

Phosphororganische Antioxidantien. I.

Kinetik und Mechanismus der Zersetzung von Alkylhydroperoxiden durch o-Phenylen-phosphite und -phosphate

K. SCHWETLICK*, C. RÜGER, R. NOACK

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden

Organophosphorus Antioxidants. I.

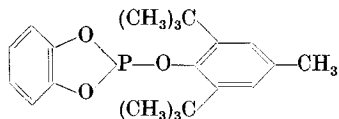
Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Alkylhydroperoxides by o-Phenylene Phosphites and Phosphates

Abstract. The reaction mechanism of 2-(2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenoxy)-1,3,2-benzodioxaphosphole (1) with cumyl and t-butyl hydroperoxide has been studied kinetically by means of ^{31}P -n.m.r. spectroscopy and high pressure liquid chromatography. 1 reacts with cumyl hydroperoxide to give the corresponding 2-oxide (2) which with more hydroperoxide and/or water forms the open chained phosphate ester 5. This acidic phosphate decomposes hydroperoxide catalytically. The kinetic parameters of the separate reaction steps are given. The ionic mechanism of hydroperoxide decomposition is accompanied by a homolytic one in a minor proportion.

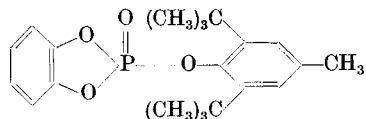
Aryl-o-phenylen-phosphite (2-Aryloxy-1,3,2-benzodioxaphosphole), z. B. 1, und ihre synergistischen Gemische mit Phenolen und Schwefelverbindungen sind als gute Stabilisatoren für Polyolefine und andere Polymere bekannt geworden [1–3]. Ihre antioxidative Wirkung beruht darauf, daß sie sowohl Hydroperoxide zersetzen [4–6] als auch selbst bzw. ihre Oxidations- und Hydrolyseprodukte mit Peroxylradikalen reagieren können [7]. Außerdem sind sie und ihre Reaktionsprodukte in der Lage, Metallionen komplex zu binden.

Obwohl bereits eine Reihe von Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus dieser Antioxidantien vorliegt [4–10], sind viele Fragen ungelöst. Vor allem die Mechanismen der radikalkettenabbrechenden Reaktionen sind wenig erforscht, aber auch über die hydroperoxidzersetzende Wirkung besteht keine völlige Klarheit.

Wir haben daher die Kinetik und den Mechanismus der Reaktionen von Hydroperoxiden mit (2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenyl)-o-phenylen-phosphit [2-(2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenoxy)-1,3,2-benzodioxaphosphol] (1) und dem entsprechenden Phosphat (2-Oxid) (2) kinetisch unter Anwendung der ^{31}P -NMR-Spektroskopie und der Gas- und Hochdruckflüssigchromatographie untersucht.



1



2

* jeweils Korrespondenzautor

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen von Cumylhydroperoxid in Gegenwart von (2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenyl)-o-phenylen-phosphit (**1**)

Wie bereits HUMPHRIS und SCOTT [5] zeigten, zersetzt das Phosphit **1** Cumylhydroperoxid (**3**) katalytisch unter Bildung von Phenol und Aceton als Hauptprodukten. Der katalytischen Reaktion, kinetisch von 1. Ordnung bezüglich Hydroperoxid, ist eine schnellere Reaktionsphase vorgelagert, in der die katalytisch aktiven Spezies gebildet werden. ZAICHENKO u.a. [6] sehen die phosphorige Säure, HUMPHRIS und SCOTT die Phosphorsäureester



als die katalytisch aktiven Spezies an, die durch Umsetzung von 4 Molen Cumylhydroperoxid mit 1 Mol Phosphit **1** gebildet werden sollen [5].

Wir finden dagegen, daß in der „vorkatalytischen“ Reaktionsphase 2 Mole Hydroperoxid **3** pro Phosphit verbraucht werden, wenn **3** im Überschuß gegenüber **1** eingesetzt

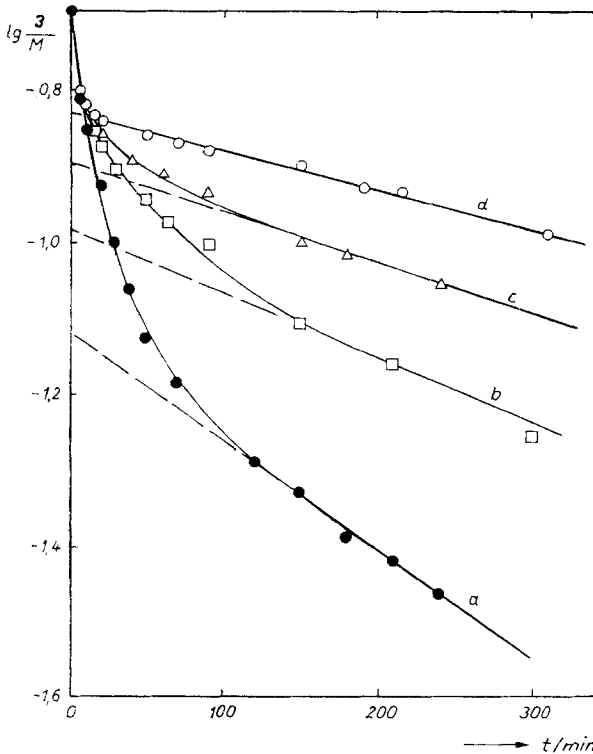


Abb. 1 Reaktion von Cumylhydroperoxid ($[3]_0 = 0,20 \text{ M}$) in Gegenwart von (2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenyl)-o-phenylenphosphit ($[1]_0 = 0,05 \text{ M}$) in Chlorbenzen bei 50°C

- | | |
|--|--|
| a) $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0 \text{ M}$ | $k_5 = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| b) $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0,05 \text{ M}$ | $k_5 = 0,67 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| c) $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0,10 \text{ M}$ | $k_5 = 0,50 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| d) $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0,20 \text{ M}$ | $k_5 = 0,38 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |

wird (Abb. 1). Bei niedrigeren $[3]/[1]$ -Verhältnissen reagieren **1** und **3** im stöchiometrischen Verhältnis 1:1. Dasselbe trifft zu, wenn Wasser dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird (Abb. 1).

Im Verlauf der Reaktion können wir zwei Phosphorsäureester ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen (Abb. 2). Zunächst wird aus dem Phosphit **1** ($\delta = 139,1$ ppm) das Phosphat **2** ($\delta = 6,5$ ppm) gebildet, das sich weiter in das Phosphat **5** ($\delta = -10,6$ ppm) umwandelt, dessen Konstitution durch Synthese gesichert wurde. Die Konzentration von **2** geht durch ein Maximum; **5** entsteht nach einer Induktionsperiode und ist zum Ende der Reaktion die einzige vorliegende Phosphor-Spezies. Die von HUMPHRIS und SCOTT [5] angegebenen oben genannten Phosphorsäureester werden nicht gebildet.

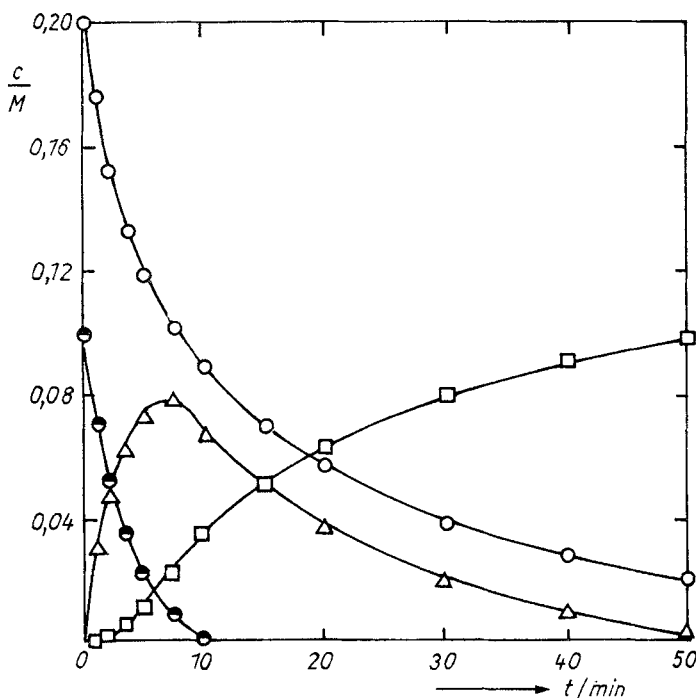


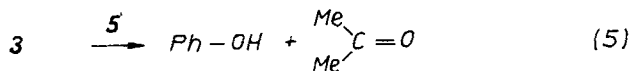
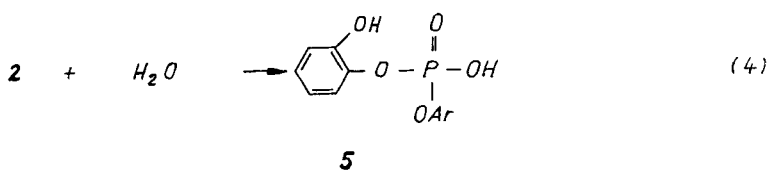
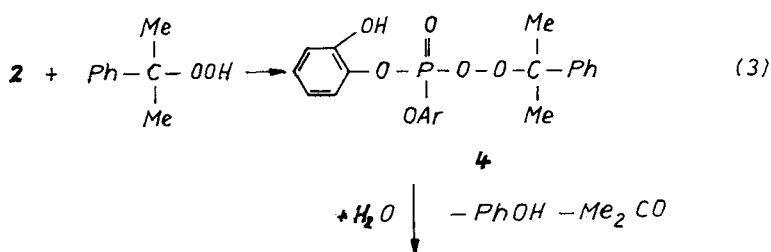
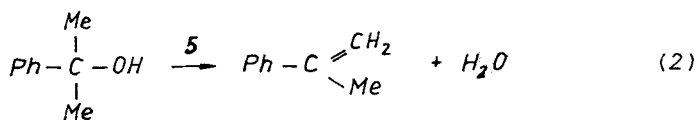
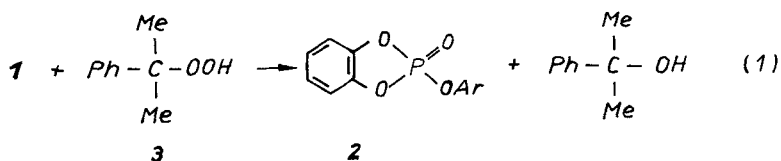
Abb. 2 Produkte der Reaktion von (2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenyl)-o-phenylene-phosphit (0,1 M) mit Cumylhydroperoxid (0,2 M) in Chlorbenzen bei 50°C; ●—● **1**, △—△ **2**, ○—○ **3**, □—□ **5**

Die während der Reaktion aus dem Hydroperoxid **3** gebildeten Verbindungen wurden flüssig- und gaschromatografisch verfolgt. Es entsteht sofort Cumylalkohol, der zu α -Methylstyren dehydratisiert wird, das ebenso wie Phenol und Aceton mit einer Induktionsperiode gebildet wird. Außerdem beobachtet man Isopropenyl-phenyl-ether als Zwischenprodukt.

Unter den Reaktionsprodukten finden wir kein Brenzcatechin und im Gegensatz zu HUMPHRIS und SCOTT auch kein 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol.

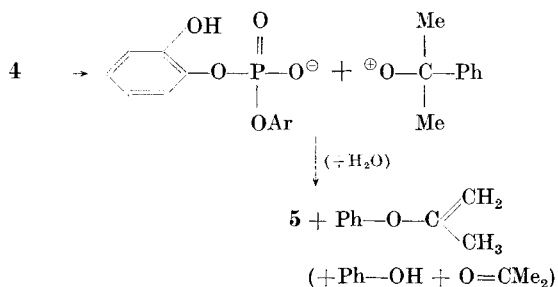
Diese Befunde sind mit folgendem Reaktionsmechanismus vereinbar (Schema 1):

Zunächst reagiert das Phosphit **1** mit dem Hydroperoxid **3** zum Phosphat **2** und Cumylalkohol (1), der zu α -Methylstyren dehydratisiert wird (2). Die Dehydratisierung wird durch das saure Phosphat **5** katalytisch beschleunigt. Das Phosphat **2** kann auf zwei Wegen in das Phosphat **5** umgewandelt werden. In Abwesenheit von Wasser und bei großen $[\text{Hydroperoxid}]/[\text{H}_2\text{O}]$ -Verhältnissen, d. h. bei großen $[3]_0/[1]_0$ -Verhältnissen, reagiert es mit Cumylhydroperoxid unter Bildung des Peroxyphosphats **4**, das, wie im



Schema 1

Fälle anderer Peroxyphosphate gezeigt [11, 12], schnell unter ionischer Spaltung der O—O-Bindung in **5** und Isopropenyl-phenyl-ether zerfällt:



Neben dem Enolether entstehen Phenol und Aceton, vor allem in Gegenwart von Wasser. Die Peroxidolyse des Phosphates **2** unter Bildung des Phosphates **5** ist verantwortlich für den Verbrauch von 2 Mol Hydroperoxid **3** pro Mol Phosphit **1** bei der Reaktion von **1** mit überschüssigem **3**.

In Gegenwart von Wasser bzw. bei kleinen $[3]/[H_2O]$ -Verhältnissen ($[3]_0/[1]_0$ -Verhältnissen), sowie bei höheren Temperaturen reagiert das Phosphat **2** vorrangig mit Wasser unter Bildung von **5**, so daß nur 1 Mol Hydroperoxid pro Mol Phosphit **1** verbraucht wird.

Der saure Phosphorsäureester **5** ist die eigentliche katalytisch aktive Spezies, die den Zerfall des Cumylhydroperoxids in Phenol und Aceton in der katalytischen Phase der Reaktion von **3** mit **1** (5) bewirkt.

Die einzelnen Schritte des Reaktionsmechanismus (Schema 1) können für sich untersucht werden.

Die Reaktion (1) des Phosphits **1** mit Cumylhydroperoxid wurde bereits mehrfach kinetisch verfolgt [4–6]. Wir finden ähnliche Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k_1 und die Aktivierungsparameter der Reaktion (Tab. 1), stellen jedoch fest, daß k_1 konzentrationsabhängig ist und mit steigender Verdünnung abnimmt.

Tabelle 1 Reaktion (1) von (2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenyl)-o-phenylen-phosphit (**1**) mit Cumylhydroperoxid (**3**) in Chlorbenzen

T/°C	$[1]_0/M$	$[3]_0/M$	$10^3 k_1/l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
25	0,20	0,20	3,3
	0,20	0,05	3,2
	0,05 ^{a)}	0,05	2,3
40	0,20	0,20	13,4
50	0,20	0,20	36
	0,20	0,10	33
	0,20	0,05	25
	0,10	0,05	18
	0,05 ^{a)}	0,05	17
60	0,05 ^{a)}	0,05	39
75	0,05 ^{a)}	0,05	210
90	0,05 ^{a)}	0,05	350

^{a)} Aktivierungsparameter: $E_A = 72 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\lg (A/s^{-1}) = 10,0$, $\Delta S_{298K}^\ddagger = -62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Die Dehydratisierung (2) von Cumylalkohol wird durch das saure Phosphat **5**, nicht aber durch reines Phosphit **1** katalysiert. Mit $[PhCMe_2OH]_0 = 0,1 \text{ M}$ und $[5]_0 = 0,1 \text{ M}$ ist $k_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die Reaktion (3) des Phosphats **2** mit Cumylhydroperoxid verläuft kinetisch nach 2. Ordnung, jeweils 1. Ordnung bezüglich **1** und **3**. Für die Reaktion in Chlorbenzen bei 50°C ($[2]_0 = 0,050 \text{ M}$; $[3]_0 = 0,20 \text{ M}$) beträgt $k_3 = (5,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ist also von ähnlicher Größe wie k_1 .

Die Hydrolyse (4) des Phosphates **2** verläuft mit einer etwas größeren Geschwindigkeitskonstante als die Peroxidolyse (3). Bei $[2]_0 = [H_2O]_0 = 0,050 \text{ M}$ in Chlorbenzen bei 50°C ist $k_4 = (22 \pm 5) \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die katalytische Zersetzung (5) von Cumylhydroperoxid in Gegenwart des Phosphorsäureesters **5** (im Unterschluß) ist eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich **3**. Für die Reaktion mit $[3]_0 = 0,20 \text{ M}$ und $[5]_0 = 0,050 \text{ M}$ in Chlorbenzen bei 50°C ist $k_5 = (0,95 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Es stimmt mit der bei der katalytischen Zersetzung von

3 durch 1 ermittelten Geschwindigkeitskonstante (s. Abb. 1) $k_5 = (1,07 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ innerhalb der Fehlergrenze überein.

Mit den so unabhängig voneinander bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Teilschritte (1) bis (5) läßt sich der Gesamtablauf der Reaktion von Cumylhydroperoxid in Gegenwart des Phosphites 1 gut kinetisch modellieren. Der nach dem Runge-Kutta-Verfahren berechnete Konzentrationsverlauf der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit stimmt mit dem experimentell beobachteten (Abb. 1) zufriedenstellend überein.

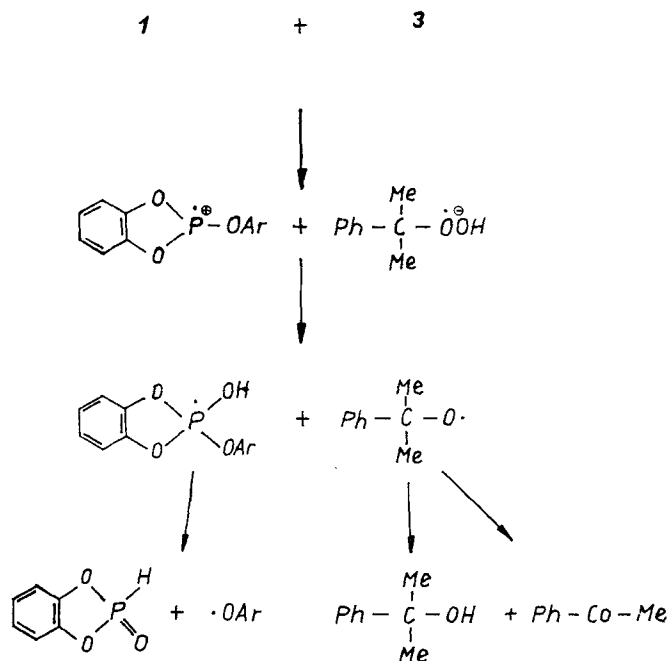
Reaktionen von tert-Butylhydroperoxid in Gegenwart von (2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenyl)-o-phenylen-phosphit (1)

Mit tert-Butylhydroperoxid (6) reagiert 1 stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung (jeweils 1. Ordnung bezüglich 1 und Hydroperoxid). Diese stöchiometrische Reaktion führt zunächst zum Phosphat 2 und tert-Butanol (vgl. [5]). Im weiteren Verlauf der Reaktion wandelt sich auch hier 2 in den offenkettigen sauren Phosphorsäureester 5 um.

Für die Reaktion in Chlorbenzen bei 50°C ($[1] = 0,1 \text{ M}$; $[6] = 0,2 \text{ M}$) beträgt $k_1 = (11,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Aktivierungsparameter wurden zu $E_A = 44 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S^\ddagger = 156 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ermittelt.

Radikalische Nebenreaktionen

Die nach einem ionischen Mechanismus verlaufende Hydroperoxidzersetzung durch 1 wird von einer radikalischen Nebenreaktion begleitet. Auf diese radikalische Umsetzung weisen die CIDNP-Untersuchungen von POBEDIMSKII [8, 10] und die Oxidations- und



Schema 2

Polymerisationsuntersuchungen von HUMPHRIS und SCOTT [5, 13] hin. Wir konnten bei der Umsetzung von **1** sowohl mit Cumylhydroperoxid als auch mit tert-Butylhydroperoxid das Di-tert-butyl-4-methyl-phenoxy-radikal ESR-spektroskopisch beobachten [14]. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit einem von POBEDIMSKII und BUCHACHENKO [15] postulierten Mechanismus der radikalischen Reaktion von Phosphiten mit Hydroperoxiden, der im vorliegenden Fall wie in Schema 2 dargestellt formuliert werden kann.

Wir danken Herrn Dr. H. KROSCWITZ für die Durchführung der chromatographischen Analysen.

Beschreibung der Versuche

2-(2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenyl)-1,3,2-benzo-dioxaphosphol (**1**) wird durch Umsetzung von 2-Chlor-1,3,2-benzo-dioxaphosphol [16] mit 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol erhalten [17]. Fp.: 103–104°C; $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 139,1$ ppm; Elementaranalyse (in %):

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$ (358) Ber. C 70,39 H 7,54 P 8,80
Gef. C 70,28 H 7,73 P 8,55.

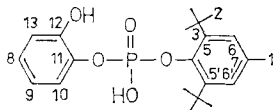
Die Synthese des 2-(2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenyl)-2-oxo-1,3,2-benzo-dioxaphosphols (**2**) erfolgte durch Oxidation von 20 g **1** mit 7 g tert-Butylhydroperoxid in 100 ml trockenem Toluol bei 70°C. Nach 3 Stunden wird das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene braune Feststoff mit Methanol auf einer Tonschale verrieben. Das zurückbleibende weiße Produkt wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute 55%; Fp.: 223–225°C; $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 6,5$ ppm; Elementaranalyse (in %):

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$ (374) Ber. C 67,38 H 7,21 P 8,42
Gef. C 67,21 H 7,45 P 8,20.

Verreibt man den bei der Synthese von **2** gebildeten braunen Feststoff mit einer wäßrigen Methanollösung, so bildet sich ein graues Pulver. Nach Umkristallisation aus n-Hexan erhält man ein hellgraues kristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 120–121°C. Elementaranalyse und ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen identifizieren dieses Produkt als 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenyl-2-hydroxyphenyl-phosphat (**5**). Elementaranalyse (in %):

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{P}$ (392) Ber. C 64,28 H 7,40 P 8,04
Gef. C 64,50 H 7,34 P 7,85.

$^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -10,6$ ppm; $^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{CH}_3} = 1,45$ ppm (Intensität 18), $\delta_{\text{CH}_2} = 2,33$ ppm (3), $\delta_{\text{Aromat}} = 6,7-7,2$ ppm (6), $\delta_{\text{OH}} = 5,75$ ppm (2); ^{13}C : $\delta_{\text{C}_1} = 21,0$ ppm, $\delta_{\text{C}_2} = 31,8$ ppm, $\delta_{\text{C}_3} = 35,8$ ppm, $\delta_{\text{C}_8} = 117,5$ ppm, $\delta_{\text{C}_{10}} = 120,4$ ppm, $\delta_{\text{C}_{13}} = 120,6$ ppm, $\delta_{\text{C}_9} = 126,2$ ppm, $\delta_{\text{C}_{6,4}} = 127,9$ ppm, $\delta_{\text{C}_7} = 133,7$ ppm, $\delta_{\text{C}_1} = 137,9$ ppm, $\delta_{\text{C}_{5,5}} = 142,3$ ppm, $\delta_{\text{C}_{12}} = 145,8$ ppm, $\delta_{\text{C}_{11}} = 146,5$ ppm.



Cumylhydroperoxid der VEB Leuna-Werke (70proz.) wurde nach der Methode von ARMSTRONG [18] gereinigt. Tert-Butylhydroperoxid der VEB Chemischen Werke Eilenburg in 80proz. Lösung wurde zur Reinigung zweimal im Wasserstrahlvakuum über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Die durch iodometrische Titration bestimmte Konzentration der Hydroperoxide betrug 98 bis 99%, und die physikalischen Konstanten waren $K_{\text{P}_{0,2}}: 65^\circ\text{C}$ (CHP) und $K_{\text{P}_{18}}: 38-38,5^\circ\text{C}$ (tBHP).

Kinetische Untersuchungen

Die Reaktion wurde in einem rührbaren und auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatisierbaren Gefäß durchgeführt. Der Hydroperoxidgehalt wurde sowohl mit Hilfe einer iodometrischen Mikrotitrationsmethode [19] als auch mittel Hochdruckflüssigchromatographie bestimmt.

Die kinetischen ^{31}P -NMR-Messungen wurden direkt in einer NMR-Küvette des FT-Spektrometers WH 90 DS der Firma Bruker-Physik AG bei einer Frequenz von 36,44 MHz durchgeführt. Als Standard diente 85 proz. H_3PO_4 ($\delta = 0$ ppm). Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0,5^\circ\text{C}$ im Probenkopf.

Die flüssigchromatografischen Untersuchungen wurden mit einem Hochleistungsflüssigchromatographen 1080 der Firma Hewlett-Packard ausgeführt. Als stationäre Phase diente mit Trichlorsilan behandeltes Silicagel (Säule Rp 8). Als mobile Phasen wurden Wasser und Acetonitril verwendet. Die Detektorwellenlänge betrug 258 nm.

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten mit einem GCHF 18,3-6 Gaschromatographen der Firma VEB Chromatron Berlin. Als stationäre Phase diente Reoplex 400 in einer 3 m langen Säule. Die Eingangstemperatur betrug 260-280°C.

Literaturverzeichnis

- [1] L. G. TOKAREVA, N. V. MIKHAILOV, A. V. VLASSOV, A. G. POPOV u. P. A. KIRPICHNIKOV, UdSSR-Pat. 145 747 (1961); Chem. Abstr. 57, 10045 (1962);
P. I. LEVIN, A. F. LUKOVNIKOV, P. A. KIRPICHNIKOV, M. B. NEJMAN u. M. S. KHLOPLYANKINA, UdSSR-Pat. 151 026 (1961), Chem. Abstr. 58, 10361 (1963);
N. V. MIKHAILOV, L. G. TOKAREVA u. A. G. POPOV, Vysokomol. Soed. 5, 188 (1963);
P. I. LEVIN, P. A. KIRPICHNIKOV, A. F. LUKOVNIKOV u. M. S. KHLOPLYANKINA, Vysokomol. Soed. 5, 1152 (1963);
P. I. LEVIN u. T. A. BULGAKOVA, Vysokomol. Soed. 6, 700 (1964);
P. A. KIRPICHNIKOV, N. S. KOLYUBAKINA, N. A. MUKMENEVA, E. T. MUKMENOV u. E. I. VORKUNOVA, Vysokomol. Soed. B 12, 189 (1970);
A. G. AKHMADULLINA, N. A. MUKMENEVA, N. S. KIRPICHNIKOV, N. S. KOLYUBAKINA u. D. G. POBEDIMSKII, Vysokomol. Soed. A 16, 370 (1974).
- [2] G. SCOTT u. K. J. HUMPHRIS, BRD-OS 2 342 928 (1974); Chem. Abstr. 81, 64667 (1974);
G. V. HUTSON u. G. SCOTT, Europ. Polym. J. 10, 45 (1974).
- [3] K. SCHWETLICK, C. RÜGER, R. NOACK, K. WAGNER u. M. JANKE, DD 135 208 (1978); Chem. Abstr. 91, 92554 (1979);
K. SCHWETLICK, C. RÜGER, R. NOACK, W. HANNES, U. THIELE, W. KÜHNAST, M. FRANKE u. I. PENKER, DD 135 209 (1978); Chem. Abstr. 91, 108716 (1979);
K. SCHWETLICK, C. RÜGER, R. NOACK, K. WAGNER u. M. JANKE, DD 135 729 (1978); Chem. Abstr. 91, 124640 (1979);
K. SCHWETLICK, C. RÜGER, R. NOACK u. W. HABICHER, DD 146 959 (1981).
- [4] P. A. KIRPICHNIKOV, N. A. MUKMENEVA, A. N. PUDOVIK u. N. S. KOLYUBAKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 164, 1050 (1965);
E. G. CHEBOTAREVA, D. G. POBEDIMSKII, N. S. KOLYUBAKINA, N. A. MUKMENEVA, P. A. KIRPICHNIKOV u. A. G. AKHMADULLINA, Kinet. Katal. 14, 891 (1973).
- [5] K. J. HUMPHRIS u. G. SCOTT, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 826; 1973, 831; 1974, 617.
- [6] L. P. ZAICHENKO, V. G. BABEL, P. A. SMIRNOV u. V. A. PROSKURYAKOV, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 19, 1387 (1976); Zh. Prikl. Khim. 49, 465 (1976).
- [7] P. I. LEVIN, Zh. Fiz. Khim. 38, 672 (1964);
M. S. KHLOPLYANKINA, O. N. KARPUCHIN, A. L. BUCHACHENKO u. P. I. LEVIN, Neftekhimiya 5, 49 (1965).
- [8] D. G. POBEDIMSKII, P. A. KIRPICHNIKOV, YU. Y. SAMITOV u. E. I. GOLDFARB, Org. Magn. Reson. 5, 503 (1973);
D. G. POBEDIMSKII, V. A. KURBATOV, I. D. TEMYACHENKO, YU. YU. SAMITOV u. P. A. KIRPICHNIKOV, Teor. Eksp. Khim. 10, 492 (1974).
- [9] D. G. POBEDIMSKII, Neftekhimiya 18, 701 (1978).
- [10] P. A. KIRPITSCHNIKOV u. D. G. POBEDIMSKII, Plaste Kautsch. 22, 400 (1975).
- [11] A. RIECHE, G. HILGETAG u. G. SCHRAMM, Angew. Chem. 71, 285 (1959); Chem. Ber. 95, 381 (1962).

- [12] G. SOSNOVSKY u. E. ZABET, Chem. Ind. **1966**, 628; Z. Naturforsch., Teil B **31**, 820 (1976).
- [13] K. J. HUMPHRIS u. G. SCOTT, Pure Appl. Chem. **36**, 163 (1973).
- [14] A. TKAC, C. RÜGER u. K. SCHWETLICK, Collect. Czech. Chem. Commun. **45**, 1182 (1980).
- [15] D. G. POBEDIMSKII u. A. L. BUCHACHENKO, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1968**, 1181.
- [16] A. ANSCHÜTZ u. W. BROEGER, Chem. Ber. **76**, 218 (1943).
- [17] P. A. KIRPICHNIKOV u. L. M. POPOVA, Zh. Obshch. Khim. **35**, 1030 (1965).
- [18] G. P. ARMSTRONG, R. H. HALL u. D. C. QUIN, J. Chem. Soc. **1950**, 666.
- [19] D. ARNOLD, Diplomarbeit TU Dresden 1980.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli bzw. 2. November 1981.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. K. SCHWETLICK, Dr. C. RÜGER, Dr. R. NOACK, Sektion Chemie der
Technischen Universität Dresden, DDR-8027 Dresden, Mommsenstraße 13