

Carbonylbiscaprolactam (CBC) – ein vielseitiges Reagens für die organische Synthese und die isocyanatfreie Urethanchemie

Steffen Maier, Ton Loontjens, Boudewijn Scholtens und Rolf Mülhaupt*

Carbonylbiscaprolactam (CBC, **1**, Abbildung 1^[1]) ist ein ungiftiges (LD_{50} Ratte (oral) $> 2000 \text{ mg kg}^{-1}$, LD_{50} Ratte (Haut) $> 2000 \text{ mg kg}^{-1}$), festes Kohlensäure-Derivat mit

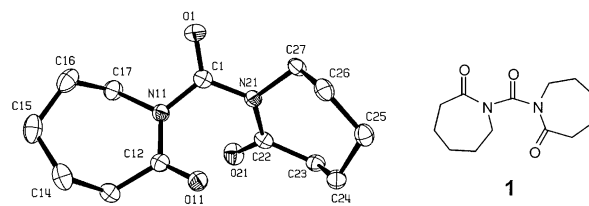


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall.

einem Schmelzpunkt von 118°C , das im Unterschied zu 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) eine außergewöhnliche chemische Selektivität bei Reaktionen mit Amino- und Hydroxygruppen aufweist. **1** wurde bereits 1956 von Meyer durch die Reaktion von Phosgen mit Caprolactam hergestellt,^[2] der es auch erstmals als Comonomer für die Polyamidsynthese einsetzte. Alle frühen Versuche, Polymere von **1** zu erhalten, führten jedoch zu undefinierten Gemischen oligomerer Produkte. Okuda und Mori berichteten 1967 in einem Patent^[3] über eine modifizierte Synthese für **1**. Die Herstellung von Homo- und Copolyamiden durch anionische Ringöffnungspolymerisation von Caprolactam mit **1** als Initiator und Natriumcaprolactamat als Cointiator gelang Forschern bei der Firma Monsanto sowie der Gruppe von Mateva erst im Verlauf der 90er Jahre.^[4] Die Verwendung von **1** als Aktivator für Bleichmittel ist in einem Patent von Müller et al. beschrieben.^[5] Erst 1998 erkannten Loontjens und Plum (DSM) das Potenzial von **1** als vielseitiges Reagens für die Umwandlung von Aminen in *N*-Carbamoyl-Caprolactame (**2**).^[6] Diese Entwicklung neuer Kettenverlängerer, die die Molmasse erhöhen und die Eigenschaften von Polyester- und

[*] Prof. Dr. R. Mülhaupt, S. Maier
Freiburger Materialforschungszentrum und
Institut für Makromolekulare Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Stefan-Meier-Straße 31, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-6319
E-mail: rolf.muelhaupt@makro.uni-freiburg.de

Dr. T. Loontjens, Dr. B. Scholtens
DSM Research, DSM Venturing & business development
6160 MD Geleen (Niederlande)



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Polyamidfasern verbessern, führte zur Wiederentdeckung der CBC-Chemie.^[7]

Hier stellen wir die ersten systematischen Untersuchungen über die Reaktionen von **1** mit Aminen und Alkoholen als Nucleophilen vor. Schwerpunkte dieser Arbeiten sind die Steuerung der Reaktivität von **1** und die Verbesserung der Selektivität durch Katalysatorzusätze, Reaktionstemperatur und das stöchiometrische Verhältnis der Reaktanten. Dadurch eröffnen sich zahlreiche neue Möglichkeiten.

Im Reaktionsverhalten unterscheidet sich **1** deutlich von anderen Kohlensäurederivaten wie Phosgen, Diisocyanaten oder 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI).^[8] Während CDI als mildes Reagens für die Überführung von Carbonsäuren in die entsprechenden aktivierten *N*-Acylimidazole bekannt ist, erfordert die Umsetzung von Carbonsäuren mit **1** zu den analogen *N*-Acylcaprolactamen langes Erhitzen bei hohen Temperaturen. Erhitzt man Octansäure mit einer äquimolaren Menge **1** auf 170 °C, so beträgt der Umsatz zum entsprechenden *N*-Octanoylcaprolactam nach 4 h lediglich 54%. Während CDI, Isocyanate und Phosgen mit Alkoholen und Aminen spontan zu Carbonaten (**5**) bzw. Harnstoffderivaten (**4**) reagieren, sind bei Reaktionen mit **1** die Art des Nucleophils, die Reaktionsbedingungen und vor allem Katalysatoren von entscheidender Bedeutung.

Schema 1 zeigt zwei mögliche Reaktionswege: 1) Ringabsplaltung (RE) eines Moleküls Caprolactam; 2) Ringöffnung (RO), wobei kein Caprolactam als Nebenprodukt anfällt. In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind die Ergebnisse einiger Modellreaktionen von **1** mit niedermolekularen, monofunktionellen Aminen und Alkoholen aufgeführt, die ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert wurden. Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, verläuft die Reaktion von 1-Octylamin mit **1** bei einem Molverhältnis **1**/Amin = 1:2 ohne Katalysator- und Lösungsmittelzusatz ausschließlich nach dem RE-Mechanismus (Schema 1). Bei 70 °C reichten 15 min Reaktionszeit aus, um **1** quantitativ zum 1-Octyl-*N*-Carbamoyl-Caprolactam (**2a**) und Caprolactam umzusetzen. Die ¹H-NMR-Spektren zeig-

Tabelle 1: Reaktionen von **1** mit Aminen.^[a]

Eintrag	Amin	T [°C]	t [min]	Umsatz		Ausbeute	
				1 [%]	2 [%]	4 [%]	
1	(1-oct)NH ₂	70	15	100	100	0	
2	(1-oct)NH ₂	170	15	100	13	87	
3	(1-oct) ₂ NH	70	60	0	0	0	
4	(1-oct) ₂ NH	170	60	85	n.b. ^[b]	n.b. ^[b]	

[a] Molverhältnis **1**/Amin = 1:2. [b] n.b.: Nicht bestimmt (komplexes Produktgemisch).

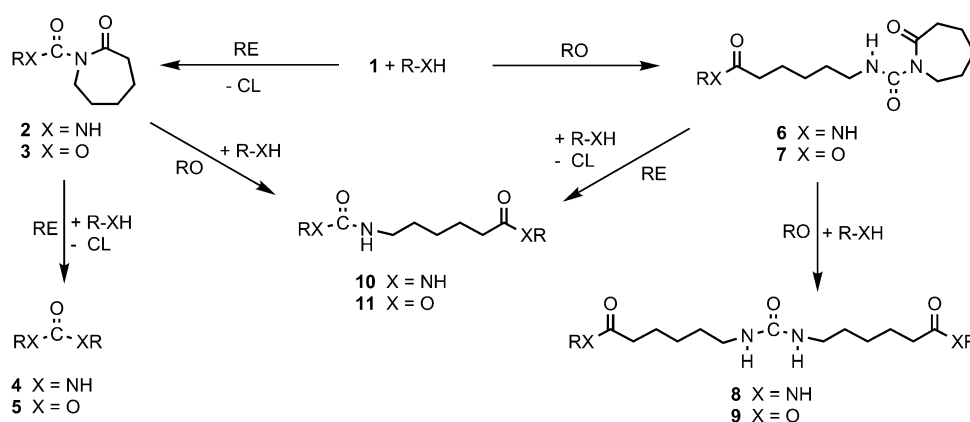
Tabelle 2: Reaktionen von **1** mit Alkoholen.^[a]

Eintrag	ROH ^[a]	Katalysator		T [°C]	t [min]	Umsatz			Ausbeute			
		Typ	Mol-%			1 [%]	3 [%]	5 [%]	7 [%]	9 [%]	11 [%]	
5	1-oct	–	0	120	180	60	39	8	4	0	9	
6	1-oct	–	0	170	80	95	20	52	0	0	23	
7	2-oct	–	0	170	80	78	62	8	0	0	8	
8	1-oct	NaOR	4	30	5	100	0	0	0	84	16	
9	2-oct	NaOR	4	30	5	100	0	0	4	40	56	
10	1-oct	NaOR	4	120	5	100	0	0	4	4	92	
11	2-oct	NaOR	4	120	5	96	0	0	57	7	32	
12	1-oct	Zr(OR) ₄	1	120	5	100	0	8	73	3	16	
13	2-oct	Zr(OR) ₄	1	120	5	100	0	0	79	9	12	
14	1-oct	Zr(OR) ₄	1	170	5	100	0	4	12	9	75	
15	2-oct	Zr(OR) ₄	1	170	5	100	0	0	14	7	79	

[a] Molverhältnis **1**/Alkohol = 1:2.

ten keinerlei Anzeichen für das Auftreten von Nebenreaktionen. Bei höherer Temperatur (170 °C) wurde zwar ebenfalls vollständiger Umsatz von **1** erzielt, doch ging die hohe Selektivität verloren. Es bildeten sich nur 13 % **2a** und 87 % *N,N*-Di(1-octyl)harnstoff (**4a**).

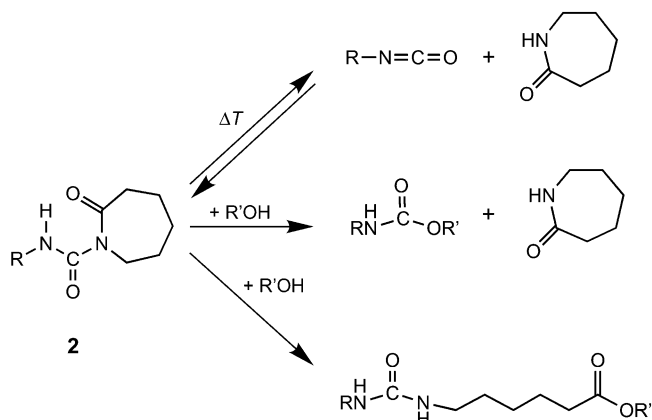
Im Unterschied zu primären Aminen tritt beim Erhitzen von sekundären Aminen wie *N,N*-Di(1-octyl)amin mit **1** bei 70 °C selbst nach 60 min keinerlei Reaktion ein. Erhitzen auf 170 °C oder Zusatz von NaH als Katalysator führt bei nur geringen Umsätzen von **1** zu komplexen Gemischen. Die Selektivität der Reaktionen von primären und sekundären Aminen mit **1** bei 100 °C eröffnet die Möglichkeit, primäre Aminofunktionen in Gegenwart sekundärer Aminofunktionen zu *N*-Carbamoyl-Caprolactamen (**2**) umzusetzen, ohne dass die sekundären Aminofunktionen angegriffen werden.



Schema 1. Umsetzungen von **1** mit Alkoholen und Aminen: Ringabsplaltungs(RE)- und Ringöffnungs(RO)-Reaktionspfade. CL = Caprolactam.

Weder Phosgen noch Diisocyanate oder CDI zeigen vergleichbare Selektivitäten. Erst vor kurzem wurde über besondere CDI-Derivate – Imidazolcarbonsäureester sekundärer und tertiärer Alkohole – berichtet, die eine ähnlich hohe Selektivität zwischen primären und sekundären Aminofunktionen aufweisen sollen.^[9]

Die *N*-Carbamoyl-Derivate **2** (Schema 2) sind Caprolactam-blockierte Isocyanate, die auf herkömmlichem Wege nur durch die Reaktionen von Isocyanaten (hergestellt durch

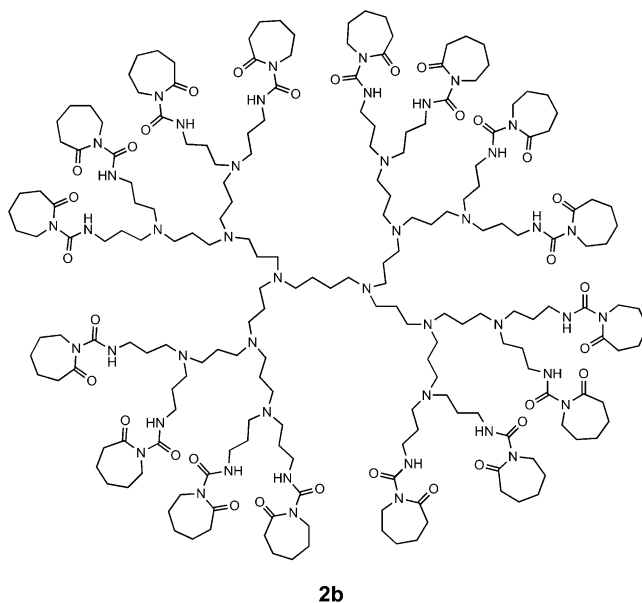


Schema 2. Reaktionen des blockierten Isocyanats *N*-Carbamoyl-Caprolactam (**2**).

Phosgenierung von Aminen) mit Caprolactam zugänglich sind. **1** eröffnet einen attraktiven Syntheseweg zu Lactam-blockierten Isocyanaten ohne Verwendung freier Isocyanate oder Phosgen. Die Spaltung der *N*-Carbamoyl-Caprolactame in Caprolactam und Isocyanat kann bei Temperaturen von 160 bis 180 °C erreicht werden. So werden bei Vernetzungsreaktionen in situ Isocyanate als reaktive Zwischenstufen thermisch erzeugt, ohne dass die Vorsichtsmaßnahmen für den Umgang mit freien Isocyanaten erforderlich wären.^[10] Dies ist besonders für die Lack- und Klebstoffchemie interessant.^[11] Wird bei der Reaktion von **1** mit Alkoholen ein Ring abgespalten (RE) und ein Ring geöffnet, führt dies zur isocyanatfreien Bildung von Urethanen (Schema 2). Diese Synthesestrategie eröffnet den isocyanatfreien Zugang zu Urethanen und funktionalisierten blockierten Isocyanaten.

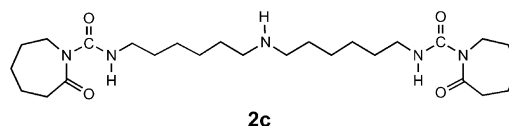
Die Reaktion von **1** mit primären Aminen in stöchiometrischem Verhältnis kann ohne Lösungsmittel bei Temperaturen um 100 °C durchgeführt werden. Während verzweigte Polyamine mit mehr als zwei Aminofunktionen schon bei der Zugabe geringer Mengen von Phosgen oder Diisocyanaten durch die Bildung von Harnstoff vernetzen, konnten hoch verzweigte Polyamine mit **1** in die entsprechenden polyfunktionellen *N*-Carbamoyl-Caprolactame umgewandelt werden, ohne dass Anzeichen für Vernetzung und Gelbildung beobachtet wurden. Diese außergewöhnlich selektive Reaktion wurde mit einem Polyamin-terminierten Poly(propylenimin)-hexadecaamin-Dendrimer demonstriert (Astramol, Generation 3.0 mit 16 primären Aminogruppen; DSM^[12]). Das Dendrimer wurde mit 1.05 Äquiv. **1** pro NH_2 -Gruppe 2 h in

Toluol auf 100 °C erhitzt, wobei das Derivat mit 16 *N*-Carbamoyl-Caprolactam-Endgruppen (**2b**) gebildet wurde. Die Endgruppen von **2b** wurden mit einem Überschuss an



Methanol und Natriummethanolat als Katalysator in einer RO-Reaktion in esterfunktionalisierte Harnstoffgruppen (Schema 1, **9b**) umgewandelt. **1** wurde quantitativ umgesetzt, die Gesamtausbeute betrug 85 %.

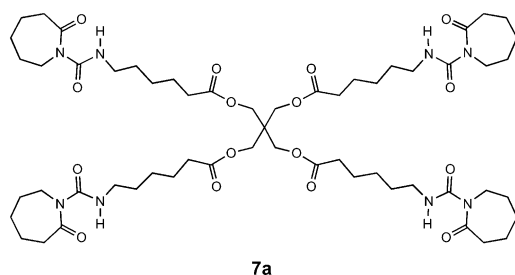
Die außergewöhnliche Selektivität von **1** kann zur Synthese einer großen Bandbreite blockierter Isocyanate mit freien sekundären Aminofunktionen genutzt werden. Beispielsweise reagierte *N,N*-Bis(6-aminoethyl)amin mit einer stöchiometrischen Menge **1** in >95 % Ausbeute zum neuartigen, bifunktionellen Caprolactam-blockierten Isocyanat **2c** mit einer freien sekundären Aminofunktion.



Die Reaktion von **1** mit primären und sekundären Alkoholen und Phenolen hängt drastisch von den Eigenschaften der Hydroxyverbindungen und vom eingesetzten Katalysator ab (Tabelle 2); mit tertiären Alkoholen reagiert **1** nicht. Die unkatalysierten Reaktionen (**1**/Alkohol = 1:2) verliefen mit primären und sekundären Alkoholen langsam nach dem RE-Mechanismus, was man an der Bildung von Urethan (**11**), Carbonat (**5**) und *N*-Alkoxycarbonyl-Caprolactam (**3**) erkennen konnte (Schema 1). Erhitzen von 1-Octanol und **1** für 3 h auf 120 °C (Eintrag 5, Tabelle 2) führte zu einem Umsatz von nur 60 %, als Hauptprodukt entstand *N*-Alkoxycarbonyl-Caprolactam (**3**). Bei 170 °C betrug der Gesamtumsatz an **1** 95 %, und man erhielt das komplexe Produktgemisch einer unselektiven RE-Reaktion. Die Reaktion von **1** mit 2-Octanol ergibt ebenso überwiegend *N*-Alkoxycarbonyl-Caprolactam (**3**).

Reaktionen von **1** mit Hydroxyverbindungen verlaufen unter Katalyse durch Basen und Säuren erheblich schneller; außerdem wird der RO- gegenüber dem RE-Reaktionspfad bevorzugt. Nach dem RO-Reaktionspfad entsteht das esterfunktionalisierte *N*-Carbamoyl-Caprolactam (**7**), das ebenfalls einem Caprolactam-blockierten Isocyanat entspricht und konventionell nur mit einigem Syntheseaufwand zu erhalten wäre. Alkohol-Katalysatoren zeigten eine weitaus höhere Aktivität als Lewis-Säure-Katalysatoren. Die Selektivität von Basen-katalysierten Reaktionen hängt von der Ladung des Kations des Katalysators ab. Mit Natriumalkoholat erhält man bei 30 °C über zweifache Ringöffnung überwiegend das Harnstoffderivat (**9**), bei höheren Temperaturen das Urethan (**11**). Nicht nur die Reaktionstemperatur beeinflusst die Produktverteilung, sondern auch das Verhältnis **1**/Alkohol (siehe Hintergrundinformationen). Ein Verhältnis **1**/Alkohol = 1:2 favorisiert die Bildung von Urethan **11**, dagegen führt ein großer Alkoholüberschuss nach dem RO-Reaktionspfad zu **9**. Wahrscheinlich resultiert die Bildung von **11** aus der RE-Reaktion von **7**, bevor die RO-Reaktion durch nucleophilen Angriff des Alkohols erfolgt. Die Urethan-Bildung kann sowohl nach dem (RO + RE)- als auch nach dem (RE + RO)-Mechanismus erfolgen (siehe Schema 1).

Im Unterschied zur Natriumalkoholat-Katalyse führte die Katalyse durch Zirconiumalkoholat bei quantitativem Umsatz von **1** durch die selektive Öffnung nur eines CBC-Rings zur Bildung von ca. 75 % **7**, begleitet von den Nebenprodukten **11** und **5**. Diese Reaktion ist eine sehr gute Methode, um primäre und sekundäre Hydroxyfunktionen in blockierte Isocyanatgruppen umzuwandeln. Die Selektivität mehrwertiger Metallalkoholate hängt wahrscheinlich mit der Bildung von Chelatkomplexen aus Metall-Kation und **1** zusammen. Die Tatsache, dass nur eine Lactam-Carbonylgruppe von **1** einen Chelatkomplex bilden kann, könnte zu einem großen Reaktivitätsunterschied zwischen den beiden Carbonylgruppen führen. Es bedarf jedoch weiterer Untersuchungen, um diese Hypothese zu klären. Obwohl die Selektivitäten der Reaktionen von **1** mit Alkoholen zu *N*-Carbamoyl-Caprolactamen geringer sind als diejenigen in Reaktionen mit primären Aminen, kann dennoch eine große Bandbreite neuer blockierter Isocyanate auf der Basis leicht erhältlicher Polyole hergestellt werden. Beispielsweise reagiert Pentaerythrit mit 4 Äquivalenten **1** zu dem Carbamoyl-caprolactam-Derivat **7a** (mit nur 7 Mol-% *N*-Acyl-Caprolactam- und 4 Mol-% Carbonatgruppen).



Zusammengefasst wurde mit der Umsetzung sowohl von primären Aminen als auch von primären oder sekundären Alkoholen mit **1** eine isocyanat- und phosgenfreie Synthese-

route zu *N*-Carbamoyl-Caprolactamen („blockierten Isocyanaten“) erarbeitet, die zahlreiche funktionelle Gruppen toleriert. Dies eröffnet attraktive Möglichkeiten für die Modifizierung von Polymeren und für die isocyanatfreie Polyurethan-Chemie.^[13] Die Caprolactam-blockierten Isocyanate sind als ungiftige und emissionsarme Vernetzer für die Lack- und Klebstoffindustrie von Interesse. Durch die Reaktion von **1** mit Hydroxy- oder Aminoendgruppen von Oligomeren können neue reaktive Oligomere synthetisiert werden, z. B. *N*-Carbamoyl-Caprolactam-funktionalisierte Flüssigkautschuke. Aufgrund seiner Ungiftigkeit kann **1** der Polymerschmelze während der Verarbeitung zudosiert werden. Als Kettenverlängerer steigert es die Molmassen von Polyestern und Polyamiden und verbessert damit die Fasereigenschaften, ohne dass dafür eine langwierige und aufwändige Nachkondensation in der Festphase erforderlich ist. Bei den sauberen, stöchiometrischen Reaktionen von **1** werden keine niedermolekularen, flüchtigen und toxischen Nebenprodukte gebildet, wie sie sonst bei Reaktionen mit Diisocyanaten in der Polyurethan-Chemie üblich sind. Dies ist auch interessant im Hinblick auf die Synthese abbaubarer Polyurethan- oder Polyharnstoff-Kunststoffe für biomedizinische Zwecke.

Experimentelles

1-[(2-Oxazepan-1-yl)carbonyl]azepan-2-on (**1**, CBC) wurde von DSM (> 99 %) bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. 1-Octylamin (Merck) und *N,N*-Di(1-octyl)amin (Merck), 1-Octanol (Merck), 2-Octanol (Merck), Methanol und Toluol wurden vor Gebrauch mit Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Zirconiumtetrapropanolat (70 Gew.-% in 1-Propanol) wurde von Aldrich bezogen.

Reaktionen von **1** mit Aminen (Tabelle 1, Eintrag 1): 11.6 mL (9.04 g, 70 mmol) getrocknetes 1-Octylamin wurde unter Argon auf 70 °C erhitzt. Dann wurden 8.82 g (35 mmol) **1** zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 15 min bei 70 °C gerührt. Die Zusammensetzung des Produktgemischs wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt (äquimolare Anteile von **2a**, Caprolactam und 1-Octylamin).

Reaktionen von **1** mit Alkoholen (Tabelle 2, Eintrag 12): 22.1 mL (18.23 g, 140 mmol) 1-Octanol und 0.229 g (0.7 mmol, 1 Mol-% bzgl. **1**) Zr(O-*n*-C₃H₇)₄ wurden 1 h bei 40 °C im Ölpumpenvakuum gerührt. Die Lösung wurde unter Argon auf 120 °C erhitzt und mit 17.65 g (70 mmol) warmem **1** versetzt. Nach 5 min Rühren wurde die Zusammensetzung der Reaktionsmischung ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch bestimmt (73 % (bzgl. **1**) **7a**, 16 % **11a**, 3 % **9a** und 8 % **5a**; **1** und **3a** wurden nicht gefunden).

¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten: siehe Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 12. Mai 2003 [Z51867]

Stichwörter: Carbamate · Kupplungsreagentien · Polyurethan · Synthesemethoden

- [1] CCDC-201802 (**1**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [2] H. R. Meyer, *Kunstst. Plast.* **1956**, 3, 160–162.
- [3] Y. Okuda, S. Mori (Ajinomoto Co., Inc.), JP-B4 42017832, **1967** [*Chem. Abstr.* **1968**, 68, 104571].
- [4] a) K. Udiipi, L. R. Stebbins (Monsanto Co., USA), US 5200498, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, 119, 118157]; b) R. Mateva, O. Delev, *Polym. J.* **1995**, 27(5), 449–460; c) R. Mateva, O. Delev, E. Kaschieva, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 58(13), 2333–2343.
- [5] a) R. Müller, T. Wehlage, W. Trieselt, A. Oftring, E. Kappes, G. Oetter, D. Boeckh, R. Ettl, A. Hettche (BASF AG), DE-A1 19518039, **1996** [*Chem. Abstr.* **1997**, 126, 61878]; b) T. Wehlage, D. Boeckh, W. Bertleff, A. Oftring (BASF AG), US-B1 6423929, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 64939].
- [6] J. A. Loontjens, B. J. M. Plum (DSM N.V.), WO-A1 9847940, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 316729].
- [7] a) J. A. Loontjens, B. J. M. Plum (DSM N.V.), WO-A1 2000017169, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, 132, 238426]; b) J. A. Loontjens (DSM N.V.), WO-A1 2001040178, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 20114]; c) J. A. Loontjens, R. A. T. M. van Benthem, B. J. M. Plum, J. Rietberg (DSM N.V.), EP-A1 1132411, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 228300]; d) J. A. Loontjens, B. J. M. Plum (DSM N.V.), WO-A1 2001066633, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 243048]; e) J. A. Loontjens, B. J. M. Plum (DSM N.V.), WO-A2 2001066617, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 242708]; f) L. J. Molhoek, J. A. Loontjens, B. M. J. Spoolder, B. J. M. Plum (DSM N.V.), EP-A1 1130039, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 228287]; g) H. Bonnard, L. Ferruccio, J.-P. Senet, P.-Y. Le Roy (SNPE), US-A1 2001044532, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 346139]; h) M. Kluge, S. Hildebrandt, N. Wagner, T. Wehlage (BASF AG), DE-A1 10105029, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 14280]; i) M. Kluge, S. Hildebrandt, N. Wagner, T. Wehlage (BASF AG), DE-A1 10105030, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 142181].
- [8] H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 407–423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 351–367.
- [9] S. P. Rannard, N. J. Davis, *Org. Lett.* **2000**, 2(14), 2117–2120.
- [10] a) S. Petersen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 526, 205–229; b) K. Schmitt, J. Disteldorf, F. Schmitt (Veba-Chemie AG), DE-A 2105777, **1972** [*Chem. Abstr.* **1972**, 77, 154093]; c) H.-U. Meier-Westhues, M. Bock, W. Schultz, *Farbe Lack* **1993**, 99(1), 9–15; d) T. Engbert, E. König, E. Jürgens, *Farbe Lack* **1996**, 102(7), 51–58.
- [11] a) D. A. Wicks, Z. W. Wicks, *Prog. Org. Coat.* **1999**, 36, 148–172; b) D. A. Wicks, Z. W. Wicks, *Prog. Org. Coat.* **2001**, 41, 1–83.
- [12] a) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155–158; b) A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665–1688; c) C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1367–1370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1306–1308.
- [13] T. Loontjens, B. Scholtens, S. Maier, R. Mülhaupt, *Kunststoffe* **2002**, 92, 83–86; *Kunststoffe plast europe* **2002**, 92, 38–40.