Die Angewandte Makromolekulare Chemie **54** *(1976) 55–70 (Nr. 794)*

Institute für Textil- und Faserforschung,
Wissenschaftliche Institute an der Universität Stuttgart, 7 Stuttgart 60

Synthese von substituierten Benzotriazolen zur Stabilisierung aromatischer Polyamide gegen UV-Licht

Bernhard Küster, Chung-Ji Tschang und Heinz Herlinger*

(Eingegangen am 6. November 1975)

ZUSAMMENFASSUNG:

Zur Stabilisierung aromatischer Polyamide wurden 2-(2′-Hydroxyphenyl)-benzotriazole synthetisiert, die in 5- bzw. 5′-Stellung als Substituenten eine Carbonamidgruppe aufweisen. Der Einfluß der ortho-ständigen Hydroxylgruppe auf die stabilisierende Wirkung dieser Verbindungen wurde durch Methylierung derselben untersucht.

Die dargestellten Benzotriazole wurden charakterisiert, wobei auf UV-spektroskopische Daten besonderer Wert gelegt wurde.

Durch Viskositätsmessungen wurde die photolytische Beständigkeit von Poly-(m-phenylenisophthalamid), die durch den Zusatz von gezielt synthetisierten Stabilisatoren, wie z. B. 2-(2′-Hydroxy-5′-tert-butylphenyl)-benzotriazolcarbonsäureanilid-(5), wesentlich verbessert wird, untersucht.

SUMMARY:

2-(2′-Hydroxyphenyl)-benzotriazoles, containing a carbonamide group in 5- or 5′-position. were synthesized to stabilize polyamides. The influence of the ortho-positioned hydroxy group for the stabilizing effect of these substances was examined by methylating it. The synthesized benzotriazoles were characterized, especially with regard to their UV-absorption-spectra.

The photolytic resistance of poly-(m-phenyleneisophthalamide), containing these stabilizers, for example 2-(2′-hydroxy-5′-tert-butylphenyl)-benzotriazol-5-carbonic acid anilide, was examined by measuring the viscosity.

1. Einleitung

Für technische Anwendungen werden heute hochtemperaturbeständige und hochfeste Fasermaterialien verlangt. Diesen Anforderungen kommen die aro-

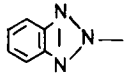
* Anschrift der Verfasser: Dr. Bernhard Küster, Dipl.-Chem. Chung-Ji Tschang, Prof. Dr. Heinz Herlinger, Institute für Textil- und Faserforschung, 7000 Stuttgart 60, Ulmer Str. 227.

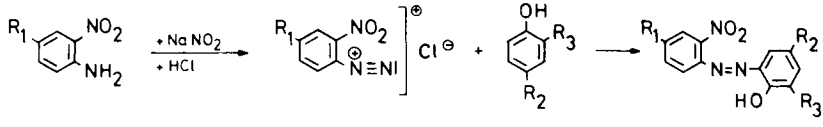
matischen Polyamide am nächsten. Neben guten mechanischen und chemischen Eigenschaften zeigt das Poly-(m-phenylenisophthalamid) aber geringe UV-Lichtstabilität[1]. Diese Tatsache macht eine Stabilisierung dieses Polymeren gegen UV-Licht notwendig. Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde[2], sind für diesen Zweck substituierte Hydroxyphenylbenzotriazole besonders geeignet. Diese Verbindungen sind ausgezeichnete Absorber für Licht des nahen UV-Bereiches[3].

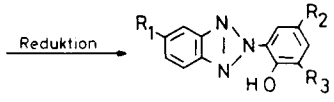
Durch den Einbau von Carbonamidgruppen sollten die Benzotriazole günstige geometrische und energetische Voraussetzungen für die Stabilisierung aromatischer Polyamide besitzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll nun die Synthese der 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole beschrieben und die stabilisierende Wirkung verschiedener Derivate hiervon durch Belichtungsversuche an Poly-(m-phenylenisophthalamid) untersucht werden. Durch Variation der Konstitution konnte ihr Zusammenhang mit den Stabilisierungseffekten und gezielt der Wirkungsmechanismus untersucht werden.

2. *Synthese der substituierten Benzotriazole*

Die substituierten 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole wurden auf folgenden zwei Wegen dargestellt:

a) Durch Diazotierung von 2-Nitroanilin bzw. 3-Nitro-4-aminobenzoesäure und Kupplung auf zumindest in para-Stellung substituierte Phenole erhält man die entsprechenden Azobenzole. Diese werden durch cyclisierende Reduktion in die Benzotriazole umgewandelt[4]. Zur Kurzbeschreibung des Benzotriazolrings wird die Schreibweise  gewählt.



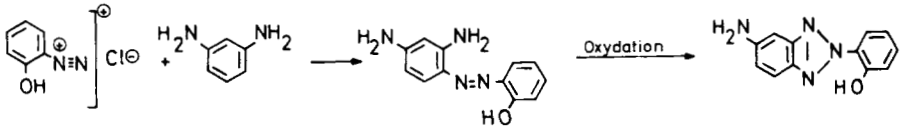


R_1 = -H, -COOH

R_2 = -$C(CH_3)_3$, -H, -COOH, -NH_2

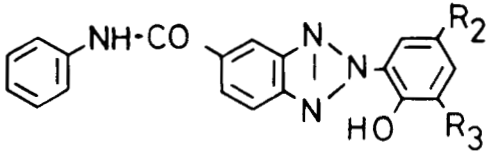
R_3 = -H, -$C(CH_3)_3$ (1)

b) Kuppelt man diazotiertes 2-Hydroxyanilin auf m-Phenylendiamin, so kann das Benzotriazol durch oxydative Cyclisierung des entstandenen Azobenzols hergestellt werden[5]:

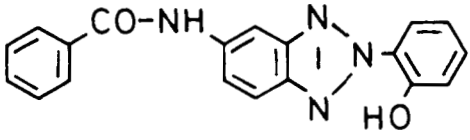


(2)

Derart dargestellte Benzotriazolcarbonsäuren (R_1 = —COOH, Gl. 1) können mit Thionylchlorid in die Säurechloride überführt[6] und anschließend mit Anilin umgesetzt werden[7], so daß man Substanzen folgenden Aufbaus erhält:

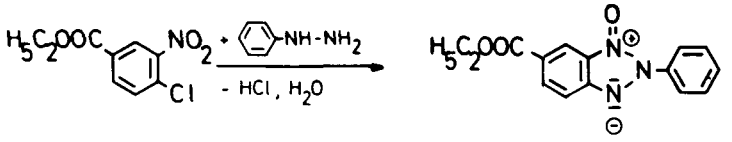


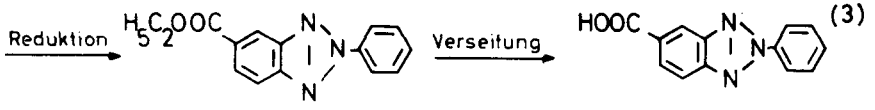
5-Amino-benzotriazole dagegen können mit Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht werden[7], wobei man Substanzen erhält, die sich von den oben erwähnten durch eine andere Anordnung der Carbonamidgruppierung unterscheiden:

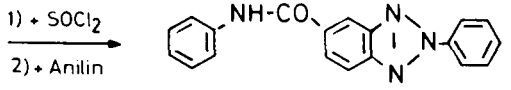


Zur Untersuchung des Einflusses der Hydroxylgruppe auf die stabilisierende Wirkung der Benzotriazole wurde das 2-Phenylbenzotriazolcarbonsäureanilid-(5) synthetisiert: Nach Werner und Peters[8] wurde 3-Chlor-4-nitrobenzoesäureäthylester mit der doppelten Menge Phenylhydrazin umgesetzt und die entstandene Nitrosoverbindung mit Zinn-(II)-chlorid und konz. Salzsäure reduziert. Der Ester wurde mit Kaliumhydroxid verseift und die so erhaltene Säure mit Thionylchlorid und anschließend mit Anilin umgesetzt.

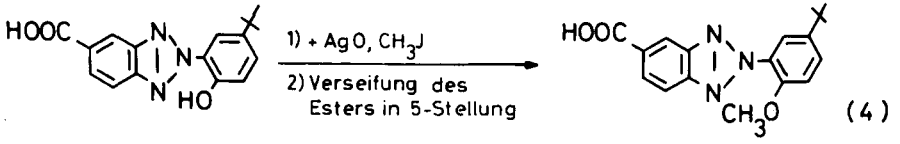
Durch Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppe von 2-(2′-Hydroxy-5′-tert-butylphenyl)-benzotriazolcarbonsäure-(5) erhält man eine Verbindung, an der die Energieaufnahme und -übertragung untersucht werden kann, da sie Fluoreszenz und Phosphoreszenz zeigt. Die Umsetzung wurde mittels





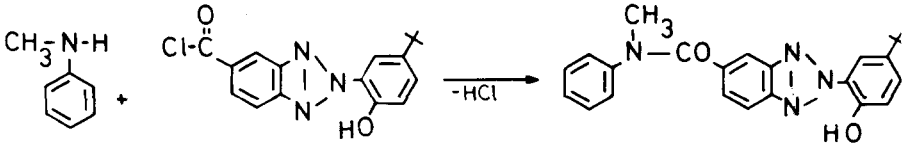


Methyljodid und Silberoxid durchgeführt[9]. Dabei fand gleichzeitig eine Veresterung der Carboxylgruppe statt, die durch alkalische Verseifung rückgängig gemacht wurde:



Die Einführung der Carbonamidgruppe in diese Verbindung erfolgte auf dem oben beschriebenen Weg.

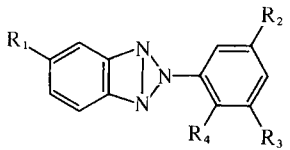
Um eine Methylgruppe definiert am Stickstoffatom des Säureanilids zu erhalten, wurde das entsprechende Säurechlorid mit N-Methylanilin umgesetzt[7]:



(5)

Die nach dem obengenannten Verfahren dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zur Untersuchung der UV-Absorptionsspektren

Tab. 1. Charakterisierung der untersuchten Benzotriazole.



Nr.	Verbindung	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	Analyse			
	R_1 = —H R_2 = —CH_3			$C_{13}H_{11}N_3O$ 225,3			
I	R_3 = —H R_4 = —OH	121	—		—		—
	R_1 = —CO—NH—C_6H_5 R_2 = —$C(CH_3)_3$			$C_{23}H_{22}N_4O_2$ 386,5	C	H	N
II	R_3 = —H R_4 = —OH	222	50	Ber. Gef.	71,48 72,13	5,70 5,74	14,50 14,99
	R_1 = —NH—CO—C_6H_5 R_2 = —H			$C_{19}H_{14}N_4O_2$ 330,4	C	H	N
III	R_3 = —H R_4 = —OH	179	42	Ber. Gef.	69,08 69,74	4,27 4,41	16,96 16,33
	R_1 = —CO—NH—C_6H_5 R_2 = —$C(CH_3)_3$			$C_{27}H_{30}N_4O_2$ 442,6	C	H	N
IV	R_3 = —$C(CH_3)_3$ R_4 = —OH	212	28	Ber. Gef.	73,25 72,41	6,80 6,87	12,75 12,76

Tab. 1. (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	Analyse			
	R_1 = —H			$C_{19}H_{14}N_4O_2$ 330,4			
	R_2 = —CO—NH—C_6H_5				C	H	N
V	R_3 = —H	217	26	Ber.	69,08	4,27	16,96
	R_4 = —OH			Gef.	67,85	4,39	16,91
	R_1 = —H			$C_{19}H_{14}N_4O_2$ 330,4			
	R_2 = —NH—CO—C_6H_5				C	H	N
VI	R_3 = —H	245	24	Ber.	69,08	4,27	16,96
	R_4 = —OH			Gef.	68,26	4,21	16,55
	R_1 = —COCl			$C_{17}H_{16}N_3O_2Cl$ 329,8			
	R_2 = —$C(CH_3)_3$						
VII	R_3 = —H	159	73		—	—	—
	R_4 = —OH						
	R_1 = —CO—NH—C_6H_5			$C_{19}H_{14}N_4O$ 314,4			
	R_2 = —H				C	H	N
VIII	R_3 = —H	231	39	Ber.	72,60	4,49	17,82
	R_4 = —H			Gef.	73,55	4,66	18,10
	R_1 = —CO—NH—C_6H_5			$C_{24}H_{24}N_4O_2$ 400,5			
	R_2 = —$C(CH_3)_3$				C	H	N
IX	R_3 = —H	205	52	Ber.	71,98	6,04	13,99
	R_4 = —OCH_3			Gef.	72,04	5,99	13,82

Tab. 1. (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	Analyse			
	$R_1 = -CO-N(CH_3)-C_6H_5$			$C_{24}H_{24}N_4O_2$ 400,5			
	$R_2 = -C(CH_3)_3$				C	H	N
X	$R_3 = -H$	176	19	Ber.	71,98	6,04	13,99
	$R_4 = -OH$			Gef.	71,70	6,38	13,65
	$R_1 = -CO-N(CH_3)-C_6H_5$			$C_{25}H_{26}N_4O_2$ 414,5			
	$R_2 = -C(CH_3)_3$				C	H	N
XI	$R_3 = -H$	177	18	Ber.	72,44	6,32	13,52
	$R_4 = -OCH_3$			Gef.	71,65	6,79	13,61

und der stabilisierenden Wirkung dieser Substanzen wurde als Vergleichssubstanz der handelsübliche Stabilisator 2-(2′-Hydroxy-5′-methylphenyl)-benzotriazol (Tinuvin P, Fa. Geigy, Schweiz) herangezogen. Dieser ist in Tab. 1 unter I angeführt.

3. UV-Absorptionsspektren

Um den Einfluß der Carbonamidgruppen auf das Absorptionsverhalten der 2-(2′-Hydroxyphenyl)-benzotriazole zu zeigen, sind in Abb. 1 die UV-Spektren von I, III und V wiedergegeben. Man erkennt, daß die Erhöhung der Absorptionskoeffizienten der Maxima bei 240–250 nm auf den Einbau von Carbonamidgruppen zurückzuführen ist.

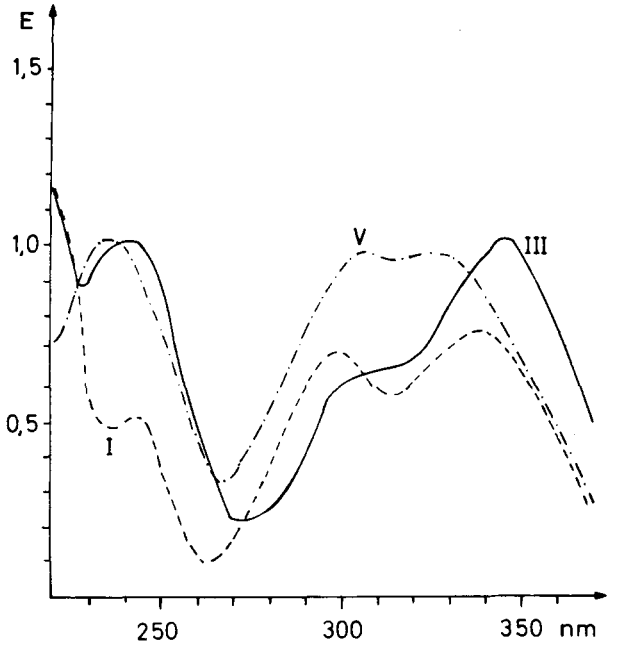


Abb. 1. UV-Spektren von 2-(2′-Hydroxy-5′-methylphenyl)-benzotriazol (I), 2-(2′-Hydroxyphenyl)-5-benzaminobenzotriazol (III) und 2-(2′-Hydroxy-5′-phenylcarbamoylphenyl)-benzotriazol (V).

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß das Auftreten eines Maximums bei einer Absorptionswellenlänge von ca. 345 nm an das Vorhandensein einer intramole-

kularen Wasserstoffbrücke geknüpft ist. Bei den Verbindungen VIII und IX, die zur Ausbildung einer solchen Wasserstoffbrücke nicht fähig sind, fehlt dieses Maximum.

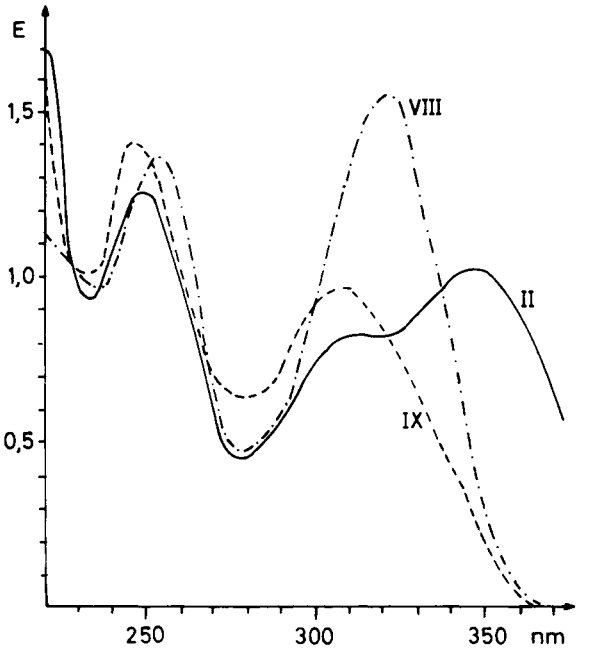


Abb. 2. UV-Spektren von 2-(2'-Hydroxy-5'-tert-butylphenyl)-benzotriazol-carbonsäureanilid-(5) (II), 2-Phenylbenzotriazol-carbonsäureanilid-(5) (VIII) und 2-(2'-Methoxy-5'-tert-butylphenyl)-benzotriazolcarbonsäureanilid-(5) (IX).

Die Lage der Absorptionsmaxima aller untersuchten Substanzen ist in Tab. 2 angegeben.

4. Untersuchung der Stabilisatorwirkung der substituierten Benzotriazole

Zur Prüfung der Wirksamkeit der substituierten Benzotriazole wurden käufliche Poly-(m-phenylenisophthalamid)-Stapelfasern, die durch Extraktion mit Benzol, Aceton und Methanol von Präparationen befreit wurden, in Dimethylacetamid unter Zusatz von 3% Lithiumchlorid gelöst. In die 10-Gew.-proz. Polymerlösung wurden die einzelnen UV-Stabilisatoren jeweils in einer Menge von 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, eingebracht.

Tab. 2. Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Benzotriazole.

Nr.	λ_{max_1} (nm) / $\varepsilon\left(\frac{l}{mol \cdot cm}\right)$	λ_{max_2} (nm) / $\varepsilon\left(\frac{l}{mol \cdot cm}\right)$	λ_{max_3} (nm) / $\varepsilon\left(\frac{l}{mol \cdot cm}\right)$	λ_{max_4} (nm) / $\varepsilon\left(\frac{l}{mol \cdot cm}\right)$
I	220 26400	244 10200	299 13960	340 15080
II	217 34720	250 25160	315 16200	347 20200
III	218 24600	241 20400	299 12300	348 20400
IV	220 33690	254 25390	318 18300	352 21030
V	204 24400	236 20400	307 19600	325 19600
VI	203 30200	225 24400	296 21800	346 18200
VII	— —	— —	— —	— —
VIII	207 34320	255 27200	322 30840	— —
IX	220 39370	244 29850	308 19350	— —
X	216 24100	246 11330	314 8020	347 11330
XI	217 43110	247 Schulter	302 15340	— —

Mittels eines Filmziehgerätes wurden Filme mit einer Stärke von 200 µm gezogen. Die getrockneten Filme wurden mit Wasser ausgekocht und getrocknet. Sie hatten dann noch eine Stärke von 16 µm.

Tab. 3. Abhängigkeit der inhärenten Viskosität von der Belichtungsdauer t.

t (10^6 lx·h)	Polyamid (PA) η_{inh}	%	PA+I η_{inh}	%	PA+II η_{inh}	%
0	1,46	100,0	1,48	100,0	1,49	100,0
3,4	1,11	76,0	1,12	75,7	1,29	86,6
6,8	0,98	67,1	0,99	66,9	1,19	79,9
10,2	0,89	61,0	0,91	61,5	1,07	71,8
13,6	0,80	54,8	0,82	55,4	1,04	69,8

	PA+III η_{inh}	%	PA+IV η_{inh}	%	PA+V η_{inh}	%
0	1,46	100,0	1,48	100,0	1,48	100,0
3,4	1,28	87,7	1,36	91,9	1,36	91,9
6,8	1,20	82,2	1,19	80,4	1,18	79,7
10,2	1,06	72,6	1,07	72,3	1,02	68,9
13,6	1,00	68,5	0,99	66,9	0,94	63,5

	PA+VI η_{inh}	%	PA+VII η_{inh}	%	PA+VIII η_{inh}	%
0	1,48	100,0	1,42	100,0	1,41	100,0
3,4	1,31	88,5	1,27	89,4	1,07	75,9
6,8	1,15	77,7	1,14	80,3	0,94	66,7
10,2	1,11	75,0	1,05	73,9	0,77	54,6
13,6	1,04	70,3	0,99	70,2	0,69	48,9

	PA+IX η_{inh}	%	PA+X η_{inh}	%	PA+XI η_{inh}	%
0	1,48	100,0	1,48	100,0	1,50	100,0
3,4	1,10	74,3	1,32	89,2	1,01	67,3
6,8	0,97	65,5	1,16	78,4	0,93	62,0
10,2	0,82	55,4	1,07	72,3	0,80	53,3
13,6	0,71	48,0	0,92	62,2	0,74	49,3

Die so behandelten Filme wurden in einer Belichtungsapparatur (Xenotest 450 LF, Fa. Original Hanau) einer Wetterechtheitsprüfung unterzogen. Bei dieser Prüfung wird ein Filtersystem in das Gerät eingebaut, das für Licht mit einer Wellenlänge über 295 nm durchlässig ist. Damit entspricht das gefilterte Licht des Xenonstrahlers weitgehend der Globalstrahlung[10]. Der Abbau der Polymeren durch Lichteinwirkung wurde anhand von Viskositätsmessungen verfolgt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 zusammengefaßt.

Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß die Verbindungen II bis VI und X, die eine Carbonamidgruppe enthalten, dem handelsüblichen Produkt (I), das diese Gruppierung nicht trägt, in der Wirkung als Stabilisatoren überlegen sind. Auch das Säurechlorid (VII), das mit den endständigen Aminogruppen des Polyamids reagieren kann, bewirkt eine deutliche Verbesserung der Lichtstabilität des Polymeren. Unstabilisiertes Poly-(m-phenylenisophthalamid) und mit I versetztes Polymer zeigen keinen Unterschied in der Abnahme der Viskosität. Die Verbindung ohne ortho-ständige Hydroxylgruppe (VIII) sowie die methoxylierten Benzotriazole (IX und XI) verstärken sogar den photolytischen Abbau des Polymeren.

Zur Stabilisierung von aromatischen Polyamiden sind also Stabilisatoren geeignet, die sowohl eine Carbonamidgruppe als auch eine Hydroxylgruppe in ortho-Stellung zum Benzotriazolring enthalten. Die Wirkungsmechanismen dieser Verbindungen beruhen überwiegend nicht auf einem nach klassischer Ansicht formulierten Lichtfiltereffekt, sondern erfolgen bevorzugt nach einem Energieübertragungsmechanismus, wie er an anderer Stelle[11] ausführlich diskutiert wird.

5. *Experimenteller Teil*

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden durch differentielle thermische Analyse mit dem Thermal Analyzer DuPont 900 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 °C/min bestimmt.

UV-Absorptionsspektren

Die Messungen wurden mit einem selbstregistrierenden UV-Spektralphotometer „Pye Unicam SP 1800" ausgeführt.

Viskositätsmessung

Die relativen Viskositäten der Polymeren η_{rel} wurden mit einem Ostwald-Kapillar-Viskosimeter mit einem Kapillardurchmesser von 0,7 mm bei einer Temperatur von 30 °C bestimmt. Als Lösungsmittel wurde Schwefelsäure verwendet. Die Konzentration betrug 0,5 g/100 ml Lösung. Die inhärenten Viskositäten wurden wie folgt berechnet:

$$\eta_{inh.} = \frac{2{,}3 \times \log \eta_{rel}}{c} \left[\frac{dl}{g}\right]$$

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Belichtungsversuche

Alle Wetterechtheitsprüfungen wurden im Xenotest 450 LF der Fa. Original Hanau durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente ein Xenonstrahler Xe 4500, der sowohl im sichtbaren als auch im UV-Spektralbereich eine außerordentlich weitgehende Ähnlichkeit mit der Sonnenstrahlung besitzt.

Darstellung der Hydroxy- und Methoxy-benzotriazole

Diazotierung[4,5]

Man löst 1 mol des Amins in 3 mol halbkonzentrierter Salzsäure und läßt unter Rühren und Kühlen bei einer Temperatur unter 5 °C die äquivalente Menge einer 2,5 molaren Natriumnitritlösung zutropfen.

Kupplung

a) In alkalischer Lösung[4]: Zu einer Lösung von 0,1 mol des Phenols in 0,2 mol 2 n Natronlauge läßt man bei 5 bis 10 °C die Lösung von 0,1 mol diazotiertem Amin langsam unter Rühren zufließen. Das Fällen des Farbstoffes wird durch Aussalzen mit Kochsalz vervollständigt.

b) In saurer Lösung[5]: Zu einer Lösung von 0,1 mol der Kupplungskomponente (Amin) in der äquivalenten Menge N Mineralsäure läßt man bei 5 bis 10 °C die Lösung von 0,1 mol diazotiertem Amin unter Rühren und Kühlen zufließen. Der Farbstoff wird durch Neutralisation mit Soda und Aussalzen mit Kochsalz abgeschieden.

Triazolierung

Variante A[4]: 0,1 mol des Farbstoffes wurden in 500 ml 2 N Natronlauge gelöst. Dann wurden unter Rühren in kleinen Portionen 0,6 mol Zinkstaub zugegeben und anschließend die Temperatur so lange bei 70 °C gehalten, bis eine Farbänderung auftrat. Es wurde in der Hitze filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Variante B[5]: Zu 0,1 mol Farbstoff wurden 0,8 mol Kupfersulfat, 400 ml verd. Ammoniak, 500 ml Methanol und 500 ml Wasser gegeben und 3 h lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit siedend heißem Eisessig und Zink behandelt, um die nicht umgesetzte Azoverbindung zu zerstören. Das Zink wurde abfiltriert und das Filtrat in Wasser gegossen. Der ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet.

Einführung der Carbonamidgruppe[7]

Variante I: 1 mol der Säure wurde während 8 h mit 1,5 mol Thionylchlorid unter Rückfluß gekocht. Das Säurechlorid wurde anschließend mit Anilin im Überschuß umgesetzt.

Variante II: Hierzu wurde das erhaltene Amin mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht.

Variante III: Wie Variante I, nur die Umsetzung des Säurechlorids erfolgte mit N-Methylanilin im Überschuß.

Die nach einem dieser Verfahren hergestellten Verbindungen wurden abfiltriert, mit Äthanol und Wasser gewaschen und anschließend getrocknet.

Methylierung[9]

Zu einer Suspension aus 9,5 g 2-(2'-Hydroxy-5'-tert-butylphenyl)-benzotriazolcarbonsäure-(5) und 5 g Silberoxid in 15 ml Methanol wurden bei 40 °C 7 g Methyljodid zugetropft. Nachdem 19 h gerührt wurde, setzte man 5 g Silberoxid hinzu, tropfte 5,8 g Methyljodid in 10 ml Methanol zu und rührte weitere 26 h. Danach wurde das Silberjodid abfiltriert. Zur Verseifung des Esters wurden 5 g Natriumhydroxid, 50 ml Methanol und 10 ml Wasser zugegeben und 8 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Eindampfen wurde das Produkt mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein sehr feinkristalliner Niederschlag ausfiel.

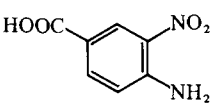
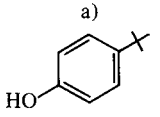
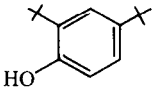
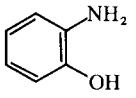
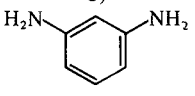
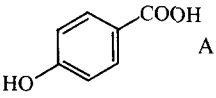
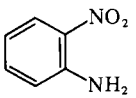
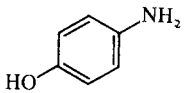
Darstellung von 2-Phenyl-benzotriazolcarbonsäureanilid-(5)[8]

Diese Verbindung wurde hergestellt, indem 0,6 mol 3-Nitro-4-chlorbenzoesäure mit 0,6 mol Phosphorpentachlorid und 1 mol Äthanol in den Ester überführt wurden. Dieser wurde mit 1,2 mol Phenylhydrazin umgesetzt. Durch Reduktion mit 90 g $SnCl_2$ und

450 ml konz. Salzsäure erhielt man den 2-Phenyl-benzotriazolcarbonsäureäthylester-(5), der mit 0,5 mol KOH in Äthanol verseift, dann mit 0,25 mol Thionylchlorid chloriert und anschließend mit Anilin im Überschuß umgesetzt wurde.

Die Synthesemethoden sind abschließend noch einmal in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Darstellung der Hydroxy- und Methoxy-benzotriazole*.

Nr.	Diazotierungs-komponente	Kupplungs-komponente	Triazo-lierung	Carbon-amidgr.	Methy-lierung
II		a) 	A	I	—
VII			A	—	—
IX			A	I	+
X			A	III	—
XI			A	III	+
IV		a) 	A	I	—
III		b) 	B	II	—
V		a) 	A	I	—
VI		a) 	A	II	—

* a), b), A, B, I, II, III beziehen sich auf die im Text beschriebenen Synthesemethoden.

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen und dem Forschungskuratorium Gesamttextil für die Förderung dieser Arbeit (AIF-Nr. 2612).

[1] DuPont, Bulletin N 201 **1967**

[2] B. Küster, H. Herlinger, Angew. Makromol. Chem. **40/41** (1974) 265

[3] J. Voigt, Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1966, S. 308; H. J. Heller, Eur. Polym. J. Suppl. **1969,** 105; H. Gysling, H. J. Heller, Kunststoffe **51** (1961) 13; W. Klöpffer, Kunststoffe **60** (1970) 385
[4] U. S. Pat. 3.272.891 (1964), American Cyanamid Company, Erf.: J. P. Milionis
[5] M. Karvas, J. Holcik, Chem. Prum. 17/42, **10** (1967) 543
[6] Autorenkollektiv, Organikum, 5. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 409
[7] E. Müller, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952, S. 655
[8] A. Werner, W. Peters, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 185
[9] C. S. Hudson, M. L. Wolfrom, Advances in Carbohydrate Chemistry, Academic Press Inc., New York 1953, S. 17
[10] W. Bubser, Berichte der Original Hanau Quarzlampen GmbH **2** (1970) 69
[11] T. Werner, H. E. A. Kramer, B. Küster, H. Herlinger, Angew. Makromol. Chem., **54** (1976) 15