

76. Hydroxyalkylierung von Bishydantoinen und Bisdihydrouracilen mittels Epoxiden

von J. Habermeier und D. Porret

Forschungslaboratorien der Division Kunststoffe und Additive,
CIBA-GEIGY AG, Basel

(12. I. 72)

Zusammenfassung. Aus 1,1'-Methylen-bis-(hydantoinen), 1,1'-Methylen-bis-(dihydrouracilen) und Bis-(hydantoinyl-3)-alkanen erhält man durch Additionsreaktionen mit Oxiranen des Typs Äthenoxid folgende Dialkohole: 1,1'-Methylen-bis-[3-(2'-hydroxyalkyl)-hydantoinen], 1,1'-Methylen-bis-[3-(2'-hydroxyalkyl)-5,6-dihydrouracile] und α,ω -Bis-[1-(2'-hydroxyalkyl)-hydantoinyl-3]-alkane. Einige ihrer Eigenschaften und ihre weitere Reaktion mit Oxiranen werden beschrieben.

Wie wir in einer früheren Arbeit [1] gezeigt haben, können monocyclische Hydantoine durch Reaktion mit Oxiranen in Hydroxyalkylderivate überführt werden. Analog können aus 5,6-Dihydrouracilen, die ebenso wie Hydantoine zwei verschieden reaktive NH-Gruppen tragen, 3-(2'-Hydroxyalkyl)-, 1,3-Di-(2'-hydroxyalkyl)- und 1,3-Poly-(oxyalkyl)-Derivate synthetisiert werden [2] [3]. Diese weisen ähnliche Eigenschaften auf wie die entsprechenden Hydantoinderivate.

Aus monocyclischen Ureiden mit gleichartigen NH-Gruppen, wie zum Beispiel aus Dialkylbarbitursäuren, können nur 1,3-Di-(2'-hydroxyalkyl)-Derivate leicht hergestellt werden [2].

Andererseits können monocyclische Ureide mit NH-Gruppen verschiedener Reaktivität zu zweikernigen Derivaten kondensiert werden, die dann ebenfalls gleich reaktive NH-Gruppen aufweisen. So werden 1,1'-Methylen-bis-(hydantoine) durch Reaktion von Formaldehyd mit Hydantoinen erhalten [4]; analog erfolgt die Darstellung von 1,1'-Methylen-bis-(5,6-dihydrouracilen) [5]. α,ω -Bis-(hydantoin-3-yl)-alkane werden durch Kondensation von Hydantoinen mit α,ω -Dihalogenalkanen hergestellt [6].

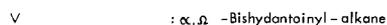
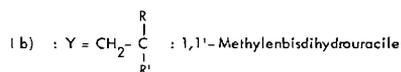
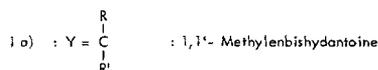
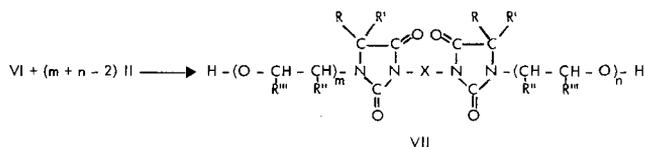
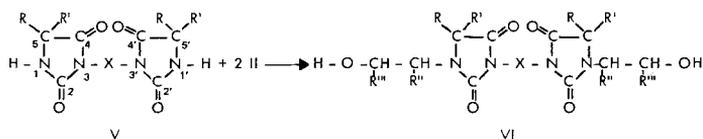
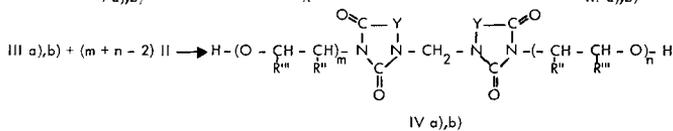
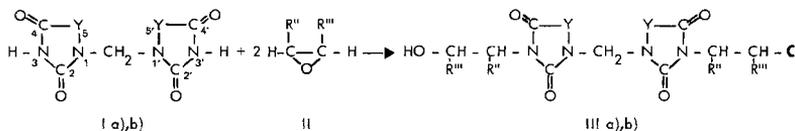
Wir konnten zeigen, dass solche symmetrischen bicyclischen Ureide ebenfalls mit Oxiranen gemäss nachfolgendem Formelschema hydroxyalkyliert werden können. Diese Arbeiten wurden vor kurzem in einigen Patentanmeldungen niedergelegt [7].

Die neuen Dialkohole sind Zwischenprodukte, die zum Beispiel zur Modifizierung von Polyurethanen, zur Herstellung von Polyestern oder zur Herstellung von Glycidylverbindungen verwendet werden können. Letztere werden in einer späteren Publikation behandelt.

Die NH(3)-Gruppen der 1,1'-Methylen-bis-hydantoine (**Ia**) sind Imidgruppen mit relativ beweglichen Protonen, die pK-Werte liegen im Bereich von 9 bis 9,7. Die chemische Verschiebung (NMR.) des Singulett der NH-Gruppen beträgt meist 9,5–10,5 ppm.

Die NH(1)-Gruppen der α,ω -Bis-(hydantoin-3-yl)-alkane (**V**) sind dagegen Amidfunktionen, deren pK im wässrigen System nicht mehr ermittelt werden kann und deren chemische Verschiebung meist im Bereich 6,5–8,0 ppm liegt.

Schema



Die NH(3)-Gruppen der 1,1'-Methylen-bis-dihydouracile (**Ib**) entsprechen formal den der 1,1'-Methylen-bis-hydantoine; jedoch sind die Protonen dieser NH(3)-Funktionen weniger beweglich als bei den 1,1'-Methylen-bis-hydantoinen; der pK-Wert ($\geq 10,5$) kann nur unsicher bestimmt werden. Die chemische Verschiebung des Singulets beträgt etwa 9,5 ppm.

Die Oxirane **II** sind gegenüber den nucleophilen N-Atomen und den relativ beweglichen Protonen sehr reaktiv, wobei der Angriff des Nucleophils auf das weniger substituierte C-Atom des Oxirans nach einem S_N2 -Mechanismus erfolgt [8]; dabei hängt die Reaktivität der Oxirane von deren Substituenten ab.

Die zweikernigen Dihydouracile stehen demnach in ihrer Reaktivität gegenüber Epoxiden zwischen den reaktiveren 1,1'-Methylen-bis-hydantoinen und den weniger reaktiven α, ω -Bis-(hydantoin-3-yl)-alkanen.

Eine gezielte Mono-hydroxyalkylierung wie bei den monocyclischen Hydantoinen [1] ist bei diesen symmetrischen bicyclischen Derivaten nicht möglich; dagegen verläuft die weitere Reaktion der bis-hydroxyalkylierten Derivate mit Oxiranen ohne Anwendung von Druck nach dem üblichen kationischen Mechanismus [9].

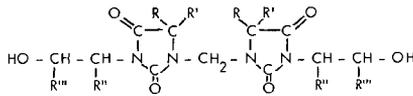
Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt (Tab.1–4), dass in druckloser Reaktion möglichst kurze Reaktionszeiten resultierten. Dabei wurde Konzentration und Dauer in erster Linie nach Löslichkeit und Reaktivität der Ureid-Derivate und die Temperatur nach dem Siedepunkt der Oxirane gewählt.

Die Hydroxyalkylierung bicyclischer Ureide kann wegen ihrer hohen Schmelzpunkte und geringen Wasserlöslichkeit nur in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Dimethylformamid in Anwesenheit nucleophil wirkender Katalysatoren durchgeführt werden.

Die entstehenden Hydroxyalkylierungsprodukte sind im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten monocyclischer Ureide [1] nicht mehr destillierbar. Soweit keine kristallisierten Substanzen vorlagen, wurden die analytischen Daten an Rohprodukten bestimmt.

Die Reinheit der Produkte wurde durch Schmelzpunkte, durch Elementaranalysen oder durch Gelpermeationschromatographie bestimmt. Zur Bestätigung der

Tabelle 1. Herstellung von 1,1'-Methylen-bis-[3-(2"-hydroxyalkyl)-hydantoinen]



Lösungsmittel : Dimethylformamid
 Katalysator : Lithiumchlorid (3 Mol%)
 Molverhältnis der Edukte : Epoxid/Bishydantoin = 2,1 : 1 bis 2,4 : 1
 Reaktionstemperatur : 60 – 100 °C ansteigend; bei R'' = ☉ : 120 °C
 *Ausbeute : bezogen auf Bishydantoin

R	R'	R''	R'''	Dauer (h)	Ausbeute (% d. Theorie)*		Fp (°C) nach Umkrist. (nicht kor.)	Analysen	
					Roh	nach Umkrist. (Lösungsmittel)		gefunden	(berechnet)
H	i - C ₃ H ₇	H	CH ₃	10	100	82 (Äthanol)	151 – 152,5	13,52 % N 7,85 % H	(13,58) (7,82) M _{MS} = 412 (412,5)
H	i - C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	10	100	–	viskose Flüss.	12,9 % N 8,2 % H Reinheit: 88 %	(12,7) (8,2) (aus NMR)
CH ₃	CH ₃	H	H	4,5	100	80 (Dioxan)	165 – 165,7	50,60 % C 6,75 % H 15,67 % N	(50,55) (6,79) (15,72) M _{MS} = 359 (357,4)
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	4	100	82 (Äthanol)	130 – 132	53,3 % C 7,5 % H 14,3 % N	(53,1) (7,3) (14,6) M _{MS} = 384 (384,4)
CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	5	100	–	viskose Flüss.	13,60 % N 7,90 % H Reinheit: 90 %	(13,58) (7,82) (aus NMR)
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		7	98	85 (Dimethylformamid/Wasser)	228 – 229,8	12,00 % N 7,84 % H	(12,06) (7,81) M _{MS} = 464 (464,6)
CH ₃	CH ₃	H	☉	3	100	65 (Äthanol)	140 – 142	11,06 % N 6,39 % H	(11,02) (6,34)

Strukturen wurden IR-, ¹H-NMR-, Massenspektren und Molekulargewichtsbestimmungen aus Massenspektren (M_{MS}) und durch Dampfdruckosmetrie (M_{OS}) herangezogen.

In Tab.1 sind die Ergebnisse der Herstellung von 1,1'-Methylen-bis-[3-(2"-hydroxyalkyl)-hydantoinen] (**IIIa**) zusammengefasst. 1,1'-Methylen-bis-hydantoin

wurden mit fünf Oxiranen umgesetzt, wobei die Oxirane in leichtem Überschuss verwendet wurden. Die Ausbeuten an Rohprodukt sind meist über 90%, nach Umkristal-

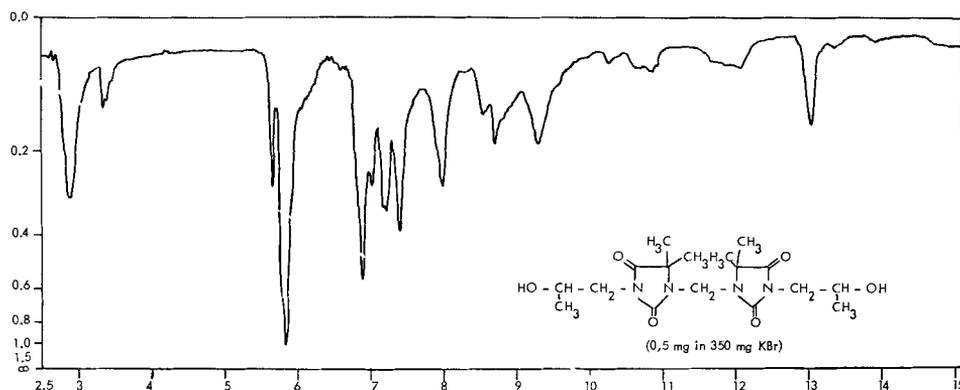


Fig. 1. IR.-Spektrum von 1,1'-Methylen-bis-[3-(2''-hydroxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin]

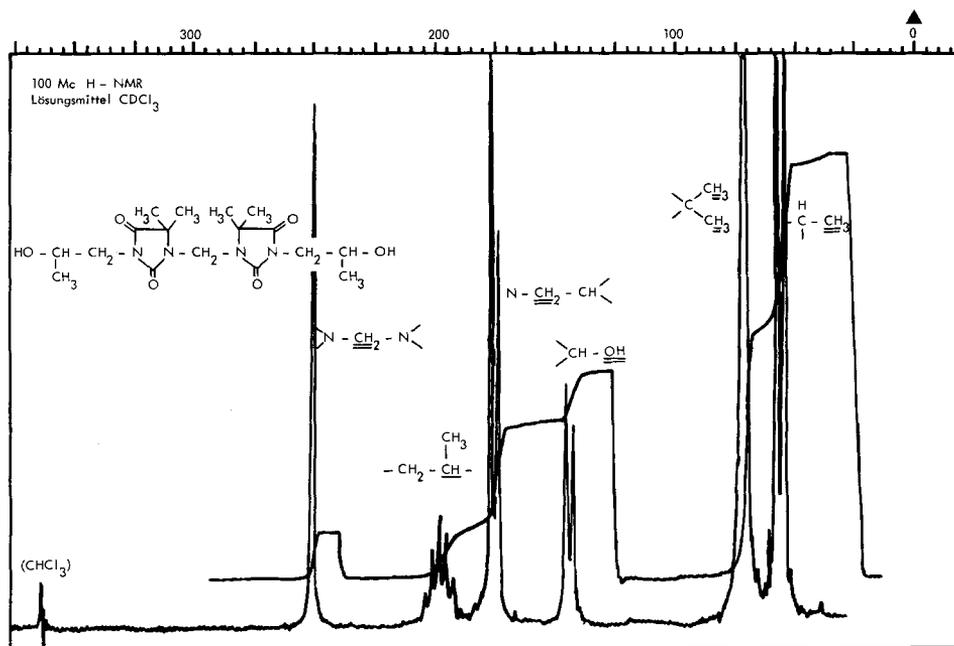


Fig. 2. H-NMR.-Spektrum von 1,1'-Methylen-bis-[3-(2''-hydroxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin]

lisation 65–85% der Theorie (ohne Aufarbeitung der Mutterlaugen). Mit Ausnahme der Addukte aus 1,2-Butenoxid liegen die gereinigten Produkte in Form farbloser Kristalle vor. Die Spektren, so das IR.- (Fig. 1), das H-NMR.- (Fig. 2) und das Massenspektrum (Fig. 3), bestätigen die Struktur von 1,1'-Methylen-bis-[3-(2''-hydroxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin].

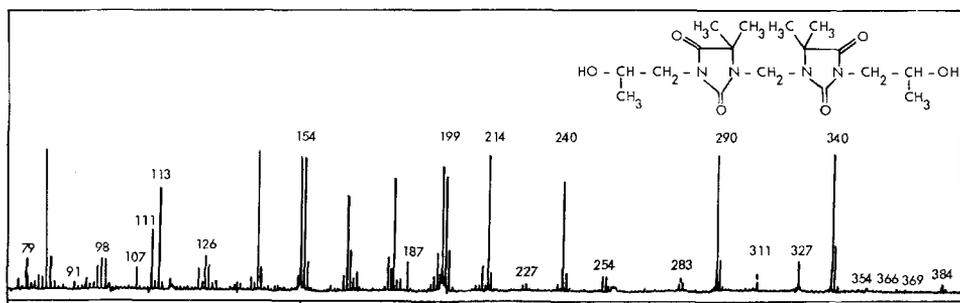
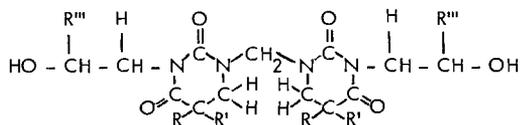


Fig. 3. Massenspektrum von 1,1'-Methylen-bis-[3-(2''-hydroxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin]

In Tab.2 ist die Herstellung entsprechender Derivate von 1,1-Methylen-bis-dihydrouracilen zusammengefasst. Die Rohprodukte, die in guten Ausbeuten entstehen, sind weder destillierbar noch kristallisierbar; einige davon wurden durch Umfällen aus Aceton/Petroläther gereinigt. Es sind hochviskose Flüssigkeiten oder

Tabellc 2. Herstellung von 1,1'-Methylen-bis-[3-(2''-hydroxyalkyl)-5,6-dihydrouracilen]



Lösungsmittel : Dimethylformamid
 Katalysator : Lithiumchlorid (3 - 5 Mol-%)
 Molverhältnis der Edukte : Epoxid/Bisdihydrouracil = 2,1 : 1 bis 2,5 : 1

*Ausbeute : bezogen auf Bisdihydrouracil

R	R'	R'''	Temperatur (°C)	Dauer (h)	Ausbeute (% d. Theorie)*		Analysen	
					Roh	umgefällt (Zustand)	gefunden	(berechnet)
H	H	⊙	140	10	100	75 (glasartiges Harz)	62,48 % C 5,97 % H 11,21 % N 20,38 % O	(62,48) (5,87) (11,62) (15,58)
CH ₃	CH ₃	H	60 - 100	4	90	- (hochviskoses Oel)	Mos = 382 7,36 % H Reinheit : 98 % (aus NMR)	(384) (7,34)
CH ₃	CH ₃	CH ₃	60 - 100	4	98	- (hochviskoses Oel)	55,2 % C 7,9 % H	(55,3) (7,8)
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	80 - 100	8	98	68 (hochviskoses Oel)	8,26 % H	(8,24)
CH ₃	CH ₃	⊙	120	5	96	75 (glasartig, Fp=46,6°C)	10,33 % N 6,76 % H	(10,44) (6,76)

spröde glasartige Massen mit niedrigen Schmelzpunkten. Die Umsetzung mit dem weniger reaktiven Cyclohexenoxid ($R^{II} + R^{III} = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) liefert unter den in Tab.2 angegebenen Bedingungen keine Addukte. Dies zeigt die im Vergleich

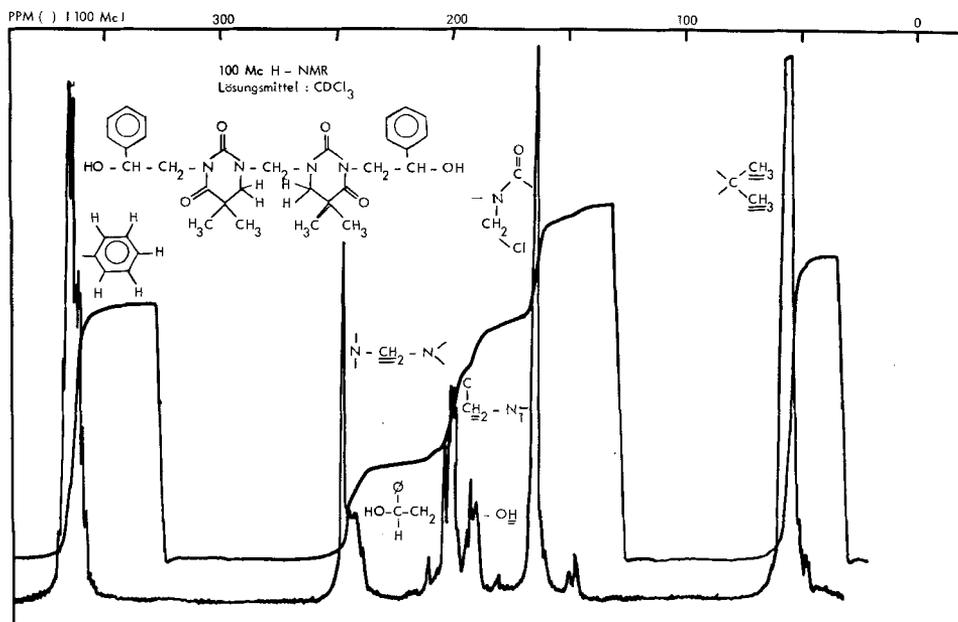
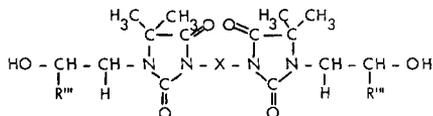


Fig. 4. *H-NMR-Spektrum von 1,1'-Methylen-bis-[3-(2''-hydroxyphenyläthyl)-5,5-dimethyl-5,6-dihydouracil*

Tabelle 3. *Herstellung einiger α,ω-Bis-[1-(2'-hydroxyalkyl)-5,5-dimethylhydantoinyl-3]-alkane*



Lösungsmittel : Dimethylformamid
 Katalysator : Lithiumchlorid (5 - 10 Mol-%)
 Molverhältnis Epoxid/Bishydantoin = 2,5 : 1 bis 3 : 1

*Ausbeute : bezogen auf Bishydantoin

R'''	X	Temperatur (°C)	Dauer (h)	Ausbeute (% d.Theorie)*		Analysen	
				Roh	Umkristallisiert Eigenschaften	gefunden	(berechnet)
H	(CH ₂) ₄	50 - 100	24	100	73 (aus Methanol) Fp = 173 - 175°C	54,09% C 7,59% H 14,03% N	(54,26) (7,59) (14,00) Mos = 398 (398, 11)
H	(CH ₂) ₆	20 - 100	24	100	89 (aus Aether) Fp = 91 - 93°C	7,97% H	(426) (8,02)
CH ₃	(CH ₂) ₆	40 - 90	16	97	- hochviskoses Harz	8,40% H	(8,43)
C ₂ H ₅	(CH ₂) ₆	60 - 80	24	87	- hochviskose Flüss.	Reinheit:	80% (aus NMR)
	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂	145	10	99	- hochviskose Flüss.	10,00% N	(10,00)
	(CH ₂) ₁₂	145	12	99	- hochviskose Flüss.	Reinheit:	63% (aus NMR)

zu 1,1'-Methylen-bis-hydantoinen schwächere NH(3)-Reaktivität der 1,1'-Methylen-bis-dihydroureacile. Reinheit und Struktur wurden hierbei in erster Linie durch NMR.-Spektren überprüft. So zeigt Fig. 4 das NMR.-Spektrum von z.B. 1,1'-Methylen-bis-[3-(2"-hydroxy-phenyläthyl)-5,5-dimethyl-5,6-dihydroureacil].

Tab. 3 zeigt die Resultate der Herstellung einiger α,ω -Bis-[1-(2'-hydroxyalkyl)-5,5-dimethylhydantoin-3-yl]-alkane. Hierbei wurden wegen der geringeren Reaktivität

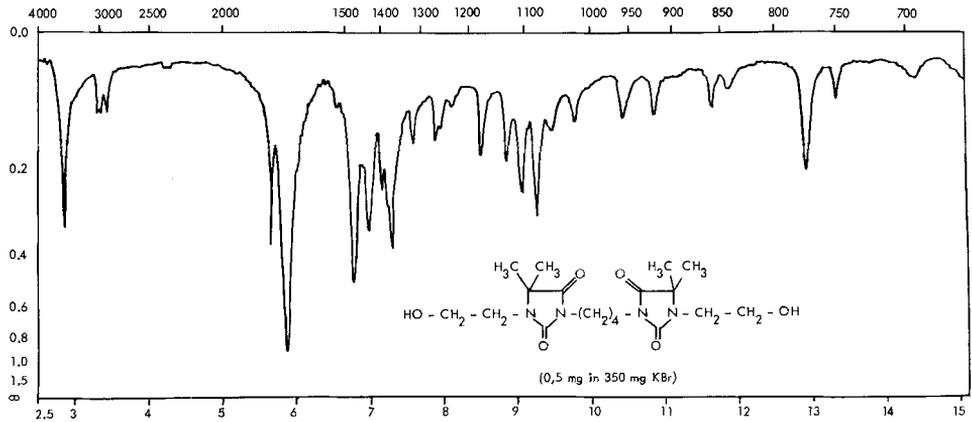


Fig. 5. IR.-Spektrum von 1,4-Bis-[1'-(2"-hydroxyäthyl)-5',5'-dimethylhydantoinyl-3']-butan

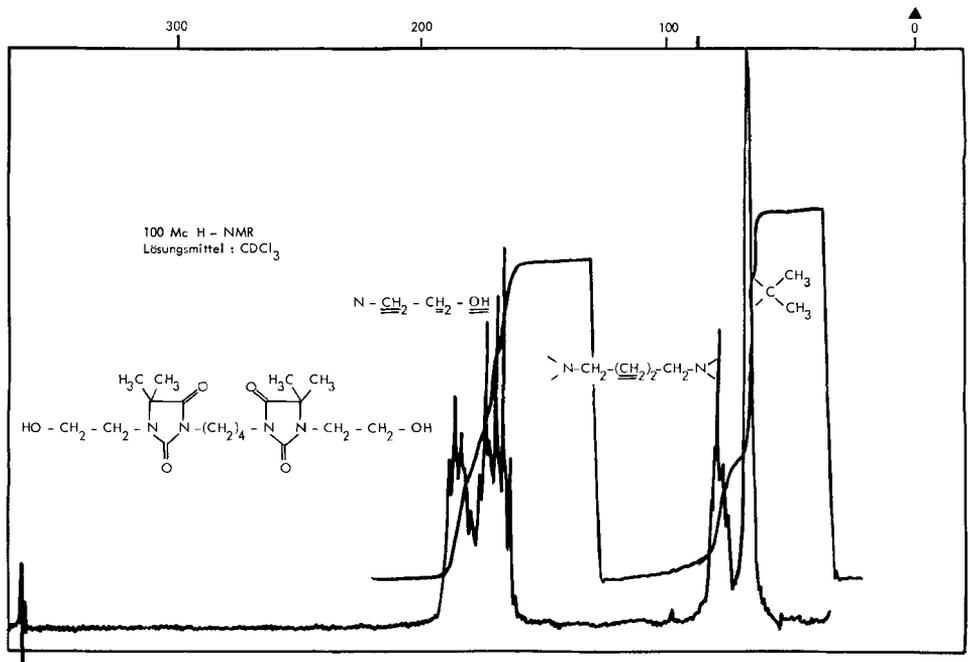


Fig. 6. H-NMR.-Spektrum von 1,4-Bis-[1'-(2"-hydroxyäthyl)-5',5'-dimethylhydantoinyl-3']-butan

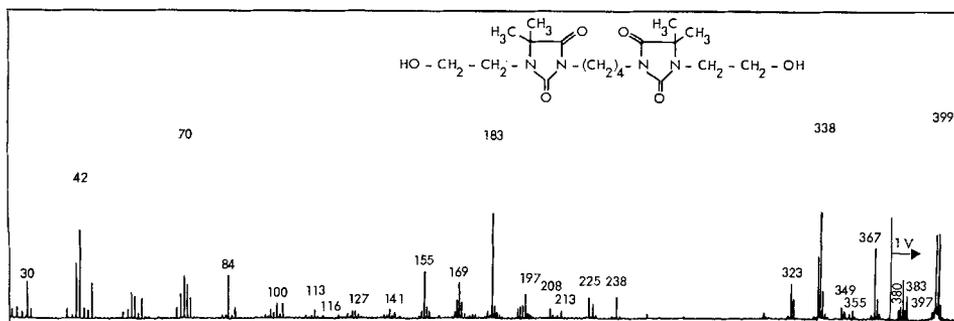


Fig. 7. Massenspektrum von 1,4-Bis-[1'-(2''-hydroxyethyl)-5',5'-dimethylhydantoinyl-3']-butan

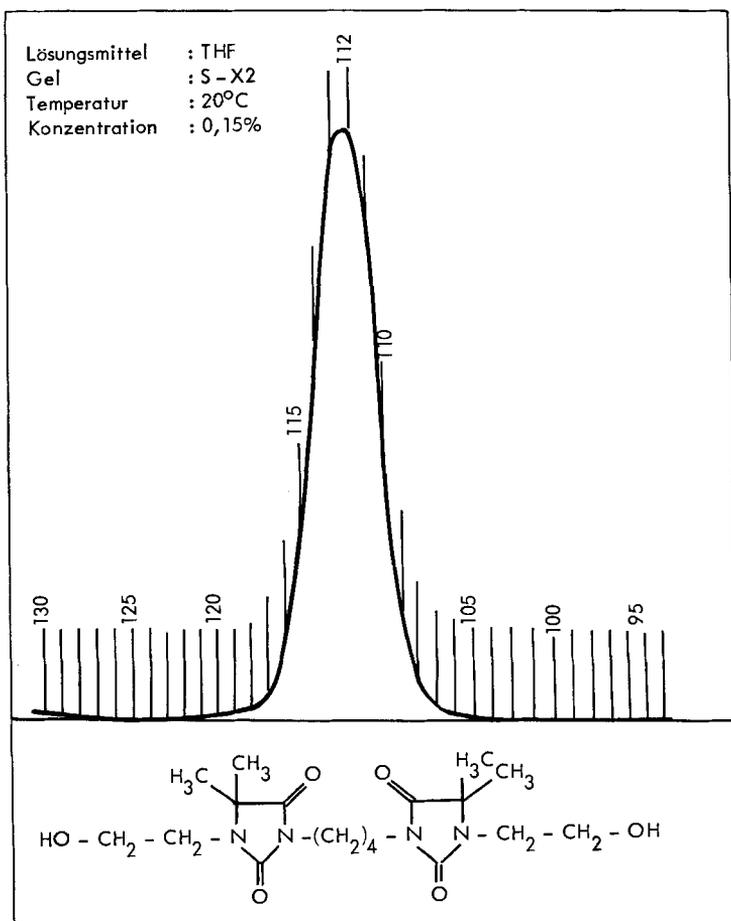
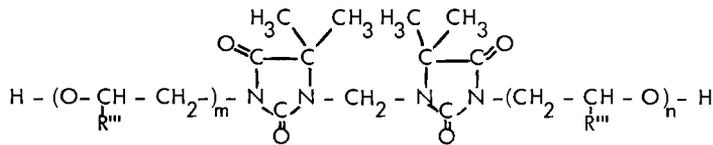


Fig. 8. Gelpermeationschromatogramm von 1,4-Bis-[1'-(2''-hydroxyethyl)-5',5'-dimethylhydantoinyl-3']-butan

tät der NH(1)-Gruppen längere Reaktionszeiten und grössere Oxiranüberschüsse verwendet. Diese niedrigere Reaktivität zeigt sich auch hier durch das Misslingen der Addition von Cyclohexenoxid ($R^{II} + R^{III} = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) unter den Bedingungen nach Tab.3.

Nur die ersten beiden Produkte in Tab.3 sind kristallin; bei zunehmender Länge des Brückengliedes X oder bei zunehmender Grösse der Reste R" (H, CH₃, C₂H₅) erhält man flüssige Diöle. Die Fig. 5, 6, 7 und 8 zeigen die Spektren sowie das Gelpermeationschromatogramm von 1,4-Bis-[1'-(2"-hydroxyäthyl)-5',5'-dimethylhydantoin-3'-yl]-butan.

Tabelle 4. Reaktion einiger 1,1'-Methylen-bis-[3-(2"-hydroxyalkyl)-5,5-dimethylhydantoin] mit Oxiranen



Lösungsmittel : Dioxan, wasserfrei
 Katalysator : Borfluoridäthylätherat (2 - 5 Mol%)
 Ausbeuten : 100 %

R ^{III}	Temperatur (°C)	Dauer (h)	m + n errechnet aus NMR-Daten	Analysen gefunden (berechnet aufgrund der aus NMR gefundenen m + n)
H	65 - 75	8	4	7,64 % N (7,57)
H	75 - 80	3	13	5,99 % N (6,03)
CH ₃	70 - 75	8	4	55,10 % C (54,96) 8,40 % H (8,42) 11,10 % N (11,15)
	80 - 90	2	17	2,40 % N (2,45 % N)

Tab.4 zeigt die Ergebnisse der in saurem Milieu stattfindenden Weiteraddition der nach Tab.1 hergestellten Diöle mit Oxiranen. Ohne Anwendung von Druck und hohen Temperaturen findet eine solche Reaktion im neutralen oder alkalischen Milieu nicht statt.

Die Anzahl der Oxiranmolekeln, die sich an das Bishydantoin in Form von zwei Polyätherketten mit endständigem -OH addiert haben, lassen sich aus der Ausbeute, aus dem Stickstoffgehalt, aus Molekulargewichtsbestimmungen und aus NMR.-Spektren abschätzen.

In Tab.4 wurde die Summe $m + n$, berechnet aus den NMR.-Spektren, angegeben und die Stickstoffgehalte aus den Verbrennungsanalysen mit den aus NMR.-Daten über die Summe $m + n$ errechneten Stickstoffgehalten verglichen. Fig.9 zeigt das NMR.-Spektrum des Addukts aus 4 Mol Äthenoxid an 1 Mol 1,1'-Methylen-bis-(5,5-dimethylhydantoin).

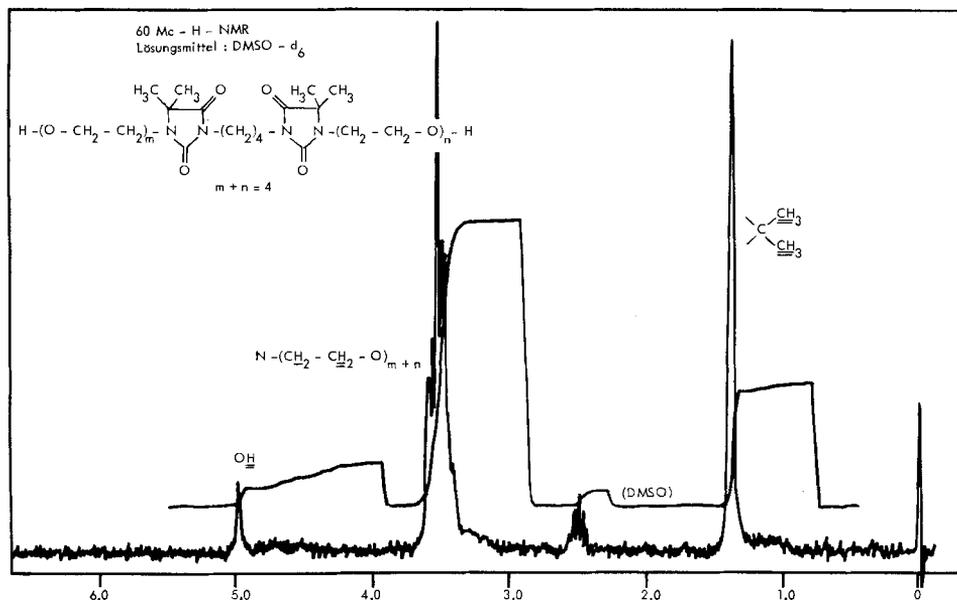
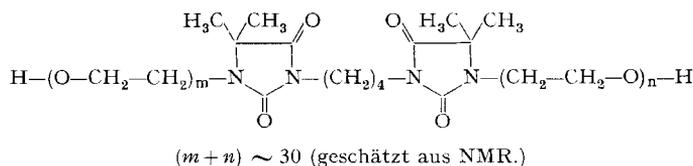


Fig. 9. H-NMR.-Spektrum des Addukts aus 1 Mol 1,1'-Methylen-bis-(5,5-dimethylhydantoin) und 4 Mol Äthenoxid

Auch die in Tab.2 und 3 beschriebenen Diöle lassen sich analog mit Oxirane umsetzen. Dabei erhält man z.B. aus dem ersten Produkt der Tab.3 mit etwa 28 Mol-Äqu. Äthenoxid ein Derivat folgender Struktur:



Diese Produkte sind klare, praktisch farblose Öle, deren Viskosität von der Summe $m + n$ abhängt.

Wir danken der Forschungsleitung der Division Kunststoffe und Additive der CIBA-GEIGY AG für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

Experimentelles. - Die Versuche wurden in Glasapparaturen bei Normaldruck ausgeführt. Die Bishydantoin- oder Bisdihydrouracile wurden aus Dimethylformamid, Wasser oder Äthanol umkristallisiert. Die Oxirane, wie auch Dimethylformamid und Dioxan wurden destilliert. Die Herstellung der verschiedenen Typen hydroxyalkylierter Verbindungen sei je an einem Beispiel gezeigt.

1. 1,1'-Methylen-bis-[3-(2'-hydroxy-propyl)-5,5-dimethylhydantoin] (**IIIa**, R' = H, R'' = CH₃). In einer Glasapparatur mit gut wirksamem Rückflusskühler wird eine Mischung aus 268,3 g (1 Mol) 1,1'-Methylen-bis-(5,5-dimethylhydantoin), 1,27 g Lithiumchlorid und 600 ml Dimethylformamid bei 65° gerührt. Innerhalb von 120 Min. tropft man 122 g (2,1 Mol) Propenoxid zu, steigert dann die Reaktionstemperatur innerhalb von 60 Min. auf 94°, belässt 1 Std. bei dieser

Temperatur, kühlt auf 20° ab, stellt mit 20-proz. Schwefelsäure auf pH = 7,0, filtriert und destilliert das Dimethylformamid im Vakuum ab. Man erhält 384,3 g (100% d. Th.) einer klaren, hochviskosen, farblosen Flüssigkeit, die beim Stehen fest wird. Aus 3 Teilen 95proz. Äthanol erhält man 315,1 g farblose Kristalle vom Smp. 130–132°.

$C_{17}H_{28}N_4O_6$ Ber. C 53,1 H 7,3 N 14,6% M 384,4 Gef. C 53,3 H 7,5 N 14,3% M 384

2. 1,1'-Methylen-bis-[3-(2'-hydroxy-phenyläthyl)-5,5-dimethylhydantoin]. (**IIIb**, $R'' = H$, $R''' = \text{C}_6\text{H}_5$). Eine Lösung von 59,2 g (0,2 Mol) 1,1'-Methylen-bis-(5,5-dimethyl-5,6-dihydantoin) und 0,085 Lithiumchlorid in 370 ml Dimethylformamid wird bei 120° gerührt. Dazu tropft man innerhalb von 120 Min. 50,5 g (0,42 Mol) Styroloxid, hält dann die Temperatur 180 Min. bei 120°, kühlt auf 20°, neutralisiert mit einigen Tropfen 20-proz. Schwefelsäure, filtriert und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Den Rückstand, 99,3 g klare, hellgelbe Substanz (96%), löst man in Aceton (1:4), filtriert Spuren von Ausgangsmaterial ab, fällt das Produkt mittels Petroläther aus und trocknet unter 0,1 Torr. Man erhält 72,9 g eines blassgelben Glases vom Smp. 46,6° (Mettler FP 51; 2°/Min).

$C_{29}H_{36}N_4O_6$ Ber. H 6,76 N 10,44% Gef. H 6,76 N 10,33%

3. 1,4-Bis-[1-(2'-hydroxy-äthyl)-5,5-dimethylhydantoin-3-yl]-butan (**VI**, $R'' = R''' = H$).

In einer Glasapparatur mit gut wirksamem Rückflusskühler wird eine Mischung aus 155,2 g (0,5 Mol) 1,4-Bis-(5,5-dimethylhydantoin-3-yl)-butan, 2,12 g (10 Mol-%) Lithiumchlorid und 700 ml Dimethylformamid bei 50° gerührt. Dazu gibt man eine Lösung von 88,1 g (0,2 Mol) Äthenoxid in 300 ml Dimethylformamid von 10° auf einmal zu. Innerhalb 20 Std. steigert man die Temperatur stetig auf 100°, hält 4 Std. bei dieser Temperatur, kühlt auf 20° und arbeitet nach Beispiel 1 auf: 199,2 g farblose, kristalline Masse (100% der Theorie); aus 1,5 l Methanol 144,4 g (73%) farblose, feine Kristalle vom Smp. 173–175°.

$C_{18}H_{30}N_4O_6$ Ber. C 54,26 H 7,59 N 14,00% M 398,4
Gef. „ 54,09 „ 7,59 „ 14,03% M_{OS} 398

4. Addition von Propenoxid an 1,1'-Methylen-bis-[3-(2'-hydroxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin] (**IVa**) $R'' = H$, $R''' = CH_3$). Eine Lösung von 133 g (0,35 Mol) 1,1'-Methylen-bis-[3-(2'-hydroxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin] in 520 ml wasserfreiem Dioxan wird bei 65° unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit mit 1,5 ml 48-proz. Borfluoridäthylätheratlösung (3 Mol-%) in Äther versetzt und gerührt. Dazu tropft man innerhalb von 4 Std. 85,6 g (1,47 Mol) Propenoxid, rührt 4 Std. bei 75°, kühlt auf Raumtemperatur, fügt 5 g Kaliumcarbonat zu, filtriert und destilliert das Dioxan im Vakuum ab. Man löst den Rückstand in Chloroform, wäscht zweimal mit Wasser aus, dampft ein und trocknet bei 70°/0,2 Torr. Es entsteht ein praktisch farbloses, klares, hochviskoses Öl, 171 g (98,7%).

$C_{23}H_{42}N_4O_6$ Ber. C 54,96 H 8,42 N 11,15% Gef. C 55,10 H 8,40 N 11,10%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Porret & J. Habermeyer, Helv. 54, 1695 (1971).
- [2] H. Batzer, J. Habermeyer & D. Porret, Belg. Pat. 741 506 (11. 11. 68/13. 5. 70) Anm. CIBA AG, Basel.
- [3] J. Habermeyer, H. Batzer & D. Porret, DOS 2064956 (27. 11. 69/7. 10. 71) Anm. CIBA AG, Basel.
- [4] A. O. Rogers, US Pat. 2404096 (16. 7. 46) [Chem. Abstr. 40, 6096 (1946)]; J. F. Walker, US Pat. 2417999 (25. 3. 47) [Chem. Abstr. 41, 4511 (1947)]; J. F. Walker, US Pat. 241800 (25. 3. 47) [Chem. Abstr. 41, 4512 (1947)].
- [5] D. Porret & J. Habermeyer, Belg. Pat. 727058 (18. 1. 68/17. 7. 69) Anm. CIBA AG, Basel.
- [6] A. O. Rogers, Franz. Pat. 1 386 691 (8. 2. 63/21. 1. 65) Anm. Du Pont.
- [7] J. Habermeyer, H. Batzer & D. Porret, Belg. Pat. 744 846 (24. 1. 69/23. 7. 70) Anm. CIBA AG, Basel; J. Habermeyer, H. Batzer & D. Porret, DOS 2056789 (18. 11. 69/27. 5. 71) Anm. CIBA AG, Basel; J. Habermeyer, H. Batzer & D. Porret, DOS 2110456 (5. 3. 70/14. 10. 71) Anm. CIBA AG, Basel.
- [8] R. E. Parke & N. S. Isaacs, Chem. Reviews 59, 742 (1959).
- [9] H. C. Chitwood, B. T. Freure, J. Amer. chem. Soc. 68, 680 (1946).