

Rudolf Patz\*) und Gregor Weisgerber\*\*)

## Carbonylierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von HF/SbF<sub>5</sub>

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven — Siegkreis  
(Eingegangen am 6. Oktober 1966)

Aliphatische Kohlenwasserstoffe lassen sich bei 0–20° und 1 at mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von HF/SbF<sub>5</sub> in guten Ausbeuten zu Carbonsäuren oder Ketonen umsetzen. Carbonium- und Acylium-hexafluoroantimonate werden als Zwischenstufen angenommen.

Im Zusammenhang mit der Bedeutung, die Carbonylierungsreaktionen von Olefinen in der Technik gewonnen haben, finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten über technische und theoretische Fragen zu Reaktionen von Olefinen und ihren Derivaten mit Kohlenmonoxid. Dagegen ist über die Möglichkeit der Umsetzung von Paraffinen mit Kohlenmonoxid verhältnismäßig wenig bekannt. Wesentliche Beiträge zu diesem Thema wurden von *Pines*, *Ipatieff*, *Hopff* und *Nenitzescu* geliefert, die Propan<sup>1,2)</sup>, Butan<sup>3–5)</sup>, Pentan<sup>5)</sup>, Hexan<sup>5)</sup> und Cyclohexan<sup>5,6)</sup> bei 20–150° unter Drücken von 100–150 at mit CO in Gegenwart von HCl und etwa stöchiometrischen Mengen AlCl<sub>3</sub> behandelten. Sie erhielten in wechselnden Ausbeuten schwer zu trennende Gemische von Säuren, Ketonen und Estern, ohne daß sich die Möglichkeit gegeben hätte, die Reaktionen auf eines dieser Produkte als Hauptkomponente hinzulenken.

Wir haben nun gefunden, daß sich gesättigte Kohlenwasserstoffe in flüssigem Fluorwasserstoff bei Anwesenheit von SbF<sub>5</sub> mit CO bei 0–20° und Normaldruck in guten Ausbeuten zu Säuren oder Ketonen umsetzen lassen.

Ein Gemisch von Methylcyclopentan (**1**), HF und SbF<sub>5</sub> nimmt innerhalb weniger Minuten unter den genannten Bedingungen die dem eingesetzten SbF<sub>5</sub> äquivalente Menge CO auf und liefert bei anschließender Hydrolyse 95% rohe Cyclohexan-carbonsäure (**3**), die 8–10% 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (**2**) enthält. (Die Ausbeute wird dabei auf die verwendete Menge SbF<sub>5</sub> bzw. auf die Menge an umgesetztem CO bezogen.) Außerdem entsteht eine dem eingesetzten SbF<sub>5</sub> etwa äquivalente Menge an Isohexanen (**4**), während überschüssiges Methylcyclopentan (**1**) zu Cyclohexan isomerisiert wird. Die Reaktion wird summarisch durch Gl. (1) wiedergegeben.

\*) Neue Anschrift: Rheinische Olefinwerke GmbH, Wesseling.

\*\*\*) Neue Anschrift: Dynamit Nobel AG, Troisdorf.

1) *H. Pines* und *V. N. Ipatieff*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1337 (1947).

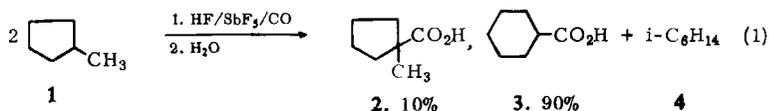
2) *Universal Oil Products Co.*, *Amer. Pat.* 2 346 701, *C. A.* **38**, 6302 (1944).

3) *H. Hopff*, *Angew. Chem.* **60**, 245 (1948).

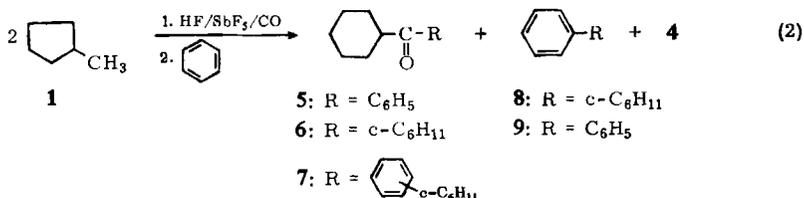
4) *H. Hopff*, *C. D. Nenitzescu*, *D. A. Isacescu* und *I. P. Cantuniari*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69**, 2244 (1936).

5) *H. Hopff*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **64**, 2739 (1931).

6) *H. Hopff*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 482 (1932).

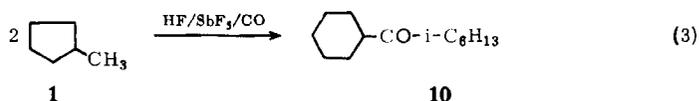


Wird das Reaktionsgemisch nach der Aufnahme von CO mit Benzol versetzt, so werden 63% Cyclohexyl-phenyl-keton (5) neben Dicyclohexylketon (6) (10%), Cyclohexylphenyl-cyclohexyl-ketone (7) (ca. 5%), Phenylcyclohexan (8) (ca. 5%) und Biphenyl (9) (ca. 3%) erhalten, Gl. (2). Auch in diesem Falle wird eine gewisse Menge an Isohexanen (4) als Nebenprodukt gebildet.

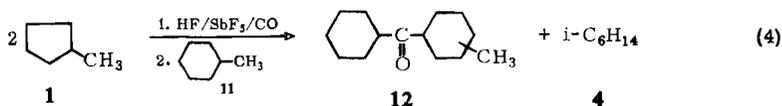


Das Auftreten des Dicyclohexylketons (6) zeigt, daß es mit dieser Reaktion auch möglich ist, Dialkylketone zu erhalten.

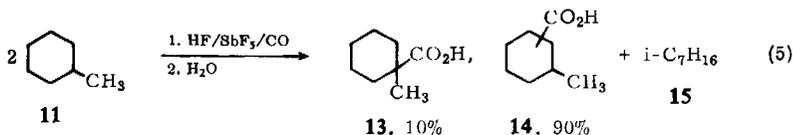
Überläßt man ein Gemisch von 2 Mol Methylcyclopentan (1) mit 1 Mol SbF<sub>5</sub> in HF nach der Carbonylierung ca. 24 Stdn. sich selbst, so wird das gebildete Isohexan (4) in die Reaktion mit einbezogen, und man erhält nach Hydrolyse Cyclohexyl-isohexylketone (10) mit 75% Ausbeute als Endprodukte. Gl. (3).



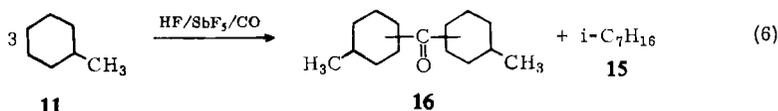
Ebenso können durch Zugabe von anderen Paraffinen unter Umständen gemischte Dialkylketone erhalten werden. Gibt man z. B. Methylcyclohexan (11) zu einem carbonylierten Gemisch von 1, HF und SbF<sub>5</sub>, so entstehen Cyclohexyl-methylcyclohexylketone (12) in Ausbeuten von 82% unter gleichzeitiger Bildung einer gewissen Menge von Isohexanen (4) als Nebenprodukt. Gl. (4).



Methylcyclohexan (11) reagiert ebenfalls mit CO und SbF<sub>5</sub> in HF und gibt nach Hydrolyse ein Gemisch von Methylcyclohexancarbonsäuren: 10% tert. Carbonsäure (13), 90% sek. Carbonsäuren (14), unter denen die *cis*- und *trans*-Formen der 1.2- und 1.3-Disubstitutionsprodukte mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten. Als Nebenprodukte entstehen Isoheptane (15). Gl. (5).



Die Carbonylierung dauert in diesem Falle etwas länger als bei **1**. Um die Bildung eines Ketongemisches nach Gl. (6) zu unterdrücken, müssen Kohlenwasserstoff und CO gleichzeitig in die HF/SbF<sub>5</sub>-Lösung eingeführt werden.



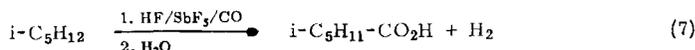
Cyclohexan läßt sich in derselben Weise carbonylieren, erfordert aber, verglichen mit **1**, ebenfalls längere Reaktionszeiten unter vergleichbaren Bedingungen. Bei der hydrolytischen Aufarbeitung eines Gemisches von Cyclohexan, HF/SbF<sub>5</sub> und CO wurde Cyclohexancarbonsäure (**3**) erhalten. Um die Bildung von Dicyclohexylketon zu unterbinden, wurde die Reaktion vorzeitig abgebrochen und daher nur eine Ausbeute von 10–20% **3** erhalten.

Dagegen setzt sich Cyclopentan mit HF/SbF<sub>5</sub> und CO mit 80-proz. Ausbeute zu Cyclopentancarbonsäure um.

Kettenparaffine verhalten sich in dieser Reaktion im Prinzip wie cyclische Kohlenwasserstoffe. Ein Gemisch von Isopentan, HF und SbF<sub>5</sub> nimmt ebenfalls die dem eingesetzten SbF<sub>5</sub> äquivalente Menge CO bei 0–20° und Normaldruck auf und liefert nach anschließender Hydrolyse 80% eines Gemisches von Pentancarbonsäuren der Zusammensetzung:

2.2-Dimethyl-buttersäure	75%
2.3-Dimethyl-buttersäure	10%
2-Äthyl-buttersäure	5%
2-Methyl-valeriansäure	8%
3-Methyl-valeriansäure	2%

Überraschenderweise treten in dieser Reaktion keine niederen Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukte auf, dagegen wird Wasserstoff entwickelt. Gl. (7).

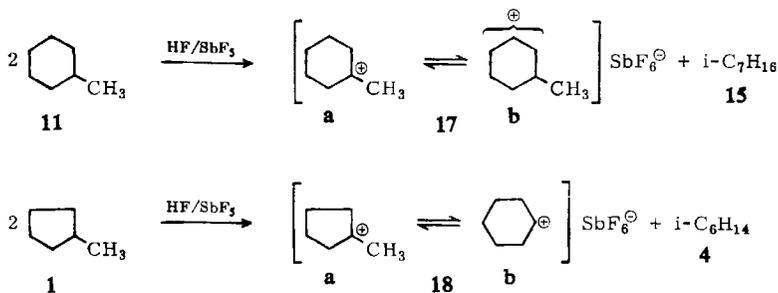


### Zum Mechanismus

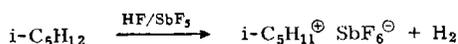
Wir nehmen an, daß sich bei der Carbonylierungsreaktion aus Kohlenwasserstoff und HF/SbF<sub>5</sub> zunächst Carbonium-hexafluoroantimonate bilden. Vertreter dieser Verbindungsklasse konnten bereits von *Olah* und Mitarbb. aus Alkylfluoriden und SbF<sub>5</sub> dargestellt werden<sup>7)</sup>.

Aus den erhaltenen Ergebnissen ist zu schließen, daß cyclische Paraffine (**11**, **1**) mit HF/SbF<sub>5</sub> unter Disproportionierung zu cyclischen Carbonium-hexafluoroantimonaten (**17**, **18**) und offenkettigen Kohlenwasserstoffen (**15**, **4**) reagieren. Dabei stehen tert. (a) und sek. (b) Carbonium-Ionen im Gleichgewicht.

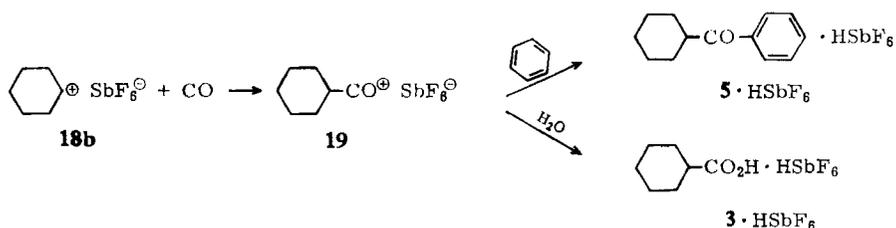
<sup>7)</sup> G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McEntyre und J. J. Bastien, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1360 (1964).



Isopentan dagegen reagiert mit HF/SbF<sub>5</sub> offenbar wie ein „Kohlenstoff-Hydrid“ zum Carbonium-hexafluoroantimonat und Wasserstoff.

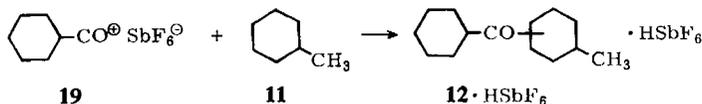


Die im Gleichgewicht vorhandenen sek. Carbonium-hexafluoroantimonate (**17b**, **18b**) lagern leicht CO an und gehen in Acylium-hexafluoroantimonate (**19**) über, die ihrerseits in bekannter Weise mit nucleophilen Verbindungen wie H<sub>2</sub>O oder Benzol zu Säuren bzw. Arylalkylketonen weiterreagieren<sup>8)</sup>.



Da die von tert. Carbonium-Ionen abgeleiteten Acyliumsalze instabil sind<sup>9)</sup>, werden fast ausschließlich Derivate sek. Carbonium-Ionen erhalten, wie Cyclohexan-Derivate aus Methylcyclopentan oder die sek. Carbonsäuren **14** aus Methylcyclohexan.

Wir haben darüber hinaus gefunden, daß Acylium-hexafluoroantimonate auch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen als nucleophilen Partnern zu Dialkylketonen reagieren können. Z. B. erklärt sich die Bildung von Cyclohexyl-methylcyclohexylketonen (**12**) (s. Gl. (4)) aus Methylcyclopentan (**1**), CO, HF/SbF<sub>5</sub> und Methylcyclohexan (**11**) aus der Vereinigung des intermediär entstandenen Cyclohexylacylium-hexafluoroantimonats (**19**) mit **11** als nucleophilem Reaktionspartner.



<sup>8)</sup> l. c. 7), S. 1369.

<sup>9)</sup> G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffat, I. J. Bastien und E. B. Baker, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1328 (1963).

Welches der möglichen Ketone bei einer Reaktion von Kohlenwasserstoff, HF/SbF<sub>5</sub> und CO entsteht, hängt somit von der Nucleophilie der im Reaktionsgemisch vorhandenen Kohlenwasserstoffe ab.

SbF<sub>5</sub> bildet mit den polaren Endprodukten der Reaktion sehr stabile Komplexe und kann daher nur schwer aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen werden.

### Beschreibung der Versuche

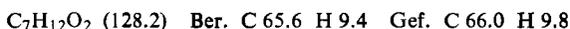
Die Apparatur bestand in allen Teilen, die flüssiger oder gasförmiger Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt waren, aus Teflon oder Polyäthylen. Hauptteil war ein aus Teflon bestehendes Reaktionsgefäß von etwa 500 ccm Inhalt, das mit Gaseinleitungsrohr, Gasaustrittsrohr, Rückflußkühler (auf  $-30^{\circ}$  gekühlt), Thermometer und einer Zuleitung für die Zugabe von SbF<sub>5</sub>\*) versehen war.

Gaschromatographen: Gasofract, Dr. Virus, Bonn (G), Perkin und Elmer 116 E (PE), F und M 720 (FM).

IR-Spektrophotometer 237, 221, 421, Perkin und Elmer; Massenspektrograph CH4, Atlas-Werke, Bremen; Kerninduktionsspektrograph KIS 2, 90 MHz, Trüb und Täuber, Zürich.

#### Reaktion von Methylcyclopentan (1) mit HF/SbF<sub>5</sub>, CO und H<sub>2</sub>O

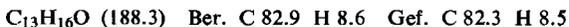
*Cyclohexancarbonsäure* (3): Ein Gemisch von 50 ccm (0.8 Mol) 1, 100 ccm redest. HF und 10 ccm (30 g, 0.14 Mol) SbF<sub>5</sub> wurde 30 Min. bei 0° gerührt. Anschließend wurde Kohlenmonoxid durch das Reaktionsgemisch geleitet, wobei innerhalb von etwa 4 Stdn. 3.0 l CO (96%, ber. auf SbF<sub>5</sub>) aufgenommen wurden. Man gab dann auf 1000 g Eis, trennte die organische Schicht ab und extrahierte die wäbr. Phase dreimal mit 50 ccm Äther. Die vereinigten organischen Lösungen wurden anschließend erschöpfend mit 10-proz. Natronlauge ausgeschüttelt<sup>10)</sup>, die äther. Lösung über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, durch Destillation eingengt und der Rückstand gaschromatographisch (G, Siliconfett BRSN auf Sterchamol, 12 m, 8 mm Ø, 70°, 1.5 at He) untersucht. Neben Cyclohexan wurde ein Gemisch von Isohexanen (4) gefunden. Die wäbr. alkalische Lösung wurde nunmehr mit konz. Salzsäure angesäuert und erneut mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 17 g (95%, ber. auf eingesetztes SbF<sub>5</sub>) rohe Cyclohexancarbonsäure (3) erhalten. Nach fraktionierter Destillation 14 g (80%), Sdp.<sub>14</sub> 110–113°.



Eine mit Diazomethan veresterte Probe bestand gaschromatographisch (FM, Carbowax 20 M auf Chromosorb W, 12', 1/4" Ø, 130°, 50 ccm He/Min.) zu 90–92% aus 3-Methylester und zu 8–10% aus 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester (2-Methylester).

#### Reaktion von Methylcyclopentan (1) mit HF/SbF<sub>5</sub>, CO und Benzol

*Cyclohexyl-phenyl-ke-ton* (5): 50 ccm 1 wurden in 100 ccm HF mit 10 ccm SbF<sub>5</sub> und CO wie voranstehend umgesetzt. Anschließend wurden 75 ccm Benzol zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 1/2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Der größte Teil des HF wurde nunmehr abdestilliert, der Rückstand auf Eis gegeben, die benzol. Phase abgetrennt und die wäbr. Phase mit Benzol nachextrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand erhielt man 25 g (95%, ber. für 5) eines Ketongemisches, aus dem durch fraktionierte Destillation 17 g (63%) reines 5 isoliert wurden. Schmp. 53° (Methanol/Wasser).



\*) Firma Allied Chemical Co., Development Lab., Baton Rouge, Louisiana.

<sup>10)</sup> Falls ein Niederschlag entstand, wurde filtriert.

Die Verbindung wurde weiterhin durch IR-Spektrum, Gaschromatogramm und Massenspektrum analysiert. Das NMR-Spektrum lieferte den strengen Beweis, daß das isolierte Keton ein Cyclohexan-Derivat ist, in dem keine Methylcyclopentanstrukturen mehr vorliegen.

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 198°.

$C_{19}H_{20}N_4O_4$  (368.4) Ber. C 61.9 H 5.5 N 15.2 Gef. C 61.6 H 6.0 N 15.1

*Dicyclohexylketon* (6) (ca. 10%), *Cyclohexylphenyl-cyclohexyl-ketone* (7) (ca. 5%), *Biphenyl* (9) (ca. 3%) und *Phenylcyclohexan* (8) (ca. 5%) wurden als Nebenprodukte durch Gaschromatographie (G, Polyäthylenglykol 4000 auf HMDS, 6 m, 4 mm  $\varnothing$ , 150°, 1.5 at He) und Massenspektrometrie identifiziert.

*Reaktion von 2 Mol Methylcyclopentan* (1) *mit je 1 Mol HF/SbF<sub>5</sub> und CO*

*Cyclohexyl-isohehexyl-ketone* (10): 23 g 1 wurden in einer Lösung von 10 ccm  $SbF_5$  (0.14 Mol) in 100 ccm HF in der beschriebenen Weise carbonyliert. Anschließend wurde 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und erst dann hydrolysiert. Die Aufarbeitung lieferte 19 g eines Keton-gemisches (91%, ber. auf 10), das durch IR- und Massenspektrum charakterisiert wurde. Gaschromatographisch (Bedingungen siehe oben) bestand das Gemisch neben 20% *Dicyclohexylketon* (6) zu 75% aus einem Gemisch von *Cyclohexyl-isohehexyl-ketonen* (10).

$C_{13}H_{24}O$  (196.4) Ber. C 79.5 H 12.3 Gef. C 78.7 H 12.0

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 235° (Methanol).

$C_{19}H_{28}N_4O_4$  (376.5) Ber. N 14.9 Gef. N 14.8

*Reaktion von Methylcyclopentan* (1) *mit HF/SbF<sub>5</sub>, CO und Methylcyclohexan* (11)

*Cyclohexyl-methylcyclohexyl-ketone* (12): 50 ccm 1 wurden wie vorstehend carbonyliert. Nach Beendigung der CO-Aufnahme wurde die obere Phase des Reaktionsgemisches abgetrennt und die zurückbleibende HF-Lösung mit 50 ccm 11 5 Stdn. bei 0° gerührt. Dann wurde die organische Phase erneut abgetrennt und die verbleibende HF-Lösung auf Eis gegeben. Nach Ausschütteln mit Äther und Aufarbeiten in der üblichen Weise wurden 24 g (82%) reines Isomerengemisch 12 erhalten.

$C_{14}H_{24}O$  (208.4) Ber. C 80.7 H 11.6

Gef. C 81.0 H 12.2 Mol.-Gew. 208 (massenspektrometr.)

*Reaktion von Methylcyclohexan* (11) *mit HF/SbF<sub>5</sub>, CO und H<sub>2</sub>O*

*Methylcyclohexancarbonsäuren* (13, 14): Zu einem Gemisch von 100 ccm HF und 11 ccm (0.15 Mol)  $SbF_5$  wurden unter Eiskühlung (2–6°) 39 ccm 11 im CO-Strom innerhalb von 5 Stdn. zugespritzt. Danach wurde wie beschrieben aufgearbeitet. In der organischen Phase konnten neben unverändertem 11 *Isoheptane* (15) gaschromatographisch (G, Silicofett BRSN auf Sterchamol, 12 m, 8 mm  $\varnothing$ , 80°, 1.5 at He) nachgewiesen werden. Der NaOH-Auszug ergab 19.7 g (93%) *Methylcyclohexancarbonsäuren*, Sdp.<sub>0.01</sub> 62–65°. Das Säuregemisch wurde mit *Diazomethan* verestert und gaschromatographisch untersucht (FM, Carbowax 20 M auf Chromosorb W, 12', 1/4"  $\varnothing$ , 130°, 50 ccm He/Min.). Das Estergemisch besteht zu 90% aus einem Gemisch von mindestens 4 sek. *Methylcyclohexancarbonsäure-methylestern* (14-Methylestern) und zu 10% aus *l-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-methylester* (13-Methylester).

$C_9H_{16}O_2$  (156.2) Ber. C 69.2 H 10.3

Gef. C 69.2 H 10.0 Mol.-Gew. 156 (massenspektrometr.)

13- und 14-Methylester können auf Grund des NMR-Spektrums eindeutig als *tert.* bzw. *sek. Carbonsäure-methylester* identifiziert werden.

*Reaktion von Methylcyclohexan (11) mit HF/SbF<sub>5</sub> und CO*

*Bis-methylcyclohexyl-ketone (16)*: Ein Gemisch von 100 ccm HF, 8 ccm SbF<sub>5</sub> (0.11 Mol) und 60 ccm (45 g, 0.48 Mol) **11** wurde bei 0° wie beschrieben mit CO behandelt. Nach etwa 24 Stdn. wurde die organische Phase abgetrennt. Die hydrolytische Aufarbeitung der verbleibenden HF-Lösung lieferte 20 g (80%) *Ketongemisch 16*, das durch Destillation gereinigt und mittels IR- und Massenspektrum analysiert wurde.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O (222.4) Ber. C 81.0 H 11.8  
Gef. C 80.9 H 11.8 Mol.-Gew. 222 (massenspektrometr.)

*Reaktion von Cyclohexan mit HF/SbF<sub>5</sub>, CO und H<sub>2</sub>O*

*Cyclohexancarbonsäure (3)*: 32 ccm (25 g, 0.3 Mol) Cyclohexan wurden mittels eines langsamen CO-Stromes im Laufe von 5 Stdn. unter Rühren in ein auf 0° gehaltenes Gemisch von 100 ccm HF und 8 ccm SbF<sub>5</sub> (0.11 Mol) einkondensiert. Anschließend wurde das Einleiten von CO abgebrochen, um die Bildung von Dicyclohexylketon (**6**) zu unterbinden. Nach Hydrolyse wurde mit Äther extrahiert und die äther. Lösung mit 20-proz. Natronlauge erschöpfend ausgeschüttelt. Die alkalische wäßr. Lösung wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, erneut mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung getrocknet und nach Einengen mit *Diazomethan*-Lösung methyliert. Man erhielt 1.5 g (11%) reinen *Cyclohexancarbonsäure-methylester*, identifiziert durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie, Sdp.<sub>14</sub> 60 bis 65°.

*Reaktion von Cyclopentan mit HF/SbF<sub>5</sub>, CO und H<sub>2</sub>O*

*Cyclopentancarbonsäure*: 33.5 ccm (25 g, 0.40 Mol) Cyclopentan wurden wie vorstehend in ein Gemisch von 100 ccm HF und 8 ccm (0.11 Mol) SbF<sub>5</sub> während 10 Stdn. einkondensiert. Die Aufarbeitung in der beschriebenen Weise ergab 10 g (80%) *Cyclopentancarbonsäure* vom Sdp.<sub>14</sub> 100–114°.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (114.2) Ber. C 63.1 H 8.8 Gef. C 63.1 H 9.5

Die Säure wurde mit *Diazomethan* in den Methylester übergeführt, der sich gaschromatographisch als identisch mit *Cyclopentancarbonsäure-methylester* erwies.

*Reaktion von Isopentan mit HF/SbF<sub>5</sub>, CO und H<sub>2</sub>O*

*Pentancarbonsäuren*: Ein Gemisch von 150 ccm HF, 8 ccm (0.11 Mol) SbF<sub>5</sub> und 50 ccm (31 g, 0.5 Mol) Isopentan wurde 66 Stdn. bei 0° gerührt. Dann hatten sich 2.2 l (90%) Gas entwickelt, das gaschromatographisch (G, Molekularsieb 5 Å, 2 m, 4 mm ø, 35°, 0.7 at He) als Wasserstoff identifiziert werden konnte. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß mit einem CO-Gasometer verbunden, worauf das Reaktionsgemisch nach weiteren 10 Stdn. 2.2 l (90%) CO aufnahm. Nach hydrolytischer Aufarbeitung wurden 10 g (80%) eines rohen Gemisches von *Carbonsäuren* vom mittleren Äquivalentgewicht 113 (ber. für Pentancarbonsäure: 116) isoliert. Die rohen Säuren wurden mit *Diazomethan* verestert und die *Ester* gaschromatographisch (PE, Polypropylenglykol, Flexol oder Apiezon ohne Träger, 50 m, 0.25 mm ø, 100°, 1 at He) in 5 Komponenten aufgetrennt (s. S. 986).

[422/66]