

EFFET DE SOLVANT SUR SUPPORT SOLIDE: RÉGIOSÉLECTIVITÉ DE L'ALKYLATION DES ÉNOLATES DE L'ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE PAR LE SULFATE D'ÉTHYLE EN PRÉSENCE DE "HMPT SOLIDE"

GÉRARD NEE,^{a*} YVES LEROUX^b et JACQUELINE SEYDEN-PENNE^a

(Received in France 1 July 1980)

Abstract—The reaction of Li, Na, K enolates of ethylacetoacetate with diethylsulfate in THF at room temperature gives 60–70% O-alkylation when performed in the presence of one molar equivalent of solid HMPA. Without HMPA, in the same conditions, Li enolate does not react, Na enolate only gives C-alkylation while K enolate leads to 90% C-alkylation, the reactions being quite slower in the two latter cases. The effects of one molar equivalent of solid and liquid HMPA are compared: for the K enolate the reaction is faster and the degree of O-alkylation higher with solid HMPA; practically no difference is seen for Na enolate, while the reverse is observed with the Li enolate. The cooperative effect of the polymer should thus only work for a sufficiently large cation, as the Li enolate is fixed on the solid HMPA in a larger amount than the K enolate. The study of this reaction is proposed to test the efficiency of other "solid solvents" interacting strongly with cations.

Les propriétés remarquables de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), en tant que solvant pour la synthèse organique sont bien connues.^{1,2} Cependant, son coût élevé, la difficulté de sa récupération et sa toxicité en limitent l'usage, notamment dans les synthèses industrielles. C'est pourquoi, récemment, Leroux et Normant,³ Regen⁴ et Tomoi⁵ ont proposé de fixer un motif analogue à ce solvant sur une résine de type polystyrène, permettant ainsi d'utiliser le "HMPT solide". Ces différents auteurs ont montré que, en présence de "HMPT solide", les réactions de type S_N2 sont accélérées^{3–5} ainsi que la réduction des cétones par NaBH₄.⁵ De plus, la N-alkylation sélective de l'indole, du carbazole et de la phénothiazine s'effectue dans ces conditions avec d'excellents rendements.³

La C- ou O-alkylation des anions ambidents, tels que les énolates de l'acétylacétate d'éthyle **1** dépend de nombreux facteurs, en particulier de la nature du solvant.⁶ Ainsi, dans le HMPT, on obtient toujours des proportions très importantes de produit de O-alkylation, alors qu'en milieu peu polaire, la C-alkylation prédomine largement: en effet, plus l'énolate est associé au cation, moins la O-alkylation est importante.⁶

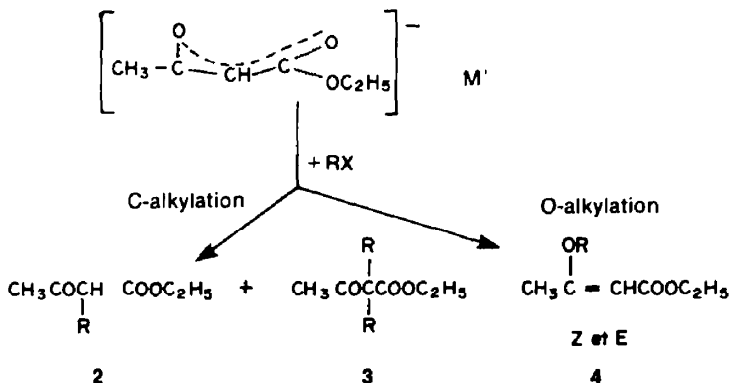
C'est pourquoi il nous a semblé que l'étude de la régiosélectivité de l'alkylation de l'énolate de l'acétylacétate d'éthyle en présence de "HMPT solide" permettrait de préciser les potentialités de ce nouveau type de "solvant".

Nous étudions dans ce mémoire l'alkylation des énolates potassique (**1**, M⁺ = K⁺) sodique (**1**, M⁺ = Na⁺) et lithique (**1**, M⁺ = Li⁺) par le sulfate d'éthyle dans le THF en présence, d'une part, de "HMPT solide" et d'autre part, de quantités croissantes de HMPT liquide, aux fins de comparaison. Nous avons sélectionné le sulfate d'éthyle comme agent alkylant car il est connu pour donner, en milieu aprotique polaire, de fortes proportions de produit de O-alkylation **4**, alors qu'il ne conduit qu'aux produits de C-alkylation **2** et **3** en milieu polaire.⁶

RÉSULTATS

Les produits attendus sont l'éthyl-2-oxo-3-butyrate d'éthyle **2** (R = C₂H₅) résultant de la mono C-alkylation; le diéthyl-2,2-oxo-3-butyrate d'éthyle **3** (R = C₂H₅) résultant de la di C-alkylation; les éthoxy-3-butèn-2 oates d'éthyle **Z** et **E** **4** résultant de la O-alkylation.

Ces composés ont été identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par comparaison avec des témoins authentiques.⁷ Quand la réaction est incomplète, on retrouve à côté de **2**, **3** et **4** du sulfate d'éthyle non consommé (voir Partie Expérimentale).



^aGroupe de Recherche No. 12 du CNRS BP 28, 94320 Thiais, France.

^bLaboratoire des Organo Éléments, Université Pierre et Marie Curie, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France.

Les réactions ont été effectuées à température ambiante en utilisant des proportions équimoléculaires de réactifs. Dans tous les cas, le composé de di C-alkylation 3 ($R = C_2H_5$) n'a été identifié qu'à l'état de traces. Les rendements sont déterminés par CPG en dosant 2 + 4 par rapport au sulfate d'éthyle restant.

Les résultats figurent dans les Tableaux 1-3.

Examen des résultats

A la lecture des tableaux, il apparaît de façon générale que la présence de "HMPT solide" ou liquide non seulement accélère la réaction d'alkylation de 1 mais en modifie la sélectivité. Toutefois, les effets observés dépendent essentiellement de la nature du cation.

L'utilisation de "HMPT solide" recyclé modifie peu la régiosélectivité.

Enolate potassique $1 M^+ = K^+$. Dans le THF pur, l'alkylation de 1, $M^+ = K^+$ a lieu (exp. 1 et 2) et conduit à

une faible proportion de produit de O-alkylation. En présence de "HMPT solide", le pourcentage de O-alkylation croît notablement; un rapport 2/4 de l'ordre de 30/70 est atteint quand on utilise 0.5 équivalent ou plus de "cosolvant" par cation K^+ (exp. 5 à 10; voir Partie Expérimentale).

En présence de HMPT liquide, la vitesse de la réaction et le pourcentage de produit de O-alkylation augmentent avec la concentration en HMPT (exp. 5, 7, 10). Au-delà de 6 équivalents de HMPT par potassium, on atteint 80 à 85% de O-alkylation (exp. 17, 18). Rappelons que dans le HMPT pur, Kurz, Beletskaya, Macias et Reutov⁸ ont obtenu, avec le sulfate d'éthyle, 83 à 86% de produit de O-alkylation à côté de 17 à 14% de produit de C-alkylation, à partir de 1, $M^+ = K^+$ aux concentrations respectives 1 M et 0.1 M.

Soulignons qu'en présence de "HMPT solide", la réaction est plus rapide et plus sélective qu'en présence

Tableau 1. Alkylation de l'énolate potassique de l'acétylacétate d'éthyle 1, $M^+ = K^+$ par Et_2SO_4 dans le THF en présence de "HMPT solide" ou liquide (conc. 0.33 M en réactifs)

Expérience No.	Cosolvant	Temps (h)	% 2 ($R = C_2H_5$)	% 4 ($R = C_2H_5$)	Rdt %
1		24	88	12	62
2		66	94	6	79
3	HMPT solide	24	51.5	48.5	66
	0.2 éq.				
4	Id. 0.2 éq.	66	42	58	98
5	Id. 0.5 éq.	24	33	67	79
6	Id. 1 éq.	15	31	69	75
7	Id. 1 éq.	24	31	69	94
8	Id. 1 éq. ^a	24	30	70	79
9	Id. 1 éq.	66	31	69	94
10	Id. 1.5 éq.	70	28	72	95
11	Id. 0.2 éq. ^b	70	52	48	79
12	HMPT liquide	24	73	27	50
	1 éq.				
13	Id. 1 éq.	66	65	35	82
14	Id. 2 éq.	24	45	55	85
15	Id. 3 éq.	24	37	63	88
16	Id. 4 éq.	24	30	70	~ 100
17	Id. 6 éq.	24	19	81	~ 100
18	Id. 10 éq.	24	14	86	~ 100

^aConc. en réactifs 0.27 M.

^bLe HMPT solide est recyclé.

Tableau 2. Alkylation de l'énolate sodique de l'acétylacétate d'éthyle 1, $M^+ = Na^+$ par Et_2SO_4 dans le THF en présence de "HMPT solide" ou liquide (conc. 0.27 M en réactifs)

Expérience No.	Cosolvant	Temps (h)	% 2 ($R = C_2H_5$)	% 4 ($R = C_2H_5$)	Rdt %
19	—	24	> 99	< 1	18
20	"	24	> 99	< 1	20
21	HMPT solide	24	62.5	37.5	44
	1 éq.				
22	Id. 1 éq.	66	57	43	62
23	Id. 1 éq.	120	57	43	67
24	Id. 2 éq.	24	54	46	59
25	Id. 3 éq.	24	44	56	65
26	HMPT liquide	24	70	30	46
	1 éq.				
27	Id. 4 éq.	24	44	56	83
28	Id. 6 éq.	24	33	67	94

^aConc. en réactifs 0.33 M.

Tableau 3. Alkylation de l'énolate lithique de l'acétylacétate d'éthyle $1\text{ M}^+ = \text{Li}^+$ par Et_2SO_4 dans le THF en présence de "HMPT solide" ou liquide (conc. 0.27 M en réactifs)

Expérience No.	Cosolvant	Temps (h)	% 2 (R = C_2H_5)	% 4 (R = C_2H_5)	Rdt %
29	—	50	—	—	< 5
30	—	144	—	—	< 5
31	HMPT solide 1 éq.	24	34	66	19
32	Id. 1 éq.	72	36	64	33
33	Id. 1 éq.	120	35	65	44
34	Id. 1 éq.	192	36	64	55
35	Id. 2 éq.	24	35	65	44
36	HMPT liquide 1 éq.	24	41	59	54
37	Id. 2 éq.	74	34	66	83
38	Id. 4 éq.	72	28	72	~ 97
39	Id. 10 éq.	24 ou 72	23	77	~ 100

de proportions molaires identiques de HMPT liquide (exp. 7 et 12).

Enolate sodique $1\text{ M}^+ = \text{Na}^+$. Dans le THF pur, seule la C-alkylation a lieu, à une vitesse plus faible que celle de l'énolate potassique (exp. 19, 20, 1). En présence de "HMPT solide", la O-alkylation devient importante. Tout comme dans le cas précédent, la vitesse de la réaction ainsi que le pourcentage de produit de O-alkylation augmentent avec la proportion molaire HMPT/cation (exp. 21-25).

En présence de HMPT liquide, le pourcentage de O-alkylation croît avec le quantité de co-solvant, pour atteindre la valeur observée par les auteurs soviétiques⁸ dans le HMPT pur à la concentration 1 M, quand le rapport HMPT/ $\text{Na}^+ = 6$.

Si on compare l'influence du "HMPT solide" et du HMPT liquide, en proportions molaires identiques, sur la réactivité de l'énolate sodique, on note peu de différences tant sur la vitesse de l'alkylation que sur la sélectivité (exp. 21 et 26, ou 25 et 27).

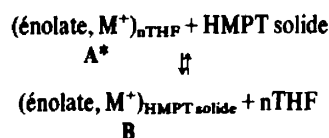
Enolate lithique 1, $\text{M}^+ = \text{Li}^+$. L'énolate lithique ne réagit pas dans le THF où l'anion énoate est fortement associé au cation.⁶ En présence de "HMPT solide" la réaction a lieu. Quel que soit le rapport molaire "HMPT solide"/ Li^+ on obtient des proportions identiques de produits de C- et de O-alkylation 2/4 (exp. 31-35), mais plus le rapport HMPT/ Li^+ croît, plus rapide est la réaction.

En revanche, en présence de HMPT liquide, on observe, comme dans les cas précédents, une accélération de la réaction et une augmentation du pourcentage de produit de O-alkylation quand la quantité de co-solvant croît. Aux concentrations utilisées (0.27 M) on atteint même, pour un rapport HMPT/ $\text{Li}^+ = 10$, 77% de O-alkylation (exp. 39) alors que les auteurs n'en observent que 62% en solution 1 M dans le HMPT pur.⁸

Quand on utilise des proportions molaires identiques de "HMPT solide" et de HMPT liquide, la réaction est plus rapide dans le second cas, contrairement à ce que nous avons observé avec 1, K^+ (exp. 31 et 36); de plus, la régiosélectivité est différente dans ces deux milieux.

DISCUSSION

Il est raisonnable d'admettre que l'énolate 1 peut se fixer au moins partiellement sur le "HMPT solide", selon l'équilibre



Une méthode qualitative simple, développée par Kurts et Beletskaya⁹ permet de déterminer s'il existe ou non, lors de l'alkylation d'un énoate, intervention d'une ou de plusieurs espèces: si le rapport des produits de C- et de O-alkylation reste constant en présence d'un adjuvant en quantités variables (dans le cas présent le "HMPT solide" ou liquide), ceci signifie que la plus réactive des espèces, en l'occurrence B, intervient seule. Dans le cas contraire, on doit observer une modification de ce rapport en fonction de la quantité de "cosolvant" ajoutée. Selon la nature du cation, A et/ou B interviennent dans le processus réactionnel: ainsi, si $\text{M}^+ = \text{Li}^+$, seul B intervient, puisque nous avons montré que A ne réagit pas; plus on ajoute de "HMPT solide", plus l'équilibre est déplacé vers B et plus rapide est l'alkylation; qui plus est, l'invariance du rapport des produits de O et de C-alkylation confirme que seul B intervient. Quand $\text{M}^+ = \text{Na}^+$, les deux espèces interviennent puisqu'en augmentant la proportion molaire de "HMPT solide", la quantité de produit O-alkylé croît mais seul B est responsable de la O-alkylation. Enfin, quand $\text{M}^+ = \text{K}^+$, A et B interviennent également, puisque le rapport des produits C et O-alkylés varie.

En utilisant la même quantité de "HMPT solide", on observe que la réaction d'alkylation est plus lente quand $\text{M}^+ = \text{Li}^+ < \text{M}^+ = \text{Na}^+ < \text{M}^+ = \text{K}^+$ (exp. 31 et 8; 21 et 7).

Deux interprétations peuvent en être proposées: (a) soit l'équilibre $(\text{A}) \rightleftharpoons (\text{B})$ est beaucoup plus déplacé vers (B) quand $\text{M}^+ = \text{K}^+$ que quand $\text{M}^+ = \text{Li}^+$; (b) soit $(\text{B})_{\text{M}^+ = \text{Li}^+}$ est moins réactif que $(\text{B})_{\text{M}^+ = \text{Na}^+}$ et $(\text{B})_{\text{M}^+ = \text{K}^+}$.

Pour étayer l'une ou l'autre de ces hypothèses, nous avons dosé l'énolate 1 non fixé sur le "HMPT solide" dans le THF surnageant avant l'addition d'agent alkylant. Les expériences ont été effectuées en utilisant un équivalent de "HMPT solide" par cation. Les résultats

*A peut représenter aussi bien des paires d'ions que des agglomérats.

sont les suivants:

Composé	% de 1 fixé
1, $M^+ = Li^+$	57
1, $M^+ = Na^+$	52
1, $M^+ = K^+$	24

L'énolate lithique est donc le mieux fixé sur le "HMPT solide", ce qui est en accord avec les données de la littérature sur l'affinité relative des cations Li^+ et K^+ pour le HMPT liquide en milieu THF.¹⁰ Par conséquent, le ralentissement de la réaction de l'énolate associé au cation Li^+ fixé sur polymère par rapport à celle de 1, $M^+ = K^+$, indique que $(B)_{Li}$ réagit nettement plus lentement que $(B)_{K^+}$; ceci est une conséquence du fait que l'interaction énoate-cation est plus forte dans le cas du Li^+ que celui de K^+ , ce qui correspond au comportement de ces espèces en solution.⁶

Enfin, en présence de HMPT liquide, la régiosélectivité que les auteurs ont attribuée à l'ion libre⁸ n'est atteinte que lorsqu'on utilise entre 6 et 10 HMPT/ K^+ (exp. 18): dans ces conditions, l'alkylation se produit sur l'ion libre; cependant, il n'est pas exclu que dans ces conditions l'alcoylation se produise aussi sur une paire d'ions suffisamment lâche. Dans tous les autres cas, le pourcentage de O-alkylation est plus faible, ce qui s'interprète par l'intervention d'au moins deux espèces: d'une part la même que précédemment, d'autre part une espèce plus associée qui donne plus de C-alkylation.

CONCLUSION

L'utilisation de "HMPT solide" permet d'obtenir des quantités importantes de produit de O-alkylation 4, lors de la réaction des énoates alcalins 1 avec le sulfate d'éthyle. L'importance des effets observés dépend de la nature du cation. Si on compare l'influence d'un équivalent de "HMPT solide" ou liquide sur le processus réactionnel, on note, quand $M^+ = Li^+$, des sélectivités voisines mais une accélération plus importante de la réaction avec le HMPT liquide. En présence de "HMPT solide", il est vraisemblable que le Li^+ est en interaction avec un seul motif HMPT. Par contre, en milieu liquide, il doit s'établir des équilibres de solvation entre espèces solvatées par 1, 2, 3 ou 4 HMPT, d'autant plus réactives que l'interaction Li^+ -énolate est plus lâche. L'intervention de tels solvates, même à de faibles concentrations de HMPT liquide, permet d'interpréter la vitesse de réaction plus élevée dans ces conditions qu'en présence de "HMPT solide". Quand $M^+ = Na^+$, il y a peu de différence tant sur la sélectivité que sur la vitesse. Si $M^+ = K^+$, la réaction est plus rapide en présence de "HMPT solide" et la proportion de produit de O-alkylation plus élevée qu'en utilisant le HMPT liquide. Ce dernier résultat peut s'interpréter en faisant appel à l'effet de microenvironnement sur le polymère: la concentration locale de molécules de HMPT serait suffisante, quand $M^+ = K^+$, pour que la réaction soit rapide à ce niveau. Des effets analogues sont décrits dans la littérature:¹¹ par exemple des dipeptides s'hydrolysent presque cent fois plus vite sur des résines échangeuses d'ions que par action directe d'acide chlorhydrique. L'interprétation de ce résultat fait appel à la très forte concentration en protons sur le polymère et une interaction du groupe aminé protoné avec le polyanion.

Récemment des auteurs japonais¹² ont noté une accélération de la réaction de Williamson due à la présence de poly(vinylpyrrolidone), comparativement à la réaction effectuée en présence de N-méthylpyrrolidone.

L'addition de glymes¹³ ou d'une très petite quantité de polyoxyde d'éthylène¹² provoque une accélération du plusieurs réactions de substitution nucléophile par rapport à ce qui est observé dans le diméthoxyéthane qui peut être considéré *a priori* comme le monomère analogue. Ces effets sont comparables à l'effet coopératif déjà connu¹³ et mis en évidence par Kopolow, Hogen-Esch et Smid¹⁴ avec des polymères porteurs de groupes éther-couronne.

Dans les cas précédemment cités, on observe donc une forte augmentation de l'efficacité complexante du polymère, par rapport au monomère, effet que nous ne retrouvons que pour l'énolate potassique et qui, dans notre cas, semble lié à la dimension du cation, étant donnée la rigidité du polymère. Soulignons que Kopolow, Hogen-Esch et Smid¹⁴ avaient également observé des effets différents selon la nature du cation.

En conclusion, nous pensons que l'étude de la réaction des énoates alcalins de l'acétylacétate d'éthyle avec le sulfate d'éthyle peut servir de test pour caractériser l'efficacité des différents "solvants solides", pièges de cations, préconisés dans la littérature.^{3,12,15} Nous poursuivons ce type d'étude.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les énoates alcalins sont obtenus selon Ref. (7). Le sulfate d'éthyle est distillé sous pression ordinaire avant usage. Le THF est fraîchement distillé sur $LiAlH_4$; le HMPT liquide est fractionné sous pression réduite sur CaH_2 . Le "HMPT solide" est obtenu selon³ Analyse: C, 60.05; H, 7.91; N, 12.3% qui correspond à 3.1×10^{-3} mole de HMPT/g de résine. Les chromatographies en phase gazeuse sont effectuées sur un appareil Aerograph Hifi 600 G ou Girdel 75 F H₂; colonne SE 30 à 15% de 2 m. Gaz vecteur azote. Température de la colonne 130°. Temps de rétention: Et_2SO_4 114 s; 2 210 s; 4 312 s; 3 415 s. Une courbe d'étalonnage $2/Et_2SO_4$ a été réalisée en utilisant un intégrateur Autolab Syst I grâce à l'obligeance de Mme Druih. Des échantillons authentiques de 2, 3, 4, nous ont été fournis par le Dr. Bram.

Technique générale

Dans une boîte à gants, on pèse 1.85×10^{-3} mole d'énolate alcalin 1 qu'on dissout dans 6.92 cm³ (1, $M^+ = Li^+$ ou Na^+) ou 5.62 cm³ de solvant (1, $M^+ = K^+$) (THF-HMPT en proportions voulues). A la solution dans le THF, on ajoute le cas échéant la quantité désirée de HMPT solide (voir Tableaux 1-3) puis 1.85×10^{-3} mole de sulfate d'éthyle, dans une fiole bouchée de façon étanche et munie d'un agitateur magnétique. Après agitation pendant une durée variable, le HMPT solide est filtré sur verre fritté, le cas échéant; le précipité est lavé avec 2-3 cm³ de THF. La solution organique est traitée par 15 cm³ d'éther anhydre de façon à précipiter l'énolate qui n'a pas réagi. Celui-ci est essoré, lavé à l'éther. La phase organique est concentrée par évaporation des solvants sous pression réduite à température ambiante puis analysée par CPG. Un essai à blanc (2, 4 + Et_2SO_4) montre qu'on ne perd aucun produit au cours du traitement.

Quand la réaction est effectuée avec du HMPT liquide, le THF est évaporé sous pression réduite; le résidu est repris par du pentane; la phase organique est décantée puis traitée comme ci-dessus.

Dosage de l'énolate fixé sur "HMPT solide"

1.85×10^{-3} mole d'énolate alcalin sont dissous dans 6.92 cm³ de THF. 3 cm³ de solution sont prélevés et l'énolate est neutralisé par 13 cm³ de HCl 0.1 N; l'acide en excès est dosé par HONa 0.1 N par pH métrie (point d'inflexion pH 5.9).

La même opération est effectuée en ajoutant l'équivalent de "HMPT solide". Après agitation magnétique à l'abri de l'humidité 1 h, le polymère est centrifugé, 3 cm³ de surnageant sont prélevés et dosés comme ci-dessus.

Remerciements—Nous remercions vivement Mlle B. Tchoubar pour d'intéressantes discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 792 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed.* 6, 1046 (1967).
- ²C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim (1979).
- ³Y. Leroux et H. Normant, *C.R. Acad. Sci. (C)* 285, 241 (1977).
- ⁴S. L. Regen, A. Nigam et J. J. Besse, *Tetrahedron Lett.* 2757 (1978).
- ⁵M. Tomoi, T. Takubo, M. Ikeda et H. Kakiuchi, *Chem. Letters* 473 (1976); M. Tomoi, M. Ikeda et H. Kakiuchi, *Tetrahedron Letters* 3757 (1978); M. Tomoi, T. Hasegawa, M. Ikeda et H. Kakiuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 52, 1653 (1979).
- ⁶G. Bram et F. Guibe, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 955 (1973); O. A. Reutov et A. L. Kurts, *Russ. Chem. Rev.* 46, 1040 (1977); L. M. Jackman et B. C. Lange, *Tetrahedron* 33, 2737 (1977).
- ⁷F. Guibe, P. Sarthou et G. Bram, *Tetrahedron* 30, 3139 (1974). Nous remercions le Dr. Bram qui nous a indiqué les conditions opératoires et fourni les témoins.
- ⁸A. L. Kurts, I. P. Beletskaya, A. Macias et O. A. Reutov, *Tetrahedron Letters* 3679 (1968).
- ⁹A. L. Kurts, A. Macias, I. P. Beletskaya et O. A. Reutov, *Tetrahedron* 27, 4759 (1971); A. C. Kurts, S. M. Sakembaeva, I. Beletskaya et O. A. Reutov, *Zh. Org. Khim.* 9, 1553 (1973).
- ¹⁰W. R. Gilkerson et M. D. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4096 (1979); et réf. citées.
- ¹¹G. Manecke et W. Storck, *Angew. Chem. Int. Ed.* 17, 657 (1978); G. Manecke et P. Reuter, *Pure Appl. Chem.* 51, 2313 (1979); H. Morawetz, *J. Macromol. Sci. Chem.* A13, 311 (1979).
- ¹²N. Yamazaki, H. Hirao et S. Nakahama, *Polymer J.* 7, 402 (1975); N. Yamazaki, A. Hirao et S. Nakahama, *J. Macromol. Sci. Chem.* A13, 312 (1979).
- ¹³J. Ugelstad, A. Berge et H. Listou, *Acta Chem. Scand.* 19, 208 (1965).
- ¹⁴S. Kopolow, T. E. Hogen-Esch et J. Smid, *Macromolecules* 4, 359 (1971); 6, 133 (1973).
- ¹⁵S. Yanagida, K. Takahashi et M. Okahara, *J. Org. Chem.* 44, 1099 (1979); S. L. Regen et L. Dulak, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 623 (1977); S. L. Regen, *ibid.* 99, 3838 (1977); W. M. McKenzie et D. C. Sherrington, *J.C.S. Chem. Comm.* 541 (1978).