

Initiierung durch Bindungsbildung – ein Konzept für spontane Additionen und Polymerisationen von Alkenen

Von H. K. Hall, Jr.*

Spontane Additionen und Polymerisationen von Alkenen unterschiedlicher Elektronendichte führen zu einer großen Vielfalt kleiner sowie hochpolymerer Moleküle. Als wesentliche Zwischenstufe werden Tetramethylene vorgeschlagen, d. h. Resonanzhybride 1,4-diradikalischer und zwitterionischer Grenzstrukturen. Ihre Eigenschaften werden durch die endständigen Substituenten bestimmt: Zwitterionischer Charakter wird durch starke Donoren am Carbeniumzentrum und starke Acceptoren am Carbanionzentrum begünstigt; diradikalischer Charakter wird durch Acceptorgruppen am Acceptorende sowie Aryl- und Vinylgruppen als Donoren begünstigt. Zwitterionische Tetramethylene initiieren ionische Homopolymerisation, diradikalische Tetramethylene leiten alternierende Copolymerisation ein. Somit steht eine extrem empfindliche Technik zur Entdeckung und Charakterisierung dieser Zwischenstufen zur Verfügung. Die Effekte der Donor- und Acceptorsubstituenten lassen sich in Form eines „Organischen Periodensystems“ anordnen, welches die Bereiche der mechanistischen Änderung deutlich aufzeigt und Vorhersagen ermöglicht. – Dieses vereinheitlichende Konzept der Initiierung durch Bindungsbildung wird auf spontane Additionen und Polymerisationen von Heteroatom-Acceptormolekülen und 7,7,8,8-tetrasubstituierten Chinodimethanen sowie von Verbindungen mit labilen σ -Bindungen, wie Halogene und Peroxide, ausgeweitet. Radikationenpaare, Charge-Transfer-Komplexe und zufällige Verunreinigungen werden als wesentliche Initiatoren ausgeschlossen.

1. Das Tetramethylen-Konzept

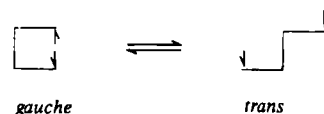
1.1. Einleitung

Bei spontanen Additionen und Polymerisationen von Alkenen unterschiedlicher Elektronendichte entsteht eine große Vielfalt von Produkten, einschließlich kleiner Moleküle und Polymere. Zu den kleinen Molekülen zählen Cyclobutane, 1-Butene, Diels-Alder-Addukte (aus Styrolen), En-Reaktionsprodukte (aus Alkylethylenen) und Pyrane (aus ungesättigten Estern). Zur Interpretation der Bildung kleiner Moleküle wurden 1,4-Diradikale, 1,4-Zwitterionen und konzertierte Prozesse herangezogen. Die Polymere können Homopolymere eines Alkens oder beider Alkene oder Copolymere sein. Für die Polymerisationen wurden als Zwischenstufen Radikationenpaare, Charge-Transfer-(CT-)Komplexe, 1,4-Diradikale und 1,4-Zwitterionen postuliert. Mitunter wurden CT-Komplexe als Vorläufer von Radikalen angesehen. Bisher gab es kein Konzept, mit dem sich sowohl Addition als auch Polymerisation einheitlich deuten ließen und das Voraussagen ermöglichte.

In den letzten Jahren wurden Tetramethylen-Zwischenstufen auf theoretischer Basis umfassend untersucht. Tetramethylene mit endständigen Substituenten werden heute als Resonanzhybride unterschiedlichen diradikalischen und zwitterionischen Charakters angesehen. Im vorliegenden Beitrag postulieren wir, daß sie häufig als Schlüssel-Zwischenstufen bei Cycloadditionen und Polymerisationen fungieren. Dieses Konzept kann auf Reaktionen unter Beteiligung von π - und σ -Bindungen ausgeweitet werden.

1.2. Unsubstituiertes Tetramethylen

Hoffmann et al.^[1] untersuchten als erste theoretisch das unsubstituierte Tetramethylen. Spätere Studien zeigten die Existenz zweier Energieminima auf der Potentialhyperfläche, die dem *gauche*- und dem *trans*-Konformer entsprechen^[2]. Unterschiedliche Ausgangsverbindungen führen zu Tetramethylenen unterschiedlicher Konformation. So werden Tetramethylene aus zwei Alkenen in der *trans*-Konformation gebildet, während sie bei der Pyridazin-Thermolyse^[3] in der *gauche*-Form entstehen. Die Umsetzungen der äußerst reaktiven Tetramethylene hängen von ihrer Herkunft und ihrer Konformation ab^[4,5]. Kürzlich wurde unsubstituiertes Tetramethylen hergestellt, und es bestätigte sich, daß die Folgereaktionen konformationsabhängig sind^[6]. Bei dieser Spezies konkurrieren sie mit der Rotation um die mittlere CC-Bindung.



Die Endatome können über „through bond“-Wechselwirkungen, ähnlich der Hyperkonjugation, in Beziehung miteinander stehen. Die „through bond“-Kopplung bewirkt, daß die endständigen Zentren selbst in der *trans*-Konformation nicht vollständig unabhängig voneinander sind^[7]. Sogar in dieser gestreckten Form nehmen die Kohlenstoff-p-Orbitale die 90°-90°-Konformation ein, so daß maximale „through bond“-Wechselwirkung begünstigt wird^[8]. Neuere Übersichten fassen einen Großteil dieser Information zusammen^[9].

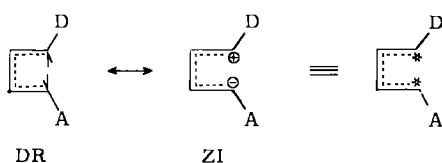
Nachdem die intermediären Tetramethylene als äußerst instabile Moleküle identifiziert worden sind, können ihre

[*] Prof. Dr. H. K. Hall, Jr.
Department of Chemistry, College of Arts and Sciences
The University of Arizona
Tucson, AZ 85 721 (USA)

Chemie und ihr konformatives Verhalten diskutiert werden.

1.3. Donor-Acceptor-substituierte Tetramethylene

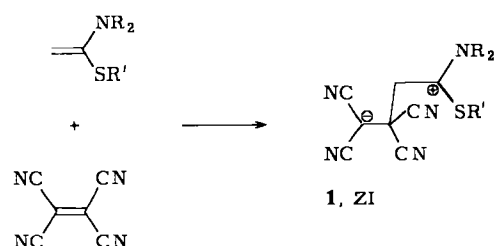
Große Bedeutung hat die Schlußfolgerung von *Salem* und *Rowland*^[10] sowie *Huisgen*^[7], daß 1,4-diradikalische (DR) und 1,4-zwitterionische (ZI) Tetramethylene nicht prinzipiell verschieden, sondern vielmehr Extreme eines Kontinuums sind. Das Tetramethylen wird als Resonanzhybrid der DR- und ZI-Form betrachtet. Ein Sternchen bedeutet 0-1 Elektron oder 1-2 Elektronen. Dies gilt auch für die *trans*-Konformation. Der Donorsubstituent wird mit D, der Acceptorsubstituent mit A abgekürzt.



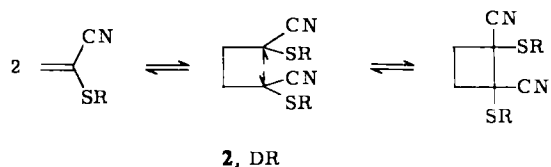
Die Markierung mit zwei Sternchen (**) soll zur Kennzeichnung der nicht in Anspruch genommenen Valenzen des Tetramethylens dienen. Vorwiegend zwitterionischer oder vorwiegend diradikalischer Charakter läßt sich im Einzelfall aus experimentellen Ergebnissen ableiten (siehe Abschnitt 2). Der Charakter der Tetramethylene hängt von ihren endständigen Substituenten ab. Es ist zu erwarten, daß ein Donorsubstituent am einen endständigen Atom und ein Acceptorsubstituent am anderen die Stabilität des Tetramethylens durch „push pull“-„through bond“-Wechselwirkung stark erhöhen werden.

β -Substituenten haben keinen Einfluß auf den (diradikalischen oder zwitterionischen) Charakter des Tetramethylens. Sie spielen jedoch eine wichtige Rolle, da sie die *gauche*-Konformation des Tetramethylens gegenüber der *trans*(gestreckten)-Form durch den „*gem*-Dimethyl“-Effekt begünstigen. *gauche*-Konformationen werden die Bildung kleiner Moleküle infolge der räumlichen Nähe der Endatome fördern. Ferner wird die sterische Hinderung durch die β -Substituenten die Bindungsbildung an dieser Position verzögern.

Wegen der hohen Reaktivität entgehen diese intermediären Tetramethylene – selbst wenn sie hochstabilisiert sind – im allgemeinen der direkten Beobachtung oder Isolierung. Ein stabiles Tetramethylen vom Typ 1 mit extrem starkem zwitterionischem Charakter wurde von *Gompper* et al.^[11] durch Reaktion von Keten-*S,N*-acetalen mit Tetracyanethylen (TCNE) erzeugt; nach *Huisgen* liegt es in der *trans*-Form vor^[7].



Tetramethylene vom Typ 2 mit diradikalischem Charakter sind durch capto-dative Substitution stabilisiert^[12, 13].

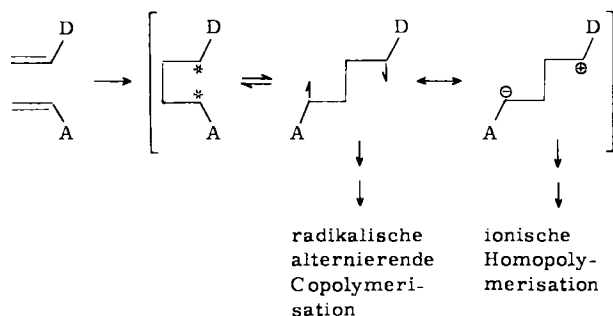


1.4. Indirekte Hinweise auf Tetramethylen-Zwischenstufen

Auf die Reaktionen, die zu kleinen Molekülen führen, wurden mehrere Kriterien angewendet. Dazu gehören Nachweis oder Abfangen von Zwischenstufen^[7, 14-20], stereochemische Effekte^[21], Substituenteneffekte und Orientierungsphänomene^[21, 22], kinetische Effekte^[22-26], Effekte von Lösungsmitteln^[22, 27-29] oder Druck^[30] auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie Umlagerung von Donorsubstituenten^[30-34, 15, 28]. Nach *Gompper*^[35] ist der Nachweis oder das Abfangen die schlüssigste Evidenz für die Existenz einer Zwischenstufe.

1.5. Abfangen durch Initiierung einer Polymerisation

Ein potentiell äußerst effektiver Weg, eine Zwischenstufe abzufangen, ist das Auslösen einer Polymerisation. Diese Technik hat große Vorteile. Erstens: *Die Vervielfältigung*. Eine kleine Menge einer reaktiven Spezies wird durch Kettenreaktion zu einer leicht nachweisbaren größeren Menge eines Polymers führen. Eine derartige Technik sollte insbesondere zum Nachweis sehr schwer identifizierbarer Zwischenstufen, z. B. der Tetramethylene, geeignet sein. Zweitens: *Die Struktur des Polymers ermöglicht eine Aussage über die diradikalische oder zwitterionische Natur des Tetramethylens*. Homopolymere eines der Alkene oder beider Alkene weisen auf eine 1,4-zwitterionische Zwischenstufe hin, während alternierende Copolymere nur aus einer 1,4-diradikalischen Zwischenstufe entstehen können.

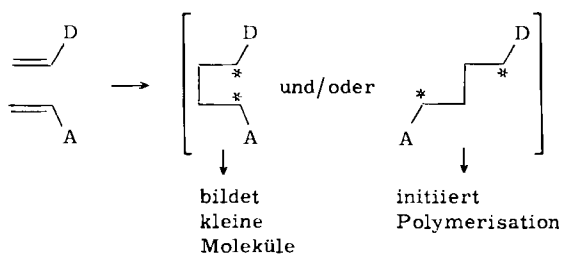


Die Art der Polymerisation sowie des Tetramethylens läßt sich durch Zugabe eines Inhibitors absichern, der gezielt die ionische oder die radikalische Polymerisation unterdrückt. Die Bildung von Terpolymeren in Gegenwart eines dritten Monomers, das nur radikalisch polymerisieren kann, wird den radikalischen Charakter einer Zwischenstufe stützen^[36]. Wenn sich schließlich sowohl kleine Moleküle als auch Polymere aus einer gemeinsamen Zwischenstufe bilden, wird Verdünnung die kleinen Moleküle begünstigen.

2. Reaktionen von Alkenen mit Alkenen: Tetramethylene mit Kohlenstoff-Gerüst

Wir haben eine Literaturrecherche über spontane Additionen und Polymerisationen von Alkenen durchgeführt. Nicht berücksichtigt wurden gezielt durch Radikale, Ionen oder Strahlung initiierte Reaktionen sowie eine Reihe von Diels-Alder-Reaktionen. Besonderer Wert wurde dagegen auf Reaktionen gelegt, bei denen spontan gebildetes Polymer das einzige Produkt oder eines der Produkte ist. Dieser Beitrag soll keine vollständige Literatursammlung, sondern vielmehr eine kritische Diskussion der beteiligten Reaktionen bieten. Unser Ziel war der Vergleich des Polymerisationsverhaltens von Alkenpaaren mit ihrem Verhalten bei Additionen, wie es aus Untersuchungen mit den Methoden der Physikalisch-organischen Chemie hervorgeht.

In Tabelle 1 sind die Alkene systematisch nach zunehmender Acceptoreigenschaft des Acceptorsubstituenten aufgeführt. Innerhalb jeder Gruppe sind die Alkene nach zunehmender Elektronendonorkwirkung des Donorsubstituenten angeordnet. Tabelle 1 enthält auch einige Alkendidimerisationen.



*, * bedeutet +, - und/oder 1, 2

2.1. Dimerisationen

Thermische Dimerisationen wurden intensiv untersucht. Ethylen^[37] und Acrylonitril^[68] dimerisieren zu Cyclobutanen, während Styrol [2+2]- und [4+2]-Cycloadditionen eingeht. Methylmethacrylat und Methacrylonitril^[47, 48, 122] ergeben überwiegend ungesättigte Dimere (En-Reaktion) neben Cyclobutanen. Pryor et al.^[19, 38] zeigten, daß die Polymerisation von Styrol bimolekular verläuft und postulierten als Zwischenstufe das Florysche Tetramethylen-Diradikal, für das andere Forscher weitere Evidenz lieferten^[123]. Kinetische Untersuchungen der Reaktionen von Methylmethacrylat^[47, 122] und Fluoralkenen^[41] führten zum Schluß, daß diradikalische Tetramethylene die Zwischenstufe sind. Da Polaritätsunterschiede bei Dimerisationen keine Rolle spielen, verlaufen sie einheitlich nach einem diradikalischen Mechanismus.

2.2. Cycloadditionen und Polymerisationen über diradikalische Tetramethylene

Spontane Additionen und Polymerisationen von Alkenen unterschiedlicher Polarität sind rascher als Dimerisationen. Die bimolekulare Startreaktion der Kreuzinitiation von Styrol und Methylmethacrylat verläuft 100mal schneller als die der entsprechenden Homopolymerisationen^[50]. Eine bimolekulare Startreaktion wurde auch für die spontane Polymerisation von 1,2-Dimethoxyethylen und

Maleinsäureanhydrid gefunden^[73]. Eine Vielzahl anderer Beispiele findet sich in Tabelle 1.

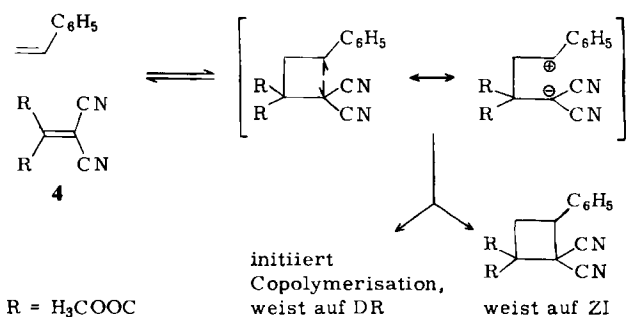
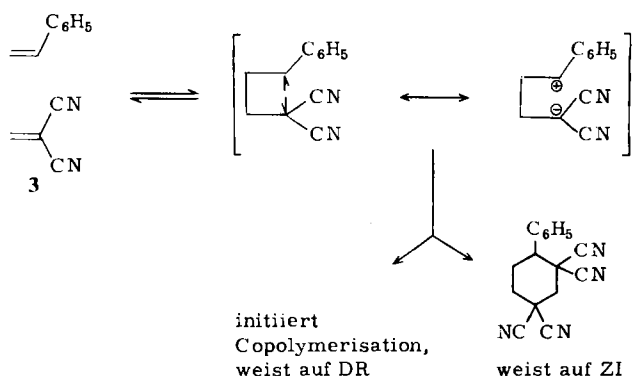
Die polaren Substituenten dieser Diradikale führen zu einer zusätzlichen Stabilisierung durch den „push pull“-Effekt. Polaritätseffekte bei Monoradikalen sind wohl bekannt. Selbst die Reaktion von Dimethyl-cyanfumarat mit *p*-Methoxystyrol verläuft noch nach einem diradikalischen Mechanismus, wie die Bildung von Copolymeren überzeugend zeigt^[80].

Durch Verdünnung läßt sich in einigen Fällen die Copolymerenbildung in Richtung Cyclobutanbildung verschieben. Beispiele hierfür sind die Reaktionen von Dimethyl(dicyanmethylen)malonat mit Styrol^[80], von Methyl-2,5-dihydro-2,5-dioxo-3-furancarboxylat mit Styrol^[90] und von Isobutylvinylsulfid mit Trimethyl-ethylentetracarboxylat^[83]. Dies ist in Einklang mit der Annahme einer gemeinsamen Vorstufe für die Bildung von Copolymeren und kleinen Molekülen.

Durch Zusatz eines unpolaren dritten Monomers, das für sich allein radikalisch polymerisiert und mit den beiden anderen Monomeren ein Terpolymer bildet, läßt sich die Entstehung der Copolymere über Radikale beweisen. Methylmethacrylat als Reaktionsmedium für *p*-Methoxystyrol und trisubstituierte Alkene mit Cyan- und Methoxycarbonylsubstituenten ergaben nur in solchen Fällen Terpolymere, in denen sich der diradikalische Charakter des Tetramethylens durch spontane alternierende Copolymerisation zu erkennen gab^[124].

2.3. Übergang von diradikalischem zu zwitterionischem Verhalten

Diradikalisches Verhalten bleibt selbst dann bestehen, wenn aufgrund der Substituenten zwitterionisches Verhalten durchaus zu erwarten wäre, z. B. bei der Reaktion von Dimethyl-cyanfumarat oder Dimethyl-dicyanfumarat mit *p*-Methoxystyrol^[98]. Ein möglicher fließender Übergang



R = H₃COOC

Tabelle 1. Reaktionen zwischen π -Bindungen über Tetramethylene mit Kohlenstoff-Gerüst. Char.: Vorherrschender Charakter des Tetramethylens. – Sämtliche Substituenten an Phenylgruppen sind *p*-ständig.

π -Acceptor	π -Donor	Produkte kleine Moleküle	Polymer	Mechanismus	Lit.	Char.
=	=	Cyclobutan		DR	[37]	1, L
C_6H_5	C_6H_5	Cyclobutan		DR	[38]	1, L
		Diels-Alder-Add.		konzer- tiert	[38]	
			Homopol.	Radikal aus Diels-Alder-Add.	[38]	[f]
C_6F_5	C_6F_5	Cyclobutan	Homopol.	DR	[39]	1, L
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$	Cyclobutan			[40]	1, L
	C_6H_5	Cyclobutan		DR	[41]	1, L
	C_6H_5	Cyclobutan		DR	[41]	1, L
	OR	Cyclobutan		DR	[41]	1, L
$\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$	$\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$	Cyclobutan		DR	[40–43]	1, L
$\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	$\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	Cyclobutan			[42]	1, L
	C_6H_5	Cyclobutan		DR	[44, 45]	1, L
C_6H_5	NR_2	Cyclobutan		ZI	[46]	+, –
		Diels-Alder (C=O)		ZI	[46]	+, –

Abkürzungen für Tabellen 1–4



Butadien bzw. 1-Buten	$\text{D} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{A}$ bzw. $\text{D} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{A}$
Copol.	Copolymer (1:1 alternierend)
CT	Charge-Transfer-Komplex als Vorläufer von Radikalen
Cyclobutan bzw. Cyclobuten	 bzw. 
Cyclohexan	2:1-Addukt mit Cyclohexan-Gerüst
Diels-Alder-Add.	Diels-Alder-Addukt
Diels-Alder (arom.)	Diels-Alder-Addukt unter Einbeziehung des aromatischen Ringes (Wagner-Jauregg-Addukt)
Diels-Alder (C=O)	Diels-Alder-Addukt unter Einbeziehung der Ester- oder Ketogruppe, Hetero-Diels-Alder
DR	diradikalisches Tetramethylen; *, * bedeutet 1, L
En-Reaktion	En-Reaktionsprodukt
Homopol.	Homopolymer
ion.	ionischer Mechanismus
konzer- tiert	konzentrierter Mechanismus
Metathese	Metathese-Produkt
Poly-Kombin.	Poly-Kombination
radik.	radikalischer Mechanismus
Radikal aus Diels-Alder-Add.	Radikal aus einem Diels-Alder-Addukt (siehe Tabelle 4)
Radikalkette	Radikalketten-Mechanismus
Ringöffnung	Ringöffnungspolymerisation
SET	Einelektronenübergang (Single Electron Transfer)
Umlag.	Wagner-Meerwein-Umlagerungsprodukt
unspez. Copol.	unspezifisches Copolymer (Monomereinheiten statistisch verteilt)
ZI	zwitterionisches Tetramethylen; *, * bedeutet +, –

Tabelle 1 (Fortsetzung).



π -Acceptor	π -Donor	Produkte kleine Moleküle	Polymer	Mechanismus	Lit.	Char.
COOR	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Cyclobutan		DR	[41]	1, L
CH_3	COOR	1-Buten		DR	[47]	1, L
	CH_3	Cyclobutan		konzer- tiert	[48]	
			Homopol.	DR	[49]	
	C_6H_5		Copol.		[50]	1, L
	SR		Copol.	CT	[51]	1, L
	NCz		Copol.	SET	[52]	1, L
	[a]					
COOR		Cyclobutan	Copol.	CT	[53, 54]	1, L
C_1						
COOR	SR		Copol.	CT	[51]	1, L
	OR	Cyclobutan		ZI	[55]	+, –
	OR					
	NR_2	Cyclobutan		ZI	[56, 57]	+, –
COOR	C_6H_5		Copol.		[58]	1, L
ROOC	SR		Copol.	CT	[51, 59]	1, L
	OR	Cyclobutan		ZI	[55]	+, –
	OR					
	NR_2	Cyclobutan		ZI	[56, 60]	+, –
COOR	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$		Copol.	SET	[61]	1, L
F_2	OR		Copol.	SET	[61]	1, L
CN	CN	1-Buten		konzer- tiert	[48]	1, L
CH_3	CH_3					
CN		Cyclobutan	Copol.	CT	[53, 54]	1, L
C_1						
CN	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Cyclobutan		DR	[41, 62]	1, L
	$\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$	Cyclobutan		DR	[41, 62]	1, L
	$\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	Cyclobutan		DR	[41]	1, L
CN		Cyclobutan		DR	[63]	1, L
		Cyclobutan		DR	[64]	1, L
C_6H_5		Diels-Alder (arom.)		konzer- tiert	[65]	
			Copol.	Radikal aus Diels-Alder-Add.	[65]	[f]
SR			Copol.	CT	[51]	
NCz			Homopol.	SET	[52, 66]	Grenzfall
[a]			Copol.			
NR_2		Cyclobutan		ZI	[56, 57]	+, –
NR_2		Cyclobuten		ZI	[11]	+, –
SR						

Tabelle 1 (Fortsetzung).

π -Acceptor	π -Donor	Produkte kleine Moleküle	Polymer	Mechanismus	Lit.	Char.
		Cyclobutan		ZI	[67]	+, -
		Cyclobutan	Homopol.	ZI	[24]	+, -
		Cyclobutan		ZI	[56]	+, -
		Diels-Alder (arom.)	Copol.	konzer- tiert	[68]	
				CT Radikal aus Diels- Alder- Add. SET	[59, 69, 70] [38]	1, L [f]
			Copol.		[72]	1, L
			Copol.	CT	[59, 73, 74]	1, L
			Copol.	CT	[74, 75]	1, L
			Copol.	CT	[73]	1, L
		Cyclohexan		ZI	[76]	+, -
			Copol.	CT	[59, 77]	1, L
		Cyclobutan	Homopol. Copol.	ZI Ring- öffnung	[78] [78]	Grenz- fall
		Cyclobutan Cyclohexan		ZI	[79] [79]	+, -
		Cyclohexan		ZI	[56]	+, -
			Copol.	DR	[80]	1, L
		Diels-Alder (C=O)		konzer- tiert	[81]	
		1-Buten Diels-Alder (C=O)	Copol.	DR konzer- tiert	[81] [82]	1, L
		Cyclobutan Diels-Alder (C=O)		ZI	[83, 84]	1, L
				konzer- tiert	[84, 85]	
		Cyclobutan	Copol. Homopol.	ZI	[83] [85]	1, L +, -
		Cyclobutan		ZI	[86]	+, -
		Cyclobutan Cyclohexan 1-Buten Cyclobutan		ZI ZI ZI	[87] [87] [87]	+, - +, - +, -

Tabelle 1 (Fortsetzung).

π -Acceptor	π -Donor	Produkte kleine Moleküle	Polymer	Mechanismus	Lit.	Char.
		Cyclobutan 1-Buten		CT	[88]	+, -
		Cyclobutan		DR	[81]	1, L
		Cyclobutan		ZI	[89]	+, -
		Cyclobutan		ZI	[85]	+, -
		Cyclobutan		ZI	[86]	+, -
		1-Buten		ZI	[87]	+, -
		1-Buten Cyclobutan		CT	[88]	+, -
			Copol.	DR	[80]	1, L
		Diels-Alder (arom.)		konzer- tiert	[90]	
		Diels-Alder (arom.)	Copol.	DR konzer- tiert	[90] [91]	1, L
		Diels-Alder (C=O)	Copol.	DR konzer- tiert?	[91] [91]	1, L
		Cyclobutan	Copol.	DR ZI	[91] [92]	1, L +, -
		Cyclobutan		ZI	[93]	+, -
			Copol.	DR	[94-96]	1, L
		Diels-Alder (arom.)		konzer- tiert	[95]	
		Diels-Alder (C=O)	Copol. [c]	DR konzer- tiert?	[95] [95, 83]	1, L
		Diels-Alder (C=O)	Copol.	konzer- tiert?	[94] [82]	1, L
		Diels-Alder (C=O)	Copol.	DR konzer- tiert?	[82, 87] [83]	1, L
		Cyclobutan	Homopol.	ZI	[86]	+, -
			Copol.	CT	[97]	1, L
		Cyclobutan	Homopol.	ZI	[85]	+, -
		Diels-Alder (C=O)		konzer- tiert?	[83]	
		Cyclobutan		ZI	[85]	+, -
		Diels-Alder (C=O)		konzer- tiert?	[83, 98]	
			Copol.	DR	[98]	1, L

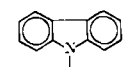
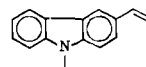
Tabelle 1 (Fortsetzung).

π -Acceptor	π -Donor	Produkte kleine Moleküle Polymer	Mechanismus	Lit.	Char.
		Diels-Alder (C=O)	konzer-tiert?	[83]	
		Cyclo-butan	Homo-pol.	[99]	+, -
		Cyclo-butan	Homo-pol.	[99]	+, -
		Cyclo-butan	Homo-pol.	[99]	+, -
		Cyclo-butan		[64]	+, -
		Cyclo-butan		[92]	+, -
		Cyclo-butan		[100]	+, -
		Cyclo-butan		[101]	+, -
		Cyclo-butan		[102]	+, -
		Diels-Alder-Add.	konzer-tiert	[103]	
		Cyclo-hexan	Copol.	[103]	1, L
		Cyclo-butan	Homo-pol.	[103, 104]	Grenz-fall
		Cyclo-butan		[16, 103, 105]	+, -
		Cyclo-butan	Homo-pol.	[16, 103]	+, -
		Cyclo-hexan	Homo-pol.	[16]	+, -
		Cyclo-butan	Copol.	[81]	1, L
		Cyclo-butan		[90]	+, -
		Cyclo-butan	Copol.	[81]	1, L
		Cyclo-butan		[85]	+, -
		Cyclo-butan		[85]	+, -
		Cyclo-hexan Meta-these		[85]	+, -
		Cyclo-butan	Homo-pol.	[97]	+, -
		Buta-dien	Homo-pol.	[106]	+, -
		Buta-dien		[106]	+, -
		Cyclo-butan	Copol.	[80]	Grenz-fall
		Cyclo-butan	Copol.	[80]	Grenz-fall

Tabelle 1 (Fortsetzung).

π -Acceptor	π -Donor	Produkte kleine Moleküle Polymer	Mechanismus	Lit.	Char.
		1-Buten	ZI	[107]	+, -
		Cyclo-butan	ZI	[107]	+, -
		Cyclo-butan	ZI	[107]	+, -
		Cyclo-butan	DR	[108]	+, -
		Cyclo-butan	ZI	[109]	+, -
		Diels-Alder-Add.	konzer-tiert	[109]	
		Cyclo-butan Umlag.	ZI	[15]	+, -
		Cyclo-butan Umlag.	ZI	[15]	+, -
		Cyclo-butan Diels-Alder-Add.	konzer-tiert	[110, 111]	
		Cyclo-butan	ZI	[18]	+, -
		Cyclo-butan	ZI	[112, 28, 34]	+, -
		Meta-these [d]		[29]	
		Diels-Alder-Add. [e]	ZI	[113]	
		Cyclo-butan	ZI	[29, 111]	+, -
		Cyclo-butan	ZI	[22, 29, 17, 114-116]	+, -
		1-Buten	ZI	[117]	+, -
		Cyclo-butan	Homo-pol.	[118]	+, -
		Cyclo-butan		[67]	+, -
		Cyclo-butan		[23, 27]	+, -
		Cyclo-butan Buta-dien		[119]	+, -
		Buta-dien		[35]	+, -
		[g]	ZI \rightarrow SET	[120]	+, -
		Cyclo-butan	Homo-pol.	[26, 29]	+, -
		[a]	SET	[25]	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

π - Acceptor	π - Donor	Produkte kleine Moleküle	Poly- mer	Mecha- nismus	Lit.	Char.
	NR_2 SR'	ZI		ZI	[11]	+, -
	R_2N NR_2 R_2N NR_2	Radikal- Ionen- Paar		SET	[121]	
[a] NCz =  [b] 3-Cz = 						

[c] Inhibiert bei anionischer Polymerisation. [d] Hohe Temperatur. [e] Hoher Druck. [f] Siehe Tabelle 4. [g] Heterocyclen-Bildung.

von diradikalischem und zwitterionischem Charakter wird durch folgende Alkenpaare demonstriert: Vinylidencyanid 3/Styrol^[103, 105] und Dimethyl-dicyanmethylenmalonat 4/Styrol^[80] (andere Beispiele siehe Tabelle 1).

Die Orientierung der Substituenten in diesen Cycloaddukten ist mit zwitterionischem Charakter des Tetramethylens in Einklang.

2.4. Zwitterionische Tetramethylene

Eine sehr starke Donorgruppe an einem endständigen Kohlenstoffatom und eine sehr starke Acceptorgruppe am anderen führen zu zwitterionischen Zwischenstufen. Alkene mit derartigen Donoren enthalten Stickstoffsubstituenten; Beispiele sind *p*-Dimethylaminostyrol, *N*-Vinylamine oder *N*-Vinylcarbazol. Am Acceptorende begünstigen Cyangruppen zwitterionisches Verhalten. Aufgrund der Coulomb-Anziehung der Enden resultieren in derartigen Fällen höhere Ausbeuten an kleinen Molekülen, wie Cyclobutane und 2:1-Addukte mit Cyclohexan-Gerüst. Homopolymerisation wird nur dann beobachtet, wenn das kettenfortpflanzende Ion hochstabilisiert ist. Dieser Anforderung entsprechen *N*-Vinylcarbazol und Vinyl ether für Kettenfortpflanzung über Carbenium-Ionen und Nitroethylen sowie Acrylonitril für carbanionische Kettenfortpflanzung. *N*-Vinylcarbazol verhält sich jedoch in einigen Fällen anomal, indem es vorzugsweise Copolymere über ein diradikalisches Tetramethylen bildet.

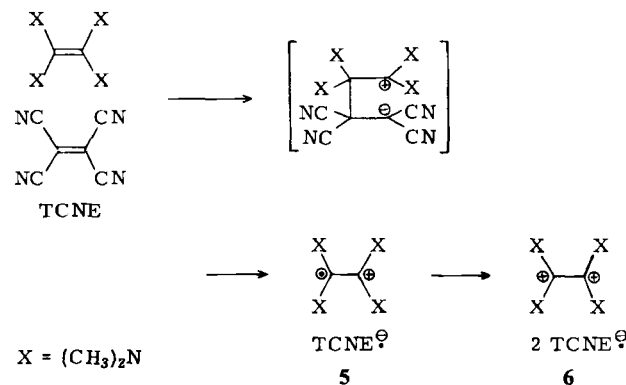
2.5. Übergang von Zwitterionen zu Radikationenpaaren

Wenn die beiden Enden sehr starke Donor- und Acceptorsubstituenten tragen, findet Einelektronenübergang statt. Ein Grenzfall ist die Reaktion des Enamins von Cyclohexanon mit Tetracyanethylen^[120]. Bei tiefer Temperatur bildet sich ein stabiles 1,4-Zwitterion. Bei Raumtemperatur erfolgt Elektronenübergang zum Radikationenpaar, welches, via Wasserstoffübertragung, zu den beobachteten Produkten führt.

2.6. Stabile Radikationenpaare

Im Extremfall, bei äußerst hoher Donor- und Acceptorwirkung werden schließlich Radikationenensalze gebildet, z. B. 5 und 6.

Die β -Substituenten verhindern eine Bindungsbildung, und die hochsymmetrischen Strukturen ermöglichen eine weitgehende Stabilisierung des Radikations^[121].



3. Reaktionen von Alkenen mit Azo- und Carbonylverbindungen

3.1. 1,2-Diazatetramethylene

Unser Konzept der Initiierung durch Bindungsbildung läßt sich auf Reaktionen von Donormolekülen mit Acceptor-molekülen übertragen, die π -gebundene Heteroatome enthalten. Eingehende Untersuchungen der Reaktionen von Diethylazodicarboxylat und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion zeigten, daß eine Vielzahl kleiner Moleküle und Polymere entsteht, und demonstrieren vollständige Analogie zu den Systemen mit Kohlenstoff-Gerüst (Tabelle 2).

Bei den Reaktionen von Diethylazodicarboxylat mit sehr elektronenreichen Alkenen – *N*-Vinylcarbazol und Vinylethern – führen zwitterionische Zwischenstufen zu Homopolymeren oder Cyclobutanen. Mit fast allen anderen Alkenen entsteht unter Wasserstoffverschiebung das En-Reaktionsprodukt. Cyclopenten und Cyclohexen bevorzugen eine Radikalkettenreaktion. Eine mögliche Interpretation für diese spontane Startreaktion ist die Initiierung durch Bindungsbildung (andere Interpretationsmöglichkeiten siehe Abschnitt 8.1). Diethylazodicarboxylat geht mit *cis*-Dienen [4+2]-Cycloadditionen ein. Diese verschiedenen Reaktionsverläufe entsprechen vollständig den bei Alken-Alken-Reaktionen beobachteten, nämlich der nicht über Ketten erfolgenden Bildung kleiner Moleküle einerseits und den Radikalketten-Copolymerisationen andererseits. Die Gruppe $-\dot{\text{N}}-\text{COOCH}_3$ ist hinsichtlich der Bevorzugung von diradikalischem oder zwitterionischem Verhalten ein Grenzfall wie eine $-\dot{\text{C}}(\text{CN})-\text{COOR}$ -Gruppe bei einem Tetramethylen mit Kohlenstoff-Gerüst.

4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion ist aufgrund seiner Imidstruktur extrem elektrophil. Dementsprechend bildet es mit den meisten Alkenen in Tabelle 2 zwitterionische Zwischenstufen. Wasserstoffverschiebung führt dann zum

En-Reaktionsprodukt, oder es entstehen Diazacyclobutane. Mit Alkenen, die starke Donorgruppen enthalten, ist die Diazacyclobutanbildung reversibel. (Die Copolymere, die bei der Reaktion von Triazolindion mit Vinylethern oder *N*-Vinylaminen entstehen, werden vermutlich durch Polyrekombination von 1,4-Zwitterionen – nicht über einen radikalischen Mechanismus – gebildet; siehe Abschnitt 8.1.) Wagner-Meerwein-Umlagerungen bestätigen in einigen Fällen das zwitterionische Verhalten^[31,32]. Die Triazolindiongruppe ist hinsichtlich der Begünstigung eines zwitterionischen Charakters ähnlich zu bewerten wie zwei endständige Cyangruppen. Mit *cis*-Dienen entstehen Diels-Alder-Addukte, allerdings nicht mit 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien. Interessanterweise wurde ein Gleichgewicht

zwischen einem diradikalischen und zwitterionischen Diazatetramethylen postuliert; das Zwitterion konnte in der Tat mit Essigsäure abgefangen werden^[125].

3.2. 1-Oxatetramethylene

Die Reaktionen des stark elektrophilen Hexafluoracetons mit Alkenen wurden ausschließlich auf der Basis zwitterionischer Zwischenstufen diskutiert^[126]. Das Zwitterion konnte dadurch abgefangen werden, daß es die kationische Polymerisation von Allylglycidylether initiiert. Die Reaktionen von Bis(trifluormethyl)keten mit elektronenreichen Alkenen verlaufen ebenfalls über Zwitterionen, wie durch Homopolymerisation des Vinylethers gezeigt

Tabelle 2. Reaktionen zwischen π -Bindungen über Heterotetramethylene. 1-Buten, Butadien, Cyclobutan und Cyclobuten stehen bei den Reaktionen über 1,2-Diazatetramethylene und 1-Oxatetramethylene für die entsprechenden Heteroverbindungen. – Char.: Vorherrschender Charakter des Heterotetramethylens.

π -Acceptor	π -Donor	Produkte kleine Moleküle Polymer	Mechanismus	Lit.	Char.
		1-Buten	Radikal-kette	[129]	1, L
		1-Buten	konzer-tiert	[129]	
		En-Reaktion	ZI	[130]	+, –
		Diels-Alder-Add.	konzer-tiert	[130]	
		1-Buten	konzer-tiert	[131]	1, L
		Cyclobutan	ZI	[132]	+, –
		Diels-Alder (C=O)	konzer-tiert	[132]	
		Diels-Alder (C=O)	konzer-tiert	[132]	
		Diels-Alder (C=O)	konzer-tiert	[133]	
		1-Buten	ZI	[133]	+, –
		Cyclobutan	ZI	[134]	+, –
		Homo-pol.	CT	[135]	+, –
		1-Buten	konzer-tiert	[136, 137]	+, –
		Diels-Alder-Add.	konzer-tiert	[125]	
		[b]	ZI \leftrightarrow DR	[125]	+, –
		Cyclobutan	ZI	[138]	+, –
		Cyclobutan	ZI	[132]	+, –
		Diels-Alder (arom.)	konzer-tiert	[68, 139]	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

π -Acceptor	π -Donor	Produkte kleine Moleküle Polymer	Mechanismus	Lit.	Char.
		Umlag.	ZI	[140, 141]	+, –
		Cyclobutan	ZI	[140]	+, –
		Copol.	Poly-Kombin.	[140]	
		Cyclobutan	ZI	[142]	+, –
		Copol.	Poly-Kombin.	[142]	
		Cyclobutan	ZI	[132]	+, –
		Cyclobutan	ZI	[143]	+, –
		Copol.	Poly-Kombin.	[143]	
		Copol.		[144]	1, L
		Cyclobutan	ZI	[145, 146]	+, –
		Oxetan	ZI	[127]	+, –
		Cyclobutan	ZI	[127]	
		Oxetan	Homo-pol.	ZI	[127, 147] +, –
		β -Pinen	En-Reaktion	konzer-tiert	[148]
		Oxetan	ZI	[149]	+, –
		Oxetan	ZI	[126]	+, –
		Oxetan	ZI	[126]	+, –
		En-Reaktion	konzer-tiert	[128]	
		En-Reaktion	ZI	[150]	+, –
		En-Reaktion	ZI	[151]	+, –
		β -Lactam, En-Reaktion	ZI	[152]	+, –

[a] Siehe Fußnote [a] zu Tabelle 1. [b] Essigsäure-Addukt von Tetramethylen.

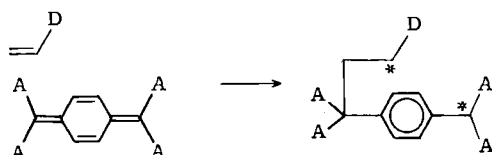
wurde^[127]. Andererseits konnte unter Anwendung des Deuteriumisotopeneffektes nachgewiesen werden, daß Dimethylmesoxalat konzentriert reagiert^[128].

Die Umsetzungen von Donor- mit Aczeptormolekülen, die π -gebundene Heteroatome enthalten, folgen den gleichen Trends wie die Reaktionen der Alkene. Aufgrund des sehr stark elektrophilen Charakters dieser Stickstoff- und Sauerstoffacceptoren haben die entsprechenden Hetero-Tetramethylene häufig zwitterionischen Charakter.

4. Reaktionen von Alkenen mit *p*-Chinodimethanen und Chinonen

4.1. Tetramethylene mit *p*-Phenylengruppen

Das Konzept der Initiierung durch Bindungsbildung kann weiterhin auf Polymerisationen 7,7,8,8-tetrasubstituierter Chinodimethane (Tabelle 3) ausgedehnt werden, die gegenüber einigen Donoralkenen als Acceptoren wirken. Hier werden keine kleinen Moleküle gebildet, doch stimmt das Polymerisationsschema mit dem für Acceptoralkene beobachteten überein.

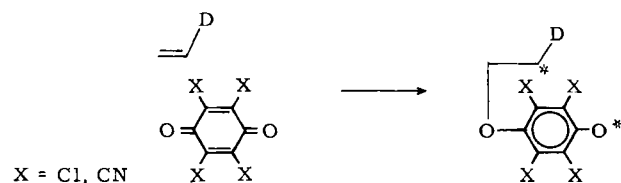


7,7,8,8-Tetrakis(methoxycarbonyl)chinodimethan copolymerisiert spontan mit Styrol und anderen Vinylmonomeren, was auf eine diradikalische Zwischenstufe hinweist. 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan copolymerisiert mit Styrol. Dies deutet an, daß ein Tetramethylen mit *p*-Phenylengruppe wegen seiner Arylgruppe am reaktiven Zentrum einen stärker diradikalischen Charakter aufweist als das entsprechende vom Alken abgeleitete Tetramethylen. 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan induziert jedoch kationische Polymerisation von Vinylethern über eine zwitterionische Zwischenstufe, die mit Methanol abgefangen werden konnte^[16,17]. Das stärker elektrophile 7,7,8,8-Tetracyan-2,3,5,6-tetrafluorchinodimethan kann beim weniger elektronenreichen β -Chlorvinylether eine kationische Homopolymerisation einleiten.

Bei den weniger elektrophilen chloresubstituierten Chinodimethanen sind die entstehenden Copolymere nicht alternierend; sie enthalten vielmehr einen Überschuß an Chinodimethan. Diese Reaktionen können als Grenzfälle des hier vorgeschlagenen Mechanismus und der diradikalischen Kupplung, nachgewiesen für das unsubstituierte Molekül^[153], angesehen werden (siehe Abschnitt 8.1).

4.2. Tetramethylene mit *p*-Phenylendioxygruppen

Die elektrophilen Chinone Tetrachlor-*p*-benzoquinon (Chloranil) und Dichlordicyan-*p*-benzoquinon können ent-



weder copolymerisieren oder ionische Polymerisationen von Alkenen einleiten. Die hohe Elektronegativität der sauerstoffs-substituierten *p*-Phenylengruppe begünstigt einen zwitterionischen Charakter der Tetramethylen-Zwischenstufen (Tabelle 3).

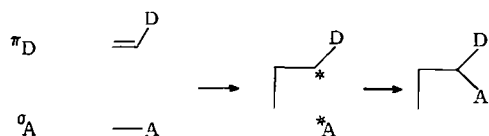
Tabelle 3. Reaktionen über (Hetero)Tetramethylene mit *p*-Phenylengruppen. Char.: Vorherrschender Charakter des (Hetero)Tetramethylens.

Acceptor		Polymere	Mechanismus	Lit.	Char.
Chinodimethan					
7,7,8,8-Cl ₄		unspez. Copol.	DR Poly-Kombin.	[154]	1, L
2,5,7,7,8,8-Cl ₆		unspez. Copol.	DR Poly-Kombin.	[154]	1, L
		unspez. Copol.	DR Poly-Kombin.	[154]	1, L
		unspez. Copol.	DR Poly-Kombin.	[154]	1, L
2-CN-7,7,8,8-Cl ₄		unspez. Copol.	DR Poly-Kombin.	[155]	1, L
7,7,8,8-(COOR) ₄		Copol.	CT	[156]	1, L
		Copol.	CT	[156]	1, L
		Copol.	CT	[156]	1, L
7,7,8,8-(CN) ₄		Copol.	CT	[156]	1, L
		Copol.	CT	[157]	1, L
		Homopol. [b] Copol. [c]	CT	[158]	Grenzfall
		Homopol. [d]	SET	[159, 160]	+, -
		Homopol.	SET	[16, 17]	+, -
		Homopol.	CT	[161]	+, -
		Homopol.	CT	[162]	+, -
7,7,8,8-(CN) ₄ , 2,3,5,6-F ₄		Copol.	CT	[163]	1, L
		Copol.	CT	[163]	1, L
		Copol.	CT	[163]	1, L
		Homopol.	CT	[163]	+, -
Chinon					
2,3,5,6-Cl ₄		Homopol.	ZI	[164]	+, -
2,3-Cl ₂ , 5,6-(CN) ₂		Copol.	CT	[165]	1, L
		Homopol.	SET	[16, 17, 165]	+, -

[a] Siehe Fußnote [a] zu Tabelle 1. [b] In Ethylencarbonat. [c] In Acetonitril. [d] In polarem Lösungsmittel.

5. Reaktionen von Alkenen mit Halogenen und Peroxiden

Manche σ -Bindungen sind etwa so schwach wie π -Bindungen. Das allgemeine Konzept des Starts durch Bindungsbildung läßt sich auch auf solche labilen σ -Bindungen anwenden.



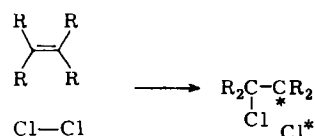
*, * bedeutet +, - oder \uparrow , \downarrow

Zahlreiche derartige Mechanismen für Reaktionen von Molekülen ohne Doppelbindung mit Alkenen, welche zur spontanen Bildung von Radikalen führen, wurden bereits von Pryor^[19] und von Harmony^[166] in Übersichten als „Molekül-unterstützte Homolyse“ bezeichnet und behandelt. Molekül-unterstützte Heterolyse ist ebenfalls bekannt, z. B. bei der Reaktion von Brom und anderen Agentien mit Alkenen.

Die Fragmente vereinigen sich zu kleinen Molekülen, die den kleinen Molekülen bei Alkenreaktionen entsprechen. Der Charakter der *,*-Zentren muß mit physikalisch-organischen Methoden bestimmt werden, z. B. durch Analyse von Lösungsmittelleffekten und von strukturellen Effekten. Wenn die Fragmente jedoch dem Lösungsmittelkäfig entweichen, vermögen sie Kettenreaktionen, entsprechend der Polymerisation, einzuleiten. Sowohl Pryor^[19] als auch Harmony^[166] beschreiben derartige, durch Radikale initiierte Kettenreaktionen. So wie zwitterionisch initiierte Polymerisationen seltener als diradikalisch initiierte sind, fanden wir auch nur sehr wenige spontan initiierte ionische Kettenreaktionen (siehe Tabelle 4).

5.1. Halogene

Poutsma^[167] beschrieb die spontane thermische Addition von Chlor an Alkene. Dabei konkurriert die ionische, nicht über eine Kettenreaktion verlaufende Addition mit einer radikalischen Kettenreaktion. Dies ist somit ein Grenzfall. Hinweise für die Konkurrenz dieser beiden Reaktionswege leitet Poutsma unter anderem aus folgenden Beobachtungen ab: Spontane Reaktionen, selbst im Dunkeln bei -78°C ; kein Sauerstoffeffekt; überzeugende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen; Lösungsmittelleffekte; Verdünnungseffekte; Abfangen von Cl^\bullet durch Cyclohexan; Wirksamkeit von Abfangreagentien für Radikale.



*, * bedeutet +, - und/oder \uparrow , \downarrow

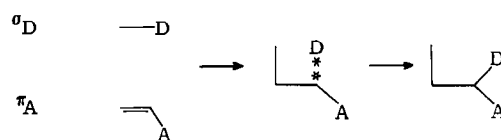
Brom reagiert mit Alkenen meistens über einen ionischen Weg^[168]. Im Gegensatz hierzu setzt sich Iod mit Styrol radikalisch um^[169]. Fluor ist derart reaktiv, daß nur die Reaktion mit Tetrachlorethylen untersucht werden konnte, mit dem es spontan Radikale bildet^[170].

5.2. Peroxide

Peroxide reagieren mit Alkenen spontan^[171]. Eine „unmittelbare Reaktion“, vorwiegend ionisch, konkurriert mit einer Radikalketten-Reaktion. Benzoylperoxid setzt sich spontan mit *N*-Vinylcarbazol zu zwei Polymeren um, von denen eines ionisch, das andere radikalisch gebildet wird^[172-175]. Dies kann man auf eine Konkurrenz von Ionen- und Radikalbildung bei der Initiierung durch Bindungsbildung zurückführen. In diesem Fall kann auch ein Eielektronenübergang durchaus diskutabel sein, *N*-Vinylcarbazol verhält sich oft ungewöhnlich; weitere mechanistische Untersuchungen wären hier sicherlich von Interesse.

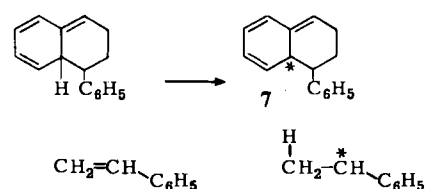
6. Reaktionen von Alkenen mit Verbindungen mit aliphatischen CH-Bindungen

Auch auf eine Reihe von $[\sigma_D + \pi_A]$ -Reaktionen, die unter Wasserstoffübertragung verlaufen, läßt sich das Konzept der Initiierung durch Bindungsbildung anwenden. Die CH-Bindung ist stark, ihre Bindungsenergie wird jedoch zurückgewonnen.

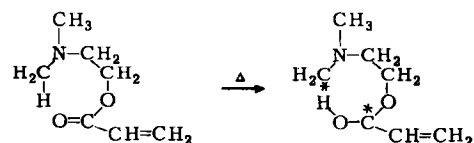


*, * bedeutet +, - und/oder \uparrow , \downarrow

Die spontane Polymerisation von Styrol scheint Reaktionen von 1-Phenyl-1,2,3,8a-tetrahydronaphthalin (Diels-Alder-Addukt von Styrol) mit anderen Styrolmolekülen einzuschließen^[176-178]. (Vom Produkt 7 ist nur eine Resonanzform gezeichnet.) In diesem Fall kennzeichnen die Sternchen radikalische Zentren, wie die radikalische Polymerisation von Styrol zeigt.



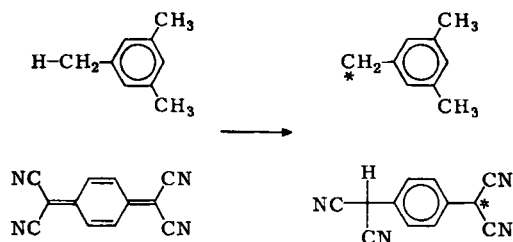
Initiation der intramolekularen Bindungsbildung tritt bei der Polymerisation von Dimethylaminoethylacrylat auf^[179].



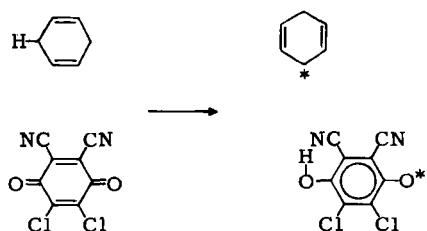
Die Sternchen zeigen hier radikalischen Charakter der entsprechenden Zentren an, wie die bereitwillig ablaufende thermisch initiierte radikalische Polymerisation demonstriert.

Auch diese Reaktionen werden durch polare Substituenten erleichtert. Die Umsetzung von Tetracyanodime-

than mit Mesitylen^[180] oder mit *p*-Methoxytoluol^[181] ist ein anderes Beispiel für eine $[\sigma_D + \pi_A]$ -Reaktion. In diesem Fall offenbart sich radikalischer Charakter, und die Reaktionen verlaufen rasch.



Die Umsetzung von Dichlordicyan-*p*-benzochinon mit 1,4-Cyclohexadien^[182] läßt sich in unserer Terminologie als durch Bildung der $[\sigma_D + \pi_A]$ -Bindung initiiert beschreiben.



Hier können die Sternchen aufgrund der Elektronegativität des Sauerstoffs mit +, - gleichgesetzt werden (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4. Reaktionen unter Einbeziehung von σ -Bindungen.

σ -Acceptor	π -Donor	Mechanismus	Lit.
Halogene			
Fluor	Tetrachlorethylen	radik.	[170]
Chlor	Cyclohexen	radik., ion.	[183, 184]
	Butadien		
	1-Buten	radik.	[185]
	Allylchlorid		
	Styrol		
	Isobuten	ion.	[185]
Brom	Cyclohexen	ion.	[168]
Iod	Styrol	radik.	[169]
<i>t</i> BuOCl	Styrol	radik.	[186]
Peroxide			
Benzoylperoxid	<i>N</i> -Vinylcarbazol	radik., ion.	[172-175]
	<i>N</i> -Vinylpyrrolidon	radik., ion.	[172]
<i>m</i> -Brombenzoylperoxid	<i>p,p'</i> -Dimethoxystilben	radik., ion.	[171, 187]
Phthaloylperoxid	Stilben	radik.	[188]
Acetylperoxid	Cyclohexen	radik.	[189]
<i>tert</i> -Butylhydroperoxid	Styrol	radik.	[190]
Peroxyssäuren	Alken	ion.	[191]
σ -Donor	π -Acceptor		
Mesitylen	Tetracyanidinomethan	radik.	[180]
1,3-Cyclohexadien	Dichlordicyan- <i>p</i> -benzochinon	ion.	[182]
	Styrol	Radikalkette	[19]
1-Phenyl-1,2,3,8a-tetrahydronaphthalin			
Cyclopenten	Diethylazodicarboxylat	Radikalkette	[192]
Dimethylaminoethylacrylat		Radikalkette	[179]

7. Ein „Periodensystem“ für den Organiker

Frühere Übersichten über Cycloadditionen haben die Ergebnisse der Polymerchemie nicht berücksichtigt. Die mechanistische Information, welche aus dem Polymerisationsverhalten folgt, ist jedoch vollständig mit den physikalisch-organischen Daten in Einklang. Insbesondere findet Huisgens Erwartung^[7], daß die endständigen Substituenten den Charakter des Tetramethylens bestimmen, durch unseren Überblick weitestgehende Bestätigung. Am Donorende stabilisieren Phenyl- und Vinylgruppen vorzugsweise ein Diradikal, während Gruppen mit harten Donoren wie Stickstoff und Sauerstoff ein Zwitterion begünstigen. Am Acceptorende begünstigen Diester, Cyanester, Anhydrid und Chlor diradikalischen, zwei Cyangruppen dagegen zwitterionischen Charakter.

Den Befund, daß der Charakter des Tetramethylens sowohl bei in der Organischen Chemie üblichen Umsetzungen als auch bei Polymerisationsreaktionen durch die endständigen Substituenten bestimmt wird, verdeutlicht eine systematische Darstellung des Reaktionsverhaltens von Alkenen in Form eines „Periodensystems für Alkene“ (Fig. 1)^[84, 193]. In dieser Darstellung sind die Acceptoralkene nach zunehmender Acceptoreigenschaft wie in Tabelle 1 aufgeführt. Wir haben gefunden, daß es möglich ist, die Donoralkene unter Zugrundelegung allgemeiner chemischer Erfahrung so anzuordnen, daß das Periodensystem einen Bereich mechanistischer Änderung aufweist. In einer derartigen Darstellung sollten in der Mitte kovalente Bindungen begünstigt sein, unterhalb dieses Bereiches und zur rechten Seite hin ionische. Darüber hinaus würde man zunehmende Reaktivität erwarten, wenn man von oben nach unten und zur rechten Seite hin fortschreitet.

Das Periodensystem verdeutlicht auch gleichmäßig zunehmende Reaktivität beim Übergang zu immer stärkeren Donor- und Acceptorgruppen. Dies beruht auf der „push pull“-Stabilisierung des Tetramethylens, sei es diradikalischer oder zwitterionischer Natur. Wenn ein Reaktionspartner zunehmend elektropositiv, der andere zunehmend elektronegativer wird, erfolgt Übergang von kovalenter zu ionischer Bindung.

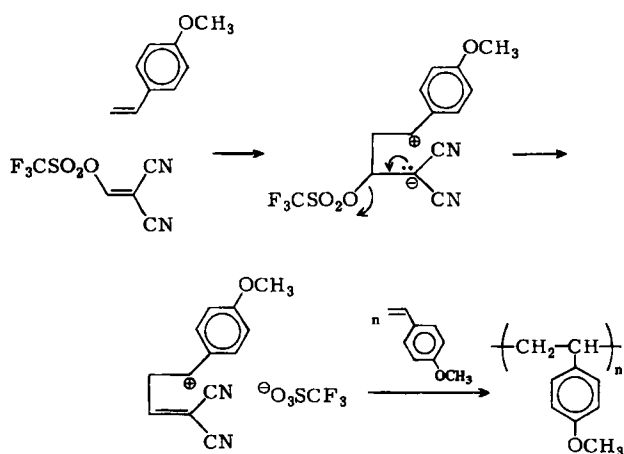
Dieses „Periodensystem“ ermöglicht Vorhersagen über neue Reaktionen. Die Umsetzungen von Azo- und Carbo-nylverbindungen sowie die anderen hier diskutierten Reaktionen lassen sich ebenfalls in dieses Periodensystem integrieren.

8. Kritische Betrachtung

8.1. Anmerkungen zur Polymerisation

Damit die Polymerisationsmethode anwendbar ist, müssen gewisse Kriterien erfüllt sein. Die Donor- und/oder Acceptorpartner müssen mono- oder 1,1-disubstituierte Alkene sein, damit sie auf radikalischem oder ionischem Weg homopolymerisieren können. Trisubstituierte Acceptoren werden mit monosubstituierten Donoren unter den Bedingungen radikalischer Reaktionen copolymerisieren, aber nicht homopolymerisieren. Tetrasubstituierte Acceptoren copolymerisieren nur in einigen wenigen Fällen, Homopolymere werden nicht gebildet.

liefert die Phasenseparation^[197] oder die Mikrophasenseparation^[195, 196], wobei das wachsende Ende vorzugsweise vom gleichen Monomer umgeben wird. Der dritte und wahrscheinlich wichtigste Faktor ist, daß eine zum anionischen Zentrum benachbarte Abgangsgruppe unter Bildung eines freien Carbenium-Ions, das kationische Polymerisation startet, austreten kann. In einigen Fällen entstehen Butadiene, wenn ein sehr stabiles Zwitterion gebildet wird. Bei der Reaktion von *N*-Vinylcarbazol mit Tetracyanethylen wird Cyanwasserstoff abgespalten^[25]; dies führt zu einer kationischen Homopolymerisation von *N*-Vinylcarbazol. Kationische Polymerisationen können wirkungsvoll mit Di- oder Tricyanethylenen, welche als Abgangsgruppe eine β -Chlor- oder β -Trifluormethansulfonat-Gruppe enthalten, gestartet werden^[198].



Schließlich können Carbenium-Ionen und Carbanionen in Konzentrationen koexistieren, in denen sie Polymerisationen einzuleiten vermögen, wie strahleninduzierte Reaktionen zeigen.

Diradikale als Startmoleküle können durch Rotation in die *trans*-Konformation übergehen oder können in dieser entstehen. Dementsprechend werden sie wirkungsvollere Initiatoren als 1,4-Zwitterionen sein. In Einklang mit dieser Vorstellung erfolgt bei den hier betrachteten Reaktionen weit mehr radikalische Copolymerisation als ionische Homopolymerisation. Wie *Huisgen* bereits anmerkte^[7, 22], verbleiben Zwitterionen infolge von Coulomb-Anziehung wahrscheinlich in der gewinkelten *gauche*-Konformation. Folglich kollabieren sie mit größerer Wahrscheinlichkeit zu kleinen Molekülen, wobei die Konformation für die jeweilige Produktbildung ausschlaggebend ist; somit können sie keine sehr wirkungsvollen Initiatoren für ionische Polymerisationen sein.

Wir haben Betrachtungen darüber angestellt, ob die Kupplung von Tetramethylenen zur Copolymerbildung beitragen kann. Die Polymerbildung durch Kupplung von zwitterionischen Zwischenstufen wurde von *Saegusa* zusammenfassend behandelt^[199]. Es wurde unter anderem postuliert, daß die sehr stabilen Zwitterionen aus 1-Phenyl-1,3,4-triazolin-3,5-dion und Vinylethern über diesen Reaktionsweg Copolymere bilden^[142]. Eine Kupplung von Diradikalen trägt zur Copolymerbildung bei Reaktionen von Chinodimethanen bei. Eine Kupplung würde sich im

erstgenannten Fall durch Kopf-Kopf-Strukturen und im letztgenannten durch Bildung von Copolymeren mit einem von 1:1 abweichenden Verhältnis der Reaktionspartner zeigen.

8.2. Anmerkungen zur Bildung kleiner Moleküle

Die Bildung von Cyclohexenen und En-Reaktionsprodukten über [4 + 2]- bzw. [2 + 2 + 2]-Reaktionen konkurriert mit stufenweise ablaufender [2 + 2]-Cycloaddition, die zu Cyclobutanen und 1-Butenen führt. Im Falle einer Aryl-Donorgruppe kann die Diels-Alder-Reaktion Ringkohlenstoffatome einbeziehen; bei Vinylgruppen kann Cyclohexen- mit Cyclobutanbildung konkurrieren; bei Alkylgruppen kann Wasserstoffverschiebung zu En-Reaktionsprodukten führen. Wenn die Acceptorgruppe eine Estergruppe ist, vermag Pyran- mit Cyclobutanbildung durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf zu konkurrieren^[82].

Derzeitige Theorien postulieren eine strenge Unterscheidung zwischen [2 + 2]- (konzertierte Reaktion, thermisch nicht erlaubt) und [4 + 2]-Cycloadditionen (konzertierte Reaktion, thermisch erlaubt)^[200, 201]. Nichtsdestoweniger neigen einige Forscher dazu, für [4 + 2]-Cycloadditionen einen kontinuierlichen Übergang von stufenweiser zu vollständig konzertierter Reaktionsweise in Betracht zu ziehen. Über Hetero-[4 + 2]-Cycloadditionen mit stufenweisem Ablauf wurde berichtet^[46]. Für die Systeme mit Kohlenstoff-Gerüst beschrieben *Gilchrist* und *Storr*^[202] Reaktionen, bei denen zwitterionische Zwischenstufen derart stabilisiert sind, daß eine stufenweise [4 + 2]-Cycloaddition möglich wird; weitere Beispiele sind bekannt^[18, 35, 92, 203–208]. *Firestone*^[209] schlug einen stufenweisen Mechanismus über spin-gepaarte Diradikale selbst für Diels-Alder-Reaktionen mit geringem polarem Charakter vor. Ähnliche Überlegungen lassen sich auf En-Reaktionen^[210] anwenden, die konzertiert bis zwitterionisch in den Fällen ablaufen können, in denen das Zwitterion aus Elektronegativitätsgründen besonders stabilisiert ist.

Für [4 + 2]-Reaktionen läßt sich immer noch nicht klar abgrenzen, wo der Übergang zwischen nichtkonzertiertem und konzertiertem Verlauf liegt^[211]. Das Polymerisationskriterium mag sich als nützlich für die genauere Definition der Demarkationslinie erweisen.

8.3. Geringe Bedeutung von Charge-Transfer-Komplexen und Radikationenpaaren bei thermischer Polymerisationsinitiiierung

Charge-Transfer-Komplexe und Radikationenpaare wurden als polymerisationsauslösende Spezies diskutiert (Übersichten siehe z. B. ^[24, 212]). Wir sind der Meinung, daß beide keinen wesentlichen Beitrag liefern, daß vielmehr Tetramethylene die tatsächlichen Initiatoren sind.

CT-Komplexe werden sicherlich bei vielen der hier betrachteten Reaktionen gebildet. Die gleichen Donor-Acceptor-Eigenschaften, welche die Bildung von „push pull“-Tetramethylenen erleichtern, begünstigen auch die

Entstehung von CT-Komplexen. Eine derartige Komplexbildung beruht jedoch nur auf schwacher zwischenmolekularer Wechselwirkung und beeinflusst in erster Linie die spektralen Eigenschaften und nicht die Reaktivität. Nichtsdestoweniger lassen sich die Gleichgewichtskonstanten für die Komplexbildung von Donor- und Acceptormonomeren in direkte Beziehung zu ihrer zunehmenden Reaktivität bei spontaner Polymerisation setzen, wie *Iwatsuki* und *Yamashita* fanden^[213]. Diese Forscher berichten auch, daß es mit zunehmender Gleichgewichtskonstante Übergänge von Copolymerisation zu ionischer Polymerisation und schließlich zu stabilen Produkten gibt; dies erinnert an unser vorangehend entwickeltes „Periodensystem“.

Hinsichtlich Radikationenpaaren als Zwischenstufen merken *Shirota* und *Mikawa*^[24] sowie *Tazuke* und *Okamura*^[66] an, daß der Einelektronenübergang bei Monomerenpaaren mit schwachen Donor- und Acceptoreigenschaften ungünstig ist.

Bei Alkenen mit wenigen Substituenten ist die Bildung eines Radikationenpaares, das nicht zum Tetramethylen unter Gewinn der gesamten Energie einer chemischen Bindung kollabiert, als sehr unwahrscheinlich anzusehen. Falls sie sich aber doch bilden, sollten die beiden Radikationen im Lösungsmittelkäfig, beschleunigt durch Coulomb-Anziehung, unmittelbar rekombinieren.

Einen weiteren Hinweis gegen einen Radikationen-Mechanismus bieten sterische Effekte von β -Substituenten. Trimethyl-ethylentetracarboxylat ist sehr viel reaktiver als Tetramethyl-ethylentetracarboxylat, obwohl letzteres eine höhere Elektronenaffinität hat, wie durch cyclische Voltammetrie gezeigt wurde^[214]. Auch Tricyanvinyl-trifluormethansulfonat ist weniger reaktiv als 2,2-Dicyanvinyl-trifluormethansulfonat^[198].

Selbst bei Tetracyanethylen, das bekanntermaßen extrem stabile Radikalanionen bildet, findet *Huisgen*^[7, 22] keinen Hinweis auf einen Einelektronenübergang bei der Reaktion mit Vinylethern. Noch beeindruckender ist die Bildung eines stabilen Zwitterions bei der Reaktion von Ketten-*S,N*-acetalen mit Tetracyanethylen ohne jegliche Evidenz für einen Einelektronenübergang^[11]. Cycloadditionen von Vinylsulfiden an Tetracyanethylen verlaufen über eine zwitterionische Zwischenstufe, nicht über ein Radikationenpaar^[23, 27]. Auch die Addition von Enaminen, z. B. Dimethylvinylamin, an Tetracyanethylen erfolgt über Zwitterionen^[35]. Nur in Extremfällen, z. B. bei der Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)ethylen^[121, 215] oder dem Enamin von Cyclohexanon^[120] mit Tetracyanethylen, tritt tatsächlich Einelektronenübertragung auf. Ähnlich könnte auch der auslösende Schritt bei der Reaktion von *N*-Vinylcarbazol mit Benzoylperoxid ein Einelektronenübergang sein^[172]. Ein derartiger Ablauf ist für die Reaktion von Dimethylanilin mit Benzoylperoxid bekannt^[216].

Gegen das Konzept des Einelektronenübergangs bei der Copolymerisation spricht schließlich auch der Befund, daß elektrochemisch aus Vinylethern erzeugte Radikalkationen dimerisieren^[217]. In keinem Fall wurden jedoch bei Cycloadditionen oder Polymerisationsreaktionen derartige Produkte gefunden.

Aus all den vorgenannten Gründen können wir konstatieren, daß Einelektronenübergang nur dann auftreten wird, wenn sterisch stark gehinderte oder durch Resonanz hochstabilisierte Radikationen gebildet werden können.

8.4. Verunreinigungen, Inhibitor- und Initiatorwirkung

Spurenverunreinigungen in einem Reaktionsgemisch können im Prinzip die Reaktion beschleunigen oder den Mechanismus verändern. Derartige Fälle wurden gelegentlich beobachtet.

Radikalreaktionen können durch Peroxide, Sauerstoff oder Licht beschleunigt werden. Beispielsweise wurde zunächst angenommen, daß die Copolymerisation von Norbornen mit Schwefeldioxid über eine Kupplung spontan gebildeter Diradikale verläuft^[218]. Später wurde jedoch gezeigt, daß diese Copolymerisation durch Spuren von Peroxidverunreinigungen eingeleitet wird^[219].

Hinsichtlich der Einleitung kationischer Polymerisationen durch saure Verunreinigungen zeigten *Shirota* und *Mikawa*^[24], daß Spuren von 2,5,6-Trichlor-3-hydroxy-*p*-benzochinon bei der durch Tetrachlor-*p*-benzochinon geförderten Polymerisation von *N*-Vinylcarbazol die eigentlichen Initiatoren sind. *Stille et al.*^[220] beschrieben die kationische Polymerisation von Vinylether, die durch eine Verunreinigung des Tetracyanethylens mit Tricyanethylen eingeleitet wird.

Die Radikalreaktionen von Nitroverbindungen mit Alkenen werden schließlich sogar durch diffuses Raumlicht gestartet^[221].

Nichtsdestoweniger schließen wir Verunreinigungen oder andere zufällige Effekte für die zur Debatte stehenden Reaktionen als nicht signifikant aus. Erstens werden Kettenreaktionen durch Verunreinigungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit verhindert wie gestartet. Zweitens finden viele der Reaktionen rasch und reproduzierbar in Abwesenheit von Luft oder Licht statt. Drittens ist die im „Periodensystem“ gezeigte Struktur-Eigenschafts-Beziehung in überzeugender Weise konsistent.

Absichtlich zugefügte Inhibitoren können selbstverständlich dazu dienen, Kettenreaktionen unter Begünstigung molekularer Reaktionen zu unterdrücken. Umgekehrt kann durch Zusatz ausgewählter Initiatoren gezielt ionische oder radikalische Kettenreaktion begünstigt werden. Auch die Donor- oder Acceptoreigenschaften des Lösungsmittels können zur Beeinflussung ionischer Polymerisationen verwendet werden. Auf diese Weise kann der Chemiker die Art des Endproduktes beeinflussen und das gewünschte erhalten.

9. Ausblick

Es ist wohlbekannt, daß reaktive Teilchen sich miteinander umsetzen. So gehen freie Radikale Kombination oder Disproportionierung mit nahezu diffusionskontrollierter Geschwindigkeit ein. Carbenium-Ionen vereinigen sich sehr bereitwillig mit Carbanionen.

Des weiteren ist gut bekannt, daß reaktive Teilchen mit einem Neutralkmolekül zu einem neuen Neutralkmolekül und wiederum einem reaktiven Teilchen reagieren. Solche Kettenreaktionen kennt man sowohl für ionische als auch für radikalische Kettenüberträger.

Wir wollen herausstellen, daß unser Konzept Reaktionen beschreibt, bei denen sich neutrale Moleküle miteinander zu reaktiven Teilchen umsetzen. Diese Teilchen füh-

ren dann direkt, ohne Kettenreaktion, zu Produkten, oder können eine radikalische oder ionische Kettenreaktion einleiten. Die Vielzahl der hier diskutierten Reaktionen verdeutlicht, daß dieser Prozeß weitverbreitet ist.

Wir hoffen, in Zukunft alle hier diskutierten Fälle in ein erweitertes „Organisches Periodensystem“, das alle Arten Donor- und Acceptor-moleküle umfaßt, einbinden zu können. Bevor dies jedoch geschehen kann, bedarf es noch vieler zusätzlicher experimenteller Information.

Auch weitere Reaktionen fügen sich vielleicht in dieses Schema ein, z. B. spontane Reaktionen von ungesättigten Molekülen wie Allenen, Alkinen, Ketenen, Singulett-Sauerstoff, Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid. Lewis-Säuren können mit dem Acceptoralken Komplexe bilden und dadurch dessen elektrophilen Charakter erhöhen, so daß sich die Position im „Periodensystem“ verschiebt. Die Oxidation von Alkenen und Kohlenwasserstoffen durch Elektrophile mit Cr=O- und Mn=O-Bindungen läßt sich möglicherweise ebenfalls in dieses Schema einordnen.

Eine quantitative Behandlung wäre äußerst wünschenswert. Hinsichtlich der Reaktanden lassen sich quantitative Messungen der Donor- und Acceptorfähigkeit z. B. über Oxidations- und Reduktionspotentiale und über Skalen der Nucleophilie und Elektrophilie in Betracht ziehen. Zur Korrelation der Reaktivitäten könnten sich Taft-Konstanten als nützlich erweisen. Zur Ermittlung der Stabilität der Tetramethylene und der Abschätzung ihres zwitterionischen oder diradikalischen Charakters könnten theoretische Studien nützlich sein.

Auch das Lösungsmittel muß bei diesen Reaktionen ausschlaggebende Bedeutung haben, ein Faktor, der in Zukunft noch näherer Untersuchung bedarf.

Der Autor schuldet seinen Kollegen Dr. Husam Rasoul, Dr. Mohamet Abdelkader, Dr. Anne Padias, Dr. Pierre Nogués und Dr. Robert Sentman sowohl für ihre experimentellen Beiträge als auch hinsichtlich der Interpretation großen Dank. Großzügige Unterstützung gewährte die „Division of Materials Research of the National Science Foundation“ (Grant DMR-81-06018). Großer Dank gilt auch Prof. Hiroshi Sumitomo von der Universität Nagoya sowie der „Japan Society for the Promotion of Science“ für eine Gastprofessur (Mai-Juli 1981), welche fruchtbare Diskussionen mit zahlreichen japanischen Wissenschaftlern ermöglichte, die auf diesem Gebiet erfolgreich tätig waren. Die vorliegende Arbeit wurde zum ersten Mal im Mai 1981 anlässlich des „Meeting of the Polymer Society of Japan“ in Kyoto vorgestellt. Des weiteren wurde sie beim „Macromolecular Symposium of the International Union of Pure and Applied Chemistry“ (Amherst, MA, Juli 1982) und beim „Welch Symposium“ (Houston, TX, November 1982) präsentiert.

Eingegangen am 9. Juni 1982,
in veränderter Fassung am 1. Februar 1983 [A 456]
Übersetzt von Dr. Scarlet Sustmann, Viersen

- [1] R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7091.
- [2] G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7892.
- [3] W. A. Pryor, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 12 (1971) 49.

- [4] L. M. Stephenson, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1988.
- [5] P. D. Bartlett, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5317.
- [6] a) J. S. Chikos, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 780; b) P. B. Dervan, D. S. Santilli, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3863.
- [7] R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 199.
- [8] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5409.
- [9] a) J. A. Berson in P. de Mayo: *Rearrangements in Ground and Excited States*, Academic Press, New York 1980, Vol. 1, S. 311; b) W. T. Borden, *React. Intermed.* 2 (1981) 175.
- [10] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* 84 (1972) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 92.
- [11] R. Gompper, W. Elser, H. J. Müller, *Angew. Chem.* 79 (1967) 473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 453.
- [12] H. G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 91 (1979) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 917.
- [13] K. D. Gundersmann, E. Roehrl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1661.
- [14] R. Huisgen, R. Schug, G. Steiner, *Angew. Chem.* 86 (1974) 47; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 80.
- [15] W. Weber, I. Erden, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 92 (1980) 387; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 387.
- [16] J. K. Stille, N. Oguni, D. C. Chung, R. F. Tarvin, S. Aoki, M. Kamachi, *J. Macromol. Sci. Chem.* A9 (1975) 745.
- [17] R. F. Tarvin, S. Aoki, J. K. Stille, *Macromolecules* 5 (1972) 663.
- [18] F. Kataoka, N. Shimizu, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 711.
- [19] W. A. Pryor in W. A. Pryor: *Organic Free Radicals*, ACS Symp. Ser. 69 (1978) 33.
- [20] A. T. Bottini, L. J. Cabral, V. Dev, *Tetrahedron Lett.* 1977, 615.
- [21] P. D. Bartlett, *Q. Rev. Chem. Soc.* 24 (1970) 473.
- [22] R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 117.
- [23] T. Okuyama, M. Nakada, K. Toyoshima, T. Fueno, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4546.
- [24] Y. Shiota, H. Mikawa, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* C16 (1977) 129.
- [25] C. E. H. Bawn, A. Ledwith, M. Sambhi, *Polymer* 12 (1971) 209.
- [26] T. Nakamura, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Makromol. Chem.* 135 (1970) 241.
- [27] H. Graf, R. Huisgen, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2594, 2595.
- [28] S. Nishida, I. Moritani, T. Teraji, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 1878.
- [29] J. K. Williams, D. W. Wiley, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2210.
- [30] F. K. Fleischmann, H. Kelm, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3773.
- [31] P. J. Wagner, K. C. Liu, Y. Noguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3837.
- [32] T. Sasaki, K. Kanematsu, M. Uchide, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4855.
- [33] W. Adam, O. DeLucchi, D. Scheutzw, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4130.
- [34] F. Kataoka, S. Nishida, *Chem. Lett.* 1980, 1115.
- [35] R. Gompper, *Angew. Chem.* 81 (1969) 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 312.
- [36] S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Adv. Polym. Sci. Jpn.* 2 (1971) 1.
- [37] L. M. Quick, D. A. Knecht, M. H. Back, *Int. J. Chem. Kinet.* 4 (1972) 61.
- [38] W. A. Pryor, L. D. Laswell, *Adv. Free-Radical Chem.* 5 (1975) 27.
- [39] W. A. Pryor, M. Iino, G. R. Newkome, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6003.
- [40] J. R. Lacher, G. W. Tompkin, J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1693.
- [41] W. H. Sharkey, *Fluorine Chem. Rev.* 2 (1968) 1.
- [42] A. L. Henne, R. P. Ruh, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 279.
- [43] B. Atkinson, C. Tsiamis, *Int. J. Chem. Kinet.* 11 (1979) 585.
- [44] P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, B. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 616.
- [45] L. K. Montgomery, K. Schueller, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 622.
- [46] I. Fleming, M. H. Karger, *J. Chem. Soc. C* 1967, 226.
- [47] M. Stickler, G. Meyerhoff, *Polymer* 22 (1981) 928.
- [48] C. J. Albisetti, D. C. England, M. J. Hogsd, R. M. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 472.
- [49] M. Stickler, G. Meyerhoff, *Makromol. Chem.* 181 (1980) 131, 913.
- [50] C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 1930.
- [51] H. Inoue, T. Otsu, *Makromol. Chem.* 153 (1972) 21.
- [52] L. P. Ellinger, *Polymer* 5 (1964) 559.
- [53] K. Nagai, S. Machida, T. Nonaka, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 773.
- [54] K. Nagai, S. Machida, *J. Macromol. Sci. Chem.* A16 (1981) 965.
- [55] K. C. Brannock, R. D. Burpitt, J. G. Thweatt, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 940.
- [56] K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt, C. A. Kelly, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 625; 29 (1964) 801, 813.
- [57] I. Fleming, J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.* 1964, 2165.
- [58] C. Walling, E. A. McElhill, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 2819.
- [59] T. Sato, M. Abe, T. Otsu, *J. Macromol. Sci. Chem.* A15 (1981) 367.
- [60] F. D. Lewis, T. I. Ho, R. J. De Voe, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5283.

- [61] H. K. Hall, Jr., Y. Okamoto, A. B. Padias, A. Deutschman, Jr., J. W. Berry, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 17 (1979) 3889.
- [62] A. L. Barney, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 3193.
- [63] E. C. Coyner, W. S. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 324.
- [64] H. K. Hall, Jr., C. D. Smith, D. E. Plorde, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2084.
- [65] K. Kirchner, H. Schlapkohl, *Makromol. Chem.* 177 (1976) 2031.
- [66] S. Tazuke, S. Okamura, *J. Polym. Sci. A-1* 6 (1968) 2907.
- [67] R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus, H. Häuser, *Chem. Ber.* 104 (1971) 873.
- [68] Th. Wagner-Jauregg, *Synthesis* 1980, 769.
- [69] M. Matsuda, K. Abe, *J. Polym. Sci. A-1* 6 (1968) 1441.
- [70] T. Sato, M. Abe, T. Otsu, *Makromol. Chem.* 178 (1977) 1061.
- [71] M. Raetzsch, R. Hoyer, M. Arnold, *Acta Polym.* 31 (1980) 572.
- [72] Th. Wagner-Jauregg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63 (1930) 3213.
- [73] T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* 123 (1969) 256.
- [74] T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Macromolecules* 1 (1968) 482.
- [75] S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* 89 (1965) 205.
- [76] S. M. McElvain, H. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 260.
- [77] T. Otsu, H. Inoue, *Makromol. Chem.* 128 (1969) 31.
- [78] N. Kushibiki, M. Irie, K. Hayashi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13 (1975) 77.
- [79] M. E. Kuehne, L. Foley, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 4280.
- [80] H. K. Hall, Jr., R. C. Sentman, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4572.
- [81] H. K. Hall, Jr., M. Abdelkader, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2948.
- [82] H. K. Hall, Jr., H. A. Rasoul, M. Gillard, M. Abdelkader, P. Nogues, R. C. Sentman, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 603.
- [83] H. K. Hall, Jr., H. Tanaka, unveröffentlicht.
- [84] J. K. Hall, Jr., P. Ykman, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 800.
- [85] M. Abdelkader, H. K. Hall, Jr., *J. Org. Chem.* 47 (1982) 292.
- [86] H. K. Hall, Jr., L. C. Dunn, A. B. Padias, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 835.
- [87] H. K. Hall, Jr., M. Abdelkader, M. E. Glogowski, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 6391.
- [88] M. E. Glogowski, H. K. Hall, Jr., *J. Macromol. Sci. Chem. A* 13 (1979) 369.
- [89] R. C. Sentman, Ph. D. Thesis, University of Arizona 1982.
- [90] H. K. Hall, Jr., unveröffentlicht.
- [91] H. K. Hall, Jr., P. Nogues, J. W. Rhoades, R. C. Sentman, M. Detar, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1451.
- [92] P. H. J. Ooms, M. A. Bertisen, H. W. Scheeren, R. J. F. Nivard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 1538.
- [93] P. H. J. Ooms, R. P. Bos, J. W. Scheeren, R. J. F. Nivard, *Recl. J. R. Nederl. Chem. Soc.* 96 (1977) 75.
- [94] T. Otsu, B. Yamada, S. Kusayama, S. Nagao, *Kobunshi Ronbunshu* 36 (1979) 797; *Chem. Abstr.* 92 (1979) 94753x.
- [95] H. A. A. Rasoul, H. K. Hall, Jr., *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2080.
- [96] J. B. Kinsinger, J. R. Panchak, R. L. Kelso, J. S. Bartlett, R. K. Graham, *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (1965) 429.
- [97] H. K. Hall, Jr., R. C. Daly, *Macromolecules* 8 (1975) 22.
- [98] H. K. Hall, Jr., K. Reineke, J. H. Ried, R. C. Sentman, D. Miller, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 361.
- [99] S. Proskow, H. E. Simmons, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5254.
- [100] J. P. Ortega, *Mem. R. Acad. Cienc. Exactas Fis. Nat., Madrid, Ser. Cienc. Fis.-Quim.* 9 (1979) 7; *Chem. Abstr.* 93 (1980) 45498e.
- [101] J. Bitter, J. Leitch, H. Partale, O. E. Polansky, W. Riemer, U. Ritter-Thomas, B. Schlamann, B. Stillerie, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1020.
- [102] P. H. J. Ooms, J. W. Scheeren, R. J. F. Nivard, *Synthesis* 1975, 260, 263.
- [103] H. Gilbert, F. F. Miller, S. J. Averill, E. J. Carlson, V. L. Folt, H. J. Heller, F. D. Stewart, R. F. Schmidt, H. L. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 1669.
- [104] J. K. Stille, D. C. Chung, *Macromolecules* 8 (1975) 83.
- [105] J. K. Stille, D. C. Chung, *Macromolecules* 8 (1975) 114.
- [106] J. K. Williams, D. W. Wiley, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2216.
- [107] W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1402.
- [108] A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 667.
- [109] S. Sarel, A. Felzenstein, J. Yovell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 859.
- [110] C. Ruecker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1663.
- [111] E. Ciganek, W. J. Linn, O. W. Webster in Z. Rappoport: *The Chemistry of the Cyano Group*, Interscience, New York 1970, S. 423.
- [112] F. Effenberger, O. Gerlach, *Chem. Ber.* 107 (1974) 278.
- [113] M. Nakahara, Y. Uosaki, M. Sasaki, J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Jpn.* 47 (1977) 119.
- [114] M. Sasaki, H. Tsuzuki, J. Osugi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1980, 1596.
- [115] J. von Jouanne, H. Kelm, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 151.
- [116] T. Arimoto, J. Osugi, *Chem. Lett.* 1974, 271.
- [117] D. Masilamani, M. E. Reumann, M. M. Rogic, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4602.
- [118] H. Noguchi, S. Kambara, *J. Polym. Sci. B* 3 (1965) 271.
- [119] S. Fries, K. Gollnick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 831.
- [120] C. Hubschwerlen, J. P. Fleury, H. Fritz, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2576.
- [121] N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* 96 (1963) 3223.
- [122] J. Lingnau, M. Stickler, G. Meyerhoff, *Eur. Polym. J.* 16 (1980) 785.
- [123] N. J. Barr, W. I. Bengough, G. Beveridge, G. B. Park, *Eur. Polym. J.* 14 (1978) 245.
- [124] H. K. Hall, Jr., H. A. A. Rasoul, M. Gillard, noch unveröffentlicht.
- [125] B. T. Gillis, J. D. Hagarty, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 330.
- [126] R. L. Adelman, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1400.
- [127] D. C. England, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 3312.
- [128] O. Achmatowicz, Jr., J. Szymoniak, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4774.
- [129] W. A. Thaler, B. Franzus, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2226.
- [130] B. T. Gillis, P. E. Beck, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 3177.
- [131] R. Huisgen, H. Pohl, *Chem. Ber.* 93 (1960) 527.
- [132] E. Körner von Gustorf, D. V. White, B. Kim, D. Hess, J. Leitch, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 1155.
- [133] J. H. Hall, M. Wojciechowska, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3348.
- [134] R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus, H. Häuser, *Chem. Ber.* 104 (1971) 873.
- [135] S. R. Turner, M. Stolka, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16 (1978) 1167.
- [136] S. Ohashi, K. Leong, K. Matyjaszewski, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3467.
- [137] S. Ohashi, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3472.
- [138] D. J. Pasto, A. F. T. Chen, *Tetrahedron Lett.* 1973, 713.
- [139] K. B. Wagener, S. R. Turner, G. B. Butler, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 10 (1972) 805.
- [140] K. B. Wagener, S. R. Turner, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1454.
- [141] K. B. Wagener, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3070.
- [142] G. B. Butler, L. J. Guilbault, S. R. Turner, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 9 (1971) 115.
- [143] L. J. Guilbault, S. R. Turner, G. B. Butler, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 10 (1972) 1.
- [144] L. J. Guilbault, S. R. Turner, G. B. Butler, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 13 (1972) 936.
- [145] M. E. Kuehne, P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4406.
- [146] M. Delaunoy, L. Ghosez, *Angew. Chem.* 81 (1969) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 72.
- [147] D. C. England, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4019.
- [148] R. T. Arnold, P. Veezagu, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5411.
- [149] P. H. J. Ooms, H. W. Scheeren, R. J. F. Nivard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 1048.
- [150] O. Achmatowicz, F. Werner-Zamojska, *Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. Troisième* 5 (1957) 923; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 6333.
- [151] O. Achmatowicz, M. Leplawy, A. Zamojski, *Rocz. Chem.* 30 (1956) 215; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 1087.
- [152] R. Graf, *Angew. Chem.* 80 (1968) 179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 172.
- [153] L. A. Errede, M. Szwarc, *Q. Rev. Chem. Soc.* 12 (1958) 301.
- [154] S. Iwatsuki, H. Kamiya, *Macromolecules* 7 (1974) 732.
- [155] S. Iwatsuki, K. Inoue, *Macromolecules* 10 (1977) 58.
- [156] S. Iwatsuki, T. Itoh, *Macromolecules* 13 (1980) 983.
- [157] S. Iwatsuki, T. Itoh, K. Horiuchi, *Macromolecules* 11 (1978) 497.
- [158] S. Iwatsuki, T. Itoh, S. Sadaiki, *Macromolecules* 14 (1981) 1608.
- [159] S. Iwatsuki, T. Itoh, *Macromolecules* 12 (1979) 208.
- [160] S. Aoki, J. K. Stille, *Macromolecules* 3 (1970) 473.
- [161] H. Noguchi, S. Kambara, *J. Polym. Sci. B* 3 (1965) 271.
- [162] H. Scott, G. A. Miller, M. M. Labes, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1073.
- [163] S. Iwatsuki, T. Itoh, *Macromolecules* 15 (1982) 347.
- [164] T. Natsuume, M. Nishimura, M. Fujimatsu, M. Shimizu, Y. Shirota, H. Mikawa, *Polym. J. Jpn.* 1 (1970) 181.
- [165] S. Iwatsuki, T. Itoh, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 18 (1980) 2971.
- [166] J. A. K. Harmony, *Methods Free Radical Chem.* 5 (1974) 101.
- [167] M. Poutsma, *Science* 157 (1967) 997.
- [168] G. Belluci, G. Berti, R. Bianchini, G. Ingrosso, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7480.
- [169] G. Fraenkel, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 5582.
- [170] W. T. Miller, S. D. Koch, Jr., F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 4992.
- [171] F. D. Greene, W. W. Rees, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3432.
- [172] J. C. Bevington, C. J. Dyball, *Polymer* 17 (1976) 742.
- [173] J. C. Bevington, C. J. Dyball, *Polymer* 16 (1975) 938.
- [174] J. C. Bevington, C. J. Dyball, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 1975, 2226.
- [175] T. Sato, M. Abe, T. Otsu, *Makromol. Chem.* 178 (1977) 1259.
- [176] F. R. Mayo, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 2 (1961) 55.
- [177] K. Buchholz, K. Kirchner, *Makromol. Chem.* 177 (1976) 935.
- [178] W. A. Pryor, R. A. Patsiga, *Spectrosc. Lett.* 2 (1969) 61, 353.

- [179] M. D. Shalati, R. M. Scott, *Macromolecules* 8 (1975) 127.
- [180] K. Yamasaki, T. Yonezawa, M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 93.
- [181] K. Yamasaki, zitiert von S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6108.
- [182] E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* 1954, 3548.
- [183] M. L. Poutsma, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2161.
- [184] M. L. Poutsma, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 4167.
- [185] M. L. Poutsma, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2172.
- [186] C. Walling, L. Heaton, D. D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1715.
- [187] F. D. Greene, W. Adam, J. E. Cantrill, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3461.
- [188] F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2250.
- [189] J. C. Martin, J. W. Taylor, E. H. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 129.
- [190] C. Walling, Y. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4878.
- [191] D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1692.
- [192] W. A. Thaler, B. Franzus, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2226.
- [193] H. K. Hall, Jr., *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 49.
- [194] V. Gutmann: *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York 1978.
- [195] N. Oguni, M. Kamachi, J. K. Stille, *Macromolecules* 7 (1974) 435.
- [196] A. Ledwith, G. Galli, E. Chiellini, R. Solaro, *Polym. Bull.* 1 (1979) 491.
- [197] G. Burillo, A. Chapiro, Z. Mankowski, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 18 (1980) 327.
- [198] H. A. A. Rasoul, H. K. Hall, Jr.: *Proc. US-Japan Polymer Meetings, Palm Springs 1980*, Marcel Dekker, New York, im Druck.
- [199] T. Saegusa, *Angew. Chem.* 89 (1977) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 826.
- [200] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970; *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781.
- [201] K. Fukui in: *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry*, Springer, Berlin 1978, Vol. 2.
- [202] T. L. Gilchrist, R. C. Storr: *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, Cambridge University Press, Cambridge 1979.
- [203] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [204] K. N. Houk in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*, Academic Press, New York 1977, Vol. 2, S. 181.
- [205] C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 117.
- [206] J. C. Little, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4020.
- [207] J. J. Eisch, G. R. Husk, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 589.
- [208] W. C. Herndon, J. Feuer, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 417.
- [209] R. A. Firestone, *Tetrahedron* 33 (1977) 3009.
- [210] W. Oppolzer, V. Snieckus, *Angew. Chem.* 90 (1978) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 476.
- [211] W. A. McEwen, M. A. Hernandez, C. F. Ling, E. Marmugi, R. M. Pradonaggio, C. M. Zepp, III, J. J. Lubinkowski, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1656.
- [212] J. P. Kennedy, E. Marechal, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 16 (1981) 123.
- [213] S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Prog. Polym. Sci. Jpn.* 2 (1971) 31.
- [214] F. E. Mulvaney, R. J. Cramer, H. K. Hall, Jr., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 21 (1983) 309.
- [215] N. Wiberg, *Angew. Chem.* 80 (1968) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 766.
- [216] W. A. Pryor, W. H. Hendrickson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1580, 1582.
- [217] B. Belleau, Y. K. Au-Young, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 2117.
- [218] N. L. Zutty, C. W. Wilson, G. H. Potter, D. C. Priest, C. J. Whitworth, *J. Polym. Sci. A3* (1965) 2781.
- [219] G. Sartori, R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 10 (1972) 583.
- [220] S. Aoki, R. F. Tarvin, J. K. Stille, *Macromolecules* 3 (1970) 472.
- [221] C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4833.