

Synthese von Hydroxy-substituierten 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dionen

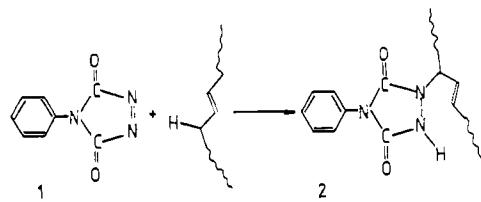
Josef Burgert und Reimund Stadler*

Institut für Makromolekulare Chemie – Hermann Staudinger Haus,
D-7800 Freiburg

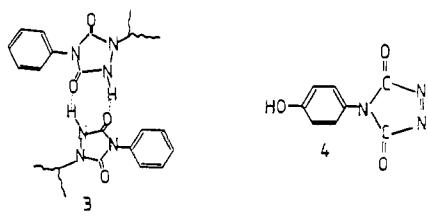
Eingegangen am 17. November 1986

Ausgehend von 4-Aminophenol wurden 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**4**) und 4-(4-Hydroxy-3-nitrophenyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**11**) hergestellt. Im Gegensatz zum basenkatalysierten Ringschluß zur nichtsubstituierten 4-Phenylverbindung **1** wird der Heterocycle **9** beim Erhitzen von 1-(Ethoxycarbonyl)-4-[4-(trimethylsilyloxy)phenyl]semicarbazid (**8**) gebildet, wobei quantitativ Ethoxytrimethylsilan (**10**) abgespalten wird. Bei der Oxidation des 4-(4-Hydroxyphenyl)urazols (**9**) mit NO_2 tritt gleichzeitig Nitrierung des Aromaten zu **11** ein. Oxidation mit *tert*-Butylhypochlorit führt zu **4**. Erste Untersuchungen an Additionsprodukten von **1**, **4** und **11** an Polybutadien zeigen den Einfluß der zusätzlichen polaren Hydroxylgruppe auf die mechanischen Eigenschaften.

4-Substituierte 1,2,4-Triazolin-3,5-dione (z.B. **1** mit Phenylrest) gehören zu den reaktivsten bekannten Dienophilen und Enophilen¹⁾. Durch Addition von **1** an Polymere mit allylständigen Wasserstoffatomen (Poly-1,4-butadien, Poly-1,4-isopren) werden Urazolgruppen (1,2,4-Triazolidin-3,5-dione) **2** gebildet.



Dadurch werden selbst bei kleinen Umsetzungsgraden (1%) Polymere mit stark veränderten Eigenschaften erhalten^{2,3,4)}, was auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenkomplexen zwischen zwei Urazolgruppen wie in **3** zurückgeführt werden kann⁵⁾.



Bei den an das Polymere gebundenen Urazolgruppen stehen zwei Carbonylgruppen als potentielle H-Akzeptoren einer N–H-Gruppe (H-Donor) gegenüber.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen interessiert die Frage, ob durch den Einbau einer weiteren H-Donor-Gruppe die Bildung von Clustern möglich wird, bei denen mehr als zwei funktionelle Gruppen beteiligt sind.

Synthesis of Hydroxy-Substituted 4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-diones

Starting from 4-aminophenol, 4-(4-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazoline-3,5-dione (**4**) and 4-(4-hydroxy-3-nitrophenyl)-1,2,4-triazoline-3,5-dione (**11**) are synthesized. Contrary to the base-catalyzed formation of the unsubstituted phenyl derivative **1**, the heterocycle **9** is formed by heating of 1-(ethoxycarbonyl)-4-[4-(trimethylsilyloxy)phenyl]semicarbazide (**8**). By treatment of 4-(4-hydroxyphenyl)urazole (**9**) with NO_2 nitration of the aromatic ring and oxidation occur simultaneously with formation of **11**. Oxidation by *tert*-butyl hypochlorite gives **4**. First investigations on polybutadienes modified with **1**, **4**, **11** show the influence of the additional hydroxy group to the mechanical properties.

In der vorliegenden Mitteilung wird über die Synthese von 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**4**) berichtet, die in Anlehnung an den Syntheseweg anderer 1,2,4-Triazolidindione⁶⁾ durchgeführt wurde. Durch die Hydroxylgruppe muß der Syntheseweg teilweise modifiziert werden.

Synthese

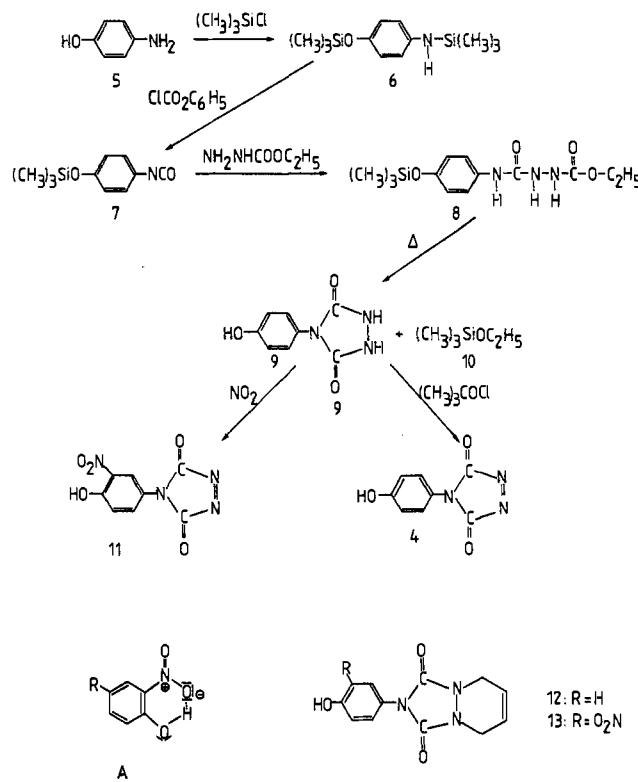
4-Aminophenol (**5**) wird durch Umsetzung mit Chlortrimethylsilan zu **6** disilyliert. Für das entsprechende disilylierte 2-Aminophenol ist die Synthese und die Charakterisierung beschrieben⁷⁾, für **6** ist nur eine Synthesevorschrift ohne detaillierte Charakterisierung veröffentlicht⁸⁾.

Umsetzung von **6** mit Chlorameisensäure-phenylester ergibt 4-(Trimethylsilyloxy)phenylisocyanat (**7**). Bei der Synthese von 1,2,4-Triazolidin-3,5-dionen (Urazolen) wird das Isocyanat⁶⁾ mit Ethylcarbazat zum entsprechenden Semicarbazid umgesetzt, hier 1-(Ethoxycarbonyl)-4-[4-(trimethylsilyloxy)phenyl]semicarbazid (**8**).

Der Versuch, das Urazol durch Ringschluß des Semicarbazids in wässriger alkalischer Lösung zu erhalten⁶⁾ oder als Base Methanolat wie bei den entsprechenden Alkylderivaten⁹⁾ zu verwenden, schlägt bei **8** fehl. Entsprechend einer Synthese für (S)-(–)-4-(2-Methylbenzyl)urazol¹⁰⁾ wird die Ringschlußreaktion zum Urazol **9** durch Erhitzen von **8** mit guten Ausbeuten durchgeführt. Dabei wird quantitativ Ethoxytrimethylsilan (**10**) abgespalten. Ethanol konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Oxidation von 1,2,4-Triazolidin-3,5-dionen zu den 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen ist sowohl mit NO_2 ¹¹⁾ als auch mit *tert*-Butylhypochlorit⁶⁾ beschrieben. Bei der Oxidation von **9** mit NO_2 wird nicht Produkt **4** isoliert, sondern 4-(4-Hydroxy-3-nitrophenyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**11**).

Dagegen wird bei der Oxidation mit *tert*-Butylhypochlorit **4** erhalten. Die bisher nicht beschriebenen Hydroxy-substituierten 1,2,4-Triazolin-3,5-dione **4** und **11** unterscheiden sich deutlich in ihrem Verhalten. Während **4** in Lösung instabil und nur in bestimmten trockenen Lösungsmitteln für kurze Zeit handhabbar ist, ist **11** beständiger und gut charakterisierbar. Dieser Unterschied dürfte auf die intramolekulare Wasserstoffbrücke gemäß A und das erhöhte Oxidationspotential zurückgeführt werden¹²⁾.



Die reaktiven Verbindungen **4** und **11** werden durch Umsetzung mit Butadien zu den Diels-Alder-Additionsverbindungen **12** und **13** weiter charakterisiert. Dabei wird im Vergleich zu **1** eine raschere Reaktion beobachtet.

Durch die Reaktion von **1**, **4** und **11** mit einem Polybutadien enger Molmassenverteilung ($M_w/M_n = 1.06$, $M_n = 34800$) wurden Proben synthetisiert, bei denen 1% der Wiederholungseinheiten durch den Einbau der Urazolderivate modifiziert sind. Diese Proben wurden in ihrem mechanischen Verhalten charakterisiert. Eine detaillierte Beschreibung dieser mechanisch-dynamischen Messungen wird an anderer Stelle gegeben¹³⁾.

In Tab. 1 sind die Werte für die Nullscherviskosität η_0 und die Gleichgewichtsnachgiebigkeit (recoverable steady state shear compliance) J_0^* zusammengestellt. In allen modifizierten Proben findet man eine Viskositätsverhöhung im Vergleich zum unmodifizierten Polybutadien. Besonders in den Werten für die Gleichgewichtsnachgiebigkeit – einem Maß für die elastisch speicherbare Energie – zeigt sich, daß in den mit **4** und **11** modifizierten Proben eine stärkere Wechselwirkung auftritt, die mit dem Auftreten zusätzlicher Assoziate über die Hydroxygruppe erklärt werden können.

Tab. 1 Ergebnisse der mechanisch-dynamischen Messungen^{a)}

Probe	Nullscherviskosität $\log(\eta_0)$ [η_0 in Pa $^{-1}$]	$\log(J_0^*)$ [J_0^* in Pa $^{-1}$]
Polybutadien ^{b)} unmodifiziert	3.5	-5.60 ± 0.05
Polybutadien ^{b)} 1% 1	4.62	-5.20 ± 0.05
Polybutadien ^{b)} 1% 11	4.8	-4.95 ± 0.05
Polybutadien ^{b)} 1% 4	7.75	-3.00 ± 0.05

^{a)} Die Messungen wurden an einem dynamischen Rheometer (Instron 3250) in Kegel-Platte-Geometrie über einen Frequenzbereich von 2.5 Dekaden durchgeführt^{4,13)}. Aus den Messungen bei verschiedenen Temperaturen werden Masterkurven erhalten. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Referenztemperatur von 273 K. — ^{b)} Polybutadien: $M_n = 34800$, anionisch synthetisiert (Cyclohexan, *sec*-Butyllithium, 6% 1,2-Vinylstrukturen).

Das acide Proton der Phenolgruppe in den Verbindungen **4** und **11** sollte darüber hinaus leicht mit Basen reagieren. Die Bildung von Salzen aus den Phenolaten der Verbindungen **12** und **13** zeigt sich durch das Auftreten einer gelborangen Färbung bei der Zugabe von Triethylamin zu Lösungen von **12** und **13** in Toluol. Damit besteht die Möglichkeit, in Polymeren, die mit **4** bzw. **11** modifiziert werden, durch zusätzliche ionische Wechselwirkungen die Eigenschaften weiter zu variieren.

Diese Arbeiten wurden durch ein Graduiertenstipendium des Landes Baden-Württemberg (J.B.) unterstützt. Die Autoren danken Frau L. L. Freitas für die Durchführung der mechanischen Messungen.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. — IR-Spektren: PE-Unicam SP 1000 Infrared Spectrometer; Feststoffspektren als KBr-Preßlinge (1 mg Produkt/200 mg KBr), Spektren flüssiger Substanzen auf NaCl-Platten. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80-Spektrometer (CW, 80 MHz); interner Standard TMS. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Makromolekulare Chemie (PE 240C – Elemental Analyzer).

Die beiden folgenden Synthesen werden analog zur Vorschrift für 2-(Trimethylsilyloxy)phenylisocyanat⁷⁾ durchgeführt.

a) *N*-(Trimethylsilyl)-4-(trimethylsilyloxy)benzolamin (**6**): 54.5 g **5** (0.50 mol) werden in 1.2 l absol. THF in der Hitze gelöst. Nach der Zugabe von 140 ml Triethylamin (1.0 mol) werden langsam 130 ml (1.0 mol) frisch destilliertes Chlortrimethylsilan zugetropft. Dabei fällt Triethylamin-hydrochlorid aus. Nach beendeter Zugabe wird noch weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und das THF unter Normaldruck abdestilliert. Das verbleibende dunkle Öl wird im Ölumpenvakuum destilliert. Als Hauptfraktion wird bei 115 bis 116°C/1 Torr **6** als hellgelbes Öl erhalten (95,75 g, 75%). — IR: 3550 cm $^{-1}$ (NH); 3020 (Aryl-CH); 2940 und 2880 (Alkyl-CH); 1610

(Aryl-CC): 1510; 1440; 1290; 1250 [Si(CH₃)₃]; 920; 850; 760. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.2 (s), 3.3 (s, 1H, NH); 6.6 (m, AA'BB', 4H, Aryl-H).

C₁₂H₂₃NOSi₂ (242.4) Ber. C 56.88 H 9.08 N 5.53
Gef. C 57.08 H 8.80 N 6.03

b) 4-(Trimethylsilyloxy)-phenylisocyanat (7): 89.2 g 6 (0.352 mol) werden unter N₂-Schutz in 450 ml Toluol (trocken) gelöst. Dazu werden 55.1 g (0.352 mol) Chlorameisensäure-phenylester (Fa. EGA) gegeben. Die Lösung wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. In der Hitze werden 10 ml Chlortrimethylsilan zugegeben und langsam 50 ml (0.361 mol) Triethylamin zugetropft. Dabei bildet sich ein Niederschlag von Triethylamin-hydrochlorid. Die Reaktionsmischung wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und das Toluol bei 15 Torr entfernt. Das Rohprodukt wird i. Vak. fraktioniert destilliert. Als Voraus fällt bei 51–52°C Trimethylphenoxy-silan (IR, NMR)¹⁴ an. Das Produkt 7 wird bei 71–72°C/0.5 Torr erhalten (41.2 g, 56.6%). – IR: 3040 cm⁻¹ (Aryl-CH); 2950 (Alkyl-CH); 2280 (NCO); 1590 (Aryl-CC); 1510; 1440; 1250–1280 [Si(CH₃)₃]; 920; 850; 760; 695. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.25 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 6.8 (m, AA'BB', 4H, Aryl-H).

C₁₀H₁₃NO₂Si (207.3) Ber. C 57.95 H 6.5 N 6.76
Gef. C 57.88 H 6.5 N 6.66

c) 1-(Ethoxycarbonyl)-4-(4-(trimethylsilyloxy)-phenyl)semicarbazid (8): Zur Lösung von 15.55 g Ethylcarbazat (aus Hydrazinhydrat und Diethylcarbonat¹⁶) in 310 ml Toluol (absol.) werden 30.95 g (0.1495 mol) des Isocyanats 7, gelöst in 300 ml Toluol (absol.), zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete Niederschlag des Produkts 8 wird nach Abkühlen auf 0°C abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet (43.6 g, 94%), Schmp. 133–134°C. – IR: 3280–3300 cm⁻¹ (NH); 2940 (Alkyl-CH); 1730 (CO₂); 1675 (CONH); 1630; 1590; 1260; 1250; [Si(CH₃)₃]; 1230; 920; 855; 841; 755. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.2 [s, 9H, Si(CH₃)₃]; 1.2 (t, J = 7Hz, 3H, CH₃); 2.5(m, DMSO, Restprotonen); 3.3 (H₂O in DMSO); 4.1 (q, J = 7Hz, 2H, CH₂); 7.1 (m, AA'BB', 4H, Aryl-H); 8.0 (s, 1H, NH); 8.6 (s, 1H NH); 8.7 (s, breit, 1H, Aryl-NH).

C₁₃H₂₁N₃O₄Si (311.4) Ber. C 50.16 H 6.75 N 13.5
Gef. C 50.10 H 6.67 N 13.53

d) 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (9) = 4-(4-Hydroxyphenyl)urazol: 10 g (32.1 mmol) des Semicarbazids 8 werden in einem Kolben mit Gaseinleitung, Innenthermometer und Destillationsbrücke im Inertgasstrom (N₂) erhitzt (Badtemp. 250°C, Innentemp. 215°C). Dabei tritt Blasenbildung ein, und in der Vorlage fällt ein leicht flüchtiges Destillat (10) an (IR, NMR, Elementaranalyse übereinstimmend mit Literaturdaten¹⁵). Das Rohprodukt wird in Methanol gelöst, von eventuell Ungelöstem wird abfiltriert und Toluol zugegeben. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (Raumtemperatur) fällt 9 aus. Eine weitere Reinigung kann durch Lösen in Ethanol und anschließendes Ausfällen in Pentan erfolgen (analysenrein). Ausb. 4.9 g (75%), Schmp. 274–277°C (Beginn der Zersetzung ab 270°C). – IR: 3300–3200 cm⁻¹ (breit, NH), 1770, 1695 (C=O), 1595, 1520, 1455, 1215, 840, 830, 790. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO) (Lösungsmittelsignale siehe unter c)): δ = 7.025 (m, AA'BB', 4H, Aryl-H); 10.0 (s, breit, 3H, NH, OH).

C₈H₇N₃O₃ (205.2) Ber. C 49.74 H 3.63 N 21.76
Gef. C 49.44 H 3.78 N 21.83

e) 4-(4-Hydroxy-3-nitrophenyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion (11): In die Lösung von 1.0 g (5.2 mmol) des Urazols 9 und 8 g wasserfreiem Na₂SO₃ (frisch ausgeglüht) in 50 ml CH₂Cl₂ (absol.) wird bei 0°C

ein schwacher NO₂-Strom (getrocknet über CaCl₂) geleitet. Nach Entfernen der Eiskühlung schlägt die bräunliche Färbung (NO₂) nach längerer Induktionsperiode nach rot um (charakteristisch für 1,2,4-Triazolin-3,5-dione). Die NO₂-Einleitung wird eingestellt, sobald keine weitere Farbvertiefung mehr beobachtet wird. Überschüssiges NO₂ wird im Stickstoffstrom ausgeblasen. Das Na₂SO₄ wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölumpenvakuum abgezogen. Das Produkt 11 wird über NMR, IR, Elementaranalyse und das Diels-Alder Addukt 13 mit Butadien charakterisiert. Ausb. 0.75 g, 61%, Schmp. 142–143°C (Zers.). Stabilität von 11: Rasche Zersetzung in Aceton und Chloroform, in trockenem Dioxan, THF, Butylacetat über 24 h (10°C) ohne beobachtbare Zersetzung. – IR: 3260–3220 cm⁻¹ (OH); 3080 (CH); 1765 (C=O); 1620 (Aryl-CC); 1580; 1545 (NO₂); 1490; 1330 (NO₂); 1255; 1170; 955; 900; 835; 765; 745; 675. – ¹H-NMR ([D₆]Dioxan): δ = 7.3 (d, J₁ = 9Hz, 1H); 7.7 (2d, J₁ = 9, J₂ = 3Hz, 1H); 8.25 (d, J₂ = 3Hz, 1H); 10.6 (s, 1H, OH).

C₈H₇N₃O₅ (236.1) Ber. C 40.68 H 1.69 N 23.73
Gef. C 40.24 H 1.98 N 23.03

f) 8-(4-Hydroxy-3-nitrophenyl)-1,6,8-triazabicyclo[4.3.0]non-3-en-7,9-dion (13) (Diels-Alder-Addukt aus 11 und Butadien): Unter Trockeneiskühlung werden ca. 10 ml Butadien (0.13 mol) in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.5 g 11 (2.6 mmol), gelöst in 25 ml CH₂Cl₂, zugetropft. Dabei tritt sofortige Entfärbung von 11 ein. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung bei tiefer Temperatur nach 20 min gerührt, dann werden das überschüssige Butadien und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt (0.64 g) bleibt als gelbes kristallines Pulver zurück. Aus Ethanol/Wasser (1:1) werden feine nadelförmige Kristalle erhalten. Ausb. 0.57 g, 75%. Zersetzung ab 220°C, langsame Braunfärbung, bei 242–243°C rasche Zersetzung. – IR: 3520–3460 cm⁻¹ (breit), 3240 (beides OH), 3120, 2940, 2900, 2860 (alles CH), 1770, 1720 (C=O), 1625, 1580, 1545, 1490, 1435, 1330, 1260, 1180, 1090, 960, 890, 870, 835, 765, 750, 725. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.2 (s, 4H, CH₂), 6.0 (s, 2H, –CH=), 7.3 (d, J₁ = 9Hz, 1H), 7.7 (2d, J₁ = 9, J₂ = 3Hz, 1H), 8.1 (d J₂ = 3Hz, 1H), 11.3 (s, 1H, OH).

C₁₂H₁₀N₄O₅ (290.2) Ber. C 49.65 H 3.45 N 19.31
Gef. C 49.38 H 3.52 N 19.12

g) 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion (4): 1.0 g des Urazols 9 (5.2 mmol) werden unter N₂ im Essigester (absol.) suspendiert. Bei 5°C werden 0.6 ml *tert*-Butylhypochlorit¹⁶ (5.0 mmol) zugetropft. Die Lösung färbt sich ohne Induktionsperiode sofort dunkelrot. Nach 20 min wird nicht umgesetztes 9 abfiltriert, und das Lösungsmittel sowie *tert*-Butylalkohol werden im Ölumpenvakuum abgezogen. Zurück bleibt 4 als kristallines dunkelrotes Pulver. Das Produkt zerfällt sich bei 100–110°C und lässt sich nicht sublimieren. Die Charakterisierung erfolgt über IR, NMR und das Butadien-Additionsaddukt 12. Aus THF lässt sich 4 nur als Assoziat mit dem Lösungsmittel im Molverhältnis 4/THF = 1:1 erhalten. Das THF kann ohne Zersetzung von 4 nicht mehr entfernt werden. – IR (ohne THF): 3480 cm⁻¹ (OH), 3070, 1760, 1700, 1605, 1590, 1505, 1440, 1390, 1255, 1210, 1170, 1160, 1145, 835, 730, 665. – ¹H-NMR ([D₆]Dioxan) Probe aus THF): δ = 1.8 (m, 4H, THF), 3.6 (m, 4H, THF), 7.1 (m, AA'BB', 4H, Aryl-H), 8.1 (s, 1H, OH).

h) 8-(4-Hydroxyphenyl)-1,6,8-triazabicyclo[4.3.0]non-3-en-7,9-dion (12) (Diels-Alder-Addukt aus 4 und Butadien): Die Umsetzung von 4 mit Butadien erfolgt entsprechend f). Um die Menge an möglichen Zersetzungprodukten von 4 zu minimieren, wird zum vorgelegten Butadien in CH₂Cl₂ (50facher Überschuss) direkt die filtrierte Reaktionslösung (aus g)) eingesetzt. Beim Zutropfen der Ethylacetatlösung von 4 tritt sofort Entfärbung ein, und das Produkt 12 fällt aus. Nach Filtrieren wird mit Ethylacetat gewaschen

und das Rohprodukt getrocknet (1.08 g, 62%, bezogen auf *tert*-Butylhypochlorit). Das NMR-Spektrum des Rohprodukts sowie das Dünnschichtchromatogramm belegen, daß außer **12** keine andere Verbindung gebildet wurde. Durch Umkristallisation in Ethanol (0.5 g **12**/60 ml EtOH) wird **12** in feinen farblosen Kristallen erhalten. Zersetzung bei 230–232°C. – IR: 3200 cm⁻¹ (breit, OH), 2845, 1745m, 1675, 1605, 1590, 1520, 1145, 1330, 1305, 1240, 1145, 985, 970, 880, 840, 765, 730, 710, 670. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.1 (s, 4H, CH₂), 6.0 (s, 2H, –CH=), 7.1 (m, AA'BB', 4H, Aryl-H), 9.7 (s, 1H, OH).

C₁₂H₁₁N₃O₃ (245.2) Ber. C 58.76 H 4.49 N 17.63
Gef. C 58.65 H 4.50 N 16.95

i) *Umsetzung von **1**, **4** und **11** mit Polybutadien:* Für die Umsetzungen wurde anionisch hergestelltes Polybutadien ($M_n = 34800$) enger Molmassenverteilung ($M_w/M_n = 1.08$) eingesetzt. 1.2 g des Polymeren (22.2 mmol Monomereinheiten) werden in 30 ml absol. THF gelöst. 0.222 mmol des entsprechenden 1,2,4-Triazolin-3,5-dion-Derivats (1 mol-%, bezogen auf die Doppelbindungen), gelöst in THF, werden unter heftigem Rühren zugegeben. Nach Verschwinden der roten Farbe wird noch ca. 1 h weitergerührt. Das modifizierte Polymere wird in Methanol ausgefällt und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. Der Nachweis der eingebauten Urazolgruppen erfolgt durch IR-Spektroskopie.

CAS-Registry-Nummern

1: 4233-33-4 / **4:** 106821-11-8 / **5:** 123-30-8 / **6:** 52726-86-0 / **7:** 42003-65-6 / **8:** 106821-07-2 / **9:** 106821-08-3 / **10:** 1825-62-3 / **11:** 106821-09-4 / **12:** 106821-12-9 / **13:** 106821-10-7 / Butadien: 106-99-0

-
- ¹⁾ S. Ohashi, K. W. Leong, K. Matyjaszewski, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3467.
 - ²⁾ G. B. Butler, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19** (1980) 512.
 - ³⁾ R. Stadler, J. Burgert, *Makromol. Chem.* **187** (1986) 1681.
 - ⁴⁾ R. Stadler, L. Freitas, *Coll. & Polym. Sci.* **264** (1986) 773.
 - ⁵⁾ R. Stadler, L. Freitas, *Polym. Bull.* **15** (1986) 173
 - ⁶⁾ R. C. Cookson, S. S. Gupte, D. R. Stevens, C. T. Watts, *Org. Synth.* **121** (1971) 51.
 - ⁷⁾ H. R. Kricheldorf, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 772.
 - ⁸⁾ V. P. Kozyukov, V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* **44** (1974) 553. [*Chem. Abstr.* **81** (1974) 13589w].
 - ⁹⁾ J. Burgert, R. Stadler, unveröffentlicht.
 - ¹⁰⁾ S. F. Mallakpour, G. B. Butler, H. Aghabozorg, G. J. Palnik, *Macromolecules* **18** (1985) 342.
 - ¹¹⁾ J. C. Stickler, W. H. Pirkle, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 3444.
 - ¹²⁾ H. Beyer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 18. Aufl., S.431, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1978.
 - ¹³⁾ R. Stadler, L. Freitas, J. Burgert, *Polym. Bull.*, im Druck.
 - ¹⁴⁾ G. R. Wilson, A. G. Smith, F. C. Ferris, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 1717.
 - ¹⁵⁾ R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 1707.
 - ¹⁶⁾ M. Teeter, E. W. Bell, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 4 (1986) 125.

[296/86]