

Aromatische Ketoverbindungen als Initiatoren bei Photopolymerisationen

Von H.-G. Heine, H.-J. Rosenkranz und H. Rudolph^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

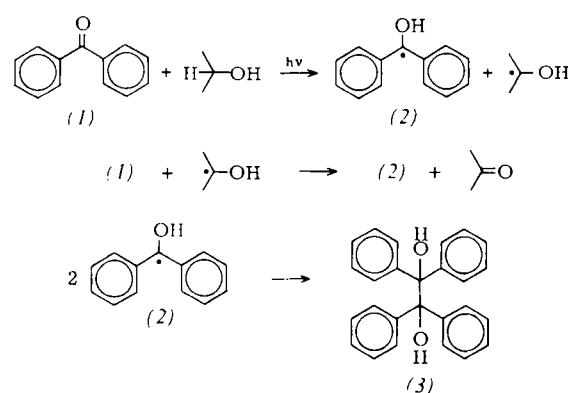
In dieser Arbeit werden die photochemischen Primärreaktionen der als Photoinitiatoren gebräuchlichen Carbonylverbindungen abgehandelt. Es wird gezeigt, daß vorwiegend drei Prozesse zur Erzeugung von Radikalen führen: Wasserstoffabstraktion, β -Spaltung und α -Spaltung. Die unterschiedliche Eignung der Radikale für den Kettenstart wird diskutiert.

Einleitung

Photopolymerisationen werden bekanntlich dadurch eingeleitet, daß den Vinylmonomeren zugesetzte, lichtempfindliche Verbindungen – sogenannte Photoinitiatoren – bei Bestrahlung Radikale bilden. Für eine solche Initiierung sind zahlreiche Verbindungsklassen geeignet^[1], vor allem Carbonylverbindungen mit UV-Absorptionen im Bereich von 300 bis 400 nm. Die bisher bekannt gewordenen, praktisch nutzbaren Verbindungen dieses Typs und ihre unterschiedlichen, zum Start einer Polymerisationskette führenden Reaktionen sollen Gegenstand dieser Übersicht sein.

1. Kettenstart durch Wasserstoffabstraktion

Die Photoreduktion von Benzophenon (1) zu Benzpinakol (3) ist wohl eine der bekanntesten lichtinduzierten Reaktionen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Eigenschaft des Benzophenons, im angeregten Triplett-Zustand durch Wasserstoffabstraktion Radikale zu bilden, zum Starten von Vinylpolymerisationen zu nutzen^[2]. Die Ergebnisse sind jedoch uneinheitlich. So zeigt Benzophenon in den gebräuchlichen Acryl- oder Methacrylsäureestern wie den



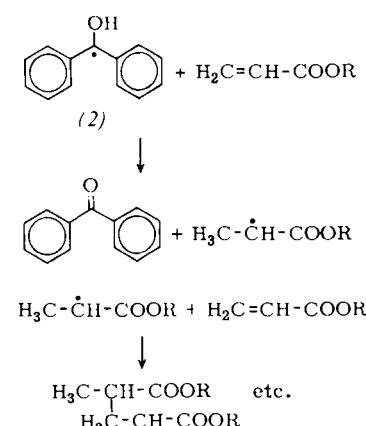
Methyl-, Äthyl- oder n-Butylestern praktisch keine oder nur eine sehr schwache Initiatorwirkung. Belichtet man Benzophenon aber in einer Mischung aus diesen Estern und einem Lösungsmittel, das Äthergruppen enthält (Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Polyäthylenglykol oder Methylglykolacetat), so tritt eine Polymerisation bereits

nach sehr kurzer Zeit ein^[3]. Gleich gute Initiatorwirkung zeigt Benzophenon ohne Lösungsmittel in Estern der Acrylsäure mit einem Äthergruppen enthaltenden Alkohol, z. B. Diäthylenglykoldiacrylat. Eine vergleichsweise sehr langsame Polymerisation beobachtet man dagegen, wenn Benzophenon und Acrylsäurealkylester in Isopropanol belichtet werden.

Dieser Befund ist zunächst überraschend, da kinetische Messungen darauf hinweisen, daß eine Wasserstoffabstraktion bei Belichtung von Benzophenon in Äthern mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie in Isopropanol erfolgt^[4] und die Quantenausbeute der Photoreduktion in Isopropanol sogar nahezu 1 beträgt. Jedoch zeigen die aus Äthern gebildeten Radikale nach Untersuchungen von Elad^[5] eine große Tendenz, sich an Doppelbindungen zu addieren. Eine entsprechende Anlagerung von Semipinakol-Radikalen wurde zwar gelegentlich auch beobachtet^[6], bei gleichzeitigem Vorliegen von Semipinakol und Ätherradikalen addieren aber bevorzugt nur die letzteren^[7].

Die unterschiedliche Initiatorwirkung des Benzophenons in Gegenwart von Isopropanol und Äthern entspricht der verschiedenen Additionsfreudigkeit der durch Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel erzeugten Radikale. Die Rolle der stets bei der Photoinitierung aus Benzophenon gebildeten Semibenzpinakol-Radikale (2), die nach Braun^[8] durch Wasserstoffübertragung ebenfalls polymerisationsstartend wirken, scheint nach diesen Befunden untergeordneter Bedeutung zu sein.

Der Polymerisationsstart durch Wasserstoffabstraktion erfolgt durch triplett-angeregtes Benzophenon ($E_T = 68.5$



[*] Dr. H. G. Heine, Dr. H.-J. Rosenkranz und Dr. H. Rudolph
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
415 Krefeld-Uerdingen

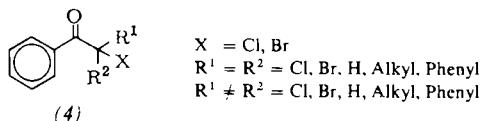
kcal/mol^[9]). Es verwundert daher auch nicht, daß Benzophenon in polymerisationsfähigen Gemischen, die Styrol ($E_T = 61$ kcal/mol^[10]) enthalten, beispielsweise in styrolischen Lösungen ungesättigter Polyester^[11], praktisch unwirksam ist, auch dann, wenn im ungesättigten Polyester zur Wasserstoffabstraktion geeignete Gruppierungen, beispielsweise durch Einbau von Oxaalkydiolen, vorliegen. In diesem System erfolgt bei Bestrahlung eine Lösung des tripplett-angeregten Benzophenons durch Styrol, ohne daß es zu einer chemischen Reaktion kommt.

In einigen Fällen ist eine solche Energieübertragung allerdings auch die Basis für den Start einer Polymerisationskette, so z. B. in dem durch Benzophenon sensibilisierten System Maleinsäureanhydrid/Cyclohexen^[12]. Praktische Bedeutung hat dieser Startmechanismus jedoch nicht, da nur oligomere Produkte entstehen.

Viele andere, vor allem aromatische Carbonylverbindungen und α -Diketone verhalten sich photochemisch ähnlich wie Benzophenon^[13] und sind prinzipiell in der Lage, durch Wasserstoffabstraktion Polymerisationen zu initiieren^[14]. Doch haben sie entweder wegen einer ungünstigeren UV-Absorption oder einer geringeren Quantenausbeute des Primärschritts weniger Bedeutung erlangt. Lediglich einige Chinone, z. B. Anthrachinon-Derivate, zeigen eine gute Initiatorwirkung^[15]. Diese Verbindungen besitzen eine langwellige Absorption, die sogar eine Anregung mit Tageslicht ermöglicht. Anwendung finden sie als Initiatoren in Kopiersystemen, die durch Photopolymerisation vernetzen (Trockenresistfolien zur Herstellung gedruckter Schaltungen).

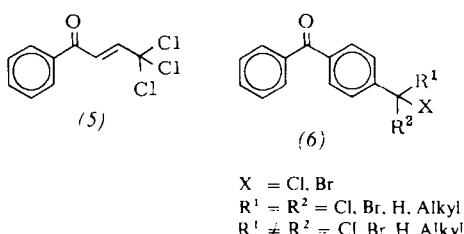
2. Kettenstart durch β -Spaltung

Einen anderen Typ der Initiierung zeigen die in der Literatur als Photoinitiatoren vielfach^[16] erwähnten aromatischen α -Halogenketone (4). Zu dieser Gruppe von Verbindun-

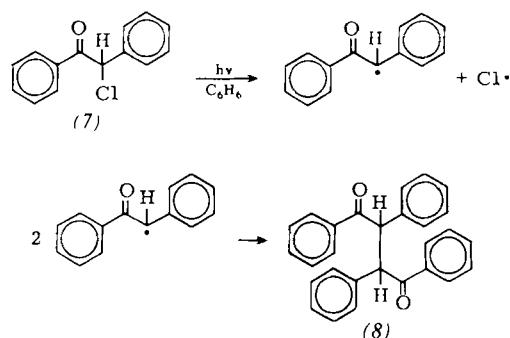


gen gehören neben Phenacylchlorid und -bromid als den vielleicht bekanntesten Vertretern Desylchlorid sowie praktisch alle in α -Stellung auch mehrfach halogenierten Phenylketone.

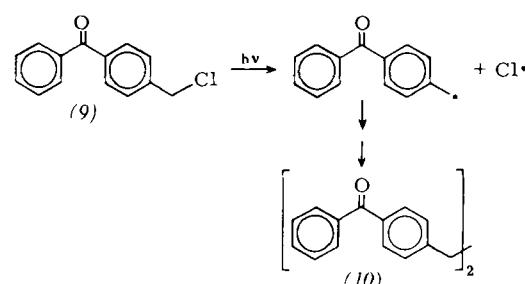
Nicht überraschend ist die Tatsache, daß auch ω -Trichlorcrotonophenon (5)^[17] und die halogenierten *p*-Alkylbenzophenone (6)^[18] gute Photoinitiatoren sind. Diese vinylogen bzw. phenylogen α -Halogenketone reagieren analog den Verbindungen vom Typ (4) bei Belichtung un-



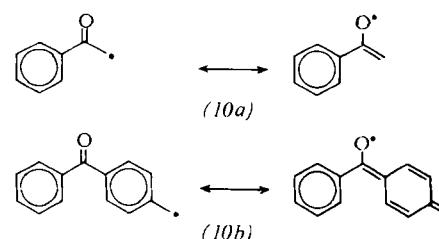
ter homolytischer Spaltung einer C-Halogen-Bindung. In der Literatur beschrieben wurde diese Spaltung bei der zu Didesyl (8) führenden Photolyse des Desylchlorids (7)^[19].



Wir haben die Photoinitiierung durch *p*-Halogenmethylbenzophenone untersucht und konnten nach der Belichtung des 4-Chlormethyl-benzophenons (9) in Benzol als Folgeprodukt der phenylogen β -Spaltung das Dimer (10) isolieren^[20].



Offenbar treten bei der Photolyse dieser Gruppe von Initiatoren wiederum zwei Radikale unterschiedlicher Reaktivität auf, nämlich Halogen- und Phenacyl-Radikale oder deren Vinyloge und Phenyloge. Die ausgeprägte Neigung von Halogen-Radikalen, sich an Doppelbindungen zu addieren und dadurch Polymerisationsvorgänge zu starten, ist allgemein bekannt^[21], und es dürfte kein Zweifel bestehen, daß den bei Bestrahlung dieser Initiatoren freigesetzten Chlor- oder Brom-Radikalen beim Kettenstart eine



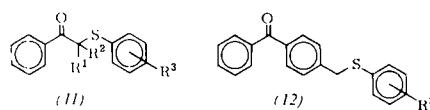
vorrangige Bedeutung zukommt. Dagegen ist die Resonanzstabilisierung des Phenacyl-Radikals (10a) und erst recht des *p*-Benzoylbenzyl-Radikals (10b) für eine herabgesetzte Additionstendenz dieser Radikale an ungesättigte Systeme verantwortlich zu machen.

Anwendung finden die chlormethylierten Benzophenone als sehr wirksame Initiatoren bei der Photopolymerisation von Acrylsäure-Derivaten. Brommethylierte Benzophenone eignen sich auch zur Lichthärtung ungesättigter Poly-

esterharz-Styrol-Gemische. Offenbar ist in diesem Fall die Spaltung in Radikale schneller als die Lösung des angeregten Benzophenon-Chromophors durch Styrol^[18].

Ebenso wie die Halogenketone lassen sich die aus diesen durch Umsetzung mit Thiophenolen erhältlichen Ketosulfide (11) und (12) als Photoinitiatoren verwenden^[22] (Tabelle 1). Sie reagieren bei Belichtung wie die Halogenketone unter β -Spaltung, die durch Triplettslöscher wie 1,3-Cyclohexadien oder Piperylen nicht unterbunden wird.

Tabelle 1. Reaktivität der Ketosulfide (11) und (12) bei der Lichthärtung ungesättigter Polyester [*].



	R ¹	R ²	R ³	Paraffinausschwimmzeit (min)	Härte (min)
(11)	H	H	H	1.3	16
	CH ₃	H	H	1.0	11
	CH ₃	CH ₃	H	1.2	16
	C ₆ H ₅	H	H	0.9	12
	C ₆ H ₅	CH ₃	H	2.3	14
	CH ₃	CH ₃	p-Cl	0.9	8-9
	CH ₃	CH ₃	Cl ₃	1.4	16
(12)	H		1.2	12	
		Cl ₃	0.9	13	

Die dabei gebildeten Thiylradikale dürften hauptsächlich für den Polymerisationsstart verantwortlich sein; Additionsreaktionen von Thiylradikalen an Doppelbindungen sind allgemein bekannt und werden präparativ genutzt^[23]. Die ebenfalls bekannte Reversibilität dieser Reaktionen, auf der zum Teil die Wirkung der Thiole als Regler bei thermischen Polymerisationsprozessen beruht, ist wohl der Grund für die teilweise unbefriedigende Qualität von Polymeraten, die mit Photoinitiatoren nach Tabelle 1 hergestellt wurden.

3. Polymerisationsstart durch α -Spaltung

Benzoin und seine Derivate haben als Photoinitiatoren die größte Bedeutung. Man findet sie heute in ungesättigten Polyesterharz-Lacken, in Massen zur Herstellung von Druckplatten auf Acrylatbasis sowie in Druckfarben, die im UV-Licht trocknen. Erstmalig beansprucht wird Benzoin 1945 zur lichtinduzierten Polymerisation^[24], doch hat es mehr als ein Jahrzehnt gedauert, bis es durch Benzoinalkyläther gestarterter Polymerisationsprozeß Eingang in die Praxis fand^[25]. Hierbei handelte es sich um das von DuPont

[*] Die Polymerisationsversuche wurden durchgeführt mit der Lösung eines ungesättigten Polyesters (Roskydal W 13, Farbenfabriken Bayer, Feststoffgehalt 54 Gew.-% in Styrol), der 0.1 Gew.-% Paraffin (Fp = 52 bis 53 °C) in Form einer 10-proz. (W:W) Lösung in Toluol enthielt. Dieser Lösung wurden 2 Gew.-% Photoinitiator zugesetzt. 500 µm dicke Lackschichten wurden mit einer Leuchstoffröhre (Osram L 40 W 70-1) im Abstand von 5 cm belichtet und die Zeit bis zum Ausschwimmen des Paraffins bestimmt. Die zur Aushärtung erforderliche Belichtungszeit wurde als beendet angesehen, wenn die Beschichtung mit einer abgerundeten Bleistiftmine der Härte 6 H nicht mehr zerstört werden konnte.

unter der Bezeichnung Dycryl herausgebrachte Verfahren zur Herstellung von Kunststoffdruckplatten für Hochdruck und Trockenoffset.

Es gelang, die lichtinduzierte Copolymerisation von ungesättigten Polyesteren mit Styrol unter Verwendung von Benzoinäthern als Startern zu einem industriell praktizierten Lackier- und Beschichtungsverfahren zu entwickeln, vergingen weitere 10 Jahre^[26]. Mit zunehmender Bedeutung erwies sich eine genauere Kenntnis der für diesen Prozeß geeigneten Substanzklasse als wünschenswert. Wir haben daher eine große Zahl von Benzoin-Derivaten (13) synthetisiert, von denen eine Auswahl in Tabelle 2 aufgeführt ist^[27].

Tabelle 2. Reaktivität einiger Benzoinderivate (13) bei der Lichthärtung ungesättigter Polyesterharze.

	R ¹	R ²	Paraffinausschwimmzeit [a] (min)	Härte [a] (min)
	H	H	2.5	13.5
	CH ₃	H	1.5	13
	CH ₂ —CH=CH ₂	H	1.2	14
	C ₆ H ₅	H	1.7	12
	CH ₂ OH	H	0.8	6
	H	CH ₃	0.6	5
	H	C ₂ H ₅	0.6	5.5
	H	i-C ₃ H ₇	0.5	4.5
	H	C ₆ H ₅	1.5	10.5
	H	Si(CH ₃) ₃	1.2	6.5
	CH ₃	CH ₃	0.7	6
	C ₆ H ₅	CH ₃	1.1	9
	CH ₂ OH	i-C ₃ H ₇	0.5	5
	CH ₂ —CH=CH ₂	CH ₃	0.5	4.5
	CH ₂ —O—Tos	H	2.3	14
	CH ₂ OOCCH ₃	H	2.1	13
	H	COCH ₃	>15	
	CH ₂ —OCOCH ₃	i-C ₃ H ₇	0.9	13

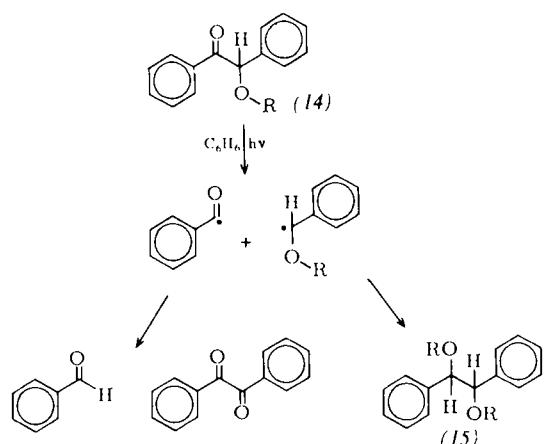
[a] Siehe Fußnote [*] zu Tabelle 1.

Wie zu erkennen ist, zeichnen sich vor allem Benzoinalkyläther und α -alkylierte Benzoine durch eine hohe Reaktivität aus. Benzoin selbst zeigt im untersuchten System nur eine relativ geringe Reaktivität. Für die Praxis nutzbar sind von den aufgeführten Initiatoren jedoch nur solche, die bei hoher Reaktivität die Lagerungsfähigkeit des Harzes nicht beeinträchtigen. In befriedigender Weise wird diese Bedingung nur von Benzoinäthern sekundärer Alkohole und von α -substituierten Benzoinen sowie deren Äthern erfüllt.

Anhand der in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen wurde auch das photochemische Verhalten dieser Substanzklasse sowie der Initiierungsprozeß untersucht. Der photochemische Zerfall des Benzoins ist ein seit langem bekannter Prozeß^[28]. Die von De Mayo^[29] postulierte Spaltung in Benzoyl- und Hydroxybenzyl-Radikale^[30] erscheint auch im Hinblick auf Untersuchungen an Desoxybenzoinen^[31] plausibel.

Es lag nun nahe, daß die α -Spaltung auch bei der durch Benzoinalkyläther initiierten Photopolymerisation der

photochemische Primärprozeß ist. Tatsächlich lassen sich aus der Belichtung von Benzoinäthern (14) als Folgeprodukte des Benzoyl-Radikals Benzaldehyd und Benzil sowie als Folgeprodukt des Alkoxybenzyl-Radikals dessen Dimerisierungsprodukt (15) isolieren^[32].



In Gegenwart von Sauerstoff werden die primär gebildeten Radikale unter Bildung von Benzoesäuren und Benzoesäureestern vollständig abgesfangen. Wie Löschversuche mit Naphthalin oder Piperylen zeigen, läßt sich die α -Spaltung der Benzoinäther in Benzol nicht hemmen. Selbst in Piperylen als Lösungsmittel beobachtet man keine Inhibition. Offensichtlich ist die α -Spaltung schneller, als die Energieübertragung auf die Triplettlöscher Piperylen ($E_T = 59$ kcal/mol)^[33] und Naphthalin ($E_T = 61$ kcal/mol)^[39], die mit nahezu diffusionskontrollierter Geschwindigkeit ($5 \cdot 10^9$ Liter/mol·s in Benzol) abläuft. Demnach konkurriert die Geschwindigkeit der α -Spaltung bereits mit der Spinumkehr, deren Geschwindigkeit für Acetophenon zu 10^{10} s⁻¹ abgeschätzt wurde^[34]. Die α -Spaltung erfolgt somit höchstwahrscheinlich aus einem angeregten Singulettzustand. Der Lösungsmittelabhängigkeit des langwelligen UV-Maximums ($\lambda_{\max} = 330$ nm in Äthanol; 345 nm in Cyclohexan) zufolge handelt es sich hierbei um einen ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand.

Dieser Tatbestand könnte einer der Gründe für die unterschiedlichen Reaktivitäten der in Tabelle 2 aufgeführten Benzoinderivate sein, da Styrol, wie bereits erwähnt, ebenso wie Piperylen eine starke Löschwirkung auf ($n \rightarrow \pi^*$)-triplettangeregte Phenylketone hat^[9]. Für einige der in diesem System als Photoinitiatoren wenig wirksamen Benzoinderivate konnte gezeigt werden, daß deren Photoreaktionen bevorzugt aus einem angeregten Triplettzustand erfolgen. So wird beispielsweise die Photolyse des Benzoinacetats in Benzol durch Piperylen (1 M) unterbunden^[35]. Ebenfalls lassen Löschversuche darauf schließen, daß das in ungesättigten Polyester/Styrol-Gemischen relativ unwirksame Benzoin der α -Spaltung überwiegend aus einem Triplettzustand unterliegt. α -Alkylierte Benzoine und besonders deren Äther, die eine sehr gute Initiatorwirkung zeigen (Tabelle 2), reagieren wiederum bevorzugt aus dem angeregten Singulettzustand^[32], was darauf schließen läßt, daß bei diesen Verbindungen durch den höheren Substitutionsgrad am α -C-Atom die Radikalbildungsgeschwindigkeit erhöht ist. Zudem zeigen sie gegenüber dem Benzoin

ein für die Anregung mit gebräuchlichen UV-Lampen günstigeres UV-Spektrum (Abb. 1).

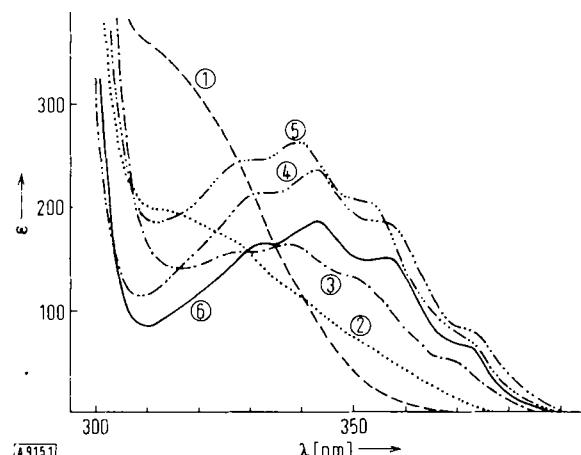


Abb. 1. UV-Spektren einiger Benzoinderivate in Benzol. – 1: Benzoin, 2: α -Methylbenzoin, 3: α -Hydroxymethylbenzoin, 4: Benzoinisopropyläther, 5: Benzoinphenyläther, 6: α -Methylbenzoinmethyläther.

Das unterschiedliche Verhalten der in Tabelle 2 aufgeführten Benzoinderivate, insbesondere die starken Unterschiede zwischen Benzoinalkyläthern und Benzoinestern, ließe sich durch den stabilisierenden Effekt des α -ständigen Heteroatoms auf die sich bildenden Radikale erklären. Kinetische Untersuchungen zur photochemischen α -Spaltung einiger Phenylketone zeigen aber, daß der Übergangszustand der Radikalbildung sehr früh auf der Reaktionskoordinate liegt^[36], der Radikalcharakter in diesem Stadium noch wenig ausgebildet und demnach ein Einfluß radikalstabilisierender Substituenten auf die Geschwindigkeit der α -Spaltung kaum denkbar ist. Wesentlich plausibler erscheint eine Interpretation durch solche polaren Effekte, wie sie von Rüchardt für thermische Radikalreaktionen diskutiert wurden^[37].

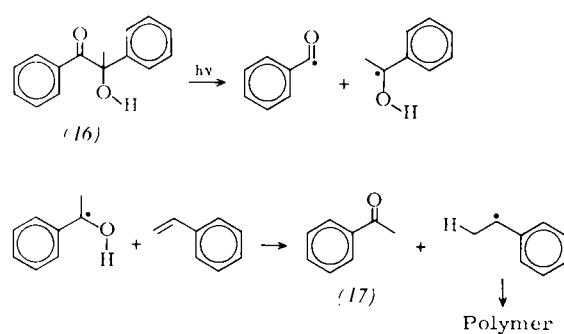
Während sich die beschriebenen Fakten durch kinetische und analytische Untersuchungen gewinnen ließen, ist es relativ schwierig, die weiteren Schritte der Photoinitierung von radikalischen Polymerisationen durch Benzoinderivate festzulegen.

Über die Addition von thermisch oder durch Bestrahlung erzeugten Acylradikalen an ungesättigte Verbindungen ist in zahlreichen Arbeiten berichtet worden^[38]. Auch ist die Addition von Benzoylradikalen an Maleinsäureester von Patrick beobachtet worden^[39]. Die Anlagerung von Acylradikalen an Styrol wird ebenfalls als exotherm beschrieben^[40], so daß ein Kettenstart durch das bei der Photolyse der Benzoinderivate gebildete Benzoylradikal durchaus denkbar ist.

Dagegen ist das Verhalten des zweiten Fragments, also des substituierten Benzylradikals, in Gegenwart von ungesättigten Verbindungen weniger einheitlich. Eigene Versuche haben gezeigt, daß Benzyläther-Radikale aus der Photolyse von Benzoinalkyläthern selbst in Gegenwart von Piperylen und Styrol dimerisieren, während die Bildung von Benzaldehyd und Benzil aus den Benzoylradikalen schon in Gegenwart geringer Mengen der angeführten unge-

sättigten Verbindungen durch Additionen an die Doppelbindungen unterbunden wird^[32]. Diese Befunde weisen darauf hin, daß α -Alkoxybenzyl-Radikale eine geringere Neigung zeigen, sich an ungesättigte Verbindungen zu addieren.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der substituierten Benzylradikale ist die von *Braun* für Semibenzpinakol-Radikale (2) postulierte Fragmentierung^[8]. Das entsprechend aus Semibenzpinakoläther-Radikalen entstehende Sekundär-Radikal wird bei verschiedenen thermisch ausgelösten Radikalpolymerisationen für den eigentlichen Kettenstart verantwortlich gemacht^[41]. Eine mit diesem Mechanismus im Einklang stehende Reaktionsweise ist bei den durch Benzoinderivate initiierten Photopolymerisationen lediglich beim Benzoin und seinen α -substituierten Derivaten



zu beobachten. So liefert z. B. α -Methylbenzoin (16) bei der Belichtung in Styrol als Carbonylverbindung das zu erwartende Acetophenon (17).

Die wirksamsten Photoinitiatoren auf Benzoinbasis, nämlich die Benzoinalkyläther sowie die α -Alkylbenzoinäther, gehen eine solche Fragmentierung in Gegenwart ungesättigter Verbindungen offenbar nicht ein. So ließen sich bei der Belichtung von Benzoinisopropyläther oder α -Methylbenzoinmethyläther in Styrol die zu erwartenden Carbonylverbindungen nicht nachweisen^[42].

Da aber im Falle der Photoinitierung mit diesen Verbindungen nur sehr geringe Konzentrationen verwendet werden (1 bis 2% bezogen auf ungesättigte Polyester) und die Beweglichkeit der gebildeten Radikale durch das schnelle Gelieren des Systems sehr bald eingeschränkt wird, ist anzunehmen, daß die bei der Belichtung in Lösung zu beobachtende Dimerisierung bei der Photoinitierung ungesättigter Polyester nicht eintritt. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß auch die Benzyläther-Radikale letztlich an Doppelbindungen addieren, analog der Addition thermisch erzeugter Alkoxybenzyl-Radikale an Maleinsäureanhydrid^[43], und somit Polymerisationsketten starten oder daß sie mit wachsenden Radikalketten unter Kettenabbruch reagieren. Auf diese Weise dürfte der von *Mochel*^[44] angegebene Einbau von Radioaktivität in das durch Photoinitierung mit [$\text{Methyl-}^{14}\text{C}$]-Benzoinmethyläther erhaltenen Polymethylmethacrylat zu erklären sein.

Nach unserer Ansicht ist die unterschiedliche Reaktivität der Benzoyl- und der substituierten Benzylradikale eine Voraussetzung für die Eignung vieler Benzoinderivate zur Photoinitierung. Nur so scheint gewährleistet zu sein

und das gilt gleichermaßen für die anderen hier abgehandelten Initiatoriotypen - daß ein durch ein Startradikal ausgelöstes Kettenwachstum nicht vorzeitig durch Kombination mit einer gleichzeitig in unmittelbarer Nähe gestarteten Kette oder mit einem reaktiven zweiten Radikal abgebrochen wird.

Eingegangen am 3. Juli 1972 [A 915]

- [1] Übersicht: *J. Kosar*: Light-Sensitive Systems. Wiley, New York 1965.
- [2] *G. Delzenne*, Ind. Chim. Belg. 24, 739 (1959); *G. Oster* u. *N.-L. Yang*, Chem. Rev. 68, 125 (1968); *R. M. Leekley* u. *R. L. Sorensen*, DAS 954127 (13. Dez. 1956), Time Inc.
- [3] *H.-J. Rosenkranz*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] *A. Beckett* u. *G. Porter*, Trans. Faraday Soc. 59, 2038 (1963); *S. G. Cohen* u. *S. Aktipis*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3587 (1966).
- [5] *D. Elad*, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 528 (1966).
- [6] *G. O. Schenck*, *G. Matthias*, *M. Pape*, *M. Cziesla* u. *G. v. Büna*, Liebigs Ann. Chem. 719, 80 (1968).
- [7] Siehe [5] S. 544ff.
- [8] *D. Braun* u. *K. H. Becker*, Makromolekulare Chem. 147, 91 (1971).
- [9] *W. G. Herkstroeter*, *A. A. Lamola* u. *G. S. Hammond*, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4537 (1964).
- [10] *D. F. Evans*, J. Chem. Soc. 1957, 1351.
- [11] Einen Überblick über die Chemie ungesättigter Polyester gibt die Monographie „Polyesters and their Applications“ der Björksten Research Laboratories (Reichhold, New York 1956).
- [12] *W. Hartmann*, Dissertation, Universität Göttingen 1965.
- [13] *D. L. Bunbury* u. *C. T. Wang*, Can. J. Chem. 46, 1473 (1968); *F. D. Lewis*, Tetrahedron Lett. 1970, 1373.
- [14] *B. W. Hawk* u. *R. A. Jacobson*, US-Pat. 2413973 (7. Jan. 1947), DuPont; siehe auch [1].
- [15] *N. T. Notley*, US-Pat. 2951758 (6. Sept. 1960), DuPont; *A. L. Barney*, *V. A. Engelhardt* u. *L. Plambeck, Jr.*, US-Pat. 3046127 (24. Juli 1962), DuPont.
- [16] *C. M. McClosky* u. *J. Bond*, Ind. Eng. Chem. 47, 2125 (1955); *C. C. Sachs* u. *J. Bond*, US-Pat. 2548685 (21. Dez. 1946) und 2641576 (6. Nov. 1948), A. H. Kerr and Comp., Inc.
- [17] DOS 1922627 (Farbenfabriken Bayer AG).
- [18] DOS 1949010 (Farbenfabriken Bayer AG).
- [19] *J. C. Sheehan* u. *R. M. Wilson*, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5277 (1964).
- [20] *H.-M. Fischler* u. *H.-G. Heine*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] *C. Walling*: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957, S. 239f.
- [22] *C. C. Petropoulos*, J. Polymer Sci. A 2, 69 (1964); DOS 1769168 (Farbenfabriken Bayer AG).
- [23] *K. Griesbaum*, Angew. Chem. 82, 276 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 273 (1970).
- [24] *C. L. Agre*, US-Pat. 2367661 (31. Dez. 1941), DuPont; *R. E. Christ*, US-Pat. 2367670 (23. Jan. 1945), DuPont.
- [25] *L. Plambeck*, US-Pat. 2760863 (19. Dez. 1952), DuPont; *F. Roblin*, Grafic Arts Progress 1960, 53ff.
- [26] *K. Fuhr*, *H. Rudolph*, *H. Schnell* u. *M. Patheiger*, DAS 1694149 (6. Mai 1967), Farbenfabriken Bayer AG.
- [27] DOS 1769576, DOS 1769853, DOS 1769854, DOS 1807301, DOS 1807297, DOS 1902051, DOS 1919678, DOS 2022507 (Farbenfabriken Bayer AG); *H.-G. Heine*, Liebigs Ann. Chem. 735, 56 (1970); *H.-G. Heine* u. *H. Rudolph*, ibid. 754, 28 (1971).
- [28] *G. Ciamiciani* u. *P. Silber*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 1530 (1901).
- [29] *G. Kornis* u. *P. De Mayo*, Can. J. Chem. 42, 2822 (1964).
- [30] *E. J. Baum*, *L. D. Hess*, *J. R. Wyat* u. *J. N. Pitts, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2461, (1969); *A. M. Trozzolo*, ibid. 92, 1772 (1970).
- [31] *J. Kenyon*, *A. R. A. A. Rassoul* u. *G. Soliman*, J. Chem. Soc. 1956, 1774.
- [32] *H.-G. Heine*, Tetrahedron Lett., im Druck.
- [33] *R. E. Kellogg* u. *W. T. Simpson*, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4230 (1965).
- [34] *D. R. Kearns* u. *W. A. Case*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5087 (1966).
- [35] *H.-G. Heine*, *J. C. Sheehan*, *R. M. Wilson* u. *A. W. Oxford*, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7222 (1971).
- [36] *H.-G. Heine*, Tetrahedron Lett. 1972, 3411.
- [37] *C. Richardt*, Angew. Chem. 82, 845 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 830 (1970).
- [38] Zusammenfassung: [21], S. 273ff.
- [39] *T. M. Patrick, Jr.*, J. Org. Chem. 17, 1009 (1952).
- [40] Siehe [21], S. 242.
- [41] *G. E. Hartzell* u. *E. S. Huyser*, J. Org. Chem. 29, 3341 (1964).
- [42] *H.-G. Heine*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [43] *R. J. Longley, Jr.* u. *T. M. Patrick, Jr.*, US-Pat. 2841592 (23. Juni 1953), Monsanto Chem. Corp.
- [44] *W. E. Mochel*, *J. L. Crandall* u. *J. H. Peterson*, J. Amer. Chem. Soc. 77, 494 (1955).