

Hydroformylierung der Ester von α,β -ungesättigten Säuren

E. J. MISTRÍK und J. DURMIS

Forschungsinstitut für Petrolchemie, Nováky

Eingegangen am 10. Februar 1968

In revidierter Form am 26. November 1968

Es wurde die Hydroformylierung der Ester der Acryl- und Methacrylsäure untersucht. Die Geschwindigkeit der Hydroformylierung hängt von der Größe des Esteralkyls und von der Substitution am Kohlenstoff der Mehrfachbindung ab.

Die bei der Hydroformylierung in größtem Maße vor sich gehende Nebenreaktion ist die Hydrierung des β -Formylesters und die Lactonisierung des γ -Hydroxyesters. Es wurde der Verlauf und die Ausbeuten der Lactonisierung des Methylresters der Acrylsäure und der Methacrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur verglichen.

A hydroformylation of acrylic and methacrylic acid esters was investigated. The rate of hydroformylation is dependent on the ester alkyl group on the multiple bond carbon substituents, as well.

The competition reaction which comes into play in hydroformylation reaction to greatest extent is the hydrogenation of β -formylester and lactonization of γ -hydroxyester. The lactonization process of methyl acrylate and methyl methacrylate and yields of lactons were compared at various temperatures.

Der Mechanismus der Reaktion von α,β -ungesättigten Verbindungen mit Synthesegas unter den Bedingungen der Hydroformylierung hängt von den funktionellen Gruppen der zu hydroformylierenden Verbindung ab. Gemäß dem Konjugationsgrad der Doppelbindung mit der funktionellen Gruppe, gegebenenfalls mit dem aromatischen Substituenten, findet deren Reduktion oder deren Hydroformylierung statt. Verbindungen, deren funktionelle Gruppen mehr mit der Mehrfachbindung konjugiert sind, lassen sich leichter hydrieren. Methylvinylketon, wo die Doppelbindung mit der Ketogruppe konjugiert ist, wird unter den Bedingungen der Hydroformylierung bereits bei 125°C zum Methyläthylketon hydriert [1, 11]; analog entsteht aus Crotonaldehyd das *n*-Butyraldehyd [2], gegebenenfalls schreitet dies bis zum *n*-Butanol fort. Anders verhalten sich jedoch bei der Hydroformylierung die Ester von α,β -ungesättigten Säuren, aus denen man hauptsächlich die Ester der entsprechenden β -Formylsäuren [1, 3–7] erhält. In analoger Weise ist das Hauptprodukt der Hydroformylierung des Acrylsäurenitrils das β -Cyanopropionaldehyd [8, 9].

Die wahrscheinliche Ursache der bevorzugten Hydrierung einiger konjugierter Verbindungen vor der Hydroformylierung wird in der unterschiedlichen Resonanzenergie der Bindungen erblickt. Die Carbalkoxygruppe der Ester der α,β -ungesättigten Säuren, z. B. des Äthylcrotonats, weist eine um 2,4 kcal/Mol kleinere Resonanzenergie auf, im Vergleich mit der Carbonylgruppe der entsprechenden α,β -unge-

sättigten Aldehyde [10], und deshalb werden die α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen bei der Hydroformylierung stets bevorzugt hydriert. Wird die Konjugation der α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen aufgehoben, z. B. durch Acetalbildung, so wird deren Hydroformylierung bewerkstelligt [1]. Die Geschwindigkeit der Hydroformylierung der Ester von α,β -ungesättigten Säuren wird erhöht, sobald sie in polaren Lösungsmitteln und in Lewis-Basen [9, 12–16] vor sich geht, wodurch jedoch gleichzeitig die Ausbeute an Aldehyden herabgesetzt wird. Die Ausbeute an Aldehyden wird erhöht, falls man in das Reaktionsgemisch Pyridinbasen mit stabilisierender Wirkung zusetzt [17, 18]; durch den Einfluß der Base kann jedoch auch die Hydroformylierung zum Stillstand kommen [19].

Nebenreaktionen bei der Hydroformylierung der α,β -ungesättigten Säuren und deren Ester, hauptsächlich die Bildung von Lactonen, wurden vordem nicht wahrgenommen. Der eine von uns zeigte vor längerer Zeit die Möglichkeit der Herstellung des γ -Butyrolactons durch Hydroformylierung der Derivate von α,β -ungesättigten Säuren [20]. Ein analoges allgemeines Verfahren der Herstellung von Lactonen durch Hydroformylierung ungesättigter Ester wurde auch von Falbe, Huppés und Korte [21] beschrieben. Die Herstellung von γ -Butyrolacton durch Hydroformylierung von Acrylsäurenitril wurde von der japanischen Firma Ajinomoto [16] patentiert.

Wir haben ausführlicher die Hydroformylierung der Ester von α,β -ungesättigten Säuren untersucht, u. zw. die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Hydroformylierung von der Art des Esters, von der Reaktionstemperatur, und damit im Zusammenhang stehend als Nebenreaktion die Lactonisierung.

Experimenteller Teil

Benutzte Stoffe und Katalysatoren

Methylester der Acrylsäure. Dessen Herstellung erfolgte aus Acrylsäurenitril [22]; Kp. = 79–81°C/758 Torr, $d_4^{20} = 0,9509$ g/cm³, $n_D^{20} = 1,4030$, Bromzahl 179,9 g Br₂/100 g, Esterzahl 636,3 mg KOH/g, Säurezahl 0,7 mg KOH/g.

n-Butylester der Acrylsäure. Dessen Herstellung erfolgte aus Acrylsäurenitril [22]; Kp. = 57–59°C/25 Torr, $d_4^{20} = 0,9098$ g/cm³, $n_D^{20} = 1,4154$, Bromzahl 125,0 g Br₂/100 g, Esterzahl 430,1 mg KOH/g, Säurezahl 0,9 mg KOH/g.

Methacrylsäure. (Považské chemické závody, n. p., Žilina.) Sie wurde umdestilliert und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet; Kp. = 159–160°C/760 Torr, $d_4^{20} = 1,0176$ g/cm³, $n_D^{20} = 1,4299$, Bromzahl 185,8 g Br₂/100 g.

Methylester der Methacrylsäure. (Východočeské chemické závody, n. p., Kolín.) Er wurde umdestilliert; Kp. = 99–100°C/757,1 Torr, $d_4^{20} = 0,9428$ g/cm³, $n_D^{20} = 1,4142$, Bromzahl 156,3 g Br₂/100 g.

n-Butylester der Methacrylsäure. (Považské chemické závody, n. p., Žilina.) Er wurde im Vakuum umdestilliert; Kp. = 95–100°C/100 Torr, $d_4^{20} = 0,8912$ g/cm³, $n_D^{20} = 1,4227$, Bromzahl 107,0 g Br₂/100 g.

Glykoldimethacrylat. (Považské chemické závody, n. p., Žilina.) Es wurde im Vakuum umdestilliert; Kp. = 95–98°C/4 Torr, $d_4^{15,5} = 1,0565$ g/cm³, $n_D^{25} = 1,4520$, Bromzahl 158,0 g Br₂/100 g, Esterzahl 561,5 mg KOH/g, Säurezahl 0,5 mg KOH/g.

Acrylsäurenitril. (VEB Chemische Werke, Wolfen, DDR.) Es wurde in einer Stickstoffatmosphäre umdestilliert und mit kalziniertem Natriumsulfat getrocknet; Kp. = 77–79°C/758,5 Torr, $d_4^{20} = 0,8064$ g/cm³, $n_D^{20} = 1,3919$, Bromzahl 302,0 g Br₂/100 g.

Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ Vol.). Es wurde aus reinem elektrolytischen Wasserstoff (Chemické závody Wilhelma Piecka, n. p., Nováky) und Kohlenmonoxid (Moravské chemické závody, n. p., Ostrava) hergestellt; der Sauerstoffgehalt betrug max. 0,08 Vol.%, der Quecksilbergehalt max. 0,13 mg/m³.

Dikobaltoktocarboxyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Es wurde nach dem modifizierten Verfahren [23] durch Carbonylierung geglühten Kobalt(II)-acetats in Petroläther hergestellt. Dieser Katalysator wurde in kristallischer Form dosiert.

Die übrigen benutzten Chemikalien stellten Handelspräparate dar (Lachema, n. p., Brno) in Reinheit ch. r., Toluol in Reinheit p. a.

Arbeitsvorgang

In einen Edelstahl-Pendelautoklaven mit einem Inhalt von 1 l wurden 100 g Toluol gemeinsam mit 0,5 Mol des zu hydroformylierenden Stoffs und 1,5 g Hydrochinon dosiert. Der Katalysator Dikobaltoktocarboxyl (0,98 g, d. i. 2,84 mMol) wurde in ein Kippreagenzglas eingebracht, das an der Thermometerhülse des Autoklaven befestigt war. Bei der Hydroformylierung ohne Lösungsmittel wurde das Dikobaltoktocarboxyl in einer Menge von 1,96 g (5,68 mMol) auf 1 Mol des Stoffs dosiert. Der Autoklav wurde mit Wasserstoff und Synthesegas gespült, das auf einem Druck von 100 at dann eingelassen wurde. Nach Erreichung der vorgeschriebenen Reaktionstemperatur wurde der Autoklav in Bewegung gesetzt (27 Pendelausschläge pro Minute in einem Winkel von 60°) und der Druck des Synthesegases auf 250 at gesteigert. Die Temperatur des elektrisch geheizten Autoklaven wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 2^\circ\text{C}$ reguliert. Die Reaktionszeit der einzelnen Messungen betrug 30 Minuten von der Erreichung der Reaktionstemperatur angefangen.

Das erhaltene Produkt wurde von Kobalt befreit, u. zw. in einer Wasserstoffatmosphäre bei 180°C, bei einem Druck von 25 at, während 1 Std. Die ausgeschiedene Kobaltsuspension wurde aus dem Produkt durch Zentrifugieren abgetrennt.

Butyrolactone wurden aus dem Rohprodukt nach der Neutralisation mit Natriumhydroxid durch Extraktion mit Wasser und Ansäuern des wäßrigen Extrakts mit Salzsäure auf pH 1–1,5 isoliert. Der angesäuerte wäßrige Extrakt wurde 1 Std. am Wasserbad erhitzt, hierauf mit Ammoniak auf pH 6–8 neutralisiert und mit Toluol extrahiert. Der Rückstand nach der Extraktion wurde mit Natriumchlorid gesättigt und wiederum extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit kalziniertem Natriumsulfat getrocknet. Aus den Extrakten wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand, das Rohlacton, im Vakuum fraktioniert.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hydroformylierung wurde gemäß folgender Gleichung für eine Reaktion erster Ordnung [37] ermittelt:

$$k_{\text{at}} t = 2,303 \log \frac{p_0 - p_t}{p_t - p_t}$$

wo p_0 = Anfangsdruck, p_t = Druck bei Beendigung der Reaktionszeit, und p_t = Druck in der Zeit t . Die von uns festgestellte Reaktionsgeschwindigkeit ist die Abnahme des Gesamtdrucks des Reaktionsgemisches, oder die Änderung der Konzentration des ungesättigten Stoffs in Zeitabhängigkeit.

Die graphische Auswertung der Ergebnisse wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt.

Analytische Methoden

Die Rohstoffe und Produkte wurden nach folgenden Verfahren analysiert: Die Bromzahl durch die Bromid-Bromat-Methode [24], die Verseifungs- und Säurezahl mit alkoholischem Natriumhydroxid, die Carbonylzahl nach der Hydroxylamin-Methode, und die Hydroxylzahl durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid nach *Verley-Bölsig*.

Die Identifizierungen des γ -Butyrolactons [27, 28] und des α -Methyl- γ -butyrolactons [29–31], die man durch Hydroformylierung hergestellt hat, wurden durch die Bestimmung der physikalischen Konstanten ermöglicht. Beim γ -Butyrolacton wurde zusätzlich auf dem Spektrophotometer UR-10 (VEB Carl Zeiss, Jena) das Ultrarotspektrum gemessen. Die Identifizierung des γ -Butyrolactons wurde durch eine Gegenüberstellung des Ultrarotspektrums im Bereich 2000–1600 cm^{-1} mit dem in der Literatur [21] angeführten Spektrum erreicht.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ester von α,β -ungesättigten Säuren, der Acrylsäure und der Methacrylsäure, werden bei 120°C und 250 at Druck des Synthesegases mit verschiedener Geschwindigkeit hydroformyliert (Tab. 1, Abb. 1). Die Hydroformylierung verläuft gemäß einer Gleichung für die Reaktion erster Ordnung. Auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung übt die Größe des in der Estergruppe gebundenen Alkyls einen Einfluß aus, ebenso auch der Substituent am α -Kohlenstoff der Doppelbindung, in unserem Fall die Methylgruppe bei den Methacrylaten. Aus Tab. 1 und Abb. 1 ist zu ersehen, daß sowohl bei den Acrylaten als auch bei den Methacrylaten die Geschwindigkeit der Hydroformylierung mit wachsender Kohlenstoffanzahl im Esteralkyl anwächst, wobei überdies die Geschwindigkeit der Hydroformylierung der Methacrylate im ganzen niedriger liegt als jene der Acrylate. Die unpolare Addition des Kohlenmonoxids und des Wasserstoffs weist bei der Hydroformylierung der α,β -ungesättigten Ester eine analoge relative Reaktionsgeschwindigkeit auf wie bei deren Hydrierung, d. i. wie bei der unpolaren Wasserstoffaddition [32].

Tabelle 1

Hydroformylierung der Ester der Acryl- und Methacrylsäure in Toluol bei 250 at Druck des Synthesegases und bei einer Reaktionszeit von 30 Minuten

Verbindung	Reaktions- temperatur °C	Eigenschaften des Produktes (mg KOH/g)				$k_a \cdot 10^3$ [min ⁻¹]
		Carbonyl- zahl	Hydroxyl- zahl	Säure- zahl	Ester- zahl	
Methacrylat	120,9	90,8	30,7	14,4	298,6	34,4
<i>n</i> -Butylacrylat	120,4	123,0	191,0	17,7	437,3	50,5
Methacrylsäure	121,9	0	0	517,0	0	15,3
Methylmethacrylat	121,8	69,9	0	11,7	529,8	21,0
<i>n</i> -Butylmethacrylat	122,0	55,8	42,7	0,8	406,2	43,2
Glykoldimethacrylat	122,1	32,7	137,0	48,0	427,0	130,1
Acrylsäurenitril	120,6	0	0	0	0	76,9

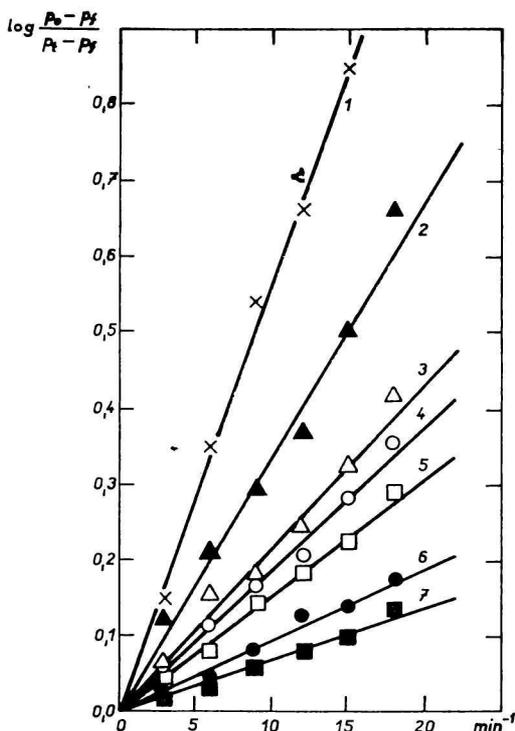


Abb. 1. Abhängigkeit der Hydroformylierung der Ester der Acryl- und Methacrylsäure in Toluol von der Zeit bei 120°C und bei 250 at Druck des Synthesegases. 1. Glykoldimethacrylat; 2. Acrylsäurenitril; 3. *n*-Butylacrylat; 4. *n*-Butylmethacrylat; 5. Methylacrylat; 6. Methylmethacrylat; 7. Methacrylsäure.

Mit dem sich vergrößernden Esteralkyl und dadurch mit zunehmender Polarität des Moleküls erhöht sich auch der Anteil der nachfolgend hydrierten Formylgruppe, wie dies gemäß der Hydroxylzahl zu erkennen ist.

Die Hauptursache der Geschwindigkeitserniedrigung der Hydroformylierung von Methacrylaten im Vergleich mit Acrylaten stellt die Methylgruppe am Kohlenstoff mit der Doppelbindung dar, analog wie bei Olefinen [34]. Wahrscheinlich bedeutet die Bildung eines Komplexes des hydroformylierten Stoffs mit Kobalhydrocarbonyl jene Reaktion, welche die Geschwindigkeit bestimmt. Bei Estern der α -substituierten α,β -ungesättigten Säuren erschwert die sterische Hinderung die Ausbildung eines Komplexes, wodurch dann auch die Geschwindigkeit der Hydroformylierung erniedrigt wird.

Eine besondere Stellung unter den untersuchten α,β -ungesättigten Verbindungen nimmt das Acrylsäurenitril dadurch ein, daß es in Nachbarschaft der Doppelbindung einen an Stickstoff gebundenen Kohlenstoff aufweist. Im Molekül des Acrylsäurenitrils ist die Doppelbindung mit der polaren Nitrilgruppe konjugiert. Das Ergebnis dieser Konjugation ist die geringere Affinität der Doppelbindung für die Addition des Kohlenmonoxids und Wasserstoffs als für die Addition des alleinigen Wasser-

stoffs. Beim Acrylsäurenitril waren Synthesegasverbrauchswerte zu verzeichnen, die einer etwa 30%igen Hydroformylierung entsprechen, wie jedoch aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, wurde dabei die Hydroformylierung nicht zustande gebracht. Acrylsäurenitril wurde nämlich zum Teil homogen hydriert und zum andern Teil polymerisiert. Aus dem Produkt der Hydroformylierung haben wir, in Übereinstimmung mit Kato u. Mitarb. [33], Propionaldehyd isoliert. Die Hydroformylierung des Acrylsäurenitrils läßt sich hingegen unter anderen Reaktionsbedingungen verwirklichen [8, 9, 12, 33], am besten in polaren Lösungsmitteln, z. B. in Aceton, mit denen Dikobaltoktocarbonyl vorübergehende Komplexe bildet.

In gleicher Weise wie Acrylsäurenitril verhielt sich auch die Methacrylsäure, die ebenfalls nicht hydroformyliert wurde. Außerdem zersetzten freie Säuren die Kobaltcarbonyle unter Bildung stabilerer Kobaltsalze, die verhältnismäßig schwierig über Co^0 zu Carbonylen rückreagieren. Die Einwirkung der Säuren kommt hier nahezu in gleicher Weise zum Ausdruck wie bei der Beseitigung des Kobalts aus den Oxoprodukten durch Säuren, z. B. durch Oxalsäure [35].

Eingehender haben wir weiter nur die Hydroformylierung des Methylesters der Acrylsäure und der Methacrylsäure untersucht. Die Abhängigkeiten der Konstanten deren Hydroformylierungsgeschwindigkeiten in Toluol von der Temperatur (Abb. 2) richten sich nach der Arrheniusschen Gleichung. Die Geschwindigkeitskonstante der Hydroformylierung des Methylacrylats wächst linear mit der Temperatur an, freilich nur annähernd bis zu 145°C , wo deren starkes Sinken eintritt. Weiter vergrößert sich dann die Geschwindigkeitskonstante wiederum mäßig mit der Temperatur. Die Aktivierungsenergie der Hydroformylierung des Methylacrylats in Toluol bei $100\text{--}140^\circ\text{C}$ beträgt $27 \pm 1,2$ kcal/Mol.

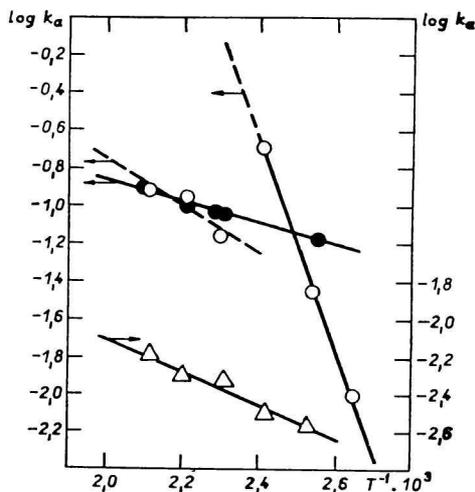


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Hydroformylierung des Methylacrylats und des Methylmethacrylats von der Temperatur in den Grenzen $106\text{--}200^\circ\text{C}$ bei 250 at.

- Methylacrylat in Toluol
- Methylmethacrylat in Toluol
- △ Methylmethacrylat ohne Lösungsmittel

Einen anderen Verlauf nimmt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Hydroformylierung des Methylmethacrylats in Toluol, die im gesamten Umfang linear ist (Abb. 2), wobei die Erhöhung der Geschwindigkeit der Hydroformylierung mit der Temperatur annähernd elfmal geringer ist als beim Methacrylat. Dies wird durch die sterische Hinderung der Methylgruppe bewirkt, wie dies auch aus einer Gegenüberstellung der Hydroformylierung der Acrylate und Methacrylate zu ersehen ist (Tabelle 1).

Als Nebenreaktion der Hydroformylierung der Ester von α, β -ungesättigten Säuren, die in größtem Maße stattfindet, beobachteten wir die Bildung von Lactonen. Sie entstehen durch eine homogene Hydrierung der β -Formylester zu γ -Hydroxyestern, die sich zu Lactonen cyclisieren. Der Verlauf dieser Reaktion, die auch vom technologischen Gesichtspunkt aus wichtig ist [20], in Abhängigkeit von der Temperatur beim Methylacrylat und Methylmethacrylat, wird in Abb. 3 dargestellt. Das Maximum der Ausbeute an γ -Butyrolacton aus der Hydroformylierung des Methylacrylats liegt bei 150–160°C, also in jenem Bereich, in welchem auch der Knick im Kurvenverlauf der Hydroformylierungsgeschwindigkeit in Erscheinung tritt (Abb. 2). Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit wird wahrscheinlich durch den Ablauf anderer Nebenreaktionen verursacht, z. B. der homogenen Hydrierung, wodurch selbstverständlich auch die Lactonausbeute erniedrigt wird. Demgegenüber erhöht sich bei der Hydroformylierung des Methylmethacrylats mit der Temperatur bis zu 180–200°C die Ausbeute an α -Methyl- γ -butyrolacton (Abb. 3), in analoger Weise wie mit ansteigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit anwächst (Abb. 2). Beim Methylmethacrylat setzt sich die unpolare Addition des Wasserstoffs wahrscheinlich schwerer in die Tat um als die Addition des Synthesegases; leichter verläuft die nachfolgende Hydrierung des Methylesters der β -Formyl- α -methylpropionsäure, infolgedessen auch hohe Ausbeuten an α -Methyl- γ -butyrolacton erzielt werden.

Die Hydroformylierung des Methylmethacrylats ohne Lösungsmittel wird mit annähernd der halben Geschwindigkeit zustande gebracht als in Toluol (Abb. 2), wobei jedoch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur in

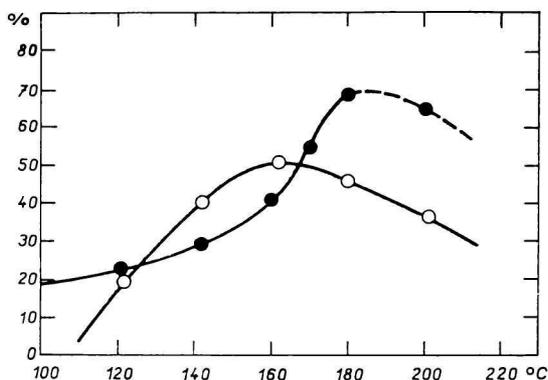


Abb. 3. Abhängigkeit der Ausbeuten der γ -Butyrolactone von der Temperatur bei der Hydroformylierung des Methylacrylats und des Methylmethacrylats in Toluol bei 250 at.

- γ -Butyrolacton
● α -Methyl- γ -butyrolacton

beiden Fällen nahezu gleich ist. Der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierung wird wahrscheinlich durch die verschiedenartige Löslichkeit des Synthesegases im Reaktionsgemisch verursacht, d. i. durch dessen ungleiche relative Konzentration, bezogen auf den ungesättigten Ester. Mit ansteigender Temperatur erhöht sich die Ausbeute an α -Methyl- γ -butyrolacton (Abb. 4) in

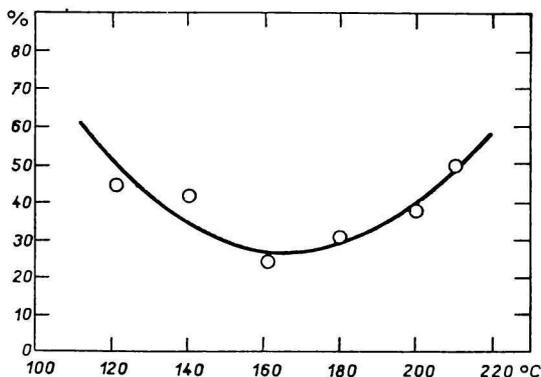


Abb. 4. Abhängigkeit der Ausbeuten an α -Methyl- γ -butyrolacton bei der Hydroformylierung von Methylmethacrylat ohne Lösungsmittel von der Temperatur bei 250 at.

Auswirkung der günstigeren Bedingungen für die nachfolgende Hydrierung der Formylgruppe [20, 21]. Bei Temperaturen um 200°C sind bereits Reaktionsbedingungen der einstufigen Technologie der Oxosynthese vorhanden, bei welcher die entstehenden Aldehyde im selben Augenblick zu Alkoholen hydriert werden [25]. Das Sinken der Ausbeute an α -Methyl- γ -butyrolacton bei Temperaturen um 160°C wird durch Nebenreaktionen herbeigeführt, die bei diesen Temperaturen rascher verlaufen als die eigentliche Hydroformylierung.

Die Menge der Lactone vermag man wesentlich durch Hydrierung der Produkte der Hydroformylierung [26] ohne Isolierung des β -Formylesters zu erhöhen. Die α -Formylester haben wir in den Produkten der Hydroformylierung nicht identifiziert, bei 100–210°C ist deren Bildung sehr gering [21, 36].

Ein Teil dieser Arbeit entstammt aus der Diplomarbeit von J. Durmis an der Chemischen Fakultät der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava (Juni 1964).

Literatur

- Adkins H., Krsek G., *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3051 (1949).
- Wender I., Levin R., Orchin M., *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4375 (1950).
- Adkins H., Krsek G., *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 383 (1948).
- Ohaši T., Sudzuki S., *Kogyo Kagaku Zasshi* **56**, 792 (1953).
- Uchida H., Bando K., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **29**, 953 (1956).
- Iwanaga R., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **35**, 778 (1962).
- Gresham W., Brooks R. E., Bruner W. M., *U. S. Patent* 2 437 600 (1949).
- Kato J., Wakamatsu H., Komatsu T., Iwanaga R., Yoshida T., *Kogyo Kagaku Zasshi* **64**, 2142 (1961).

9. Ajinomoto Co., Inc., *Jap. Patent* 2754 (1961); *Brit. Patent* 884 664 (1961); *Franz. Patent* 1 185 225 (1959); *Franz. Patent* 1 245 862 (1960); *U. S. Patent* 2 978 481 (1961).
10. Emmett P. H., *Catalysis*, Vol. V, S. 86. Reinhold, New York 1957.
11. Goetz R. W., Orchin M., *J. Org. Chem.* **27**, 3698 (1962).
12. Kato J., Wakamatsu H., Iwanaga R., Yoshida T., *Kogyo Kagaku Zasshi* **64**, 2139 (1961).
13. Iwanaga R., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **35**, 869 (1962).
14. Hagemeyer H. J., Jr., *U. S. Patent* 2 610 203 (1952).
15. Habeshaw J., Geach Ch. J., *U. S. Patent* 2 842 576 (1958).
16. Ajinomoto Co., Inc., *Brit. Patent* 948 242 (1964).
17. Iwanaga R., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **35**, 247, 865 (1962).
18. Iwanaga R., Mori Y., Yoshida T., *Jap. Patent* 8177 (1957); *U. S. Patent* 2 848 304 (1958).
19. Wender I., Sternberg H. W., Orchin M., *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 3041 (1953).
20. Mistrik E. J., *Čs. Patent* 106 533 (1963).
21. Falbe J., Huppel N., Korte F., *Chem. Ber.* **97**, 863 (1964).
22. Brockway C. E., *U. S. Patent* 2 666 782 (1954).
23. Wender I., Greenfield H., Orchin M., *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2656 (1951).
24. ČSN 66 19 75 (1959).
25. Berty J., Markó L., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **3**, 177 (1953).
26. Mistrik E. J., Komora L., *Čs. Patent* 124 842 (1967).
27. Reppe W., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **596**, 158 (1955); *C.* **1956**, 3831.
28. Foerst W., *Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie*, 3. Ausgabe, S. 802. Verlag Urban & Schwarzenberg, München—Berlin 1953.
29. *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, Bd. XVII, S. 237. Springer-Verlag, Berlin 1933.
30. Reppe W., Kröper H., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **582**, 38 (1953).
31. Reppe W., Kröper H., Pistor H. J., Weissbarth O., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **582**, 87 (1953).
32. Dunworth W. P., Nord F. F., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1457 (1952).
33. Kato J., Ito T., Yabe Y., Iwanaga R., Yoshida T., *Kogyo Kagaku Zasshi* **65**, 184 (1962); *Chem. Abstr.* **58**, 4420 (1963).
34. Wender I., Metlin S., Ergun S., Sternberg H. W., Greenfield H., *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 5401 (1956).
35. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, *BRD Patent* 863 652 (1953).
36. Piacenti F., Pino P., Bertolaccini P. L., *Chim. Ind. (Milano)* **44**, 600 (1962).
37. Natta G., Ercoli R., *Chim. Ind. (Milano)* **34**, 503 (1952).

Übersetzt von K. Ullrich