

JÜRGEN FALBE, NICOLAAS HUPPES und FRIEDHELM KORTE

Synthesen mit Kohlenmonoxyd, II¹⁾

Lactone durch Hydroformylierung ungesättigter Carbonsäureester

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H., Schloß Birlinghoven, Siegkreis
(Eingegangen am 22. Oktober 1963)

Aliphatische bzw. alicyclische α,β - und β,γ -ungesättigte Carbonsäureester liefern in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator mit Synthesegas bei 200–250° gesättigte mono- bzw. bicyclische Lactone. Bei längerkettigen α,β -ungesättigten Estern werden infolge Isomerisierung während der Reaktion neben γ - auch δ -Lactone erhalten.

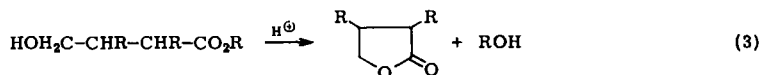
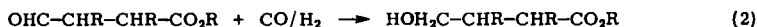
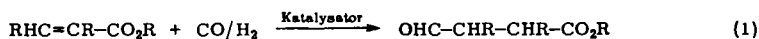
Olefine reagieren in Gegenwart von Kobaltcarbonylen mit CO/H_2 bei Temperaturen unterhalb von 150° zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden²⁾. Oberhalb von 150° werden die Aldehydgruppen hydriert und die entsprechenden Alkohole erhalten³⁾.

Die Hydroformylierung von ungesättigten Carbonsäureestern wurde bisher nur bei niedrigen Temperaturen untersucht und führte zu Oxoestern. So wurden z. B. aus Acrylsäureestern Formylpropionsäureester erhalten³⁻⁵⁾. Wir fanden nun, daß man bei höheren Reaktionstemperaturen in einer „Eintopfreaktion“ aus ungesättigten Carbonsäureestern und auch aus den entsprechenden freien Carbonsäuren Lactone synthetisieren kann.

I. REAKTIONSPRINZIP UND REAKTIONSBEDINGUNGEN

Bei diesem Verfahren laufen drei Reaktionen hintereinander ab:

1. Hydroformylierung des ungesättigten Esters zum Oxoester (1),
2. Hydrierung des Oxoesters zum Hydroxyester (2) und
3. Ringschluß des Hydroxyesters zum Lacton unter Alkoholabspaltung (3).



¹⁾ I. Mittell.: Imide durch Reaktion ungesättigter Amide mit Kohlenmonoxyd, J. FALBE und F. KORTE, Chem. Ber. **95**, 2680 [1962].

²⁾ O. ROELEN, Dtsch. Bundes-Pat. 849 548 [1938], C. **1953**, 927; Amer. Pat. 2327066 [1943], C. A. **38**, 5501 [1944]; Angew. Chem. **60A**, 213 [1948]; M. ORCHIN, Advances Catalysis related Subjects *V*, 385 [1953].

³⁾ EASTMAN KODAK CO. (H. J. HAGEMeyer JR. und D. C. HULL), Amer. Pat. 2610203 [1952], C. A. **47**, 5960ⁱ [1953].

⁴⁾ H. ADKINS und G. KRSEK, J. Amer. chem. Soc. **70**, 383 [1948].

⁵⁾ F. PIACENTI, P. PINO und P. L. BERTOLACCINI, Chim. et Ind. **44**, 600 [1962].

In Stufe 1 und 2 wirkt der unter den Reaktionsbedingungen vorliegende Kobalt-carbonylwasserstoff als Katalysator. Er bildet mit dem Ausgangsmaterial komplexe Zwischenverbindungen⁶⁾. Stufe 3 ist protonenkatalysiert⁷⁾. Hierbei wirkt ebenfalls der in seiner Säurestärke den Mineralsäuren vergleichbare⁸⁾ Kobaltcarbonylwasserstoff katalytisch.

Der Einfluß der Katalysatormenge auf die Lactonausbeute wurde am Beispiel des Acrylsäure-äthylesters näher untersucht (Tabelle 1). Eine Katalysatormenge von 1–2 Gew.-%, bez. auf das Ausgangsmaterial, lieferte die günstigsten Ergebnisse.

Tab. 1. Einfluß der Katalysatormenge bei der Acrylsäure-äthylester-Hydroformylierung. Einspritztemperatur: 140°, Endreaktionstemperatur 200°, Druck 300 at CO/H₂ (1:1), Lösungsmittel Toluol

| Gew.-% Co ₂ (CO) ₈ , bez. auf eingesetzten Acrylester | Ausb. an γ-Butyrolacton (% d. Th.) |
|---|--|
| 0.5 | 54 |
| 1.0 | 61 |
| 2.5 | 61 |
| 5.0 | 54 |
| 12.5 | 45 |

Der Verlauf der Reaktion wurde am Beispiel des Acrylestere durch Entnahme von Proben aus dem Druckgefäß und gaschromatographische Untersuchungen verfolgt. Die Bildung des Oxoesters verläuft bei 140° mit befriedigender Geschwindigkeit und Ausbeute. Die Hydrierung zum Hydroxyester erfolgt etwas unterhalb von 200°. Der Ringschluß zum Lacton verläuft bei diesen Temperaturen so schnell, daß der Hydroxyester gaschromatographisch nicht mehr nachzuweisen ist. Die erforderlichen Reaktionstemperaturen sind je nach eingesetztem Ausgangsprodukt etwas verschieden, in der Regel liegt die Endreaktionstemperatur jedoch zwischen 200 und 250°. Benzol erwies sich als bestes Lösungsmittel. Niedere Alkohole, die nach R. IWANAGA⁹⁾ die Geschwindigkeit der Hydroformylierung erhöhen, gaben bei verminderten Ausbeuten zahlreiche Nebenprodukte, da sie bei diesen Temperaturen bereits selbst mit CO/H₂ reagieren. Ähnlich schlechte Ergebnisse wurden mit cyclischen Äthern erzielt. Als Gasgemisch wurde CO/H₂ (1:1) bei 200–300 at benutzt. In diesem Druckbereich ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem konstanten Verhältnis von CO/H₂ nahezu unabhängig vom Gesamtdruck, was auch bei der Hydroformylierung von Olefinen beobachtet wurde¹⁰⁾.

Da der Katalysator bei der Destillation Folgereaktionen auslösen kann, wird nach Beendigung der Reaktion zur Zerstörung des Katalysators unter Stickstoff erhitzt.

⁶⁾ D. S. BRESLOW und R. F. HECK, Chem. and Ind. 1960, 467; R. F. HECK und D. S. BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. 83, 4023 [1961].

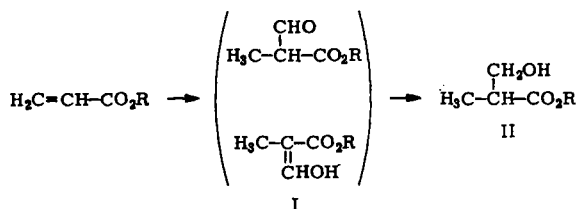
⁷⁾ H. JOHANSSON und H. SEBELIUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 480 [1918].

⁸⁾ W. HIEBER und W. HÜBEL, Z. Naturforsch. 7b, 322 [1952]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 331 [1953]; W. REPPE, Liebigs Ann. Chem. 582, 116 [1953].

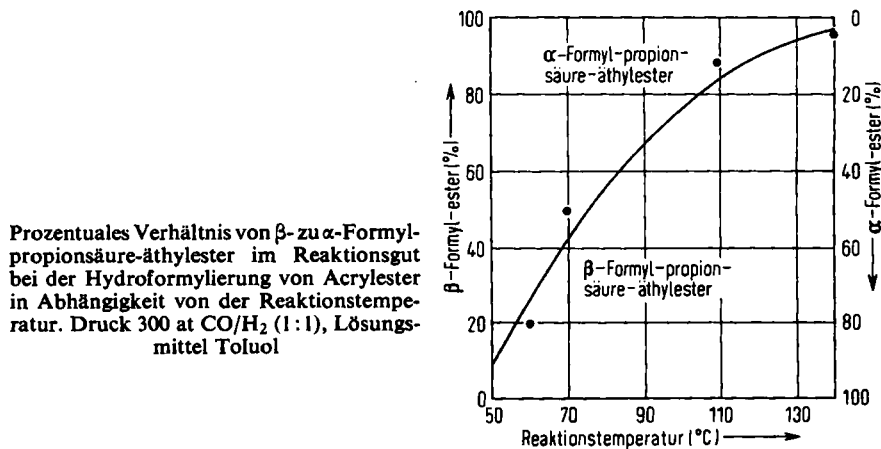
⁹⁾ Bull. chem. Soc. Japan 35, 865 [1962].

¹⁰⁾ F. ASINGER, Chemie und Technologie der Monoolefine, S. 650, Akademie Verlag, Berlin 1957.

Von den zu erwartenden Nebenreaktionen, nämlich der Hydrierung der Ausgangsprodukte zu gesättigten Estern, der Cannizzaro-Reaktion der intermediär gebildeten Oxoester, der Kondensationsreaktionen der Oxoester oder der Acetalbildung der Hydroxyester mit den Oxoestern, tritt nur die Hydrierung in einigen Fällen merklich in Erscheinung. Ferner werden geringe Mengen des α -formylierten Produktes II erhalten, das durch Vergleichssynthese¹¹⁾ identifiziert wurde.



Das Intermediärprodukt I konnte ebenfalls isoliert und analysiert werden. Auf die Bildung von α -formylierten Produkten bei der Hydroformylierung von Croton- und Acrylestern haben bereits F. PIACENTI, P. PINO und P. L. BERTOLACCINI hingewiesen⁵⁾. Sie hatten aus Acrylestern bei 200 at Gesamtdruck und 100–110° β - und α -formylierte Produkte im Verhältnis 76 : 24 erhalten. Wir haben versucht, die Menge an α -formyliertem Produkt möglichst niedrig zu halten, und deshalb die Zusammensetzung des Produktes bei verschiedenen Reaktionsbedingungen näher untersucht. Das Verhältnis



der beiden Produkte ist wesentlich von der Reaktionstemperatur abhängig. Aus der Abbild. geht hervor, daß bei niedrigen Temperaturen vorzugsweise α -formylierte Produkte erhalten werden, die bis zu 90% des Reaktionsgutes ausmachen können. Bei höheren Temperaturen werden dagegen kaum noch α -formylierte Produkte gebildet. Bis zur vollständigen Umsetzung des Acrylesters bei 50° und 300 at sind allerdings selbst unter Pyridinzusatz ca. 22 Std. erforderlich. Diese lange Reaktionszeit erklärt auch, warum die α -Formylierung nicht sonderlich stört, wenn man das Ausgangsprodukt bereits bei Raumtemperatur mit dem Katalysator mischt und unter CO/H₂ innerhalb

¹¹⁾ E. BLAISE und J. HERMAN, Ann. Chim. et Phys. 8 [17], 371 [1909].

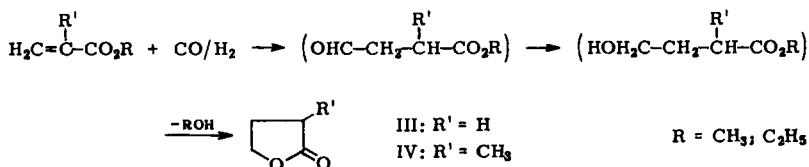
kurzer Zeit aufheizt. Es empfiehlt sich jedoch, das Ausgangsprodukt erst bei Temperaturen um 130° in das Reaktionsgefäß einzupumpen; dadurch wird die α -Formylierung weitgehend vermieden.

Bei einigen der beschriebenen Beispiele entstehen Lactone, die zur Polymerisation neigen und teilweise als Polymere anfallen. Diese können jedoch in allen Fällen durch Zusatz einiger Tropfen Polyphosphorsäure bei der Destillation wieder in die Monomeren übergeführt werden. Durch Vakuumdestillation unter Wasserausschluß und in Gegenwart geringer Mengen eines Isocyanats können auch die zur Polymerisation neigenden Lactone so gut gereinigt werden, daß sie längere Zeit unverändert haltbar sind¹²⁾.

Während die ungesättigten Carbonsäureester glatt zu Lactonen führen, sinken die Ausbeuten bei Einsatz der entsprechenden freien Carbonsäuren etwas ab, da einige Nebenreaktionen in den Vordergrund treten. Es wurden deshalb in der Folgezeit stets die ungesättigten Ester benutzt.

II. α - β -UNGESÄTTIGTE CARBONSÄUREESTER

Acrylsäure-methyl- und -äthylester reagieren in 69–88-proz. Ausbeute zu γ -Butyrolacton (III).



Als Nebenprodukte werden β -Hydroxy-isobuttersäure-äthylester (1–3%) und Propionsäure-äthylester (8–9%) erhalten. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei verschiedenen Reaktionsbedingungen geht aus Tabelle 2 hervor.

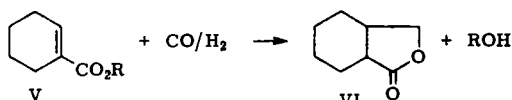
Tab. 2. Reaktion von Acrylsäure-äthylester (300 g) mit CO/H_2 (1:1, 300 at) in Gegenwart von 1 Gew.-% Dikobaltoctacarbonyl in Toluol

| | | | |
|--|----------|----------|-----------|
| Temperatur bei Einpumpen des Acrylesters (Bildung des Oxoesters) | 140° | 140° | 200° |
| Endreaktionstemperatur (Bildung des Lactons) | 240° | 205° | 205° |
| Aufheizzeit von Einspritz- auf Endreaktionstemperatur (Min.) | 45 | 40 | |
| Reaktionszeit bei Endreaktionstemperatur (Min.) | 90 | 90 | 120 |
| Umsetzung (%) | 97 | 98 | 98.5 |
| Acrylester g (% d. Th.) | 8 (3) | 6 (2) | 4 (1.5) |
| Propionsäure-äthylester g (% d. Th.) | 26 (9) | 23 (8) | 91.5 (32) |
| β -Hydroxy-isobuttersäure-äthylester g (% d. Th.) | 4 (1) | 11 (3) | 5 (1) |
| γ -Butyrolacton g (% d. Th.) | 174 (72) | 149 (62) | 107 (44) |
| Unbekannte Nebenprodukte g | 26 | 74 | 43 |
| Rückstand g | 39 | 37 | 26 |

Methacrylsäure-methylester reagiert in 51-proz. Ausbeute zu α -Methyl- γ -butyrolacton (IV). In diesem Falle tritt die Hydrierung des Ausgangsmaterials stärker in den Vordergrund, denn 42% werden zu Isobuttersäure-methylester hydriert. Cyclohexen-

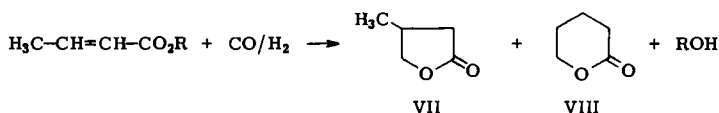
¹²⁾ H. CHERDRON, H. OHSE und F. KORTE, Makromolekulare Chem. 56, 179 [1962].

carbonsäure-äthylester (V) ergibt 2-Hydroxymethyl-cyclohexancarbonsäure- γ -lacton (VI) in 23-proz. Ausbeute neben 46% Cyclohexancarbonsäure-äthylester und geringen Mengen eines δ -Lactons.

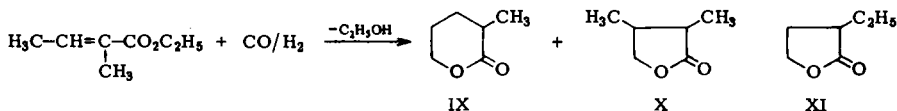


Aus längerkettigen α,β -ungesättigten Carbonsäureestern entstehen neben γ -Lactonen auch δ -Lactone. Derartige Isomerisierungen mit Kobaltcarbonylwasserstoff wurden auch von anderen Autoren beobachtet¹³⁾. Es soll durch weitere Untersuchungen geklärt werden, ob bei der beschriebenen Reaktion erst eine Doppelbindungswanderung und anschließend die Komplexbildung mit Kobaltcarbonylwasserstoff oder zunächst Komplexbildung und anschließend Umlagerung — etwa nach dem von G. KARAPINKA und M. ORCHIN¹⁴⁾ vorgeschlagenen Mechanismus der Allylwasserstoffverschiebung — eintritt.

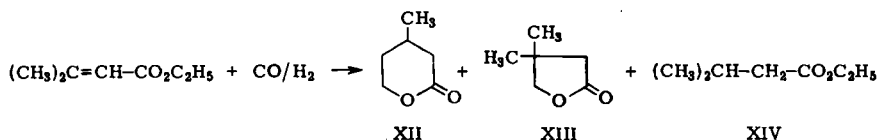
Die Hydroformylierung von Crotonsäureestern führt zu einem Gemisch von δ -Valerolacton (VIII, 72% d. Th.) und β -Methyl- γ -butyrolacton (VII, 20% d. Th.). Als Nebenprodukte treten α -Hydroxymethyl-buttersäureester (2%) und Buttersäureester (5%) auf. Die Reaktionsprodukte lassen sich durch Destillation leicht trennen.



Tiglinsäure-äthylester ergibt als Hauptprodukt α -Methyl- δ -valerolacton (IX, 31% d. Th.) neben α,β -Dimethyl- γ -butyrolacton (X, 21% d. Th.), das noch geringe Mengen an α -Äthyl- γ -butyrolacton (XI) enthält. 7% des Ausgangsproduktes werden zu Isovaleriansäure-äthylester hydriert.



β,β -Dimethyl-acrylsäure-äthylester, der nach der Regel von M. KEULEMANS¹⁵⁾, daß keine quartären C-Atome durch Hydroformylierung gebildet werden können, keine β -formylierten Produkte ergeben sollte, lieferte β -Methyl- δ -valerolacton (XII) (55 bis



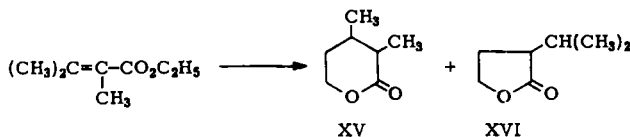
13) G. KARAPINKA und M. ORCHIN, 137 Meeting Amer. chem. Soc. 5.—14. 4. 1960, Abstract of Papers 92; I. WENDER, H. W. STERNBERG und M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. 75, 3041 [1953].

14) J. org. Chemistry 26, 4187 [1961].

15) M. KEULEMANS, A. KWANTES und TH. VAN BAVEL, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 298 [1948].

88 %) neben 1–2 % an β,β -Dimethyl- γ -butyrolacton (XIII) und Hydrierungsprodukt (XIV) (2–14 %). In diesem Falle ist also nahezu quantitative Isomerisierung erfolgt.

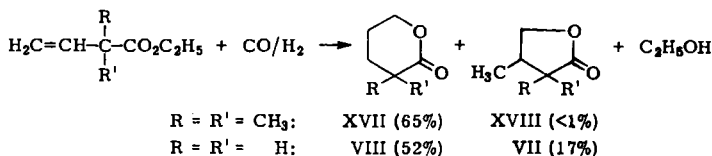
Wie schon beim Beispiel des Tiglinsäureesters angedeutet, tritt bei in α -Stellung methylsubstituierten ungesättigten Estern die Formylierung in stärkerem Maße auch an der α -Methylgruppe ein.



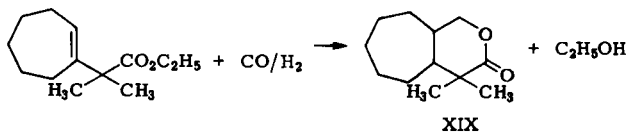
α,β,β -Trimethyl-acrylsäureester z. B. liefert neben 55 % d. Th. α,β -Dimethyl- δ -valerolacton (XV) 29 % d. Th. an α -Isopropyl- γ -butyrolacton (XVI). 14 % des Ausgangsmaterials werden zum α,β -Dimethyl-buttersäureester hydriert.

III. β,γ -UNGESÄTTIGTE CARBONSÄUREESTER

β,γ -Ungesättigte Carbonsäureester führen nach dem gleichen Reaktionsprinzip zu δ -Lactonen. Vinylessigsäureester ergibt δ -Valerolacton (VIII, 52 %) neben β -Methyl- γ -butyrolacton (VII, 17 %) und geringe Mengen α -Hydroxymethyl-buttersäureester (1 %) und Buttersäureester (5 %). Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes ist fast identisch mit der des aus Crotonester erhaltenen Produktes. Dimethyl-vinyl-essigsäureester ergibt in 65–93-proz. Ausbeute α,α -Dimethyl- δ -valerolacton (XVII) und weniger als 1 % d. Th. γ -Lacton (XVIII).



Cycloheptenisobuttersäureester ergibt 2-Hydroxymethyl-cycloheptenisobuttersäure- δ -lacton (XIX). Die Ausbeuten schwanken stark und liegen zwischen 55 und 94 % d. Th. In diesem Beispiel führt auch die Hydroformylierung der freien Säure zum gleichen Endprodukt.



IV. SPEZIELLE UNGESÄTTIGTE CARBONSÄUREESTER

Es ist bekannt, daß bei der Hydroformylierung von Olefinen die Hydrierung der C–C-Doppelbindung um so stärker in den Vordergrund tritt, je stärker die Konjugation zu weiteren ungesättigten Systemen ist. Wir untersuchten deshalb verschiedene Ester, bei denen die Doppelbindung Teil eines konjugierten Systems ist. Sorbinsäure-äthylester z. B. ergab 49 % d. Th. γ -Äthyl- δ -valerolacton (XX) und 33 % d. Th. β -Propyl- γ -butyrolacton (XXI). Dieses Resultat deutet darauf hin, daß wie bei der

Tab. 3. Übersicht über die dargestellten Lactone

| Ausgangsprodukt | Endprodukt | Sdp./Torr | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse C H | Ausb. % d. Th. | IR (CO) |
|---|---|---------------------------|--|------------------------------------|----------------|--------------------------------|
| Acrylsäure-methylester | γ -Butyrolacton (III) | 77–80°/8 | C ₄ H ₆ O ₂ (86.1) | Ber. 55.8 7.03 Gef. 56.1 7.22 | 69 | 1775/cm |
| Acrylsäure-äthylester | γ -Butyrolacton (III) | 88–90°/14 | | | 88 | 1775/cm |
| Methacrylsäure-methylester | α -Methyl- γ -butyrolacton (IV) | 90–91°/20 | C ₅ H ₈ O ₂ (100.1) | Ber. 59.98 8.05 Gef. 59.89 8.20 | 51 | 1765/cm |
| Cyclohexencarbonsäure-äthylester | 2-Hydroxymethylcyclohexancarbonsäure- γ -lacton (VI) | | C ₈ H ₁₂ O ₂ (140.2) | Ber. 68.54 8.63 Gef. 68.50 8.60 | 23 | 1775/cm |
| Crotonsäure-methylester | δ -Valerolacton (VIII) | 106–107°/13 | C ₅ H ₈ O ₂ (100.1) | | 72 | 1730/cm |
| | β -Methyl- γ -butyrolacton (VII) | 80–81°/10 | | Ber. 59.98 8.05 Gef. 59.69 8.12 | 20 | 1780/cm |
| Crotonsäure-äthylester | δ -Valerolacton (VIII) | 107–108°/14 | C ₅ H ₈ O ₂ (100.1) | Ber. 59.98 8.05 Gef. 59.84 8.12 | 67 | 1730/cm |
| | β -Methyl- γ -butyrolacton (VII) | 87–88°/10 | | Ber. 59.98 8.05 Gef. 60.22 8.27 | 23 | 1780/cm |
| Tiglinsäure-äthylester | α -Methyl- δ -valerolacton (IX) | 99°/10 | C ₆ H ₁₀ O ₂ (114.1) | Ber. 63.13 8.83 Gef. 63.14 9.15 | 31 | 1730/cm |
| | α -Äthyl- γ -butyrolacton (XI) + α , β -Dimethyl- γ -butyrolacton (X) | 85–92°/10 | | Ber. 63.13 8.83 Gef. 62.80 9.03 | 21 | 1775/cm |
| Vinyllessigsäure-äthylester | δ -Valerolacton (VIII) | 106–108°/14 | C ₅ H ₈ O ₂ (100.1) | Ber. 59.98 8.05 Gef. 59.80 8.10 | 52 | 1730/cm |
| | β -Methyl- γ -butyrolacton (VII) | 87–88°/10 | | Ber. 59.98 8.05 Gef. 59.90 8.10 | 17 | 1773/cm |
| β , β -Dimethyl-acrylsäure-äthylester | β -Methyl- δ -valerolacton (XII) | 97–102°/7 | C ₆ H ₁₀ O ₂ (114.1) | Ber. 63.13 8.83 Gef. 62.84 8.95 | 88 | 1720/cm |
| | β , β -Dimethyl- γ -butyrolacton (XIII) | | | | 1 | |
| α , β , β -Trimethyl-acrylsäure-äthylester | α , β -Dimethyl- δ -valerolacton (XV) | 109–110°/13 | C ₇ H ₁₂ O ₂ (128.2) | Ber. 65.59 9.44 Gef. 65.55 9.52 | 55 | 1730/cm |
| | α -Isopropyl- γ -butyrolacton (XVI) | 91–93°/9 | | Ber. 65.69 9.44 Gef. 65.54 9.55 | 31 | 1765/cm |
| Dimethyl-vinyl-essigsäure-äthylester | α , α -Dimethyl- δ -valerolacton (XVII) | 90°/8 | C ₇ H ₁₂ O ₂ (128.2) | Ber. 65.59 9.44 Gef. 65.46 9.57 | 93 | 1725/cm |
| | α , α , β -Trimethyl- γ -butyrolacton (XVIII) | | | | 1 | |
| Sorbinsäure-äthylester | β -Propyl- γ -butyrolacton (XXI) | | C ₇ H ₁₂ O ₂ (128.2) | Ber. 65.59 9.44 Gef. 65.42 9.61 | 33 | 1773/cm |
| | γ -Äthyl- δ -valerolacton (XX) | | | | 49 | 1725/cm |
| Zimtsäure-äthylester | β -Phenyl- γ -butyrolacton (XXIII) | 115–119°/0.2 Schmp. 46.5° | C ₁₀ H ₁₀ O ₂ (162.2) | Ber. 74.05 6.22 Gef. 74.10 6.44 | 8.5 | 1788/cm (in CCl ₄) |
| Zimtsäure-äthylester (stöchiometrische Mengen Katalysator) | β -Phenyl- γ -butyrolacton (XXIII) | 115–119°/0.2 Schmp. 46.5° | | | 34 | 1782/cm (in CCl ₄) |
| Fumarsäure-diäthylester | β -Carbäthoxy- γ -butyrolacton (XXIV) | 147°/13 | C ₇ H ₁₀ O ₄ (158.2) | Ber. 53.16 6.37 Gef. 53.03 6.50 | 49 | 1730/cm 1781/cm |
| Maleinsäure-diäthylester | β -Carbäthoxy- γ -butyrolacton (XXIV) | 143°/9 | C ₇ H ₁₀ O ₄ (158.2) | Ber. 53.16 6.37 Gef. 53.05 6.32 | 47 | 1728/cm 1780/cm |

Darstellung der Lactone (Tab. 3)

Beispiel: γ -Butyrolacton: 150 g *Acrylsäure-äthylester* (stabilisiert durch Zugabe von etwas Hydrochinon) und 17.4 g Dikobaltoctacarbonyl, gelöst in 150 ccm Benzol, wurden in einem 1-*l*-Magnethubrührautoklaven aus V4A-Stahl (Fa. Andreas Hofer, Mülheim (Ruhr)) unter 160 at CO/H_2 auf 250° erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO/H_2 bis zu einem Enddruck von ca. 300 at nachgedrückt und weitere 3–4 Stdn. gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde überschüss. Synthesegas abgeblasen, die Lösung unter Stickstoff rückfließend erhitzt (Zerstörung des Katalysators), das Benzol abdestilliert und das Rohprodukt über eine 1-m-Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert. Ausb. 97 g (75% d. Th.), Sdp.₁₄ 88 bis 90°, n_D^{20} 1.4347. IR-Carbonylfrequenz: 1775/cm (kapillar).

Darstellung von γ -Butyrolacton nach dem Einspritzverfahren

4 g $Co_2(CO)_8$, gelöst in 500 g Toluol, wurden in einem 2-*l*-Magnethubrührautoklaven (s. oben) unter 250 at CO/H_2 auf 140° erhitzt. Anschließend wurden 300 g *Acrylsäure-äthylester* (stabilisiert mit etwas Hydrochinon) eingepumpt; Synthesegas wurde bis zu einem Enddruck von ca. 300 at nachgedrückt. Durch regelmäßige Probenentnahme wurde die Umsetzung zu β -Formyl-propionsäure-äthylester gaschromatographisch verfolgt. Sobald 100-proz. Umsetzung erfolgt war, wurde auf 200–240° erhitzt und der Druck auf 300 at erhöht, bis gaschromatographisch das Ende der Reaktion sichergestellt war. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und überschüss. CO/H_2 abgeblasen. Zur Zerstörung des Katalysators wurde unter Stickstoffdurchleiten rückfließend erhitzt. Anschließend wurden die leichtflüchtigen Anteile von den höhersiedenden destillativ getrennt und beide Fraktionen gaschromatographisch untersucht. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

| | |
|--|--------------------|
| Acrylsäure-äthylester | 9 g (3% d. Th.) |
| Propionsäure-äthylester | 26 g (9% d. Th.) |
| β -Hydroxy-isobuttersäure-äthylester | 4 g (1% d. Th.) |
| γ -Butyrolacton | 186 g (72% d. Th.) |
| Unbekannte Nebenprodukte | 26 g |

Die höhersiedende Fraktion wurde anschließend fraktioniert destilliert. Sdp.₁₄ 88–90°. Ausb. 181 g (70% d. Th.), n_D^{20} 1.4347.

Darstellung von β -Phenyl- γ -butyrolacton mit äquimolaren Mengen $Co_2(CO)_8$

176 g *Zimtsäure-äthylester* und 171 g $Co_2(CO)_8$, gelöst in 1200 ccm Benzol, wurden im 5-*l*-Magnethubrührautoklaven (s. oben) unter 170 at CO/H_2 auf 200° erhitzt. Anschließend wurde CO/H_2 bis zu einem Enddruck von 330 at nachgedrückt und weitere 3 Stdn. gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde überschüss. Synthesegas abgeblasen, die Lösung unter Stickstoff rückfließend erhitzt (Zerstörung des Katalysators), von den Katalysatorzersetzungsprodukten abfiltriert, das Benzol abdestilliert und das Rohprodukt fraktioniert destilliert. Sdp._{0.2} 115–119°, Ausb. 55 g (34% d. Th.).