösung 15 min mit 4 ml Austauscherharz (H^+ -Form IR 122) oder mit 5 ml 1 M HCl geschüttelt¹⁾. Die Lösung wird abfiltriert (im Falle des Austauschers) und die wäßrige Phase abgetrennt und mit 5 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockne eingengt. Die meist schon schmelzpunkt reinen Produkte können noch durch Sublimation oder Umkristallisation gereinigt werden.

N-Trifluoracetamide (Modellsubstanzen für die Charakterisierung): siehe^{13b)}.

Trifluoracetylierung von Alkoholen mit Polymerem 2: In einer Lösung von 5 mmol Alkohol in 15 ml absol. Ether suspendiert man 1,2 g ($5,7 \cdot 10^{-3}$ Grundequiv.) **2**. Man rührt 20 h, filtriert das Polymere ab und wäscht mit 5 ml Ether. Die Etherlösung wird vorsichtig eingengt, wobei die Trifluoressigsäureester (Alkoholverunreinigung $< 5\%$) zurückbleiben. Eventuell können in einer Sublimationsapparatur bei Kühlung des Kühlfingers auf -70°C kleine Mengen i. Vak. destilliert werden. Der Umsatz wird gaschromatographisch unmittelbar aus der etherischen Lösung und durch Wiegen des Rückstandes nach Abdestillieren des Ethers ermittelt.

¹⁾ Die Reinigung zur Entfernung nicht umgesetzten Amins ist nur notwendig bei schlechter reagierenden Aminen.

Kinetische Verfolgung der Trifluoracetylierung durch Gaschromatographie

Trennbedingungen: Man verwendet einen Gaschromatographen Perkin Elmer F 22 unter folgenden Bedingungen. Säule (2 m): Chromosorb W AW-DMCS, 80–100 mesh, belegt mit 2% Dexsil 300 GC; Detektor: FID; Eingangsdruck: 1,0 bar bei Raumtemperatur; Empfindlichkeit: Range = 100, Attenuation = 2; Temperaturen: s. Tab. 5.

Tab. 5. Temperaturen am Gaschromatographen bei der Trennung einiger Amin/Trifluoracetamid-Gemische

Amin	Temperatur in °C	
	Injektor/Detektor	Ofen
Anilin	200	130
<i>p</i> -Methylanilin	220	140
<i>p</i> -Methoxyanilin	230	160
<i>p</i> -Chloranilin	220	150
<i>p</i> -Nitroanilin	240	185
Dibutylamin	190	120
Diisobutylamin	190	100

Eichung: Es werden 3 Eichmischungen vom jeweiligen Amin und dem dazugehörigen Trifluoracetamid im Gew.-Verhältnis 25:75, 50:50, 75:25 in Ether hergestellt. Die Gesamtkonzentration ist zwischen 250 und 400 mg in 4–5 ml. Von jeder dieser Lösungen werden jeweils 5 Proben eingespritzt, und der FID und der angeschlossene Rechner (Autolab System I der Firma Spectra Physics) werden bei vorgegebener Konzentration geeicht.

Versuchsführung: Zu einer Lösung von 2 mmol Amin in 3 ml Ether in einem kleinen Glasgefäß gibt man bei $t = 0$ $2 \cdot 10^{-3}$ bis $2,1 \cdot 10^{-3}$ Grundequiv. **2**, verschließt das Gefäß mit einem Septumverschluß und rührt die Mischung mit einem Magnetrührer. Zu bestimmten Zeiten (ca. alle 10 min) werden 0,4 μ l entnommen, und im Gaschromatographen wird die Amin/Amid-Zusammensetzung bestimmt; vor der Entnahme wird das Rühren für 20 s unterbrochen, damit das suspendierte Polymere sich etwas absetzt.

Wir danken Herrn Dr. H. Schuttenberg und Herrn Dipl.-Chem. H. Tesch für nützliche Hinweise. Die Arbeiten wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 41 sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

¹⁾ C. G. Overberger, K. H. Sannes, *Angew. Chem.* **86**, 139 (1974)

²⁾ C. C. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.* **3**, 65 (1974)

³⁾ A. Patchornik, M. A. Kraus, *Pure Appl. Chem.* **43**, 503 (1975)

⁴⁾ A. Patchornik, M. A. Kraus, *Pure Appl. Chem.* **46**, 183 (1976)

⁵⁾ J. I. Crowley, H. Rapoport, *Acc. Chem. Res.* **9**, 135 (1976)

⁶⁾ N. K. Mathur, R. E. Williams, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **15**, 117 (1976)

⁷⁾ a) J. M. J. Frechet, M. J. Farrall, L. J. Nuyens, *J. Macromol. Sci., Chem.* **11**, 507 (1977); b) M. Zupan, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **42**, 266 (1977); c) G. Cainelli, F. Manescalchi, *Synthesis* **7**, 472 (1976)

⁸⁾ W. R. Roush, D. Feitler, J. Rebek, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1391

⁹⁾ C. R. Harrison, P. Hodge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 605

¹⁰⁾ a) H. Schuttenberg, R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **18**, 175 (1971); b) R. Michels, M. Kato, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **177**, 2311 (1976); c) G. A. Crosby, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 278 (1977); d) G. Manecke, *Pure Appl. Chem.* **38**, 181 (1974); e) H. G. Cassidy, K. A. Kun, „Oxidation-Reduction Polymers“, in *Polymer Reviews*, Vol. 11, Interscience Publ., New York 1965

¹¹⁾ a) M. B. Shambhu, G. A. Digenis, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1627; b) M. Akiyama, M. Narita, M. Okawara, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **7**, 1299 (1969); M. Akiyama, Y. Yanagisawa, M. Okawara, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **7**, 1905 (1969); c) T. L. Ang, H. J. Harwood, *J. Macromol. Sci., Chem.* **7**, 1079 (1973); d) B. I. Cohen, M. A. Kraus, A. Patchornik, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4165 (1977)

- ¹²⁾ W. Heitz, R. Michels, *Angew. Chem.* **84**, 296 (1972)
- ¹³⁾ a) F. Weygand, R. Geiger, *Chem. Ber.* **89**, 647 (1956); b) M. Pailer, W. J. Hübsch, *Monatsh. Chem.* **97**, 1541 (1966); c) A.-M. Segretain, M. Beugelmans-Verrier, M. Laloi-Diard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 3367; d) M. Donike, *J. Chromatogr.* **78**, 273 (1973); e) W. Steglich, S. Hinze, *Synthesis* **1976**, 6, 399; f) C. A. Panetta, T. G. Casanova, *J. Org. Chem.* **35**, 4275 (1970); g) B. Crathorne, M. Saxby, *J. Chromatogr.* **82**, 373 (1973); h) H. A. Staab, G. Walter, W. Rohr, *Chem. Ber.* **95**, 2070 (1973)
- ¹⁴⁾ H. Schuttenberg, R. C. Schulz, *Angew. Chem.* **88**, 848 (1976)
- ¹⁵⁾ Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Hrsg. von E. Müller, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1963, Bd. 14/2, S. 658
- ¹⁶⁾ R. C. Schulz, *Pure Appl. Chem.* **30**, 258 (1972)
- ¹⁷⁾ E. J. Bourne, S. H. Henry, C. E. M. Tatlow, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4014
- ¹⁸⁾ H. W. Johnson, Jr., Y. Iwata, *J. Org. Chem.* **35**, 2822 (1970)
- ¹⁹⁾ *Organikum*, 15. Aufl., Akademie-Verl., Berlin 1977, S. 191
- ²⁰⁾ H. Tesch, unveröffentlichte Ergebnisse, Mainz 1977