

Zur Reaktivität von 3-(ω -Isocyanatoalkyl)-4-(ω -isocyanatoalkyliden)-2-oxetanonen (Diisocyanatodiketenen)

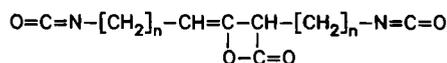
Werner Mormann* und Silke Hoffmann

Universität-Gesamthochschule Siegen, Fachbereich 8,
Laboratorium für Makromolekulare Chemie,
Adolf-Reichwein-Str. 2, D-5900 Siegen

Eingegangen am 18. August 1986

Die Titelverbindungen **1a–e** wurden mit Alkoholen, Aminen und Ammoniak zur Reaktion gebracht. Alkohol reagiert ohne Katalysator bzw. in Gegenwart von Dibutylzinn(IV)-dilaurat mit den Isocyanatgruppen selektiv zu Urethanen (**5a–e**), in Gegenwart basischer bzw. nucleophiler Katalysatoren auch mit den Diketen-gruppen zu β -Ketoestern (**6b'**). Auch mit Aminen reagieren die Isocyanatgruppen bevorzugt zu **3, 4**. Die 2:1-Umsetzungsprodukte mit Alkoholen **5a–e** sind weiterhin aus der Chemie der Diketene bekannten Reaktionen zugänglich. Diisocyanatodiketene mit β -Lactonstruktur (**1a–e**) stellen somit neuartige trifunktionelle Grundbausteine abgestufter Reaktivität u. a. für die Synthese von Makromolekülen dar.

3-(ω -Isocyanatoalkyl)-4-(ω -isocyanatoalkyliden)-2-oxetanone (Diisocyanatodiketene) **1** entstehen aus ω -Isocyanatocarbonsäurechloriden über die ω -Isocyanatoketene^{1,2}. Das reaktive Verhalten der neuen Verbindungsklasse ist von besonderem Interesse, weil Diisocyanatodiketene drei reaktive Gruppen im Molekül enthalten, die Additionsreaktionen mit nucleophilen Verbindungen eingehen können. Da das reaktive Verhalten sowohl der Isocyanate als auch der Diketene intensiv bearbeitet worden ist^{3–5}, sollen einige technisch bedeutsame Reaktionen mit Alkoholen und Aminen näher untersucht werden. Aufgrund der Literaturangaben sollte eine Selektivität in der Weise möglich sein, daß die Isocyanatgruppen bevorzugt mit Nucleophilen reagieren. Trifunktionelle Grundbausteine abgestufter Reaktivität mit zwei Isocyanatgruppen existieren bisher lediglich in Form der dimeren aromatischen Diisocyanate z. B. des 1,3-Bis(3-isocyanato-4-methylphenyl)diazetidindions **2**, welches auch technische Bedeutung besitzt⁶.



1	a	b	c	d	e
n	3	4	5	9	10

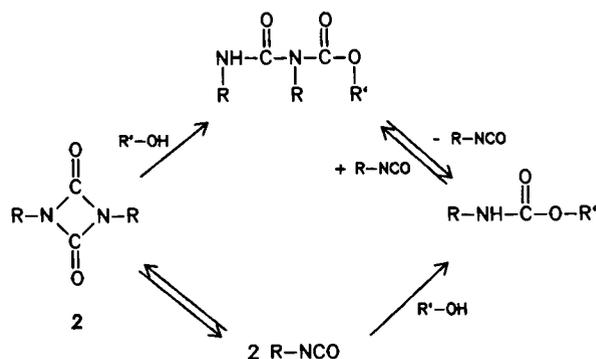
Der Vierring ist weniger reaktiv als die Isocyanatgruppen; er bildet mit Alkoholen bzw. Aminen unter geeigneten Reaktionsbedingungen Allophanate bzw. Biurete (Schema 1)⁷. Ein Nachteil der Diisocyanatodiazetidindione ist ihre geringe thermische Stabilität: Der Vierring spaltet bei erhöhter Temperatur in zwei Isocyanate zurück. Daher ist die Di-

Reactivity of 3-(ω -Isocyanatoalkyl)-4-(ω -isocyanatoalkylidene)-2-oxetanones (Diisocyanatodiketenes)

The title compounds **1a–e** were treated with alcohols, amines, and ammonia. Alcohols react without catalyst or with, e.g., dibutyltin(IV) dilaurate only at the two isocyanate groups to give urethanes (**5a–e**) leaving an intact diketene group; in the presence of, e.g., tert. amines or tributylphosphane the latter too react to yield a β -ketoester (**6b'**). Amines also react preferentially with the isocyanate groups to form **3, 4** but no real selectivity could be observed. The 2:1 reaction products of alcohols and diisocyanatodiketenes **5a–e** are susceptible to reactions known from the chemistry of diketenes. The new diisocyanatodiketenes **1a–e** therefore represent a new class of trifunctional building blocks for step growth polymers.

merisierung von Isocyanaten eher eine reversible Maskierung der Isocyanatgruppen⁸.

Schema 1. Reaktion von Diazetidindionen mit Alkoholen



Die Reaktionen der Diisocyanatodiketene **1a–e** mit Nucleophilen lassen sich auch bequem durch IR-Spektroskopie verfolgen. Die allen Diisocyanatodiketenen mit β -Lactonstruktur gemeinsamen Banden bei ca. 2275 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) und 1865 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ des Lacton-Vierringes) verschwinden, wenn die entsprechenden funktionellen Gruppen in Reaktion treten.

Reaktion mit Aminen

In der Literatur^{3,5} werden weder für die Reaktion der Isocyanate noch für die Umsetzung der 4-Alkyliden- β -lactone mit Aminen Katalysatoren verwendet.

Die möglichen Reaktionsprodukte von **1** mit Aminen sind in Schema 2 dargestellt. Die Umsetzung mit Anilin als Beispiel eines primärenamins wurde in Chloroform und *N,N*-

überstieg. Ohne Katalysator waren auch hier lange Reaktionszeiten erforderlich. Dibutylzinn(IV)-dilaurat erwies sich als guter Katalysator, da offensichtlich nur die NCO/OH-Reaktion, nicht aber die Umsetzung der Diketengruppe mit Alkoholen katalysiert wurde. Es trat spontane Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, und die Reaktion war nach wenigen Minuten beendet (Schema 3).

1a reagierte mit Methanol im Überschuß zum 3:1-Addukt 6a, lediglich mit stöchiometrischen Mengen der Reaktanden in Toluol konnte auch das 2:1-Addukt 5a erhalten werden.

Vermutlich aktivieren sich auch bei diesem Diisocyanatodiketen die funktionellen Gruppen gegenseitig, wie es von den Isocyanatoketenen mit weniger als drei Kohlenstoffatomen zwischen den funktionellen Gruppen bekannt ist¹¹.

Die Verbindungen 5a–e fallen in der Kälte oder nach Einengen aus dem Reaktionsgemisch als Feststoffe aus. Mit höheren Alkoholen verläuft die Umsetzung analog, doch werden gewöhnlich ölige Produkte erhalten, die gar nicht oder nur sehr schwer kristallisieren. Von 1b konnte das 2:1-Produkt mit Ethanol kristallin hergestellt werden.

Setzt man dem Reaktionsgemisch von vornherein einen basischen Katalysator, z. B. Triethylamin, zu, so reagieren alle drei funktionellen Gruppen zu einem 3:1-Addukt. Neben der direkten Synthese lassen sich 3:1-Addukte – auch unsymmetrische – auch durch weitere Umsetzung von 5a–e erhalten. Dies wurde am Beispiel von 5b mit Ethanol gezeigt.

Als Katalysatoren für die Reaktion von 5a–e mit Alkoholen wurden Pyridin, Triethylamin und Tributylphosphan verwendet. Während Triethylamin die direkte 3:1-Umsetzung durchaus beschleunigt, war dies bei der Reaktion von 3 mit weiterem Alkohol praktisch nicht der Fall. Hier scheint Pyridin wirksamer zu sein. Als bester Katalysator erwies sich Tributylphosphan, dessen Wirksamkeit allerdings nicht bei der Umsetzung von 1a–e untersucht werden konnte. Es ist nämlich bekannt, daß Trialkylphosphane die Di- und Trimerisierung von Isocyanaten sehr stark katalysieren¹³.

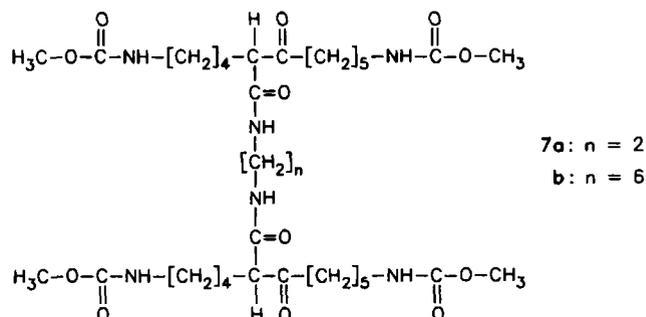
Reaktionen an Diurethan-diketenen 5

Die bei der Reaktion von 1a–e beobachtete Selektivität im Hinblick auf die Reaktion mit Alkoholen wurde dazu genutzt, weitere Umsetzungen an der Diketengruppe durchzuführen. Aus der Vielfalt der sich anbietenden Synthesen⁵ wurden einige unter folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

1. Reaktionen, die unkatalsiert rasch und vollständig ablaufen und damit zum Beispiel als Vernetzungsreaktionen beim stufenweisen Aufbau von Polymernetzwerken geeignet sind.

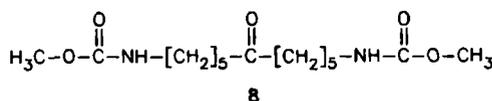
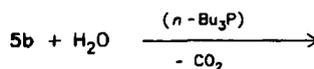
2. Reaktionen, die aus der Diketengruppe ein für weitere Zwecke verwertbares Strukturelement machen, z. B. β -Ketoester oder -amide als Komplexliganden, oder durch Änderung der Löslichkeit für die Resist-Technik geeignete Strukturen aufzubauen gestatten. Wegen der guten Verfügbarkeit von 1b wurden die meisten der Versuche mit 5b durchgeführt.

Die Umsetzung von 5b mit aromatischen und aliphatischen Aminen führte in guten Ausbeuten zu Bis(alkoxycarbonylamino)- β -ketoamiden. Mit 1,2-Diaminoethan und 1,6-Diaminohexan entstanden die Bisketoamide 7a und 7b, die als Modelle für Vernetzungsreaktionen angesehen werden können.



7a: n = 2

b: n = 6



Nachträgliche Reaktion von 5b mit Alkoholen, z. B. Ethanol, führt zu β -Ketoestern, z. B. 6b', die sowohl als Modell für eine Diolvernetzung als auch für einen Chelatbildner angesehen werden können.

Mit überschüssigem Eisessig, besser aber mit Wasser in Gegenwart von Tributylphosphan als Katalysator, ließ sich die Diketengruppe über die freie β -Ketosäure und deren Decarboxylierung in die Ketogruppe überführen. Auf diese Weise ist das ω,ω' -Bisurethan-keton 8 zugänglich.

Die 3-(ω -Isocyanatoalkyl)-4-(ω -isocyanatoalkyliden)-2-oxetanone (Diisocyanatodiketen) 1a–e stellen neuartige trifunktionelle Grundbausteine mit abgestufter Reaktivität dar, die im Falle der Reaktion mit Alkoholen selektive Umsetzungen ermöglicht. Diese Möglichkeiten sollen u. a. zum Aufbau von Makromolekülen mit reaktiven Gruppen¹⁴ und zum stufenweisen Aufbau von Polymernetzwerken eingesetzt werden.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: WP80 der Fa. Bruker, Lösungsmittel CDCl₃, 1% Tetramethylsilan als interner Standard, wenn nicht anders angegeben. – IR-Spektren: Beckman AccuLab 4 bzw. 285-B-Infrarotspektrometer der Fa. Perkin Elmer, wenn nicht anders angegeben als Film auf KBr-Platten. – Massenspektren: Varian MAT 112. – Schmelzpunkte: Heizbares Mikroskop Laborlux 12 der Fa. Leitz Wetzlar, nicht korrigiert.

Darstellung der 3-Oxo- ω -(3-phenylureido)-2-[ω -(3-phenylureido)alkyl]alkanilide 4a–e (allgemeine Vorschrift): Zu 5 ml frisch

destilliertem Anilin in 5 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) tropft man unter Rühren langsam eine Mischung von 4.0 mmol eines Diisocyanatodiketens **1** in 5 ml wasserfreiem DMA (Erwärmung). Nach Abklingen der Reaktion wird noch ca. 1 h bei 60°C nachgerührt und das Reaktionsende IR-spektroskopisch überprüft. Anschließend gibt man in der Wärme ca. 25 ml Methanol zu (Fällungsmittel). Nach Abkühlung auf 0 bis -5°C fällt das Reaktionsprodukt als weißer, kristalliner Feststoff aus. Man saugt ab, wäscht mit Methanol und Ether nach und trocknet.

3-Oxo-*N*-phenyl-7-(3-phenylureido)-2-[3-(3-phenylureido)propyl]heptanamid (4a): Aus 4-(4-Isocyanatobutyliden)-3-(3-isocyanatopropyl)-2-oxetanon (**1a**). In Abweichung von der allgemeinen Vorschrift wurde als Lösungsmittel Chloroform verwendet. Ausb. 74%, Schmp. 188–189°C. – IR (Nujol): 3330 cm⁻¹ (NH), 3250 (NH), 1710 (C=O), 1640 (C=O).

C₃₀H₃₅N₅O₄ (529.6) Ber. C 68.1 H 6.6 N 13.2
Gef. C 67.9 H 6.7 N 13.3

3-Oxo-*N*-phenyl-8-(3-phenylureido)-2-[4-(3-phenylureido)butyl]octanamid (4b): Aus 3-(4-Isocyanatobutyl)-4-(5-isocyanatopentyliden)-2-oxetanon (**1b**). In Abweichung von der allgemeinen Vorschrift wurde als Lösungsmittel Chloroform verwendet. Ausb. 81%, Schmp. 173–175°C. – IR (Nujol): 3340 cm⁻¹ (NH), 3250 (NH), 1720 (C=O), 1650 (C=O).

C₃₂H₃₉N₅O₄ (557.7) Ber. C 68.9 H 7.0 N 12.6
Gef. C 68.9 H 7.2 N 12.8

3-Oxo-*N*-phenyl-9-(3-phenylureido)-2-[5-(3-phenylureido)pentyl]nonanamid (4c): Aus 4-(6-Isocyanatohexyliden)-3-(5-isocyanatopentyl)-2-oxetanon (**1c**). Ausb. 75%, Schmp. 181–182°C. – IR (Nujol): 3340 cm⁻¹ (NH), 3250 (NH), 1720 (C=O), 1650 (C=O).

C₃₄H₄₃N₅O₄ (585.8) Ber. C 69.7 H 7.4 N 12.0
Gef. C 69.4 H 7.2 N 12.1

3-Oxo-*N*-phenyl-13-(3-phenylureido)-2-[9-(3-phenylureido)nonyl]tridecanamid (4d): Aus 4-(10-Isocyanatodecyliden)-3-(9-isocyanatononyl)-2-oxetanon (**1d**). Ausb. 97%, Schmp. 135–136°C. – IR (Nujol): 3340 cm⁻¹ (NH), 3250 (NH), 1730 (C=O), 1650 (C=O).

C₄₂H₅₉N₅O₄ (698.0) Ber. C 72.3 H 8.5 N 10.0
Gef. C 72.0 H 8.2 N 10.0

3-Oxo-*N*-phenyl-14-(3-phenylureido)-2-[10-(3-phenylureido)decyl]tetradecanamid (4e): Aus 3-(10-Isocyanatodecyl)-4-(11-isocyanatoundecyliden)-2-oxetanon (**1e**). Ausb. 74%, Schmp. 111 bis 112°C. – IR (Nujol): 3340 cm⁻¹ (NH), 3250 (NH), 1730 (C=O), 1650 (C=O).

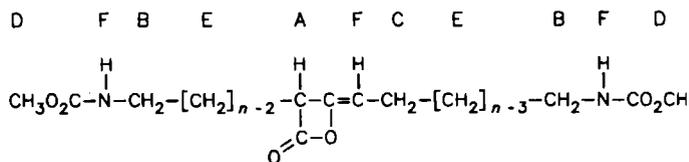
C₄₄H₆₃N₅O₄ (726.0) Ber. C 72.8 H 8.7 N 9.7
Gef. C 72.6 H 8.8 N 9.8

3-Oxo-13-ureido-2-(9-ureidononyl)tridecanamid (4d'): 1.67 g (4.0 mmol) **1d** werden in 10 ml 25proz. wäbriger Ammoniak-Lösung, der 10 ml 96proz. Ethanol zugesetzt sind, über Nacht gerührt. Man saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 1.44 g (76.5%), Schmp. (Ethanol) 139–140°C. – IR (Nujol): 3340 cm⁻¹ (NH), 3245 (NH), 1720 (C=O), 1650 (C=O).

C₂₄H₄₇N₅O₄ (469.7) Ber. C 61.40 H 10.02 N 14.93
Gef. C 61.20 H 9.73 N 14.63

Reaktion von 1b mit sekundären Aminen. Nachweis von 3b: 1.39 g (5.0 mmol) **1b** und 10 mmol Diethylamin werden in 3 ml Dichlormethan unter Eiskühlung zusammengegeben. Nach 30 min bei Raumtemp. ist die Reaktion vollständig. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält gelbliche, ölige Flüssigkeiten. – IR: (NCO verschwunden) 1865 cm⁻¹ (C=O), 1720 (C=O), 1700 (Schulter, C=O), 1630–50 (NH-Def.).

Darstellung der Carbamidsäureester 5a–e (allgemeine Vorschrift): 4.0 mmol eines Diisocyanatodiketens **1** in 5 ml wasserfreiem Toluol werden mit 8 mmol absol. Methanol und 1 Tropfen einer 10proz. Lösung von Dibutylzinn(IV)-dilaurat in *n*-Hexan versetzt. Man rührt ca. 6 h bei 60°C und verfolgt den Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch anhand der Abnahme der Isocyanatbande bei ca. 2280 cm⁻¹. Nach beendeter Reaktion kühlt man auf -5 bis -10°C ab, wobei das Reaktionsprodukt als weißer, kristalliner Feststoff ausfällt, saugt ab und kristallisiert um.



$n = 4, 5, 6, 10, 11$

{4-[3-[3-(Methoxycarbonylamino)propyl]-4-oxo-2-oxetanylid]butyl}carbamidsäure-methylester (5a): Aus **1a**. Ausb. 55%, Schmp. (Toluol) 77–78°C. – IR (Nujol): 3360 cm⁻¹ (NH), 1855 (C=O), 1730 (C=O), 1690 (C=O), 1535 (NH-Def.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5–1.8 (m; 6H, E), 2.15 (q, *J* = 7 Hz; 2H, C), 3.2 (q, *J* = 7 Hz; 4H, B), 3.65 (s; 6H, D), 4.0 (t, *J* = 7 Hz; 1H, A), 4.75 (t, *J* = 8, *J*_{allyl} = 1.3 Hz; 3H, F).

C₁₄H₂₂N₂O₆ (314.3) Ber. C 53.5 H 7.0 N 8.9
Gef. C 53.0 H 7.0 N 9.3
Molmasse 314 (MS)

{5-[3-[4-(Methoxycarbonylamino)butyl]-4-oxo-2-oxetanylid]pentyl}carbamidsäure-methylester (5b): Aus **1b**. Ausb. 86%, Schmp. (Ether) 85–86°C. – IR (Nujol): 3360 cm⁻¹ (NH), 1840 (C=O), 1720 (C=O), 1690 (C=O), 1535 (NH-Def.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m; 10H, E), 2.07 (q, *J* = 7 Hz; 2H, C), 3.12 (q, *J* = 7 Hz; 4H, B), 3.60 (s; 6H, D), 3.90 (t, *J* = 7 Hz; 1H, A), 4.70 (t, *J* = 8 Hz; 3H, F).

C₁₆H₂₆N₂O₆ (342.4) Ber. C 56.1 H 7.7 N 8.2
Gef. C 56.1 H 7.8 N 8.2

{6-[3-[5-(Methoxycarbonylamino)pentyl]-4-oxo-2-oxetanylid]hexyl}carbamidsäure-methylester (5c): Aus **1c**. Ausb. 16.5%, Schmp. (Toluol) 53–54°C. – IR (Nujol): 3360 cm⁻¹ (NH), 1850 (C=O), 1720 (C=O), 1690 (C=O), 1540 (NH-Def.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (m; 14H, E), 2.10 (q, *J* = 7 Hz; 2H, C), 3.15 (q, *J* = 7 Hz; 4H, B), 3.65 (s; 6H, D), 3.95 (t, *J* = 7 Hz; 1H, A), 4.68 (t, *J* = 8 Hz; 3H, F).

C₁₈H₃₀N₂O₆ (370.5) Ber. C 58.4 H 8.1 N 7.6
Gef. C 57.9 H 8.1 N 7.7

{10-[3-[9-(Methoxycarbonylamino)nonyl]-4-oxo-2-oxetanylid]decyl}carbamidsäure-methylester (5d): Aus **1d**. Ausb. 98%, Schmp. (Toluol) 82–83°C. – IR (Nujol): 3360 cm⁻¹ (NH), 1850 (C=O), 1720 (C=O), 1690 (C=O), 1540 (NH-Def.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (m; 30H, E), 2.10 (q, *J* = 7 Hz; 2H, C), 3.15 (q, *J* = 7 Hz; 4H, B), 3.65 (s; 6H, D), 3.95 (t, *J* = 7 Hz; 1H, A), 4.68 (t, *J* = 8 Hz; 3H, F).

C₂₆H₄₆N₂O₆ (482.7) Ber. C 64.7 H 9.5 N 5.8
Gef. C 64.2 H 9.6 N 5.7
Molmasse 482 (MS)

{11-[3-[10-(Methoxycarbonylamino)decyl]-4-oxo-2-oxetanylid]undecyl}carbamidsäure-methylester (5e): Aus **1e**. Ausb. 49%, Schmp. (Toluol) 88–89°C. – IR (Nujol): 3360 (NH), 1850 (C=O), 1720 (C=O), 1690 (C=O), 1540 cm⁻¹ (NH-Def.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (m; 34H, E), 2.10 (q, *J* = 7 Hz; 2H, C), 3.15 (q,

$J = 7$ Hz; 4H, B), 3.65 (s; 6H, D), 3.95 (t, $J = 7$ Hz; 1H, A), 4.68 (t, $J = 8$ Hz; 3H, F).

$C_{28}H_{50}N_2O_6$ (510.7) Ber. C 65.9 H 9.8 N 5.5
Gef. C 65.4 H 9.9 N 5.3
Molmasse 510 (MS)

8-[(Methoxycarbonyl)amino]-2-[[4-(methoxycarbonyl)amino]butyl]-3-oxooctansäure-ethylester (**6b'**): 0.25 g (0.70 mmol) **5b**, 0.040 g (0.70 mmol) Ethanol in 2.2 ml THF und 1 Tropfen Tributylphosphan werden homogenisiert. Nach 60 min ist die Reaktion vollständig. Es scheidet sich ein Öl ab, das nach Rühren mit Pentan allmählich kristallisiert. Ausb. 0.12 g (40%), Schmp. 39–41°C. – IR (Nujol): 3350 cm^{-1} (NH), 1690–1720 (C=O), 1535 (NH-Def.).

$C_{18}H_{32}N_2O_7$ (388.5) Ber. C 55.7 H 8.3 N 7.2
Gef. C 55.8 H 8.1 N 7.4

Reaktion von **5b** mit Diaminen zu **7a**, **b**: 0.50 g (1.5 mmol) **5b** werden mit 1.5 mmol Diamin in 2 ml Xylol vermischt und kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt ein Feststoff aus, der nach Abfiltrieren in Methanol gelöst und mit Ether gefällt wird.

N,N'-(1,2-Ethandiyl)bis{8-[(methoxycarbonyl)amino]-2-[[4-(methoxycarbonyl)amino]butyl]-3-oxooctanamid} (**7a**): Ausb. 74%, Schmp. 133–136°C. – IR (Nujol): 3340 cm^{-1} (NH), 1720 (C=O), 1690 (C=O), 1655 (C=O), 1545 (NH-Def.).

$C_{34}H_{60}N_6O_{12}$ (744.9) Ber. C 54.8 H 8.1 N 11.3
Gef. C 54.3 H 8.3 N 11.5

N,N'-(1,6-Hexandiyl)bis{8-[(methoxycarbonyl)amino]-2-[[4-(methoxycarbonyl)amino]butyl]-3-oxooctanamid} (**7b**): Ausb. 71%, Schmp. 112–115°C. – IR (Nujol): 3340 cm^{-1} (NH), 1720 (C=O), 1695 (C=O), 1640 (C=O), 1540 (NH-Def.).

$C_{38}H_{68}N_6O_{12}$ (801.0) Ber. C 57.0 H 8.5 N 10.5
Gef. C 56.5 H 8.7 N 10.4

(6-Oxo-1,11-undecandiyl)bis(carbamidsäure-methylester) (**8**): 0.25 g (0.70 mmol) **5b** in 2.0 ml THF werden mit 0.050 g (2.8 mmol) Wasser und einem Tropfen Tributylphosphan versetzt und 2 h bei 25°C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.15 g (69%), Schmp. (Toluol) 79°C. – IR (Nujol): 3370 cm^{-1} (NH), 1720 (C=O), 1690 (C=O), 1540 (NH-Def.).

$C_{15}H_{28}N_2O_5$ (316.4) Ber. C 56.9 H 8.9 N 8.9
Gef. C 56.7 H 8.7 N 8.7

- ¹⁾ W. Mormann, S. Hoffmann, W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 285, vorstehend.
- ²⁾ Bayer AG (Erf. W. Mormann, K. Wagner), DOS 2442426 (4. 9. 1974) [*Chem. Abstr.* **85** (1976) P33926q].
- ³⁾ K. Findeisen, K. König, R. Sundermann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Hagemann), 4. Aufl., Bd. E4, S. 738, Thieme, Stuttgart 1983.
- ⁴⁾ S. Ozaki, *Chem. Rev.* **72** (1972) 457.
- ⁵⁾ D. Borrmann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 8, S. 227, Thieme, Stuttgart 1971.
- ⁶⁾ G. Oertel, (Hrsg.), *Polyurethane*, Hanser, München, Wien 1983.
- ⁷⁾ W. Schäfer in Lit.³⁾, S. 1103.
- ⁸⁾ Lit.⁶⁾, S. 15.
- ⁹⁾ S. Piekarski, *J. Rech. C.N.R.S.* **40** (1952) 197.
- ¹⁰⁾ W. Siefken, *Liebigs Ann. Chem.* **562** (1949) 100.
- ¹¹⁾ G. Borkent in *Advances in Urethane Science and Technology* (Hrsg. K. C. Frisch, S. L. Reegen), Vol. 3, S. 1, Technomic, Westport.
- ¹²⁾ Lit.³⁾, S. 230.
- ¹³⁾ R. E. Buckles, L. A. Mc Grew, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3582.
- ¹⁴⁾ W. Mormann, D. Frank, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **7** (1986) 199.

[190/86]