

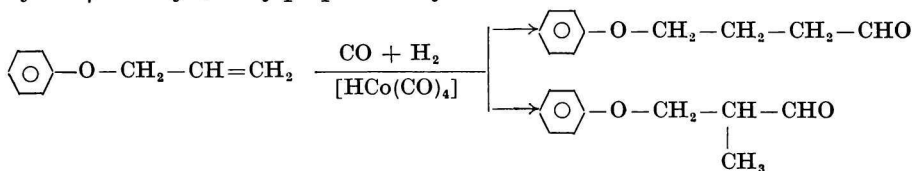
Hydroformylácia alylfenyléteru

J. STŘEŠINKA, M. MARKO, V. MACHO

*Výskumný ústav pre petrochémiu,
Nováky*

Študoval sa vplyv reakčných podmienok na hydroformyláciu alylfenyléteru. Aldehydy izolované z produktov hydroformylácie obsahujú z dvoch možných izomérov iba γ -fenoxybutyraldehyd, ktorý tvorí hlavnú zložku oxoproduktu. Z vedľajších látok sa v produktoch hydroformylácie nachádza fenol, malé množstvá *n*-butyraldehydu a izobutyraldehydu, ktoré vznikajú simultánnymi a následnými reakciami, katalyzovanými hydrotetrakarbonylom kobaltu. Oktokarbonyl dvojkobaltu nekatalyzuje rozklad alylfenyléteru ani Claisenov prešmyk.

Už dávnejšie sme zistili [1], že kyselinu γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslovú možno pripraviť z produktov hydroformylácie alylfenyléteru. Vlastná hydroformylácia alylfenyléteru, pri ktorej by mali vzniknúť dva izoméne aldehydy, γ -fenoxybutyraldehyd a β -fenoxy- α -metylpropiónaldehyd:



doteraz sa neštudovala. Jediná zmienka o tejto reakcii je v práci H. Adkinsa a G. Krseka [2], ktorí zistili, že hydroformyláciou alylfenyléteru za prítomnosti 0,6 g oktokarbonylu dvojkobaltu vzniká pri teplote 120—125 °C produkt s obsahom 50 % aldehydov C₁₀. Z nich je pre prípravu kyseliny γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslovej ako selektívneho herbicídu [3, 4] významný γ -fenoxybutyraldehyd, zatiaľ čo z β -fenoxy- α -metylpropiónaldehydu by mala vzniknúť biologicky neúčinná [3, 4] kyselina β -(2,4-dichlórfenoxy)- α -metylpropiónová.

Alylfenyléter, podrobne skúmaný najmä pri štúdiu Claisenovho prešmyku [5—7], je teda zaujímavý aj pre štúdium hydroformylácie ako z teoretického, tak i z praktického hľadiska.

Experimentálna časť

Použitá látka a ich príprava

Alylfenyléter, pripravený reakciou fenolátu draselného v 250 g dimetylformamidu a 153 g alylchloridu pri teplote 45 °C počas 14 hod. s výťažkom 71,1 %; b. v. = 84 až 85 °C/19 torr; hydroxylové číslo = 0, dvojité väzby = 44,3 g CH₃COOH/100 g; d_4^{20} = 0,9766 g/cm³; n_D^{20} = 1,521; MR_{vypoč.} = 41,34; MR_{zist.} = 41,84.

Oktokarbonyl dvojkobaltu a syntézny plyn (CO : H₂ = 1 : 1) sme už špecifikovali [8, 9].

γ -Butyrolaktón, b. v. = 89—90 °C/12 torr, n_D^{20} = 1,4364; d_4^{20} = 1,1279 g/cm³.

Metanol, dietyléter, fenol, hydroxid sodný, toluén, octan etylnatý a 2,4-dinitrofenylhydrazín boli čistoty p. a.

Kyselina γ -fenoxymaslová, pripravená podľa [10], b. t. = 62–63 °C.

γ -Fenoxybutyrylchlorid, pripravený zahrievaním 69 g kyseliny γ -fenoxymaslovej a 91 g tionylechloridu na vodnom kúpeli s výťažkom 83 %. γ -Fenoxybutyrylchlorid je dymiacia kvapalina s b. v. 150,5 °C/15 torr.

Analýza

Pre $C_{10}H_{11}O_2Cl$ ($M = 198,65$)

vypočítané: 17,84 % Cl;

zistené: 17,68 % Cl.

Xylén, ch. ě., dodatočne prečistený varom so sodíkom [11].

Roztok síry v chinolíne, pripravený podľa [11].

Paládium na sírane bárnatom [11], obsah Pd = 5,4 % hm.

γ -Fenoxybutyraldehyd, pripravený podľa Rosenmunda hydrogenáciou 53 g chloridu kyseliny γ -fenoxymaslovej v 200 ml xylénu za prítomnosti 6 g katalyzátora (paládium na sírane bárnatom) a 0,6 ml roztoku síry v chinolíne pri teplote 142 °C počas 6 hod. Po odfarbení aktívnym uhlím sa získalo 221 g produktu; obsah CHO 3,5 % hm., čo zodpovedá výťažku γ -fenoxybutyraldehydu 44 %. Zrazenina aldehyd-bisulfitu, pripravená za použitia metanolu, premyla sa dietyléterom, vysušila za zníženého tlaku a rozložila na vodnom kúpeli 20 % kyselinou sírovou. γ -Fenoxybutyraldehyd sa vytrepal do éteru, éter sa odstránil za mierneho vákuu a aldehyd sa vysušil nad kysličníkom fosforečným. Získala sa bezfarebná kvapalina s obsahom CHO 16,95 % hm. (teoreticky 17,67 %). 2,4-Dinitrofenylhydrazón γ -fenoxybutyraldehydu, pripravený podľa [10], pri použití etylalkoholu a kyseliny fosforečnej je žltá kryštalická látka, ktorá po prekryštalizovaní z etylalkoholu a etylacetátu má b. t. 101,5–103,5 °C.

Analýza

Pre $C_{16}H_{16}O_6N_4$ ($M = 270,72$)

vypočítané: 55,81 % C, 4,68 % H, 16,27 % N;

zistené: 55,86 % C, 4,84 % H, 16,08 % N.

γ -Fenoxybutyraldehyd z oxoproduktu sa pripravil takto: Do 25 g produktu hydroformylácie alylfenyléteru (CHO 12,7 % hm., OH 3,1 % hm., číslo kyslosti 0,5 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 67,1 mg KOH/g) sme pridali 150 g nasýteného roztoku kyslého siričitanu sodného a 100 ml metanolu. Zmes sa trepala 10 minút za súčasnej tvorby zrazeniny aldehyd-bisulfitu a potom sa nechala 120 minút v pokoji. Zrazenina sa odfiltrovala a premyla metanolom. Po vysušení sa získalo 22,5 g aldehyd-bisulfitu. Rozkladom kyselinou sírovou a čistením ako v predhádzaajúcom prípade sme dostali 13,1 g γ -fenoxybutyraldehydu (CHO 16,8 % hm.), čo je 69,5 % teoretického výťažku. Zo získaného γ -fenoxybutyraldehydu sme známym postupom [12] pripravili 2,4-dinitrofenylhydrazón; je to jasnožltá kryštalická látka s b. t. 100,5–101,5 °C.

Analýza

Pre $C_{16}H_{16}O_6N_4$ ($M = 270,72$)

vypočítané: 55,81 % C, 4,68 % H, 16,27 % N;

zistené: 55,63 % C, 4,92 % H, 16,67 % N.

Pracovní postup

Do pollitrového trepacího autoklávu z nehrdzavejúcej ocele, vyhrievaného elektricky, navážil sa alylfenyléter a oktokarbonyl dvojkobaltu. Autokláv sa uzavrel, opatrným

prefúkaním sa odstránil vzduch a dotlačil syntézny plyn na 170 at. Potom sa autokláv rýchlo vyhrial na potrebnú teplotu, ktorá sa regulovala s presnosťou ± 2 °C. Teplota i tlak sa zaznamenávali v 5-minútových intervaloch. Pokus trval 30 až 60 minút. Potom sa obsah autoklávu vypustil cez chladič a analyzoval sa.

Analytické metódy

Stanovenie voľných a viazaných aldehydov sa uskutočňovalo oximačnou, alkoholov acetylačnou a ftalačnou metódou [13] pri použití zmesného indikátora (krezolová červená + tymolová modrá). Číslo kyslosti a zmydelnenia sa stanovovalo titračne, obsah koncových dvojitých väzieb octanom ortuťnatým [14]. Množstvo γ -fenoxybutyraldehydu v oxoprodukte sa stanovovalo chromatografiou plyn – kvapalina na prístroji CHROM I. Kolóna o priemere 0,6 cm a dĺžke 100 cm sa naplnila pórovinou o zrnitosti 0,2–0,3 mm s 10 % polyetylénglykoljantarátu ako zakotvenej fázy. Nosným plynom bol argón v množstve 40 ml/min. a pomocným plynom vodík v množstve 50 ml/min. Ako detektor sa použila tepelnovodivostná cela. Teplota kolóny bola 181 °C. Citlivosť bola 250 mV na rozsah stupnice.

Obsah butyraldehydov vo frakcii do 148 °C/750 torr sa tiež stanovil chromatograficky [15, 16], pričom sa použila kolóna o priemere 0,6 a dĺžke 300 cm, naplnená pórovinou zrnitosti 0,2–0,3 mm so 7 % polyetylénglykoladipátu ako zakotvenej fázy. Teplota kolóny bola 80 °C a ako nosný plyn sa použil vodík.

Bod topenia sa stanovil na prístroji opísanom A. P. Terentievom [17], opatrenom mikroskopom a automatickou reguláciou vyhrievania.

Výsledky a diskusia

Vplyv teploty na hydroformyláciu alylfenyléteru za prítomnosti 0,2 % hm. kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu a pri reakčnej dobe 30 minút uvádzame v tab. 1. Z výsledkov vidieť, že najvyššia (96 %) konverzia alylfenyléteru sa dosahuje pri teplote 140 °C a maximálny výťažok aldehydov C₁₀ pri teplote 130 °C. Predĺžením

Tabuľka 1

Vplyv teploty na hydroformyláciu alylfenyléteru
Podmienky pokusov: 50 g alylfenyléteru, 0,29 g oktokarbonylu dvojkobaltu, syntézny plyn (CO : H₂ = 1 : 1) 170 at/20 °C, doba 30 minút

Teplota [°C]	Analýza produktov hydroformylácie							Konverzia alylfenyléteru [%]	Selektivita na aldehydy [%]	Výťažok aldehydov C ₁₀ [%]
	CHO [% hm.]	CHO viaz. [% hm.]	OH, [% hm.]		Číslo		Dvojité väzby [g CH ₃ COOH / 100 g]			
			acetylačne	ftalačne	kyslosti [mg KOH/g]	zmydelnenia [mg KOH/g]				
110	3,9	0,3	4,3	0	0	43,4	29,7	33,0	66,9	22,1
120	10,7	1,3	4,6	0,9	0,5	46,4	4,2	90,5	66,9	60,6
130	11,3	1,3	4,9	0,4	0	101,7	3,9	91,2	70,1	64,0
140	11,1	1,4	4,2	0	0,5	91,2	1,8	96,0	65,4	62,8
150	10,8	0,5	5,2	0	0	79,6	3,2	—	—	61,1

reakčnej doby na 60 minút (tab. 2) sa dosiahne, za inak rovnakých podmienok hydroformylácie ako pri pokusoch uvedených v tab. 1, maximálny výťažok 82,6 % aldehydov C_{10} takisto pri teplote 130 °C a 99,6 % konverzie alylfenyléteru pri teplote 140 °C.

Ďalšími pokusmi sme sledovali vplyv teploty na hydroformyláciu alylfenyléteru za použitia 0,4 % kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu a pri reakčnej dobe 60 minút (tab. 3). Porovnaním získaných výsledkov s hodnotami uvedenými v tab. 2 vidíme, že zvýšenie množstva katalyzátora sa pri reakčnej teplote 120–150 °C

Tabuľka 2

Vplyv teploty na hydroformyláciu alylfenyléteru

Podmienky pokusov: 50 g alylfenyléteru, 0,29 g oktokarbonylu dvojkobaltu, 170 at/20 °C syntézneho plynu ($CO : H_2 = 1 : 1$), doba 60 minút

Teplota [°C]	Analýza produktov hydroformylácie						Konverzia alylfenyléteru [%]	Selektivita na aldehydy [%]	Výťažok aldehydov C_{10} [% hm.]
	CHO [% hm.]	CHO viaz. [% hm.]	OH [% hm.] (acetylačne)	číslo kyslosti [mg KOH/g]	číslo zmydelnenia [mg KOH/g]	dvojité väzby [g $CH_3COOH/100$ g]			
110	4,6	0,6	0,6	0,5	27,7	27,4	38,1	68,1	26,0
120	13,5	1,6	3,7	0,9	69,4	3,5	92,1	82,9	76,4
130	14,60	1,1	3,3	0,6	69,0	0,9	98,0	84,2	82,6
140	13,1	0,40	3,7	0,1	68,8	0,2	99,6	74,4	74,1
150	10,3	0	2,8	1,3	100,0	1,8	—	—	58,3
160	8,5	0,5	0,5	0,1	63,9	2,2	—	—	48,1

Tabuľka 3

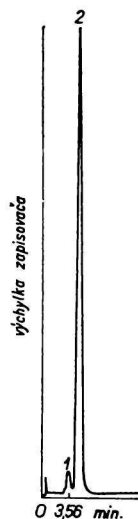
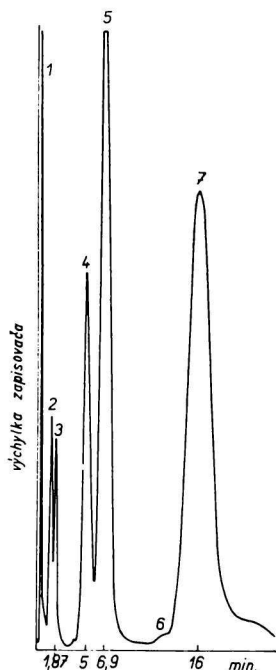
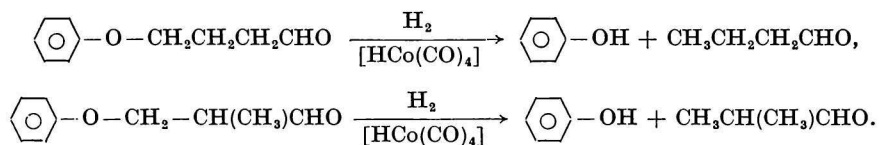
Vplyv teploty na hydroformyláciu alylfenyléteru pri stálej koncentrácii 0,4 % hm. kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu

Podmienky pokusov: 50 g alylfenyléteru, 170 at/20 °C syntézneho plynu ($CO : H_2 = 1 : 1$), 0,58 g oktokarbonylu dvojkobaltu, doba 60 minút

Teplota [°C]	Analýza produktov hydroformylácie					Konverzia alylfenyléteru [%]	Selektivita na aldehydy [%]	Výťažok aldehydov C_{10} [% hm.]
	CHO [% hm.]	OH [% hm.] (acetylačne)	číslo kyslosti [mg KOH/g]	číslo zmydelnenia [mg KOH/g]	dvojité väzby [g $CH_3COOH/100$ g]			
110	10,5	2,2	1,0	79,4	13,0	70,7	84,3	59,4
120	11,7	3,1	2,5	96,5	7,0	84,2	78,6	66,2
130	11,9	3,1	3,3	77,1	5,0	88,7	75,9	67,4
140	11,3	3,4	2,5	74,3	1,1	97,5	65,5	63,9
150	7,7	5,4	3,5	56,3	1,65	—	—	43,6

prejavuje podstatným znížením výťažku aldehydov C_{10} . Maximálny výťažok aldehydov sa dosahuje taktiež pri teplote 130 °C.

Pri všetkých pokusoch, uskutočňovaných pri vyššej reakčnej teplote ako 140 °C (tab. 1—3), možno pozorovať v produktoch hydroformylácie alylfenyléteru zvýšený obsah nenasýtených zlúčenín s konečnou dvojitou väzbou. Ich tvorbu, ako aj negatívny vplyv zvýšenej koncentrácie katalyzátora na výťažok aldehydov C₁₀ možno vysvetliť priebehom simultánnych reakcií. Produkt hydroformylácie alylfenyléteru obsahuje zlúčeniny s hydroxylovou skupinou (tab. 1 až 3) a ftalačnou metódou sme dokázali (tab. 1), že sú to látky fenolického charakteru. Pri analýze oxoproduktov chromatografiou plyn—kvapalina sme identifikovali fenol (obr. 1). Ďalej analýzou 1 g frakcie s b. v. do 148 °C/750 torr, získanej destiláciou 25 g oxoproduktu, sme zistili (obr. 2), že obsahuje 53,3 % *n*-butyraldehydu a 2,5 % izobutyraldehydu. Fenol, *n*-butyraldehyd a izobutyraldehyd môžu vznikáť hydrogenolýzou γ -fenoxybutyraldehydu a β -fenoxy- α -metylpropionaldehydu:



Obr. 1. Chromatogram produktu hydroformylácie alylfenyléteru.

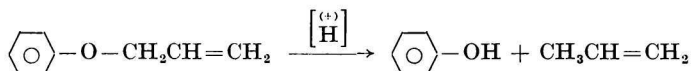
1. alylfenyléter; 4. fenol; 7. γ -fenoxybutyraldehyd; 2, 3, 5, 6. neidentifikované.

Obr. 2. Chromatogram frakcie produktu hydroformylácie alylfenyléteru s b. v. do 148 °C/750 torr.

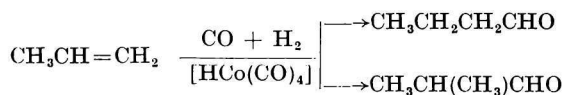
1. izobutyraldehyd; 2. *n*-butyraldehyd.

Čiastočne analogickú situáciu sme pozorovali pri štúdiu premien acetálov za podmienok hydroformylácie, keď jednou z najdôležitejších reakcií je hydrogenolýza acetálov, katalyzovaná hydrotetrakarbonylom kobaltu [18].

Navyše v tomto prípade existuje aj ďalšia možnosť priebehu vedľajších reakcií. Skutočnosť, že sme v syntéznom plyne po hydroformylácii alylfenyléteru dokázali propylén a propán, taktiež poukazuje aj na katalytické účinky hydrotetrakarbonylu kobaltu ako silnej kyseliny [19]. Tento podobne ako minerálne i organické kyseliny [20, 21] môže simultánne katalyzovať aj rozklad alylfenyléteru:



za tvorby fenolu a propylénu. Z propylénu vzniká hneď hydroformyláciou *n*-butyr-
aldehyd a izobutyraldehyd:



Tento mechanizmus tvorby vedľajších zlúčenín podporujú výsledky pokusu, pri ktorom sme hydrogenolýzou 50 g alylfenyléteru za prítomnosti 0,29 g oktokarbonylu dvojkobaltu a vodíka (130 at/24 °C) pri teplote 150 °C a reakčnej dobe 60 minút získali produkt s obsahom 0,8 % hm. hydroxylových skupín.

Vodík po reakcii, analyzovaný plynovou chromatografiou, obsahoval 0,5 % obj. propánu.

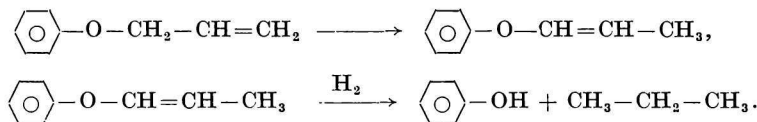
Vplyv oktokarbonylu dvojkobaltu na alylfenyléter sme sledovali v 6,5 ml zatavených ampulkách pri teplote termostatu 150 °C (tab. 4). Výsledky pokusov potvrdili náš predpoklad, že oktokarbonyl dvojkobaltu, ani kobalt, ktorý vznikol jeho rozkladom alebo rozkladom komplexu oktokarbonylu dvojkobaltu s alylfenyléterom, nekatalyzuje rozklad, prípadne Claisenov prešmyk alylfenyléteru. Pretože prešmyk alylfenyléteru prebieha intramolekulovo [22–25] a prítomnosť kyselín ho neovplyvňuje [26], je oprávnený predpoklad, že fenol, *n*-butyraldehyd a izobutyraldehyd, dokázané v produkte hydroformylácie alyléteru, vznikajú katalytickým účinkom hydrotetrakarbonylu kobaltu na alylfenyléter. Značný úbytok koncových dvojitých

Tabuľka 4

Vplyv oktokarbonylu dvojkobaltu na alylfenyléter pri teplote 150 °C

Oktokarbonyl dvojkobaltu [% hm.]	Doba pokusu [min.]	Hydroxylové číslo	Dvojité väzby	
			[g CH ₃ COOH/ 100 g]	úbytok [% hm.]
0,2	30	0	43,9	0,9
0,2	60	0	43,7	1,4
0,2	90	0	43,5	1,8
0,4	30	0	42,0	5,2
0,4	60	0	41,4	6,5
0,4	90	0	40,6	8,4

väzieb (tab. 4) možno vysvetliť izomerizáciou alylfenyléteri na propenylfenyléter a jeho hydrogenolýzou za tvorby propánu:



Za účelom stanovenia obsahu γ -fenoxybutyraldehydu v oxoprodukte pripravili sme γ -fenoxybutyraldehyd z γ -fenoxybutyrylchloridu podľa Rosenmunda a z produktov hydroformylácie sme izolovali C_{10} aldehydy. Plynovou chromatografiou aldehydov izolovaných z produktov hydroformylácie sme zistili pozoruhodný výsledok, že obsahujú iba jeden z predpokladaných izomérnych aldehydov, a to γ -fenoxybutyraldehyd. Jeho elučný čas i šírka vlny polovičnej výšky sú rovnaké ako γ -fenoxybutyraldehydu pripraveného synteticky. Infračervené spektrá 2,4-dinitrofenylhydrazónov γ -fenoxybutyraldehydu pripraveného synteticky a izolovaného z oxoproduktu sú identické [27]. Tiež kyselina γ -fenoxyomaslová, získaná oxidáciou produktov hydroformylácie alylfenyléteri, je identická s kyselinou pripravenou z fenolátu sodného a γ -butyrolaktónu [28].

ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ АЛЛИЛФЕНИЛЭФИРА

И. Стржешинка, М. Марко, В. Махо

Научно-исследовательский институт петрохимии,
Новáки

При изучении гидроформилирования аллилфенилэфира нашли, что при использовании 0,2—0,4 % *вес.* кобальта в виде дикообальтоктокарбонила и времени реакции 30 или же 60 *мин.*, с точки зрения селективности гидроформилирования на альдегиды и выхода альдегидов C_{10} оптимальной является температура 130°. Селективность в зависимости от времени реакции и концентрации катализатора при этой температуре изменяется от 70 до 84 %, а выходы альдегидов C_{10} от 64 до 83 %. Альдегиды, выделенные из оксопродукта, содержат из двух возможных изомеров только γ -феноксипутиральдегид. Из побочных веществ в продуктах гидроформилирования доказали присутствие фенола, незначительное количество *m*- и изобутиральдегида, пропилена и пропана. Объясняется механизм реакции их образования, прежде всего параллельными и последовательными реакциями, катализированными гидротетракарбонилем кобальта. Дикообальтоктокарбонил не катализирует разложение, ни перегруппировку Клайзена аллилфенилэфира.

Перевела Т. Диллингерова

HYDROFORMYLATION OF ALLYL PHENYL ETHER

J. Střešinka, M. Marko, V. Macho

Research Institute for Petrochemistry,
Nováky

The hydroformylation of allyl phenyl ether being studied; it was found that by the using of 0.2—0.4 % (w/w) cobalt as $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and the reaction time 30 or 60 minutes

best results are achieved, regarding both the selectivity of hydroformylation and the yield of C₁₀ aldehydes at 130 °C. The selectivity varies from 70 to 84 % and the amount of C₁₀ aldehydes from 64 to 83 %, depending upon the reaction time and concentration of catalyst. Aldehydes which were isolated from the oxo-product contain of the two possible isomers γ -phenoxybutyraldehyde only. As by-products in the hydroformylation reaction mixture were proven to be present: phenol and minute amount of *n*-butyraldehyde, isobutyraldehyde, propylene and propane. The reaction mechanism revealing the formation of these products is given; first of all, simultaneous and consecutive reactions, catalysed by hydrotetracarbonyl cobalt are involved. Co₂(CO)₈ does not catalyse either decomposition or Claisen rearrangement of allyl phenyl ether.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Marko M., Střešinka J., Macho V., Gregor F., Čs. pat. 109 618 (1964).
2. Adkins H., Krsek G., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3051 (1949).
3. Fawcett C. H., Ingram J. M., Wein R. L., *Nature* **170**, 887 (1952).
4. Synerholm M. E., Zimmermann P. V., *Contrib. Boyce Thomps. Inst.* **14**, 369 (1947); *Chem. Abstr.* **41**, 4132e.
5. Tarbell D. S., v kniže: Adams R., *Organic Reaction*, Vol. II, 1–48. J. Wiley & Sons, New York 1945.
6. Cram D. J., Newmann M. S., *Steric Effects in Organic Chemistry*, 295. J. Wiley & Sons, New York 1956.
7. Gould E. S., *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, 644. Henry Holt and Co., New York 1959.
8. Macho V., *Chem. zvesti* **16**, 73 (1962).
9. Macho V., Marko M., Čiha M., *Chem. zvesti* **15**, 830 (1961).
10. Watson A. W., DAS 1 060 185 (1959).
11. Houben Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd 7/1, 285–291. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1957.
12. Večeřa M., Gašparič J., *Důkaz a identifikace organických látek*, 171. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1963.
13. Jureček M., *Organická analýza II*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
14. Martin R. W., *Anal. Chem.* **21**, 921 (1949).
15. Šingliar M., Brida J., Bobák A., *Chem. průmysl* **10**, 530 (1960).
16. Šingliar M., Ušakov A., *Chem. průmysl* **11**, 524 (1961).
17. Terentiev A. P., v kniže: Weibel S., *Identifikacija organičeskich sojedinenij*, 314. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1957.
18. Macho V., Marko M., Čiha M., *Chem. zvesti* **16**, 65 (1962).
19. Hieber W., Hübel W., *Z. Naturforsch.* **7b**, 323 (1952).
20. Richter—Anschütz, *Chemie der Kohlenwasserstoffverbindungen II*, 12 vyd., 215. Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., Leipzig 1935.
21. Tronov B. W., Lagidina L. W., *Chem. Ber.* **62**, 2846 (1929).
22. Claisen L., Tietze E., *Chem. Ber.* **59**, 2344 (1926).
23. Hurd C. D., Yarnal W. A., *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1686 (1937).
24. Ryan J. P., O'Connor P. R., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5866 (1952).
25. Schmid H., Schmid K., *Helv. Chim. Acta* **35**, 1879 (1952).

26. Tarbell D. S., Kincaid J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 728 (1940).
27. Střešinka J., *Kandidátska dizertačná práca*. Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky 1965.
28. Střešinka J., Macho V., Mistrík E. J., *Chem. zvesti* (v tlači).

Do redakcie došlo 3. 2. 1967
V revidovanej podobe 8. 9. 1967

Adresa autorov:

Ing. Jozef Střešinka, CSc., Ing. Vendelín Macho, CSc., Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.

Prof. Dr. Ing. Miloš Marko, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Bratislava, Šmeralova 2.