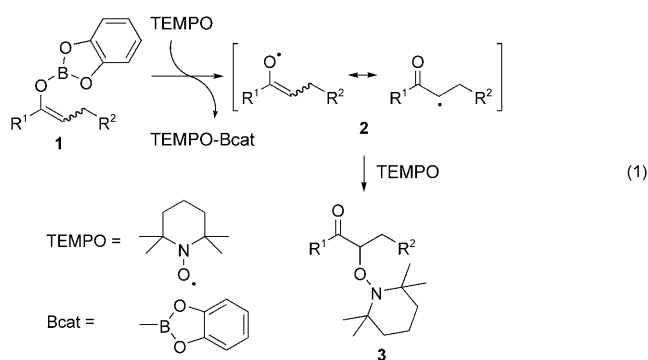


## Polyvinylketone durch kontrollierte Borgruppentransferpolymerisation (BGTP)\*\*

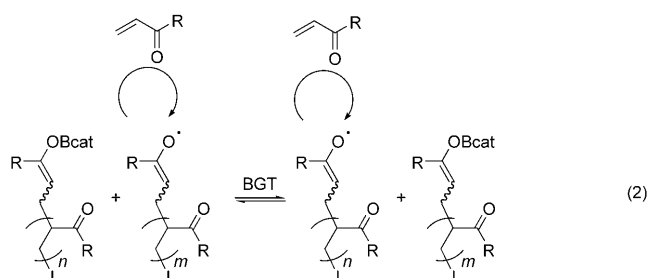
Kazuhiro Uehara, Christine B. Wagner, Thomas Vogler, Heinrich Luftmann und Armido Studer\*

Kontrollierte radikalische Polymerisationsreaktionen waren in den vergangenen zehn Jahren Gegenstand intensiver Studien, die zur Entwicklung zahlreicher unterschiedlicher Methoden führten: ATRP (Atomtransferpolymerisation),<sup>[1]</sup> RAFT (reversibler Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer),<sup>[2]</sup> I-,<sup>[3]</sup> Te-, Sb- und Bi-Gruppentransfer,<sup>[4]</sup> Cobalt-vermittelte Prozesse<sup>[5]</sup> und NMP (Nitroxid-vermittelte Polymerisation).<sup>[6]</sup> Diese Techniken eröffnen den Zugang zu verschiedenartigen Polymeren mit definiertem Molekulargewicht und Polydispersitäten unterhalb des theoretischen Grenzwerts (Polydispersitätsindex (PDI) < 1.5). Unseres Wissens wurde eine kontrollierte radikalische Polymerisation von Vinylketonen bisher nur einmal beschrieben.<sup>[7]</sup> Wir präsentieren hier nun eine neue Methode zur kontrollierten Polymerisation von Vinylketonen, basierend auf einem radikalischen Borgruppentransferprozess.<sup>[8,9]</sup>

Wir konnten kürzlich zeigen, dass eine formal homolytische Substitution am Boratom in Catechoborenolaten **1** mit dem Radikal 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyl (TEMPO)<sup>[10]</sup> zur Bildung resonanzstabilisierter  $\alpha$ -Enoylradikale **2** führt, die durch Abfangen mit TEMPO die  $\alpha$ -oxygenierten Ketone **3** liefern [Gl. (1)].<sup>[11]</sup>



Es ist bekannt, dass Organocatecholborverbindungen mit Heteroatom-, jedoch nicht mit C-zentrierten Radikalen reagieren. Die Wechselwirkung des Lewis-sauren Boratoms mit einem freien Elektronenpaar des Heteroatom-zentrierten Radikals scheint von zentraler Bedeutung für diese Selektivität zu sein.<sup>[8]</sup> Da  $\alpha$ -Enoylradikale Spindichte am Sauerstoffatom tragen, nahmen wir an, dass ein reversibler Austausch der Catechoboreinheit zwischen einem  $\alpha$ -Enoylradikal und einem Catechobor-Ketonenolat möglich sein könnte. Um eine radikalische Borgruppentransferpolymerisation (BGTP) zu realisieren, muss dieser degenerative Boryl-Übertragungsprozess mit der Addition des  $\alpha$ -Enoylradikals an das in der Reaktionsmischung vorhandene Monomer konkurrieren [Gl. (2)]. Nach unserem Konzept erfordert der



Borgruppentransfer Spindichte am Sauerstoffatom, während das Wachstum der Polymerkette auf der Spindichte am Kohlenstoffatom des  $\alpha$ -Enoylradikals beruht.

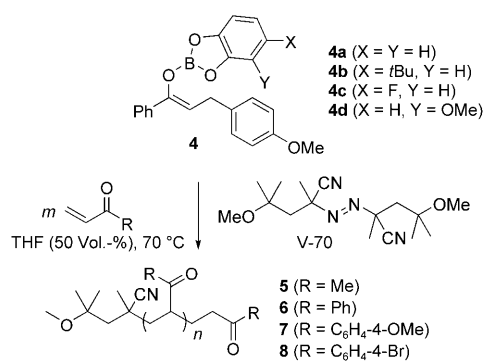
Zur Überprüfung unserer Hypothese setzten wir das Enolat **4a**, in situ hergestellt durch Hydroborierung des entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons mit Catechoboran, als Polymerisationsregulator ein.<sup>[11]</sup> NMR-spektroskopische Studien zeigten, dass **4a** innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur diastereomerenrein – vermutlich als *E*-Isomer – gebildet wird (> 95 %; siehe Hintergrundinformationen). Erste Polymerisationsexperimente wurden mit Methylvinylketon (MVK) und V-70, einem stabilen, bei niedrigen Temperaturen einsetzfähigen Radikalinitiator, durchgeführt (Schema 1). Enolat **4a**, MVK und V-70 wurden in absolutem THF (50 Vol.-%) auf 70 °C erhitzt, und das resultierende Polymer wurde durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O/Pentan ausgefällt. Mittlere Molekulargewichte ( $M_n$ ) und Polydispersitäten wurden mithilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) relativ zu linearen Polymethylmethacrylat-Standards ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Es erwies sich, dass **4a** in der Tat die Polymerisation von MVK reguliert, was unsere Hypothese bestätigte. Ein niedriger PDI-Wert von 1.27 belegt eindeutig die Kontrolle des Polymerisationsprozesses bei Reaktionsführung während 1 h

[\*] Dr. K. Uehara, C. B. Wagner, Dr. T. Vogler, Dr. H. Luftmann, Prof. Dr. A. Studer  
Organisch-Chemisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 281-833-6523  
E-Mail: studer@uni-muenster.de

[\*\*] Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Wako Chemicals für die Spende von V-70.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200907163> zu finden.



**Schema 1.** Polymerisation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone.

**Tabelle 1:** Polymerisation von MVK mit **4a** (1.3 Äquiv.) zu PMVK (**5**) unter verschiedenen Bedingungen.

Nr.	MVK (Äquiv.)	V-70 (Äquiv.)	<i>t</i> [h]	Ausb. [%]	<i>M<sub>n</sub></i> (ber.) [g mol <sup>-1</sup> ]	<i>M<sub>n</sub></i> (GPC) [g mol <sup>-1</sup> ]	PDI
1	50	1.0	1	73	2110	2800	1.27
2	50	1.0	6	74	2130	2700	1.24
3	100	1.0	1	72	4020	5600	1.28
4	100	1.0	6	70	3910	5400	1.27
5	100	1.0 <sup>[a]</sup>	6	97	5370	7800	2.21
6	100	—	1	< 2	—	—	—
7	100	1.0 <sup>[b]</sup>	1	< 2	—	—	—
8	100	1.0 <sup>[c]</sup>	12	39	4350	9300	1.44
9	200	1.0	1	69	7630	11 900	1.33
10	200	1.0	6	67	7420	13 700	1.32
11 <sup>[d]</sup>	200	1.0	6	53	5850	8300	1.45
12	200	0.75	1	59	6490	12 800	1.32
13	200	1.5	1	70	7730	13 000	1.32
14	100	1.0 <sup>[e]</sup>	6	57	3140	5500	1.30
15	100	1.0 <sup>[e]</sup>	12	67	3680	8100	1.44
16	100	0.2	1	20	5530	7200	1.49
17	100 <sup>[f]</sup>	1.0	6	48	2710	3300	1.27
18	100 <sup>[g]</sup>	1.0	6	79	4390	5700	1.35
19	100 <sup>[h]</sup>	1.0	6	79	4390	6500	1.42
20	100 <sup>[i]</sup>	1.0	6	68	3800	5500	1.37
21	100 <sup>[j]</sup>	1.0	6	28	1650	1600	1.26

[a] Ohne **4a**. [b] Zugabe von Galvinoxyl (5 Äquiv., 5 Mol-% bzgl. MVK). [c] Durchführung bei 30 °C. [d] Toluol als Lösungsmittel. [e] Durchführung mit AIBN. [f] MVK in 10 Vol.-% THF. [g] Durchführung in reinem MVK. [h] Durchführung mit **4b**. [i] Durchführung mit **4c**. [j] Durchführung mit **4d**.

mit 50-fachem Überschuss von MVK gegenüber V-70 (Tabelle 1, Nr. 1). Die Polymerisation verlief schnell; so wurden bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 6 h sowohl eine ähnliche Ausbeute als auch ein ähnliches Molekulargewicht erhalten (Tabelle 1, Nr. 2). Polymere mit größerem *M<sub>n</sub>*-Wert wurden durch Erhöhung des Monomer/Initiator-Verhältnisses auf 100:1 erhalten. Dabei verlief die Polymerisation weiterhin kontrolliert, mit unverändertem PDI-Wert (Tabelle 1, Nr. 3 und 4). Bei einer Polymerisation ohne **4a** unter sonst identischen Bedingungen wurde erwartungsgemäß keine Kontrolle erhalten. Dies wird am signifikanten Anstieg des Polydispersitätsindex auf einen Wert oberhalb der theoretischen Grenze von 1.5 deutlich (Tabelle 1, Nr. 5). Versuche einer Polymerisation in Abwesenheit von V-70 schlugen fehl,

was die Theorie einer radikalischen Natur des Prozesses untermauert (Tabelle 1, Nr. 6). Ein weiterer Beleg für einen radikalischen Mechanismus ist die Inhibierung der Polymerisation durch Zugabe von Galvinoxyl (5 Äquiv., 5 Mol-% in Bezug auf MVK; Tabelle 1, Nr. 7). Eine Reaktion bei 30 °C während 12 h lieferte Polymethylvinylketon (PMVK) in niedriger Ausbeute mit relativ hohem *M<sub>n</sub>*-Wert (Tabelle 1, Nr. 8). Durch weitere Erhöhung des Monomer/Initiator-Verhältnisses auf 200:1 konnte PMVK mit *M<sub>n</sub>*-Werten von bis zu 14 000 g mol<sup>-1</sup> isoliert werden. Der Polydispersitätsindex stieg bei diesen Experimenten auf etwa 1.3 an (Tabelle 1, Nr. 9 und 10).

Im Zuge der Reaktionsoptimierung wurde THF durch Toluol ersetzt. Dieser Austausch des Lösungsmittels wirkte sich sehr nachteilig auf die Polymerisation aus und resultierte in niedrigeren Molekulargewichten und schlechterer Reaktionskontrolle (Tabelle 1, Nr. 11; siehe Diskussion unten). Variation des Regulator/Initiator-Verhältnisses bei konstanter Monomerkonzentration wirkte sich lediglich auf die Ausbeute aus (Tabelle 1, Nr. 9, 12, 13). Interessanterweise änderte sich bei diesen Experimenten der *M<sub>n</sub>*-Wert kaum, weshalb wir ein **4a**/V-70-Verhältnis von 1.3:1 für unsere folgenden Untersuchungen wählten. Der Einsatz von  $\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutyronitril (AIBN) als Radikalinitiator ergab geringere Ausbeuten als die mit V-70 initiierten Reaktionen (Tabelle 1, Nr. 14 und 15). Eine Verringerung der Menge an V-70 auf 0.2 Äquivalente führte zu geringerem Umsatz, höherem Molekulargewicht und größerem Polydispersitätsindex (Tabelle 1, Nr. 16). Eine Optimierung der Reaktion hinsichtlich der Konzentration war nicht erfolgreich: Während unter verdünnten Bedingungen schlechtere Ausbeuten und Molekulargewichte erhalten wurden (Tabelle 1, Nr. 17), konnte bei höheren Konzentrationen wenig Auswirkung auf die Polymerisation beobachtet werden (Tabelle 1, Nr. 18).<sup>[12]</sup>

Anschließend studierten wir den Einfluss der Lewis-Acidität des Boratoms in **4** auf die Polymerisation. Mit dem *t*Bu-substituierten Regulator **4b** wurde PMVK mit leicht höherem PDI-Wert gebildet (Tabelle 1, Nr. 19). Durch Verwendung des elektrophileren F-substituierten Derivats **4c** konnte keine Verbesserung des Resultats erzielt werden (Tabelle 1, Nr. 20), während der Einsatz des Methoxy-substituierten **4d** die Ausbeute deutlich verringerte (Tabelle 1, Nr. 21).

Im nächsten Schritt untersuchten wir, ob unsere Methode auch die kontrollierte Polymerisation von Arylvinylketonen ermöglicht (Tabelle 2). Bei der Reaktion mit Phenylvinylke-

**Tabelle 2:** Polymerisation verschiedener Arylvinylketone mit **4a** (1.3 Äquiv.) und V-70 (1 Äquiv.) in THF (50 Vol.-%) zu **6–8**.

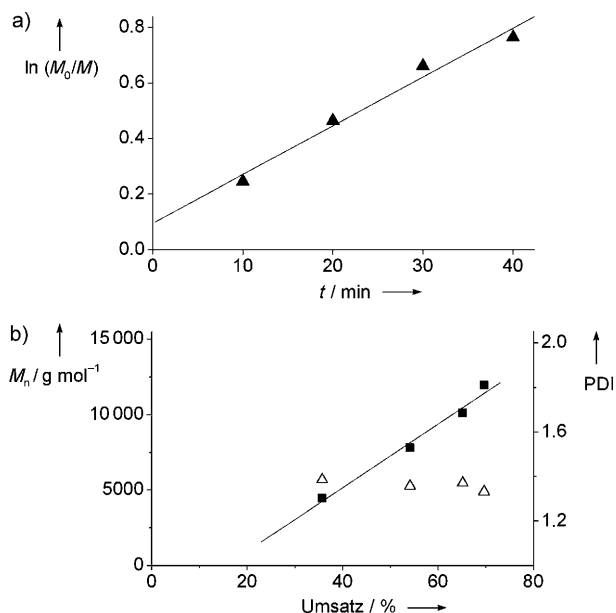
Nr.	Keton (Äquiv.)	R	<i>t</i> [h]	Ausb. [%]	<i>M<sub>n</sub></i> (ber.) [g mol <sup>-1</sup> ]	<i>M<sub>n</sub></i> (GPC) [g mol <sup>-1</sup> ]	PDI
1	50	Ph	1	78	4100	7000	1.33
2	50	Ph	6	78	4100	6700	1.33
3	50 <sup>[a]</sup>	Ph	6	84	4410	10 300	3.15
4	100	Ph	1	73	7560	12 800	1.53
5	50	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6	86	5500	8400	1.39
6	50 <sup>[a]</sup>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6	72	4490	15 900	2.92
7	50	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6	71	5870	6900	1.43
8	50 <sup>[a]</sup>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6	79	6520	18 300	4.22

[a] Ohne **4a**.

ton konnten Polymere mit einem PDI-Wert von 1.3 erhalten werden (Tabelle 2, Nr. 1). Da eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 6 h keine Veränderung des Ergebnisses erbrachte, kann davon ausgegangen werden, dass die Polymerisation unter den gewählten Bedingungen innerhalb 1 h abgeschlossen war (Tabelle 2, Nr. 2). Eine Reaktion in Abwesenheit von **4a** lieferte Polymere mit hohem Polydispersitätsindex (Tabelle 2, Nr. 3); dies belegt abermals die Fähigkeit von **4a**, in den beschriebenen Prozessen als Regulator zu wirken. Beim Versuch, Polymere mit höheren Molekulargewichten herzustellen, konnte keine perfekte Kontrolle erreicht werden (Tabelle 2, Nr. 4). Hingegen konnten *p*-Methoxyvinylketon und *p*-Bromphenylvinylketon mit der BGTP kontrolliert polymerisiert werden (Tabelle 2, Nr. 5–8).

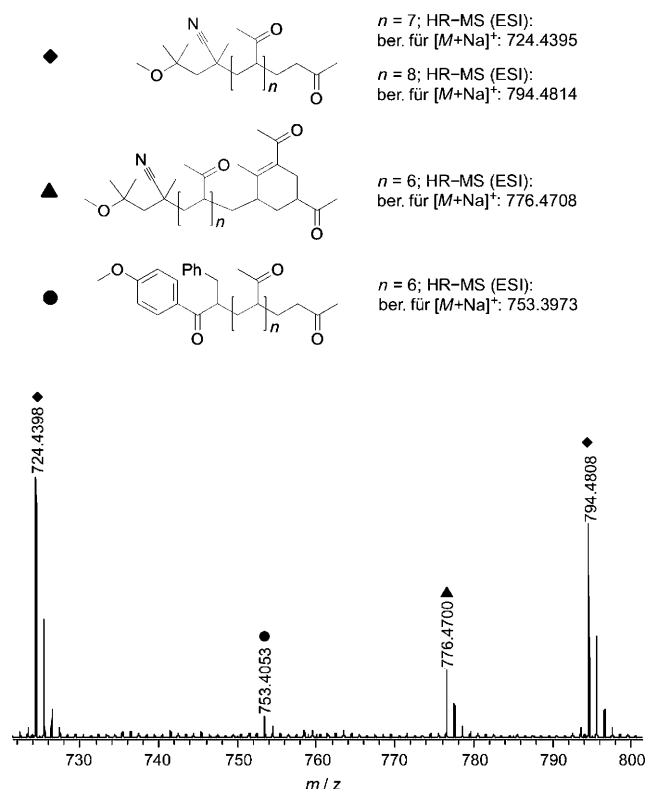
Renaud und Mitarbeiter zeigten, dass Alkylcatecholbor-derivate mit  $\alpha$ -Carbonylradikalen aus Ketonen effizient eine formal homolytische Substitution am Boratom eingehen.<sup>[8]</sup> Analoge Reaktionen mit  $\alpha$ -Carbonylradikalen aus Amiden oder Estern schlugen jedoch fehl. Diese Befunde sind in Einklang mit unserer Beobachtung, dass keine kontrollierte Polymerisation von *n*-Butylacrylat und *N*-Isopropylacrylamid bei Verwendung von **4a** als Regulator möglich ist. Vermutlich ist die Spindichte am Sauerstoffatom dieser  $\alpha$ -Carbonylradikale zu niedrig, um mit Catecholborenolaten eine formal homolytische Substitution am Boratom einzugehen.

Zum Nachweis des kontrollierten Charakters der durch **4a** vermittelten Polymerisation von MVK bestimmten wir den Monomerumsatz in Abhängigkeit von der Zeit und analysierten das Molekulargewicht als Funktion des Umsatzes (Abbildung 1). Beide Graphen zeigen typische Eigenschaften eines kontrollierten Prozesses, was die experimentellen Befunde aus Tabelle 1 bestätigt.



**Abbildung 1.** a) Monomerumsatz gegen die Zeit. b) Molekulargewicht und PDI gegen den Monomerumsatz. Bedingungen: MVK (200 Äquiv.), **4a** (1.3 Äquiv.), V-70 (1.0 Äquiv.), THF, 70°C; ■  $M_n$ , — Ausgleichsgerade, △ PDI.

Zum genaueren Verständnis des Polymerisationskonzepts und um den in [Gl. (2)] vorgeschlagenen Mechanismus zu stützen, führten wir mechanistische Studien mithilfe der HR-ESI-Massenspektrometrie durch. Polymerisationsreaktionen mit **4a** (MVK/**4a** = 20:1) wurden sowohl in Benzol als auch in THF durchgeführt. Die massenspektrometrische Analyse zeigte einen sauberen Polymerisationsprozess mit zwei (in THF) oder drei Hauptpeakserien (in Benzol), jeweils im Abstand einer Monomermasse (Abbildung 2). Diese drei



**Abbildung 2.** Ausschnitt aus einem ESI-Massenspektrum einer durch **4a** regulierten MVK-Polymerisation in Benzol.

Serien konnten eindeutig zugeordnet werden und unterscheiden sich in der Ketteninitiiierung und -terminierung. Nur ein geringer Anteil an Polymer trägt das Enoylradikal, das von **4a** stammt, als Initiierungseinheit im Rückgrat (Serien ●). Der Großteil der Polymere wurde durch das reaktivere, von V-70 stammende Radikal initiiert (Serien ▲ und ◆). Diese Befunde wurden gestützt durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Polymere; so konnte das Signal des Methoxysubstituenten der aus V-70 stammenden Einheit eindeutig identifiziert werden, hingegen war das Signal der Methoxygruppe der Enoleinheit nicht vorhanden (siehe Hintergrundinformationen). Darüber hinaus ermöglichte die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie eine Bestimmung des Molekulargewichts unabhängig von der Bestimmung durch GPC. Wie in Tabelle S1 (siehe Hintergrundinformationen) zu sehen ist, lieferte die NMR-spektroskopische Analyse systematisch

niedrigere  $M_n$ -Werte (etwa 1200 g mol<sup>-1</sup>). Eine Verringerung der Menge an V-70 auf 0.2 Äquivalente lieferte PMVK in geringerer Ausbeute mit größerem  $M_n$ -Wert (Tabelle 1, Nr. 16), was erneut auf eine hauptsächliche Initiierung durch die von V-70 stammenden Radikale hinweist.

Gegenwärtig verstehen wir nicht, warum nur ein geringer Teil der Polymere durch das Enoylradikal aus **4a** initiiert wurde. Eine mögliche Erklärung könnte die relativ niedrige Reaktivität des aus **4a** entstandenen Enoylradikals gegen MVK sein. Da keine Dimerisierungsprodukte aus zwei von **4a** stammenden Enoylradikalen identifiziert werden konnten, vermuten wir, dass diese Enoylradikale in der Lage sind, mit polymeren Borenolaten effizient eine formal homolytische Substitution am Boratom einzugehen und so **4a** zurückzubilden. Dieser Prozess hält die Konzentration an Enoylradikal aus **4a** gering und führt somit nicht zu Kettenabbruchreaktionen. Tatsächlich konnten wir nach Polymerisation und Fällung aus der Lösung 42 % an *p*-Methoxyphenethylphenylketon isolieren, das vermutlich durch Hydrolyse von **4a** entstanden ist. Bei Reaktionen in Benzol wurde eine Peakserie (**▲**) identifiziert, die einem Aldolkondensationsprodukt zugeordnet werden konnte (Abbildung 2). Dieses Aldol-terminierte Polymer ging durch eine intermolekulare Aldolkondensation aus einem Catechoborenolat hervor.<sup>[13]</sup> Diese Nebenreaktion stützte unsere Vermutung, dass die wachsende Kette eine Catechoborenolatinheit trägt.<sup>[14]</sup> Bei den Reaktionen in THF wurden lediglich Spuren polymerer Aldolkondensationsprodukte nachgewiesen (siehe Hintergrundinformationen). Wahrscheinlich war dies der Grund für die bessere Polymerisationskontrolle in THF als bei den Reaktionen in Toluol (siehe oben).

Zur weiteren Aufklärung des Mechanismus untersuchten wir die thermische Stabilität des Borenolats mithilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Die Tatsache, dass wir bei 70 °C keine Zersetzung des Borenolats beobachteten, zeigte, dass keine reversible O-B-Bindungshomolyse stattfindet und somit ein NMP<sup>[6]</sup>-analoger Prozess, bei dem eine reversible Radikalbildung durch Homolyse den Prozess kontrolliert, höchstwahrscheinlich auszuschließen ist. Dies wurde zudem durch das Experiment ohne V-70-Initiator gestützt (siehe Tabelle 1, Nr. 6), bei dem keine Polymerisation ablief. Weiterhin überprüften wir, ob die Catechoboreinheit auf das aus V-70 entstandene  $\alpha$ -Cyanalkylradikal übertragen werden kann. Aus diesem Grund erhitzen wir eine Mischung von **4a** und V-70 binnen 1 h auf 70 °C. Die Produktanalyse zeigte eine 86-proz. Ausbeute an *p*-Methoxyphenethylphenylketon, resultierend aus der Hydrolyse von **4a**, sowie 67 % an 2,3-Bis(2-methoxy-2-methylpropyl)-2,3-dimethylsuccinonitril, entstanden durch Dimerisierung der initiierten Radikale. Das reduzierte, von V-70 stammende Radikal (4-Methoxy-2,4-dimethylpentannitril), das sowohl durch Disproportionierung als auch durch Borgruppentransfer mit anschließender Hydrolyse entstehen kann, wurde lediglich in Spuren mithilfe einer GC-Analyse nachgewiesen. Demnach kann ein Borgruppentransfer von **4a** auf das von V-70 abgeleitete  $\alpha$ -Cyanoalkylradikal ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend haben wir eine neue Methode zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von Alkyl- und Arylvinylketonen vorgestellt. Dieser Prozess umfasst eine

zuvor noch nicht beschriebene Borgruppentransferreaktion als Schlüsselschritt. Die kontrollierte Polymerisation dieser Substanzklasse war bisher auf den RAFT-Prozess beschränkt. Die BGTP ist schneller als die RAFT-vermittelte MVK-Polymerisation und gibt ebenfalls gute Kontrolle über die Reaktion. Massenspektrometrische Studien stützen den vorgeschlagenen Mechanismus und halfen bei der Aufklärung möglicher Terminierungsprozesse.

Eingegangen am 18. Dezember 2009,  
veränderte Fassung am 20. Januar 2010  
Online veröffentlicht am 22. März 2010

**Stichwörter:** Bor · Enole · Massenspektrometrie · Polymerisationen · Polyvinylketone

- [1] a) N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270; b) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963.
- [2] a) A. Favier, M.-T. Charreyre, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 653; b) C. Barner-Kowollik, S. Perrier, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, *46*, 5715; c) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1133.
- [3] G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936.
- [4] a) S. Yamago, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 1; b) S. Yamago, E. Kayahara, M. Kotani, B. Ray, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1304; c) Y. Kwak, M. Tezuka, A. Goto, T. Fukuda, S. Yamago, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1881; d) S. Yamago, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051.
- [5] a) B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, M. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7943; b) H. Kaneyoshi, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2757, zit. Lit.; c) R. Poli, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5058; d) A. Debuigne, R. Poli, C. Jerome, C. Detrembleur, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 211; e) A. Debuigne, J.-R. Caille, R. Jerome, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1125; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1101.
- [6] a) C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661; b) V. Sciannone, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1104; c) A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1159; d) A. Studer, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 267; e) A. Studer, T. Schulte, *Chem. Rec.* **2005**, *5*, 27; f) M. K. Brinks, A. Studer, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1043.
- [7] ATRP dieser Polymerklasse ist nicht möglich: a) A. Mittal, S. Sivaram, D. Baskaran, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5555. Eine RAFT-Polymerisation: b) C. Cheng, G. Sun, E. Khoshdel, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10086.
- [8] Borverbindungen in der Radikalchemie: a) C. Ollivier, P. Renaud, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3415; b) A.-P. Schaffner, P. Renaud, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2291; c) V. Darmency, P. Renaud, *Top. Curr. Chem.* **2006**, 263, 71.
- [9] B-haltiges Alkoxid als Polymerisationsregulator: T. C. Chung, W. Janvikul, H. L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 705. Bor verändert die Reaktivität des Alkoxyradikals, wechselwirkt jedoch nicht direkt mit dem Radikal. Daher kann dieser Prozess nicht als B-Gruppentransferreaktion angesehen werden.
- [10] T. Vogler, A. Studer, *Synthesis* **2008**, 1979.
- [11] M. Pouliot, P. Renaud, K. Schenk, A. Studer, T. Vogler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6153; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6037.
- [12] Das berechnete mittlere Molekulargewicht  $M_n$  für diese Experimente war stets niedriger als der experimentell bestimmte  $M_n$ -Wert;  $M_n(\text{ber.}) = (MW_M \times \text{Ausb.}[\%] \times [M]_0/[I_{\text{eff}}]_0) + 141$ .  $I_{\text{eff}}$  ist

die effektive Konzentration der von V-70 stammenden initiiierenden Radikale, und die Zahl 141 entspricht dem Molekulargewicht der initiiierenden Einheit. Wir vermuten, dass etwa 35 % der aus V-70 entstehenden Radikale nicht als initiiierende Spezies wirken und stattdessen Dimerisierungen eingehen. Wir nehmen an, dass mit 1 Äquiv. an V-70 innerhalb 1 h bei 70 °C etwa 1.3 Äquiv. an initiiierenden Radikalen für den Polymerisationsprozess verfügbar sind.

- [13] R. R. Huddleston, D. F. Cauble, M. J. Krische, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 11.
- [14] Alle Versuche zur Oxidation des polymeren Borenolats mit TEMPO schlugen fehl. Kürzlich berichteten wir,<sup>[11]</sup> dass beim Prozess der Borenolaterzeugung mit anschließendem Abfangen mit TEMPO stets etwa 10 % an reduziertem Enon gebildet werden. Wir verstehen den Mechanismus dieser Reduktion noch nicht.