

181. Thalliumverbindungen als Katalysatoren für Umesterungen mit Glycidol und für Esteraustauschreaktionen mit Glycidylacetat

von Helmut Zondler, Dieter Trachsler und Friedrich Lohse

Forschungslaboratorien der Division Kunststoffe und Additive, Ciba-Geigy AG, Basel

(10. V. 77)

Thallium compounds as catalysts for transesterifications and ester exchange reactions

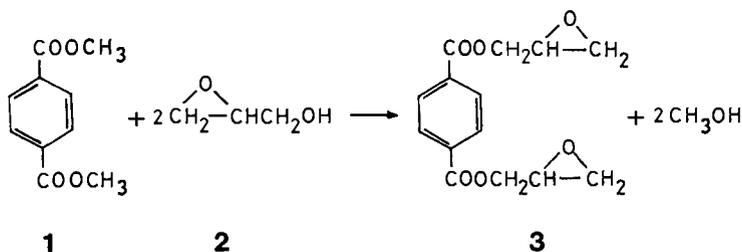
Summary

The transesterification of di-, tri- and tetracarboxylic alkyl esters with 2,3-epoxypropanol was investigated in the presence of various metal compounds as catalysts. It was found that only thallium compounds catalyse the reactions under mild conditions without decomposition of 2,3-epoxypropanol. Many thallium compounds also proved to be very good catalysts for the reactions of 2,3-epoxypropanol with alkoxysilanes and the ester exchange reactions of di-, tri- and tetracarboxylic alkyl esters with 2,3-epoxypropyl-acetate.

Während Epichlorhydrin zur Herstellung von Glycidylestern [1] bevorzugt angewendet wird, hat Glycidol (2,3-Epoxypropanol) aufgrund der Instabilität nicht völlig reiner Präparate hierfür nur wenig Interesse gefunden. Das aus Allylalkohol durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat als Katalysator [2] [3] gewonnene Glycidol stellt jedoch wegen seiner Reinheit und der damit verbundenen Stabilität (2% Abfall des Epoxidgehalts nach 1 Monat bei 25° [3]) eine interessante Synthesekomponente dar, was uns veranlasste, die Gewinnung von Glycidylestern auf der Basis von 2,3-Epoxypropanol zu überarbeiten. Umsetzungen von Glycidol mit Säurehalogeniden sind bereits bekannt [4] [5]; uns interessierten speziell Umesterungsreaktionen des Glycidols mit Di-, Tri- und Tetracarbonsäureestern.

Umesterungsreaktionen verlaufen bekanntlich säure- oder basenkatalysiert. Da Glycidol einerseits mit Säuren unter Öffnung des Oxiranrings zu Estern des Glycerins reagiert und sich andererseits in Gegenwart von Basen rasch zersetzt, sind Säuren und Basen als Katalysatoren für Umesterungen mit Glycidol ungeeignet. Aus der Literatur sind jedoch weitere Katalysatoren bekannt, die sich für die Umesterung labiler Verbindungen bewährten; so z. B. Kaliumcyanid [6], Diazomethan [7], Komplexe aus Triphenylphosphin und Azodicarbonsäure-diäthylester [8] oder Palladiumdiacetat und Triphenylphosphin [9]. Eine Vielzahl von Metall-Katalysatoren wird zur Herstellung von Polyestern empfohlen [10], und einige Autoren befassten sich mit deren katalytischer Aktivität sowie der Kinetik von Polykondensationsreaktionen [11].

Wir untersuchten eine grössere Anzahl solcher Metallverbindungen auf ihre katalytische Wirksamkeit bei der Umesterung von Dimethylterephthalat (**1**) mit Glycidol (**2**) zu Diglycidylterephthalat (**3**) (s. Figur).



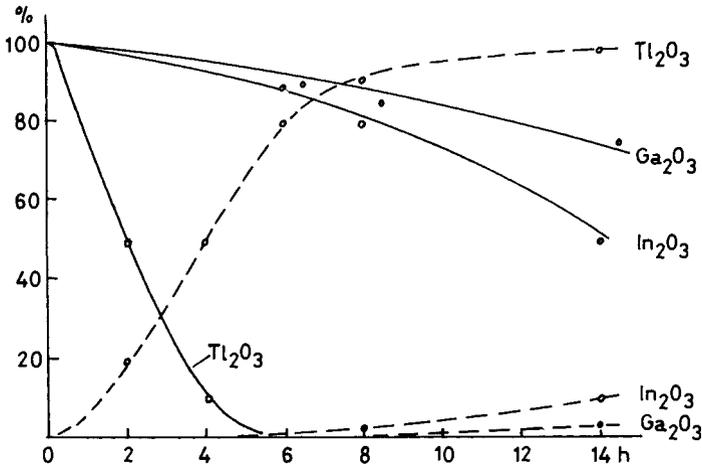
Die Oxide HgO , CdO , PbO , PbO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , die Acetate von Mn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} , die Acetylacetonate von TiO^{2+} , In^{3+} , Th^{4+} sowie $\text{Ga}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-\text{iso C}_3\text{H}_7)_4$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn OCOCH}_3$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Sn OOH}$ und KCN zeigten bei Temperaturen unterhalb 100° entweder keine oder eine zu geringe katalytische Aktivität, und es ergaben sich in den günstigsten Fällen nur niedrige Umsetzungsgrade. Das Glycidol zersetzte sich dabei stets zu einem erheblichen Anteil.

Besonders interessant erschien uns die Umesterung von Methacrylsäure-methylester mit Glycidol unter der Wirkung von Thalliumoxid oder Thalliumäthylat als Katalysator [12], wobei unter Verwendung eines 100proz. Überschusses an Methylmethacrylat eine Ausbeute von 65% (bezogen auf Glycidol) an Methacrylsäureglycidylester resultiert. Überträgt man diese Reaktion auf die Umesterung von Di-, Tri- und Tetracarbonsäureester mit **2**, so ist wegen des erforderlichen Überschusses an Glycidol mit einer vermehrten Bildung von Zersetzungsprodukten dieses Epoxyalkohols zu rechnen.

Unter Einhaltung spezieller Reaktionsbedingungen gelang es uns nun Di- und Polycarbonsäure-glycidylester aus den entsprechenden Di- und Polycarbonsäuremethylestern unter Verwendung nur geringer Überschüsse an Glycidol in Gegenwart von Thalliumkatalysatoren in hohen Ausbeuten und Reinheiten herzustellen.

Die katalytische Aktivität des Tl_2O_3 übertrifft die der vorausgenannten Katalysatoren bei weitem. Halbquantitative dünnschichtchromatographische Untersuchungen des Reaktionsverlaufs durch visuellen Vergleich der Chromatogramme mit denjenigen von Standardgemischen ergaben z. B. für die Katalysatoren Ga_2O_3 , In_2O_3 und Tl_2O_3 unter gleichen Reaktionsbedingungen die im folgenden Diagramm für Terephthalsäure-diglycidylester eingetragenen Umsatzkurven.

Tl_2O_3 , In_2O_3 und Ga_2O_3 liegen während der Reaktion in festem Zustand vor, und die katalytischen Zentren befinden sich vermutlich an der Oberfläche dieser Oxide. Bei der Zugabe des Tl_2O_3 zum Reaktionsgemisch bei 80° färbt sich letzteres jedoch allmählich gelb. Man kann daher auch annehmen, dass sich kleine Mengen des Tl_2O_3 -Katalysators lösen und die Umesterung erst durch einen dabei neu gebildeten löslichen Katalysator eingeleitet wird. Für diese Annahme spricht auch die erst 10 bis 20 Minuten nach der Tl_2O_3 -Zugabe einsetzende Bildung von



Umsatzkurven bei der Umesterung von 0,3 mol Terephthalsäure-dimethylester mit 0,72 mol Glycidol in 300 ml Xylol bei 80° (Katalysatormenge $2 \cdot 10^{-3}$ mol)
 — Abnahme von Terephthalsäure-dimethylester
 - - - - - Zunahme von Terephthalsäure-diglycidylester

Methanol. Sollte also der Tl-Katalysator erst in gelöster Form aktiv sein, so sollten sich auch andere, vor allem lösliche Tl-Katalysatoren für die Umesterung eignen. Es wurden deshalb die Salze $TlCl$, $TlNO_3$, Tl_2CO_3 , $TlOCOCH_3$, $Tl[OCOCH(CH_3)_2]_3$ und $Tl(OCOCH_3)_3$ sowie die organischen Tl-Verbindungen der Tabelle 1 auf ihre katalytische Wirkung untersucht.

Tabelle 1. Tl-Katalysatoren für Umesterungsreaktionen

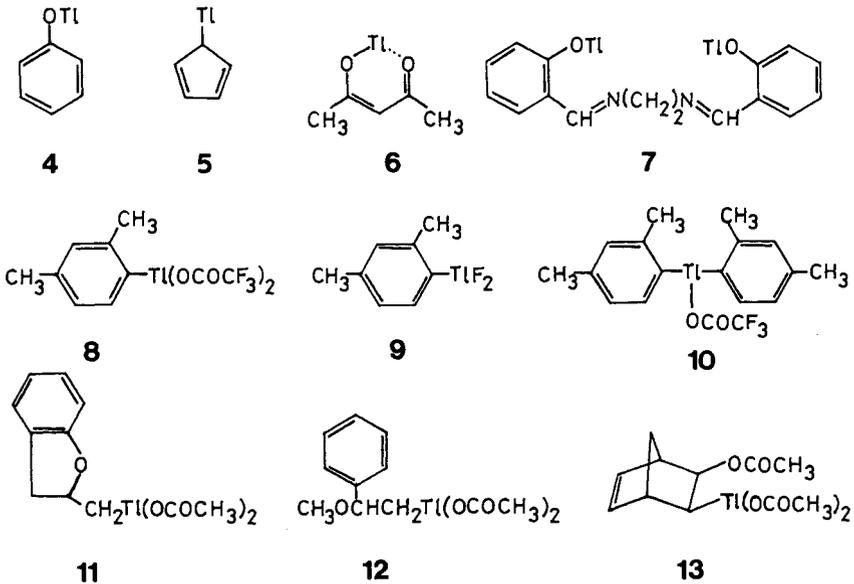


Tabelle 2. Umesesterung von Dimethylterephthalat (1) mit Glycidol (2) zu Diglycidylterephthalat (3) bei 80°

An- satz	Katalysator (mol)	DMT (1) (mol)	Glycidol (2) (mol)	ml Xylol	Reaktions- dauer (Std.)	3, Fraktion 1		3, Fraktion 2		Gesamt- ausbeute (%)
						Ausbeute (%)	Smp. (°)	Ausbeute (%)	Smp. (°)	
A	$6,4 \times 10^{-3}$ Ti ₂ O ₃	1,00	2,40	1200	14	77,9/103-106	16,5/103-106	94,4		
B	2×10^{-3} TiCl	0,30	0,72	300	25	71,0/103-106	15,2/90-96	86,2		
C	2×10^{-3} TiNO ₃	0,30	0,72	300	8	85,1/105-107	9,7/102-104	94,8		
D	2×10^{-3} Ti ₂ CO ₃	0,30	0,72	300	14	74,6/-	11,6/99-102	86,2		
E	$1,70 \times 10^{-3}$ TiOOCCH ₃	0,30	0,72	360	15	78,5/103-105	16,3/100-102	94,8		
F	2×10^{-3} Ti(OOCCH ₃) ₃ · 1 1/2 H ₂ O	0,30	0,72	300	9	85,6/104-107	7,6/102-106	93,5		
G	2×10^{-3} Ti(OOCCH(CH ₃) ₂) ₃	0,30	0,72	300	14	73,4/104-107	19,1/99-104	92,5		
H	2×10^{-3} Ti(OOCOCF ₃) ₃	0,30	0,72	300	8	82,0/101-105	12,3/100-102	94,3		
I	2×10^{-3} 4	0,30	0,72	300	14	57,0/103-107	23,4/99-103	80,4		
K	2×10^{-3} 5	0,30	0,72	300	6,5	79,4/103-106	13,2/100-104	92,6		
L	2×10^{-3} 6	0,30	0,72	300	14	68,9/-	24,3/102-106	93,2		
M	$1,33 \times 10^{-3}$ 7	0,20	0,48	200	6	68,7/102-106	12,6/102-105	81,3		
N	$1,33 \times 10^{-3}$ 8	0,20	0,48	200	8	84,8/100-103	8,5/102-104	93,3		
O	$1,33 \times 10^{-3}$ 9	0,20	0,48	200	14	68,3/102-106	21,2/100-103	89,5		
P	$1,33 \times 10^{-3}$ 10	0,20	0,48	200	23	59,2/100-102	23,2/98-102	82,4		
Q	$1,33 \times 10^{-3}$ 11	0,20	0,48	200	8,5	59,6/102-104	27,2/98-101	86,8		
R	$1,33 \times 10^{-3}$ 12	0,20	0,48	200	8,5	78,2/101-105	13,7/98-100	91,9		
S	2×10^{-3} 13	0,30	0,72	300	8	75,7/104-106	16,9/100-104	92,6		
T	2×10^{-3} TiNO ₃	1,00	2,30	550	14	76,5/105-106	11,5/101-103	88,0		

Diese Verbindungen zeigen unabhängig von der Wertigkeit und den Bindungsverhältnissen des Thalliums bei der Umesterung von Dimethylterephthalat mit Glycidol eine hohe katalytische Aktivität (*Tabelle 2*, Ansätze A bis T). Die optimale Reaktionstemperatur liegt in allen Fällen bei 80°. Bei tieferen Temperaturen verlaufen die Umesterungen zu langsam, und bei höheren Temperaturen tritt zunehmende Zersetzung des Glycidols ein. Sehr gute Ergebnisse werden bei der Herstellung von Terephthalsäure-diglycidylester unter Verwendung von TlNO_3 erzielt, das die Bildung der stets mehr oder weniger stark auftretenden oligomeren Nebenprodukte stark unterdrückt und sich ausserdem nach der Reaktion wieder leicht regenerieren lässt.

Ausser Diglycidylterephthalat haben wir noch folgende Glycidylester durch Umesterung der entsprechenden Methyl- oder Äthylester mit Glycidol in Gegenwart von Tl-Katalysatoren hergestellt: Phthalsäure-diglycidylester (**14**), Isophthalsäure-diglycidylester (**15**), Benzol-1,3,5-tricarbonsäure-triglycidylester (**16**), Benzol-1,2,4-tricarbonsäure-triglycidylester (**17**), Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-tetraglycidylester (**18**), Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-tetraglycidylester (**19**), Oxalsäure-diglycidylester (**20**), Malonsäure-diglycidylester (**21**), Bernsteinsäure-diglycidylester (**22**), Adipinsäure-diglycidylester (**23**), Sebacinsäure-diglycidylester (**24**), Fumarsäure-diglycidylester (**25**), Cyclohexanon-2,2,6,6-tetrapropionsäure-tetraglycidylester (**26**), 3-Glycidyloxy-propionsäure-glycidylester (**27**), Sorbinsäure-glycidylester (**28**), 4,5-Epoxisorbinsäure-glycidylester (**29**), Essigsäure-glycidylester (**30**), Buttersäure-glycidylester (**31**).

Die meisten dieser Reaktionen lassen sich unter den für **3** geltenden Bedingungen durchführen. Ausnahmen machen **20**, **21** und **25**, die viel rascher gebildet werden. Die Reaktionstemperatur kann daher in diesen Fällen gesenkt werden. Ester höherer Alkohole eignen sich wegen zu niedriger Umesterungsgeschwindigkeit und Schwierigkeiten bei der Entfernung des Alkohols aus dem Reaktionsgleichgewicht weniger für dieses Verfahren. So bleibt die Reaktion des Phthalsäure-dibutylesters mit Glycidol infolge teilweiser Zersetzung des Glycidols bei unvollständigem Umsatz stehen, und selbst Dibutylloxalat und Dibutylfumarat, deren Methyl- oder Äthylester sich relativ rasch umestern, ergeben keine befriedigenden Ergebnisse. Die Diglycidylester der *cis*- und *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure (**32** und **33**), der *cis*- und *trans*-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure (**34** und **35**), der *cis*-Cyclohexen-4,5-dicarbonsäure (**36**) sowie der Trimethyladipinsäure (**37**) lassen sich ebenfalls nicht oder nur mit sehr schlechter Ausbeute herstellen. Man muss bei diesen Estern annehmen, dass durch die Verzweigung in α -Stellung zur Carboxylatgruppe die Umesterungsgeschwindigkeit aus sterischen Gründen stark erniedrigt ist. Bei Anwendung von Temperaturen über 80° und verlängerter Reaktionsdauer beobachtet man dann neben den langsam ablaufenden Umesterungen eine starke Zunahme der Glycidolzerersetzung.

Die Beeinflussung der Umesterungsreaktion durch sterische Faktoren lässt sich daher besser beim Einsatz stabiler Alkohole anstelle von Glycidol untersuchen. Unsere Versuche unter Verwendung von Terephthalsäure-dimethylester und *trans*-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure-dimethylester einerseits und Butan-1-ol, Butan-2-ol, tert. Amylalkohol, Hexan-1-ol sowie 5-Methyl-hexan-2-ol andererseits ergaben bei Verwendung verschiedener Tl-Katalysatoren die in der *Tabelle 3* aufgeführten

Ergebnisse. Dabei fällt auf, dass $TiNO_3$ im Gegensatz zu den guten Resultaten bei Umesterungen mit Glycidol die Reaktion von **1** mit Butan-1-ol oder Hexan-1-ol zu Di-*n*-butylterephthalat (**38**) bzw. Di-*n*-hexylterephthalat (**39**) nicht katalysiert (Tab. 3, A, B, C). Die katalytische Aktivität des Ti_2O_3 bei der Umesterung mit Butan-1-ol kommt erst bei erhöhter Temperatur zur Wirkung (Tab. 3, D, E). Von den restlichen Katalysatoren der Tab. 3 zeigen *Ti*-Äthylat, Cyclopentadienylthallium (**5**) und Xylylthallium-bis-trifluoracetat (**8**) eine sehr hohe katalytische Aktivität, und die Umsetzungen F, G und J sind nach 2-3 Stunden beendet. Cyclopentadienylthallium (**5**) katalysiert selbst die Umesterung von **1** mit dem sterisch ungünstigeren Butan-2-ol zum Di-*sec*-butylterephthalat (**40**) bereits bei 80° (Tab. 3, K); tertiäre Alkohole jedoch reagieren auch unter verschärften Bedingungen nicht (Tab. 3, L). Zur Umesterung des sterisch gehinderten *trans*-Cyclohexan-1,4-dicarbon säure-dimethylesters mit Hexan-1-ol in Gegenwart von *Ti*-Äthylat zum *trans*-Cyclohexan-1,4-dicarbon säure-di-*n*-hexylester (**41**) sind Temperaturen von 110-120° erforderlich (Tab. 3, N, O), was mit den Ergebnissen der Umesterungen sterisch gehinderter Ester mit Glycidol in Einklang steht.

Tabelle 3. Wirkung verschiedener *Ti*-Katalysatoren bei Umesterungen von Dimethylterephthalat (DMT) und *trans*-Hexahydrodimethylterephthalat (*tr.*-HHDMT) mit aliphatischen Alkoholen

Ansatz	mol Edukt	mol Alkohol	mmol Katalysator	ml Xylol	Temp. °C	% Ausbeute	Dialkyl-ester
A	0,30 DMT	0,80 Butan-1-ol	2	$TiNO_3$	200	80	38
B	0,30 DMT	0,72 Hexan-1-ol	2	$TiNO_3$	200	80	39
C	0,30 DMT	0,72 Hexan-1-ol	2	$TiNO_3$	200	140 ^{a)}	39
D	0,30 DMT	0,80 Butan-1-ol	2	Ti_2O_3	200	80	38
E	0,30 DMT	0,80 Butan-1-ol	2	Ti_2O_3	200	105	93
F	0,30 DMT	0,80 Butan-1-ol	2	$TiOC_2H_5$	200	80	91
G	0,30 DMT	0,80 Butan-1-ol	2	8	200	80	92
H	0,30 DMT	0,80 Butan-1-ol	2	12	200	80	93
I	0,30 DMT	0,80 Butan-1-ol	2	5	200	80	94
K	0,30 DMT	0,97 Butan-2-ol	2	5	200	80	93
L	0,30 DMT	0,80 <i>t</i> -Amylalkohol	2	5	200	105	0
M	0,15 <i>tr.</i> -HHDMT	0,40 Butan-1-ol	1	5	100	110	0
N	0,15 <i>tr.</i> -HHDMT	0,40 Hexan-1-ol	1	$TiOC_2H_5$	100	110	96 ^{a)}
O	0,15 <i>tr.</i> -HHDMT	0,40 Hexan-1-ol	1	$TiOC_2H_5$	100	120	96
P	0,125 <i>tr.</i> -HHDMT	0,33 5-Methyl-hexan-2-ol	0,82	$TiOC_2H_5$	80	120	0

^{a)} Sehr langsame Reaktion.

Die bisherigen Ergebnisse bewogen uns, die katalytische Wirksamkeit von *Ti*-Katalysatoren an anderen Austauschreaktionen mit Glycidol zu untersuchen. Dabei zeigte es sich, dass Orthoameisensäure-triäthylester, Benzaldehyddimethylacetal, Benzylmethyläther und Äthylphosphonsäure-diäthylester mit Glycidol nicht zu den erwarteten Glycidylverbindungen reagieren. Hingegen ist es leicht möglich, die den Acetalen, Ketalen, Orthoestern und Orthocarbonaten analogen Alkoxy-silane mit Glycidol in Gegenwart von *Ti*-Katalysatoren in Glycidylloxysilane zu überführen, wobei Dimethyl-diglycidyl-oxysilan (**42**), Diphenyl-diglycidyl-oxysilan

(43), Methyl-triglycidyl-oxy-silan (44), Phenyl-triglycidyl-oxy-silan (45) und Tetraglycidyl-oxy-silan (46) in guten Ausbeuten herstellbar sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Estern besteht in Esteraustauschreaktionen [13].

Das im Vergleich zum Glycidol wesentlich stabilere Glycidylacetat (30) lässt sich durch Oxydation von Allylacetat mit Percarbonsäuren [14] in guten Ausbeuten gewinnen und kann für Esteraustauschreaktionen mit Monocarbonsäure-methyl- oder -äthylestern verwendet werden [15]. Das letztere Verfahren arbeitet mit einem hohen Überschuss an Methyl- oder Äthylestern, und es werden stark alkalische Katalysatoren wie Natriummethylat verwendet. Zur Herstellung von Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure-glycidylestern muss jedoch grundsätzlich mit einem Überschuss an Glycidylacetat gearbeitet werden, da sonst nur Gemische partiell ausgetauschter Ester entstehen. Unsere Untersuchungen mit Dimethylterephthalat (1) und Glycidylacetat in Gegenwart von Natriummethylat verliefen unbefriedigend, da sich die Epoxidverbindungen zu einem erheblichen Anteil zersetzten. Wesentlich bessere Ergebnisse lassen sich auch hier bei Verwendung von Ti-Katalysatoren erzielen, was aus den in *Tabelle 4* zusammengefassten Resultaten hervorgeht.

Tabelle 4. Esteraustauschreaktionen mit Glycidylacetat (30) in Gegenwart von Ti-Katalysatoren (Lösungsmittel jeweils 200 ml Xylol)

Ansatz	mol Ester	mol 30	mol	Katalysator	Temp. °C	% Ausbeute	Glycidyl-ester	Epoxyd-gehalt
A	0,20 DMT	0,48	4×10^{-3}	TiOCOCH ₃	110	87 ^{a)}	3	
B	0,20 DMT	0,48	$2,6 \times 10^{-3}$	5	110	86 ^{a)}	3	
C	0,20 DMT	0,48	4×10^{-3}	Ti(OCOCF ₃) ₃	110	36 ^{a)}	3	
D	0,20 DMT	0,48	4×10^{-3}	Ti ₂ O ₃	110	- ^{d)}	3	
E	0,15 DMP	0,48	$2,2 \times 10^{-3}$	TiNO ₃	110	0	14	
F	0,15 DMP	0,48	$2,2 \times 10^{-3}$	5	110	93 ^{c)} , 75 ^{b)}	14	89% ^{c)}
G	0,15 DÄO	0,40	$1,5 \times 10^{-3}$	5	130	0		
H	0,15 DMS	0,48	3×10^{-3}	5	110	97 ^{c)} , 70 ^{b)}	22	79% ^{c)}
I	0,15 DMS	0,48	3×10^{-3}	8	110	98 ^{c)}	22	83% ^{c)}
K	0,10 PSTME	0,57	4×10^{-3}	5	100	75 ^{c)}	18	85% ^{c)}
L	0,15 <i>tr.</i> -HHDMT	0,48	3×10^{-3}	5	120	99 ^{c)} , 38 ^{b)}	35	76% ^{c)}
M	0,15 <i>cis.</i> -HHDMP	0,48	3×10^{-3}	5	120	99 ^{c)} , 44 ^{b)}	32	71% ^{c)}
N	0,15 <i>tr.</i> -HHDMP	0,48	3×10^{-3}	5	120	99 ^{c)} , 60 ^{b)}	33	85% ^{c)}

a) Nach Umkristallisation.

b) Nach Destillation.

c) Rohprodukt.

d) Sehr langsame Reaktion.

DMT = Dimethylterephthalat

DMP = Dimethylphthalat

DÄO = Diäthylloxalat

DMS = Dimethylsuccinat

PSTME = Pyromellitsäure-tetramethylester

tr.-HHDMT = *trans*-Hexahydrodimethylterephthalat

cis.-HHDMP = *cis*-Hexahydrodimethylphthalat

tr.-HHDMP = *trans*-Hexahydrodimethylphthalat

Wie die Versuche A bis E dieser Tabelle zeigen, sind bei der Esteraustauschreaktion nicht alle Ti-Katalysatoren gleich wirksam. Neben Ti^I-Acetat eignet sich ebenfalls Cyclopentadienylthallium (5) gut für die Herstellung von Diglycidylterephthalat (3). Mit 5 als Katalysator können auch Diglycidylphthalat (14),

Diglycidylsuccinat (**22**) und Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-tetraglycidylester (**18**) hergestellt werden. Selbst die durch die eingangs beschriebene Umesterung mit Glycidol nicht zugänglichen Ester sterisch gehinderter Säuren wie *trans*-Cyclohexan-1,4-dicarbonensäure-diglycidylester (**35**), *cis*-Cyclohexan-1,2-dicarbonensäure-diglycidylester (**32**) und *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarbonensäure-diglycidylester (**33**) sind durch die mit 5 katalysierte Esteraustauschreaktion zwischen Glycidylacetat (**30**) und den entsprechenden Methylestern gewinnbar. Im Vergleich zur Umesterung mit Glycidol müssen hier allgemein höhere Temperaturen angewendet werden, was die Bildung von Nebenprodukten begünstigt. In den Fällen, in denen die Glycidylester flüssig sind und durch Destillation gereinigt werden, treten unter den thermischen Beanspruchungen gewisse Verluste infolge Zersetzung auf.

Teile dieser Arbeiten sind Gegenstand von Patentanmeldungen der *Ciba-Geigy AG* [16].

Experimenteller Teil

¹H-NMR.-Spektren wurden mit 60 MHz- und 100 MHz-Geräten von *Varian* aufgenommen, ¹³C-NMR.-Spektren mit dem Gerät *Varian XL-100*. Die IR.-Spektren registrierten wir mit Gitterspektrophotometern von *Beckman* und *Perkin Elmer*, die Massenspektren mit dem Gerät *MAT*, Modell CH 7 von *Varian*. Analytische gas-chromatographische Untersuchungen führten wir mit dem Gerät 1720 von *Varian* durch, wobei als Trennphase 3% XE-60 auf Chromosorb W, A.W.-DMCS (*Pierce Chemic. Comp.*) diente. Für dünnstichtchromatographische Untersuchungen wurden Silicagelplatten und als Laufmittel Gemische von Aceton mit Cyclohexan verwendet. Die Bestimmung der Epoxidgehalte erfolgte durch Titration [17].

Die Strukturen der synthetisierten Verbindungen wurden mit wenigen Ausnahmen NMR.-spektroskopisch bestätigt.

Glycidol (**2**) wurde uns von der Fa. *Degussa* zur Verfügung gestellt. Für die Herstellung reiner Glycidylester destillierten wir das Glycidol i.V.; Sdp. 54°/10 Torr.

Abkürzungen: RV.=Rotationsverdampfer, i.V.=im Vakuum, i.HV.=im Hochvakuum, RT.=Raumtemperatur, GC.=Gas-Chromatogramm, DC.=Dünnstichtchromatogramm, EG.=Epoxidgehalt in Äquivalenten Epoxid pro kg.

Apparatur für Umesterungs- und Esteraustauschreaktionen. Auf einem Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer befindet sich eine 20 cm hohe Füllkörperkolonne mit aufgesetztem heizbarem Rückflusskühler, dessen oberes Ende mit einem absteigenden Kühler und nachfolgender Vakuumvorlage verbunden ist. Durch Anlegen eines bestimmten konstanten Vakuums (Regler mit Manometer) wird - je nach Lösungsmittel - das Reaktionsgemisch bei der jeweils erforderlichen Innentemperatur zum Sieden gebracht, wobei sich die Dämpfe von Lösungsmittel und höhersiedenden Substanzen am beheizten Kühler kondensieren und über die Kolonne wieder in das Reaktionsgefäß zurückfließen. Die Temperatur des Kühlers muss so eingestellt werden, dass die entstehenden tief-siedenden Reaktionsprodukte bei dem jeweils vorhandenen Druck dampfförmig in den absteigenden Kühler gelangen und dort kondensiert werden können.

1. Katalysatoren. - Ti₂O₃, TiCl₄, TiNO₃, Ti₂CO₃, TiOCOCH₃, Ti(OCOCH₃)₃ · 1½ H₂O, Ti-Äthylat, Ti-Phenolat (**4**), Ti-Acetylacetonat (**6**) und Cyclopentadienylthallium (**5**) sind im Handel erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die folgenden Ti-Verbindungen wurden nach bekannten oder abgeänderten Vorschriften hergestellt:

Thallium-triisobutyrat. Man löst 4,08 g Ti(OCOCH₃)₃ · 1½ H₂O in 13 ml Isobuttersäure durch leichtes Erwärmen und dampft nach Zugabe von 20 ml Benzol im RV. ein. Der Rückstand wird in etwas Xylol gelöst; nach dem Eindampfen bei 70°/10 Torr erhält man einen kristallinen Rückstand, der aus einem Gemisch von 20 ml Cyclohexan und 8 ml Benzol umkristallisiert wird. Man saugt ab, wäscht mit Cyclohexan und trocknet bei 35° i.V.: 3,50 g (75,2%); Smp. 176-179° (Lit. [18], Smp. 179°).

N,N'-Äthylen-bis-salicylaldimin-di-thallium(I)-Salz (7). Man löst 2,31 g TiOCOCH₃ in einer heissen Lösung von 0,35 g Natrium in 24 ml 75proz. Äthanol und fügt in der Hitze eine heisse Lösung von 1,09 g N,N'-Äthylen-bis-salicylaldimin in 24 ml 95proz. Alkohol zu. Beim Erkalten kristallisiert 7 aus.

Absaugen, Waschen mit 95proz. Äthanol, Trocknen bei 60° i.V.: 2,28 g (84,3%) **7**; Smp. 233–234° (Zers.) [Lit. [19], Smp. 256–259° (Zers.)]. Das IR.-Spektrum stimmt mit den Literaturangaben [19] überein.

Xylyllithium-bis-trifluoracetat (**8**). 9,12 g Ti_2O_3 werden in 28 ml Trifluoressigsäure und 3,5 ml H_2O 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Ungelöste Anteile werden bei RT. abgesaugt, das Filtrat eingengt und der Rückstand 10 Std. bei 70°/0,07 Torr nachbehandelt. Man erhält 13,98 g rohes $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$. Davon werden 8,02 g in 25 ml heisser Trifluoressigsäure gelöst; nach dem Erkalten versetzt man mit 25 ml *m*-Xylol, worauf sich **8** sofort abscheidet. Absaugen, Waschen mit Xylol und Hexan, Trocknen bei 60° i.V.: 7,17 g (90,7% bez. auf $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$); Smp. 200–203° (Lit. [20], Smp. 162–187°).

Xylyllithiumdifluorid (**9**). In eine Lösung von 2,13 g **8** in 30 ml 95proz. Äthanol und 10 ml H_2O wird bei RT. langsam eine Lösung von 2,6 g NaF in 10 ml H_2O eingerührt, wobei sich zu Beginn ein Produkt abscheidet, das sich jedoch im Verlauf der Zugabe wieder löst. Gegen Ende der Zugabe scheidet sich **9** ab, das abgesaugt, mit 95proz. Äthanol gewaschen und bei 45° i.V. getrocknet wird: 1,09 g (78,7%) **9**; Smp. 185–190° (Zers.) (Lit. [21], Smp. 178–189°). Einengen des Filtrats ergibt weitere 0,22 g **9** vom Smp. 190–195° (Zers.); Gesamtausbeute 94,5%. Das IR.-Spektrum ist verschieden von dem des Ausgangsproduktes **8**.

Dixylyllithium-trifluoracetat (**10**). Man erwärmt 2,24 g **8** in 8 ml Triäthylphosphit 5 Min. auf 90°. **8** löst sich dabei teilweise und gleichzeitig scheidet sich **10** ab. Bei RT. fügt man langsam 8 ml H_2O zu; **10** wird nach 30 Min. abgesaugt, mit H_2O gewaschen und bei 60° i.V. getrocknet: 1,03 g (93,3%). Umkristallisation aus 125 ml Acetonitril ergibt 0,86 g **10** vom Smp. 254–257° (Zers.) (Lit. [21], Smp. 265–267°). Wird die Probe bei 245° in den Schmelzblock gebracht so beobachtet man einen Smp. von 264–267°.

Thalliumkatalysator **11**. Hergestellt nach [22]. Umkristallisation von 2,05 g aus 20 ml Benzol und Trocknen bei 35° i.V. ergibt 1,68 g **11** vom Smp. 115–116° (Lit. [22], Smp. 122–123°).

Thalliumkatalysator **12**. Dargestellt nach [22]; Ausbeute 81%; Smp. 125–126° (Lit. [22], Smp. 127,5–128°). **12** kann aus 20 Teilen Benzol umkristallisiert werden.

Thalliumkatalysator **13**. Man rührt ein Gemisch von 4,08 g $\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, 1,5 ml Norbornadien und 20 ml Chloroform bei RT. Nach 10 Min. hat sich bis auf etwas klebriges braunes Produkt alles gelöst; nach 30 Min. beginnt sich ein Festprodukt abzuscheiden. Man fügt weitere 30 ml Chloroform zu und rührt 5 Std. bei RT., wobei sich die Kristalle wieder lösen. Nach dem Filtrieren wird bei 35° Badtemperatur i.V. eingedampft, der Rückstand bei 35° mit 20 ml Chloroform gelöst, die Lösung von wenig Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat allmählich mit 50 ml Cyclohexan versetzt. Dabei kristallisiert **13** aus. Nach dem Kühlen im Eisschrank wird abgesaugt, mit einem Gemisch aus 25 ml Cyclohexan und 10 ml Chloroform gewaschen und bei 35° i.V. getrocknet: 3,35 g (71%) **13**; Smp. 112–113°. Die Schmelze wird wieder fest und schmilzt erneut bei 121–122° [Lit. [23], Smp. 116–119° (Zers.)]. Beim zweiten Smp. von 121–122° handelt es sich um den Smp. des TiOCOCH_3 (Smp. rein 126–128°), da sich **13** thermisch zersetzt. Bei einem Umkristallisationsversuch von 1,36 g **13** durch Aufkochen in 11 ml Acetonitril schieden sich aus der klaren Lösung bereits in der Hitze nach 1 Min. Kristalle von TiOCOCH_3 ab. Nach 5 Min. waren 85% des Acetates auskristallisiert.

2. Umesterungen von Carbonsäureestern mit Glycidol (2). - *Terephthalsäure-diglycidylester* (**3**). - 2.1. *Herstellung ohne Rückgewinnung des Katalysators*. 194 g Dimethylterephthalat (**1**) werden in 1200 ml Xylol und 177,6 g frisch destilliertem **2** bei 80° gelöst. Man fügt unter Rühren 2,9 g (0,0063 mol) Ti_2O_3 zu und bringt das Gemisch in der beschriebenen Apparatur durch Anlegen eines Vakuums von 110–120 Torr bei 80° Innentemperatur zum Sieden (Badtemp. 130°, Temp. des beheizten Kühlers 40°). Nach etwa 20–30 Min. setzt die Kondensation des gebildeten Methanols im absteigenden Kühler ein. Zur Aufrechterhaltung von 80° Innentemperatur sind gelegentliche leichte Korrekturen am Vakuum vorzunehmen. Die mittels DC. verfolgte Reaktion ist nach 14 Std. beendet, d.h. **1** ist nicht mehr und das intermediär entstehende Methyl-glycidyl-terephthalat nur noch in Spuren nachweisbar. Man filtriert die heisse Lösung vom Katalysator und geringen Mengen polymerer Anteile ab. Aus dem Filtrat kristallisiert **3** im Eisschrank über Nacht aus. Absaugen, Waschen mit Xylol und Trocknen bei 55° i.V. ergibt 216,7 g (77,9%) **3**; Smp. 103–106° (Lit. [4], 94–96°; [24], 108–109°); EG. 6,75 (Theorie 7,19). 5,0 g dieses Produktes werden noch 2mal aus jeweils 5 Teilen 2-Propanol umkristallisiert: 4,15 g reines **3**, Smp. 106–107°. Aufarbeitung der Mutterlauge: Man extrahiert die Lösung zur Entfernung des überschüssigen Glycidols 3mal mit je 100 ml H_2O , dampft die organische Phase ein und kristallisiert den Rückstand aus 300 ml 2-Propanol um: 46,0 g (16,5%) **3**; Smp. 103–106°, EG. 6,90. Gesamtausbeute 94,4%.

2.2. *Herstellung mit Rückgewinnung des Katalysators.* 194 g **1** werden wie zuvor in 550 ml Xylol mit 170,2 g **2** in Gegenwart von 0,53 g (0,002 mol) TlNO_3 innerhalb 14 Std. umgeestert. Durch Zugabe von 830 ml Chloroform wird **3** in Lösung gehalten. Man gibt nun 100 ml H_2O zu, filtriert von sehr wenig polymeren Anteilen ab, trennt im Scheidetrichter und wäscht noch 2mal mit je 100 ml H_2O aus. Die organische Phase wird bei 80° eingeeengt bis bei 200 Torr kein Chloroform mehr abdestilliert. Aus der zurückbleibenden Lösung kristallisiert **3** aus. Absaugen, Waschen mit Xylol und 15stdg. Trocknen i.V. ergibt 212,7 g (76,5%) **3**; Smp. $105\text{--}106^\circ$, EG. 7,04 (Theorie 7,19). Gehalt an Thallium < 7 ppm. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 32,9 g (11,5%) **3**; Smp. $101\text{--}103^\circ$; Thallium-Gehalt < 7 ppm.

Regeneration von TlNO_3 : Man bringt eine kleine mit Dowex 50 W beschickte Austauschersäule mit 6,5proz. HNO_3 -Lösung in die H^+ -Form, wäscht neutral und lässt die wässrige Phase aus der Extraktion durch die Säule fließen. Dabei wird das Thalliumsalz vollkommen aufgenommen (Jodid-Nachweis). Man eluiert mit 6,5proz. HNO_3 , dampft i.V. ein und kristallisiert den Rückstand aus 17 ml 80proz. Äthanol um: 0,41 g (77,4%) TlNO_3 . Einengen des Filtrats ergibt weitere 0,04 g (7,6%) TlNO_3 ; Gesamtausbeute 0,45 g (85,0%) TlNO_3 .

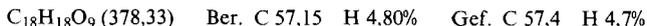
2.3. *Versuche mit weiteren Thallium-Katalysatoren.* Arbeitsweise nach Vorschrift 2.1, Ergebnisse siehe Tab. 2.

Phthalsäure-diglycidylester (14). 58,2 g (0,30 mol) Phthalsäure-dimethylester werden mit 53,3 g (0,72 mol) frisch destilliertem **2** in 300 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 0,82 g (0,002 mol) $\text{Tl}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ umgeestert. Im DC. sind nach $6\frac{1}{2}$ Std. nur noch Spuren des gemischten Esters nachweisbar. Man filtriert von einer Trübung ab, wäscht mit H_2O aus und dampft die organische Phase i.RV. bei 70° ein; Rückstand 78,6 g. Extraktion der wässrigen Phase mit Chloroform erhöht die Rohausbeute auf 83,0 g (99,5%). Das gesamte Produkt wird zur Entfernung des Lösungsmittels i.HV. bei 75° eine Stunde nachbehandelt; Ausbeute 80,9 g (98,6%) **14**; EG. 7,14 (Theorie 7,19). 6,35 g werden im Kugelrohrfen destilliert, wobei die Hauptmenge bei 167° Ofentemperatur/0,016 Torr übergeht. Man erhält 5,33 g (82,3%) **14**, Reinheit nach GC. $> 97\%$.

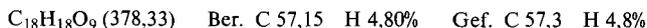
Isophthalsäure-diglycidylester (15). 388 g (2,00 mol) Isophthalsäure-dimethylester werden mit 340,4 g (4,60 mol) destilliertem **2** in 1150 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 1,06 g (0,004 mol) TlNO_3 umgeestert. Nach 8 Std. wird die Lösung bei RT. 3mal mit je 100 ml H_2O ausgewaschen. Man dampft die Xylollösungen i.RV. ein und entfernt Lösungsmittelreste durch 2stdg. Nachbehandlung bei 90° i.HV. Rohausbeute 546,5 g (98,2%) **15**; EG. 6,75 (Theorie 7,19); Smp. $65\text{--}68^\circ$, sintert ab 62° . 5,16 g werden im Kugelrohrfen bei 0,012 Torr destilliert, die Hauptmenge geht bei 170° Ofentemperatur über: 4,77 g (90,6%) **15**; EG. 6,94. 4,20 g des Destillats werden aus 17 ml 95proz. Äthanol umkristallisiert, abgesaugt, mit Hexan gewaschen und bei 50° i.V. getrocknet: 3,30 g (71,2%) **15**; Smp. $72\text{--}73^\circ$ (Lit. [4], Smp. $60\text{--}63^\circ$).



Benzol-1,3,5-tricarbonsäure-triglycidylester (16). 50,4 g (0,20 mol) Trimesinsäure-trimethylester werden mit 53,3 g (0,72 mol) **2** in 360 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 0,84 g (0,0018 mol) Tl_2O_3 umgeestert. Nach 7 Std. lassen sich im DC. nur noch Spuren des Methyl-diglycidylesters nachweisen; man bricht die Reaktion nach 10 Std. ab. Nach Filtration der warmen Lösung wird mit H_2O ausgewaschen und die Lösung i.RV. bei 60° eingedampft. Nach der Nachbehandlung des Rückstandes bei 60° i.HV. erhält man 69,0 g (91,2%) **16** vom Smp. $74\text{--}77,5^\circ$ (Lit. [4], Smp. $58\text{--}63^\circ$).

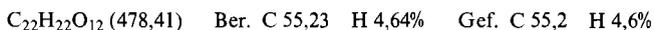


Benzol-1,2,4-tricarbonsäure-triglycidylester (17). 252,2 g (1,00 mol) Trimellitsäure-trimethylester werden mit 266,8 g (3,60 mol) frisch destilliertem **2** in 1500 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 4,2 g (0,0092 mol) Tl_2O_3 während 22 Std. umgeestert. Die warme Lösung wird filtriert, das klare gelbe Filtrat 3mal mit je 300 ml H_2O ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und i.RV. bei 60° eingedampft. Lösungsmittelreste werden i.HV. bei 60° entfernt: 325,6 g (86,1%) **17**. Das Öl (Lit. [4], flüssig) kann i.HV. nicht destilliert werden. EG. 7,70 (Theorie 7,93).



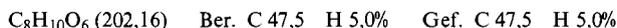
Benzol-1,2,4,5-tetracarbonäure-tetraglycidylester (18). 62,1 g (0,20 mol) Pyromellitsäure-tetramethylester werden mit 71,7 g (0,96 mol) **2** in 480 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 1,12 g (0,0025 mol)

Tl₂O₃ während 12 Std. umgeestert. Nach Zugabe von 600 ml Chloroform wird die Lösung warm filtriert und das Filtrat i.RV. bei 60° eingedampft: 95,7 g (100%) **18**; farbloses Pulver. Umkristallisation aus 350 ml Essigester ergibt 62,0 g (64,8%) **18** farbloses kristallines Produkt; EG. 8,3 (Theorie 8,36), Smp. 120–130° (Lit. [4], Smp. 113–123°).



3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure-tetraglycidylester (**19**). 62,2 g (0,15 mol) 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure-tetramethylester werden mit 53,3 g (0,72 mol) **2** in 360 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 0,84 g (0,0018 mol) Tl₂O₃ während 14 Std. umgeestert, dann wird heiss filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich ein Teil des Produktes als Öl ab. Dieses wird abgetrennt und in 200 ml Chloroform gelöst. Xylollösung und Chloroformlösung werden in gleicher Weise getrennt weiter aufgearbeitet: Man wäscht 3mal mit H₂O, trocknet mit Na₂SO₄, filtriert, dampft i.RV. bei 60° ein und entfernt Lösungsmittelreste bei 60° i.HV. Ausbeuten an **19**: aus Xylollösung 6,3 g (7,2%) gelbliches, i.HV. nicht destillierbares Öl; EG. 6,39 (Theorie 6,87); aus Chloroformlösung 73,4 g (84%) honigfarbenedes Öl, EG. 6,65.

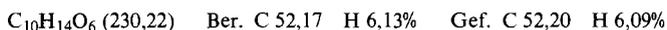
Oxalsäure-diglycidylester (**20**). 204,4 g (1,40 mol) Oxalsäure-diäthylester werden mit 248,5 g (3,36 mol) frisch destilliertem **2** in 1400 ml Xylol in Gegenwart von 3,78 g (0,009 mol) Tl(OCOCH₃)₃ · 1½ H₂O bei 80° umgeestert, wobei die Temperatur des beheizten Kühlers 45° beträgt. Die im GC. verfolgte Reaktion ist nach 6 Std. praktisch beendet. Man filtriert von wenig Ungelöstem ab, lässt auskristallisieren, saugt ab, wäscht mit Xylol und Hexan und trocknet bei 55° i.V.: 239,7 g (84,7%) **20**; Smp. 90–96°, EG. 9,12 (Theorie 9,90). Man kristallisiert aus 6 Teilen Benzol/Cyclohexan 3:1 um und trocknet bei 55° i.V.: 190,1 g (67,2%), Smp. 90–98°, EG. 9,57. Nach wiederholter Umkristallisation aus 5 Teilen Methyläthylketon erhöht sich der Smp. auf 100–104° (Lit. [5], Smp. nicht angegeben).



Malonsäure-diglycidylester (**21**). Man estert 66,0 g (0,50 mol) Malonsäure-dimethylester mit 88,8 g (1,20 mol) destilliertem **2** in 450 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 1,35 g (0,0033 mol) Tl(OCOCH₃)₃ · 1½ H₂O um. Nach 5 Std. ist die Reaktion nach dem GC. weitgehend beendet. Beim Erkalten scheidet sich **21** als Öl ab. Man dampft alles i.RV. ein, löst in 400 ml Benzol und wäscht zur Entfernung von Katalysator und überschüssigem Glycidol mit H₂O. Nach Eindampfen i.RV. erhält man 94,3 g (87,2%) **21**; EG. 8,22 (Theorie 9,25). 7,66 g werden im Kugelrohrföfen destilliert: 6,12 g (69,7%), wovon die Hauptmenge bei 140° Ofentemperatur/0,014 Torr übergeht.



Bernsteinsäure-diglycidylester (**22**). 36,5 g (0,25 mol) Bernsteinsäure-dimethylester werden mit 44,4 g (0,60 mol) **2** in 300 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 0,73 g (0,0016 mol) Tl₂O₃ umgeestert. Nach 9 Std. ist im DC. nur noch eine Spur des gemischten Esters nachweisbar. Man filtriert die warme Lösung vom Katalysator ab und dampft i.RV. ab: 58,6 g Rohprodukt, 6,20 g werden im Kugelrohrföfen bei 0,0004 Torr destilliert: 4,62 g (76,0%); Reinheit nach GC. > 97%. Das Produkt erstarrt bei RT. Für die Analyse werden 2,0 g aus 9 ml 2-Propanol umkristallisiert und bei 40° i.V. getrocknet: 1,78 g; Smp. 53–57°. Nach zwei weiteren Umkristallisationen erhöht sich der Smp. auf 56–60° (Lit. [5], Smp. nicht angegeben).



Adipinsäure-diglycidylester (**23**). 348 g (2,00 mol) Adipinsäure-dimethylester werden mit 355 g (4,80 mol) destilliertem **2** in 2000 ml Xylol in Gegenwart von 5,1 g (0,0125 mol) Tl(OCOCH₃)₃ · 1½ H₂O bei 80° umgeestert. Nach 12 Std. lassen sich im GC. weniger als 5% des Methyl-glycidylesters nachweisen. Man filtriert bei RT. von einer Trübung ab, extrahiert mit H₂O und dampft i.RV. ein: 490,2 g (95%) **23**; EG. 6,91 (Theorie 7,75). 250 g Rohprodukt werden i.HV. destilliert: 187,9 g (75,4% der eingesetzten Menge entspr. 71,4% d. Th.) **23**, Sdp. 150–155°/0,06 Torr, Smp. 41–45° (Lit. [5], Smp. 48,7–50,8°). 2,82 g Rohprodukt werden aus 20 ml Cyclohexan und 12 ml Benzol umkristallisiert. Bei 20° setzt die Kristallisation ein. Man kühlt 3 Std. im Eisschrank (+8°), saugt ab, wäscht mit 28 ml kaltem Cyclohexan/Benzol 5:2, danach mit Cyclohexan und trocknet über Nacht bei 30° i.V.: 2,13 g, Smp. 43–47°.



Sebacinsäure-diglycidylester (24). 69,0 g (0,30 mol) Sebacinsäure-dimethylester werden mit 67,3 g (0,91 mol) frisch destilliertem **2** in 300 ml Xylol in Gegenwart von 0,90 g (0,0035 mol) TiNO_3 bei 80° umgeestert. Nach 24 Std. enthält das Gemisch neben **24** noch ca. 15% Methyl-glycidylester. Man filtriert polymere Anteile ab, wäscht mit H_2O und dampft i.R.V. ab: 93,4 g (99%) Rohprodukt. Das Produkt wird bei RT. kristallin, 5,3 g werden bei 0,01 Torr im Kugelrohrföfen destilliert, wobei 4,26 g bei 146° Ofentemperatur übergehen, die nach GC. etwa 7% an gemischtem Ester enthalten. 1,00 g Destillat wird aus 9 ml Cyclohexan/2-Propanol 9:1 umkristallisiert, wobei man bei 26° impft und im Wasserbad innerhalb 3 Std. langsam auf 15° abkühlt. Man saugt kalt auf einer im Eisschrank vorgekühlten Nutsche ab, wäscht mit kaltem Lösungsmittelgemisch, dann mit Cyclohexan und trocknet im Exsikkator bei 25°/15 Torr: 0,53 g; Smp. 42–43° (Lit. [5], Smp. nicht angegeben).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (316,39) Ber. C 60,74 H 8,92% Gef. C 60,78 H 8,43%

Fumarsäure-diglycidylester (25). 43,2 g (0,30 mol) Fumarsäure-dimethylester werden mit 53,3 g (0,72 mol) destilliertem **2** in 250 ml Xylol bei 60° in Gegenwart von 0,53 g (0,002 mol) TiOCOCH_3 umgeestert. Nach 6 Std. sind nach GC. noch 5% an Methyl-glycidylester nachweisbar. Man bricht die Reaktion ab, filtriert, wäscht mit H_2O unter Zusatz von etwas Chloroform (um die Kristallisation zu verhindern) und dampft i.R.V. ein: 72,0 g Rohprodukt, das bei RT. kristallin erstarrt. 5,0 g werden im Kugelrohrföfen bei maximal 210°/0,01 Torr destilliert: 4,12 g (86,6%) **25**; EG. 8,56 (Theorie 8,76). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol und Trocknen bei 50° i.V. Smp. 76–80°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (228,20) Ber. C 52,64 H 5,30% Gef. C 52,69 H 5,40%

Als Nebenprodukt entsteht das Addukt von Glycidol an die C=C-Bindung von **25**, der α -Glycidyl-oxy-bernsteinsäure-diglycidylester [25]. Er ist in der höchst siedenden Fraktion der Destillation angereichert und erscheint im GC. (XE-60) mit grösserer Retentionszeit als **25**. Für ein Massenspektrum wurde diese Triglycidylverbindung am Detektorausgang in ein Glasröhrchen kondensiert. Bei 70 eV ist der Molekularpik ($M=302$) nicht erkennbar; hingegen erscheinen Fragmente bei m/e 245

($M-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$) und 201 ($M-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{COOCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$). – ^{13}C -NMR.-Untersuchungen in DCCl_3 an einer zu etwa 50% angereicherten Fraktion beweisen die Struktur des Triepoxids.

2,2,6,6-Tetra-(β -carboglycidyl-oxyäthyl)-cyclohexanon (26). 265,5 g (0,60 mol) 2,2,6,6-Tetra-(β -carbomethoxyäthyl)-cyclohexanon (hergestellt durch Tetracyanäthylierung von Cyclohexanon, Hydrolyse und Veresterung [26]) werden mit 213 g (2,88 mol) frisch destilliertem **2** in 1150 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 0,64 g (0,0024 mol) TiNO_3 umgeestert. Im DC. lassen sich die als Zwischenprodukte auftretenden Mono-, Di- und Triepoxide neben **26** nachweisen. Nach 14 Std. sind nur noch Spuren des Methyl-triglycidylesters nachweisbar, und **26** scheidet sich beim Erkalten als Öl ab. Man entfernt das Xylol i.R.V., löst den Rückstand in 600 ml CHCl_3 und wäscht mit H_2O aus. Erneutes Eindampfen und Nachbehandlung des Rückstands bei 100°/0,03 Torr ergibt 365,0 g (99,7%) **26** als dickflüssiges, i.H.V. nicht destillierbares Öl; EG. 6,20 (Theorie 6,55). Die gelchromatographische Untersuchung ergibt für den Hauptpik 93,5% der gesamten Pikflächen.

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_{13}$ (610,65) Ber. C 59,01 H 6,93% Gef. C 59,3 H 7,0%

3-Glycidyl-oxy-propionsäure-glycidylester (27). 149 g (0,85 mol) 3-Glycidyl-oxy-propionsäure-äthylester werden mit 95 g (1,28 mol) **2** in 245 ml Xylol in Gegenwart von 1,24 g (0,0026 mol) Ti_2O_3 12 Std. umgeestert. Man filtriert, wäscht 3mal mit je 100 ml H_2O aus und dampft i.R.V. ein: 58,0 g (33,5%) Rohprodukt **27**; EG. 8,82 (Theorie 9,89). Zur Entfernung tiefsiedender Anteile wird bei 125° Badtemperatur/0,02 Torr nachbehandelt. Der Rückstand beträgt 43,3 g (25,2%) und zeigt im GC. nur Spuren von tiefsiedenden Nebenprodukten; EG. 9,51. Von diesem Produkt sind 90% im Kugelrohrföfen bei 0,01 Torr destillierbar; das Destillat besteht nach GC. aus reinem **27**. Da das Produkt in H_2O immerhin mässig löslich ist, werden die oben erhaltenen Wasserphasen 3mal mit Chloroform (150, 80, 80 ml) extrahiert und die Extrakte i.R.V. eingedampft. Der Rückstand von 91,0 g (53%) **27** (EG. 9,11) wird wie zuvor i.H.V. nachbehandelt, wodurch auch mitextrahiertes Glycidol entfernt wird; Ausbeute 78,3 g (45,6%), EG. 8,98. Von diesem Produkt sind 84,3% im Kugelrohrföfen bei 0,01 Torr destillierbar; das Destillat besteht nach GC. aus reinem **27**. Die Gesamtausbeute an Reinprodukt beträgt damit 102,9 g (51%).

27 kann auch durch Anlagerung von Glycidol an Acrylsäure-glycidylester nach folgender Vorschrift gewonnen werden: Man mischt 81,4 g (1,1 mol) **2** mit 128,1 g (1,0 mol) Acrylsäure-glycidylester. Zu einem Drittel dieses Gemisches tropft man zuerst bei 40° innerhalb 10 Min. unter Rühren 5 ml einer 40proz. methanolischen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd, dann die restlichen zwei Drittel des Gemisches zu, wobei die Temperatur durch Kühlung auf 50° gehalten wird. Man verfolgt die Reaktion mittels IR.-Spektren. Nach 50 Min. Reaktionsdauer haben die Intensitäten der Banden bei 1615 und 1630 (C=C), 1290, 1055, 985 und 810 cm⁻¹ sehr stark abgenommen. Man neutralisiert mit 8 ml Eisessig, löst alles in 500 ml CHCl₃, wäscht 4mal mit 50 ml H₂O aus und dampft i.RV. bei 50°/15 Torr zu 178,9 g (88,5%) rohem **27** ein; EG. 9,43 (Theorie 9,89). Beim Versuch eine grössere Menge i.HV. zu destillieren wurde beim Sdp. 102°/0,01 Torr (Lit. [25], keine Angaben) teilweise Rückspaltung in Glycidol und Acrylsäure-glycidylester beobachtet. 4,10 g Rohprodukt lassen sich im Kugelrohr bei 0,01 Torr destillieren, wobei 3,27 g **27** mit etwa 90proz. Reinheit isoliert werden. Nochmalige Destillation ergibt eine im GC. zu über 96% reine Probe, die gemäss IR.- und NMR.-Spektren mit dem oben durch Umesterung gewonnenen **27** identisch ist.

C₉H₁₄O₃ (202,21) Ber. C 53,46 H 6,98% Gef. C 53,38 H 6,97%

trans,trans-2,4-Hexadiensäure-glycidylester (**28**). 126,1 g (1,00 mol) Sorbinsäure-methylester werden mit 88,9 g (1,20 mol) **2** in 480 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 0,56 g (0,0012 mol) Ti₂O₃ während 38½ Std. umgeestert. Die warme Lösung wird filtriert, das Filtrat i.RV. bei 60° eingedampft und i.HV. bei 60° von Lösungsmittelresten befreit: 155,6 g (92,5%) **28**; rötliches Öl. Destillation i.HV. ergibt 105,1 g (62,5%) **28** als farbloses Öl vom Sdp. 75°/0,4 Torr (Lit. [27], Sdp. 116-17°/3 Torr); EG. 5,89 (Theorie 5,95).

C₉H₁₂O₃ (168,19) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 63,9 H 7,3%

trans-4,5-Epoxy-trans-2-hexen-carbonsäure-glycidylester (**29**). 28,4 g (0,20 mol) trans-4,5-Epoxy-trans-2-hexen-carbonsäure-methylester [28] werden mit 17,8 g (0,24 mol) **2** in 240 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 0,28 g (0,00061 mol) Ti₂O₃ während 36 Std. umgeestert. Die warme Lösung wird filtriert und i.RV. bei 60° eingedampft: 33,8 g (91,7%); EG. 10,22 (Theorie 10,86). Nach Destillation i.HV. beträgt die Ausbeute 25,3 g (68,7%) **29**, Sdp. 78°/0,2 Torr, EG. 10,86.

C₉H₁₂O₄ (184,19) Ber. C 58,69 H 6,57% Gef. C 58,3 H 6,6%

Essigsäure-glycidylester (**30**). Man erhitzt unter Rühren 2380 g (27,0 mol) Essigsäure-äthylester mit 500 g (6,75 mol) frisch destilliertem **2** und destilliert nach Zugabe von 9,00 g (0,034 mol) TiNO₃ ein Gemisch von Äthanol und Essigsäure-äthylester langsam über eine Füllkörperkolonne mit automatisch gesteuertem Kolonnenkopf ab, dessen Abnahmetemperatur auf 73° eingestellt wird. Nach 6 Std. sind 500 ml abdestilliert; sie werden durch 500 ml frischen Essigsäure-äthylester ersetzt. Nach weiteren 18 Std. sind insgesamt 1660 ml abdestilliert, und in der Reaktionslösung lässt sich im GC. kein Glycidol mehr nachweisen. Man filtriert von Ungelöstem ab und dampft i.RV. ein: 644,5 g (82,2%) **30**. Nach dem Lösen in 1500 ml CHCl₃, Auswaschen mit 3 Portionen H₂O (3×250 ml) und Eindampfen i.RV. bleiben 569,7 g (72,7%) **30** zurück. Destillation über eine 40 cm hohe Füllkörperkolonne ergibt 96,3 g (12,3%) Vorlauf, welcher nach GC. zu 95% aus **30** besteht, und 378,2 g (48,2%) reines **30** vom Sdp. 71°/18 Torr (Lit. [29], Sdp. 82-84°/40 Torr).

Buttersäure-glycidylester (**31**). In der beschriebenen Apparatur stellt man den beheizten Kühler auf 45° ein. 1532 g (15,0 mol) Buttersäure-methylester und 370 g (5,0 mol) destilliertes **2** werden bei 80° in Gegenwart von 5,43 g (0,013 mol) Ti(OCOCH₃)₃ · 1½ H₂O während 5 Std. umgeestert. Der Katalysator wird dabei in drei gleich grossen Portionen in Zeitabständen von 1½ Std. zugegeben. Man filtriert danach von wenig Ungelöstem ab und destilliert i.V. über eine 30 cm hohe Füllkörperkolonne. Dabei geht zunächst Buttersäure-methylester vom Sdp. 40°/70 Torr über; danach destilliert **31** bei 56°/4 Torr (Lit. [29, 30], keine Angaben): 652,3 g (90,5%) im GC. einheitliches Produkt; das IR.-Spektrum stimmt vollkommen mit den Literaturangaben [30] überein (insbesondere die Epoxidbanden bei 854 und 911 cm⁻¹).

3. Umesterungen von Carbonsäureestern mit Alkylalkoholen. - Terephthalsäure-di-n-butylester (**38**), Terephthalsäure-di-sec-butylester (**40**) und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonensäure-di-n-hexylester (**41**) wurden durch Umesterung der entsprechenden Methylester mit den zugehörigen Alkoholen unter

Verwendung von Ti-Katalysatoren hergestellt (vgl. *Tabelle 3*). Die Aufarbeitung erfolgte durch Destillation. **38**, Sdp. 123°/0,13 Torr; **40**, Sdp. 107°/0,12 Torr; **41**, Sdp. 155–60°/0,3 Torr.

4. Umesterungen von Alkoxysilanen mit Glycidol (2). – Die Reaktionen werden in der beschriebenen Apparatur analog den Umesterungen der Carbonsäureester durchgeführt.

Dimethyl-diglycidyl-oxy-silan (42). 29,7 g (0,20 mol) Dimethyl-diäthoxy-silan werden mit 35,6 g (0,48 mol) frisch destilliertem **2** in 240 ml Toluol bei 80° in Gegenwart von 0,56 g (0,0012 mol) Ti_2O_3 umgeestert. Nach 8 Std. ist im GC. neben **42** nur noch eine Spur von Dimethyl-äthoxy-glycidyl-oxy-silan nachweisbar. Man filtriert und dampft i.RV. bei 60° ein: 40,1 g (98,1%) **42**; gelbliche Flüssigkeit. Destillation i.HV. ergibt 31,1 g (77,4%) reines **42** vom Sdp. 63°/0,4 Torr (Lit. [31], 84°/0,5 Torr); EG. 9,72 (Theorie 9,79).

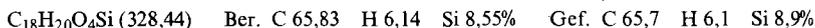


Ersetzt man Ti_2O_3 durch andere Ti-Katalysatoren, so erhält man die in *Tabelle 5* aufgeführten Ausbeuten.

Tabelle 5. Ausbeuten an Dimethyl-diglycidyl-oxy-silan (42) mit verschiedenen Katalysatoren

Katalysator			Reaktions- dauer (Std.)	Rohausbeute		Reinausbeute		EG.
	(g)	(mol)		(g)	(%)	(g)	(%)	
$TiNO_3$	0,15	0,00056	14	36,9	90,2	30,7	75,1	9,70
12	0,458	0,001	4½	26,0	63,5	21,5	52,5	9,62
7	0,333	0,00049	8	30,8	75,3	22,1	54,1	9,68

Diphenyl-diglycidyl-oxy-silan (43). a) 48,9 g (0,20 mol) Diphenyl-dimethoxy-silan werden mit 35,6 g (0,48 mol) **2** in 240 ml Xylol bei 80° in Gegenwart von 0,56 g (0,0012 mol) Ti_2O_3 während 14 Std. umgeestert. Man filtriert die warme Lösung, wäscht 3mal mit H_2O , trocknet mit Na_2SO_4 , dampft i.RV. bei 60° ein und entfernt Lösungsmittelreste und Glycidol i.HV. bei 60°: 61,4 g (93,5%) **43**; gelbliche Flüssigkeit, EG. 6,08 (Theorie 6,09).

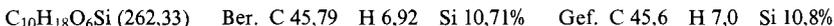


Kleine Mengen lassen sich im Kugelrohrfen bei 185° Ofentemperatur und 0,08 Torr destillieren, wobei 91,5% der eingesetzten Menge isolierbar sind (Lit. [32], Sdp. 197–205°, Druck nicht angegeben; [31], Sdp. 184°/0,4 Torr).

b) Arbeitet man wie zuvor, jedoch ohne Lösungsmittel, so beträgt die Ausbeute nach 14 Std. 47,4 g (72,2%); EG. 6,09.

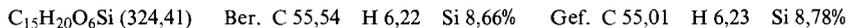
c) Ersetzt man in a) Ti_2O_3 durch $TiNO_3$ oder **7**, so erhält man bei gleicher Arbeitsweise folgende Ausbeuten an **43**: mit 0,176 g (0,00066 mol) $TiNO_3$ nach 5¼ Std. 62,9 g (95,4%), EG. 5,92; mit 0,222 g (0,00033 mol) **7** nach 5 Std. 60,8 g (92,6%), EG. 5,69.

Methyl-triglycidyl-oxy-silan (44). a) 26,7 g (0,15 mol) Methyl-triäthoxy-silan werden mit 40,0 g (0,54 mol) frisch destilliertem **2** in 270 ml Toluol bei 90° in Gegenwart von 0,63 g (0,0014 mol) Ti_2O_3 während 4½ Std. umgeestert. Nach Zugabe von 100 ml $CHCl_3$ wird warm filtriert, bei RT. 3mal mit H_2O ausgewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, i.RV. eingedampft und i.HV. bei 60° nachbehandelt: 36,6 g (92,9%) **44**; EG. 10,79 (Theorie 11,44). Destillation i.HV. ergibt 22,0 g (55,9%) im GC. einheitliches **44** vom Sdp. 127°/0,26 Torr.



b) Bei Verwendung von 0,30 g (0,0011 mol) $TiNO_3$ und 270 ml Chlorbenzol erhält man beim Arbeiten wie unter a) nach 12½ Std. 32,2 g (81,9%) rohes **44**; EG. 10,88; nach Destillation i.HV. Reinausbeute 23,8 g (60,6%).

Phenyl-triglycidyl-oxy-silan (45). – a) 36,1 g (0,15 mol) Phenyl-triäthoxy-silan werden mit 40,0 g (0,54 mol) frisch destilliertem **2** in 270 ml Toluol bei 90° in Gegenwart von 0,63 g (0,0014 mol) Ti_2O_3 während 5 Std. umgeestert. Aufarbeitung wie für **44** ergibt 38,6 g (79,3%) Rohprodukt; EG. 9,09 (Theorie 9,25). Nach Destillation i.HV.: 26,9 g (55,3%) reines **45**; farblose Flüssigkeit vom Sdp. 152°/0,2 Torr (Lit. [33], keine Angabe), EG. 9,25.



b) Mit 0,60 g (0,0023 mol) TiNO_3 als Katalysator erhält man nach $10\frac{1}{2}$ Std. 35,0 g (71,8%) rohes **45**; EG. 8,61; nach Destillation i.HV. Reinausbeute 21,5 g (44,2%), EG. 9,25.

Tetraglycidyloxy-silan (46). 30,4 g (0,20 mol) Tetramethoxy-silan werden mit 71,1 g (0,96 mol) frisch destilliertem **2** in 270 ml Toluol bei 90° in Gegenwart von 0,84 g (0,0018 mol) Ti_2O_3 während $4\frac{1}{2}$ Std. umgeestert. Aufarbeitung wie für **44** ergibt 41,8 g (65,2%) rohes **46**; EG. 12,03 (Theorie 12,49). Nach Destillation i.HV. Reinausbeute 19,1 g (29,8%); farblose Flüssigkeit vom Sdp. $165\text{--}174^\circ/0,12$ Torr (Lit. [34], Zers. bei Destillation unter 1-2 Torr; [33], keine Angaben), EG. 12,49.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{Si}$ (320,37) Ber. C 44,99 H 6,29 Si 8,77% Gef. C 44,71 H 6,35 Si 9,09%

5. Esteraustauschreaktionen von Methylestern mit Glycidylacetat (30). - Beim Arbeiten in der Umesterungsapparatur wird entstehendes Methylacetat ständig entfernt. Unter den in der *Tabelle 4* angegebenen Bedingungen lassen sich so die Verbindungen **3**, **14**, **18**, **22**, **32**, **33** und **35** synthetisieren. Als Beispiel wird die Herstellung von **32**, **33** und **35** genauer beschrieben.

cis-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-diglycidylester (32). 30,0 g (0,15 mol) *cis*-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (aus *cis*-Hexahydrophthalsäureanhydrid mit Methanol in Anlehnung an *Smith* [35] hergestellt) und 55,6 g (0,48 mol) **30** werden in 200 ml Xylol bei 120° in Gegenwart von 0,81 g (0,003 mol) **5** umgesetzt. Nach 18 Std. sind im GC. neben **32** noch 15% des Methyl-glycidylesters nachweisbar. Man filtriert von Ungelöstem ab, dampft i.RV. ein und entfernt Lösungsmittelreste und überschüssiges **30** bei 80° i.HV.: 42,5 g (99%) Rohprodukt; EG. 4,99 (Theorie 7,03). Quantitative GC.-Untersuchungen mit Benzol-1,2,4-tricarbonsäure-trimethylester als innerem Standard ergeben einen Gehalt von 70% **32** im Rohprodukt. Durch Destillation von 5,08 g im Kugelrohrföfen erhält man bei $150\text{--}160^\circ$ Ofentemperatur/0,02 Torr 2,20 g (43,7%) **32**, das im GC. einheitlich ist; EG. 7,03; IR.-Banden des Oxiranringes bei 857 und 911 cm^{-1} .

trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-diglycidylester (33). 30,0 g (0,15 mol) *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (durch Isomerisierung von *cis*-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure [36] und Veresterung mit Methanol [35] hergestellt) werden bei 120° mit 55,6 g (0,48 mol) **30** in 200 ml Xylol in Gegenwart von 0,81 g (0,003 mol) **5** umgesetzt. Nach 14 Std. sind im GC. neben **33** noch 10% des gemischten Esters nachweisbar. Aufarbeitung wie für **32** ergibt 42,6 g (99,9%) Rohprodukt; EG. 5,97 (Theorie 7,03). 5,84 g werden im Kugelrohrföfen bei $145\text{--}155^\circ/0,02$ Torr destilliert: 3,51 g **33**; Reinheit nach GC. 97%.

trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure-diglycidylester (35). - *Vorstufen*: Das durch Hydrierung von **1** mit *Raney*-Nickel erhaltene Gemisch von *cis*- und *trans*-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure-dimethylester [37] ergibt bei der Hydrolyse ein Gemisch der entsprechenden Carbonsäuren [38], die durch Extraktion mit CHCl_3 in die reinen *cis*- und *trans*-Säuren aufgetrennt werden [39]. Die *trans*-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure wird dann mit Methanol in den Diester umgewandelt [35].

30,0 g (0,15 mol) *trans*-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure-dimethylester werden mit 55,6 g (0,48 mol) **30** bei 120° in 200 ml Xylol in Gegenwart von 0,81 g (0,0030 mol) **5** umgesetzt. Nach 16 Std. (im GC. sind neben **35** noch etwa 40% des Methyl-glycidylesters nachweisbar) filtriert man die Lösung, wäscht sie mit H_2O , dampft i.RV. bei 60° ein und entfernt tiefsiedende Anteile i.HV. bei 60° : 42,2 g; EG. 5,34 (Theorie 7,03); das Produkt wird bei RT. fest. Eine kleine Menge von gas-chromatographisch einheitlichem **35** lässt sich durch Destillation im Kugelrohrföfen bei $155\text{--}165^\circ/0,02$ Torr erhalten; Smp. $89\text{--}91^\circ$ (Lit. [4], Smp. $88\text{--}90^\circ$), EG. 6,92.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Batzer, F. Lohse*, «Ullmanns Encyclopädie der techn. Chem.», 4. Auflage, Bd. 10, 563, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [2] *Degussa*, Deutsche Auslegeschrift 2.408.948 (1974).
- [3] *M. Weigert, A. Kleemann & G. Schreyer*, Chemiker-Ztg. 1975, 19.
- [4] *S. R. Sandler & F. R. Berg*, J. of chem. and Eng. Data 1966, 447.
- [5] *G. Maerker, H. A. Monroe & W. S. Port*, J. appl. Polymer Sci. 1963, 301.
- [6] *K. Mori, M. Tominaga, T. Takigawa & M. Matsui*, Synthesis 1973, 790.
- [7] *Y. C. Young*, Canad. J. Chemistry 53, 2530 (1975).
- [8] *S. Bittner, Z. Barneisn & S. Felix*, Tetrahedron Letters 44, 3871 (1975).
- [9] *Toray Industries Inc.*, Jap. Patent 7.343.329 (1970).

- [10] E. Müller in *Houben-Weyl*, «Methoden der organischen Chemie», Band 14/2, S. 9, 13, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963; R. E. Wilfong, *J. Polymer Sci.* 54, 385 (1961).
- [11] K. Tomita & H. Ida, *Polymer* 16, 185 (1975); K. Tomita, *ibid.* 17, 221 (1976); K. Kimoto & T. Toda, *Kogyo Kagaku Zasshi* 67, 909 (1964) [Chem. Abstr. 61, 10550 (1964)]; H. Zimmermann & E. Schaaf, *J. prakt. Chem.* 312, 660 (1970).
- [12] Ugilor, Franz. Patent 2.088.971 (1972).
- [13] H. Henecka in *Houben-Weyl*, «Methoden der organischen Chemie», Band 8, S. 529, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.
- [14] Degussa, Deutsche Auslegeschrift 1.942.557 (1969).
- [15] Degussa, Deutsche Offenlegungsschrift 2.107.084 (1971).
- [16] Ciba-Geigy AG, Deutsche Offenlegungsschrift 2.602.157 (1975); Schweizerische Patentanmeldungsnummern 14496 (1975) und 15719 (1975).
- [17] R. R. Jay, *Analyt. Chemistry* 36, 667 (1964).
- [18] E. C. Taylor, H. W. Altland & G. McGillivray, *Tetrahedron Letters* 1970, 5285; V. P. Glushkova & K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 103, 615 (1955).
- [19] R. J. Cozens, K. S. Murray & B. O. West, *Austral. J. Chemistry* 23, 683 (1970).
- [20] A. McKillop, J. D. Hunt, M. J. Zelesko, J. S. Fowler, E. C. Taylor, G. McGillivray & F. Kienzle, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 4841 (1971).
- [21] A. McKillop & J. D. Hunt, *J. organometal. Chemistry* 24, 77 (1970).
- [22] H. J. Kabbe, *Liebigs Ann. Chem.* 656, 204 (1962).
- [23] K. C. Pande & S. Winstein, *Tetrahedron Letters* 1964, 3393.
- [24] Henkel, Engl. Patent 735.001 (1955).
- [25] Shell, US-Patent 2.925.426 (1960).
- [26] H. A. Bruson & T. W. Riener, *J. Amer. chem. Soc.* 64, 2850 (1942).
- [27] Y. Iwakura, N. Nakabayashi & M. H. Lee, *Makromol. Chem.* 78, 157 (1964).
- [28] Y. Suhara & T. Minami, *Bull. chem. Soc. Jap.* 39, 1968 (1966).
- [29] Upjohn Co., US-Patent 2.629.734 (1953).
- [30] W. A. Patterson, *Analyt. Chemistry* 26, 823 (1954).
- [31] Agfa-Gevaert, Deutsche Offenlegungsschrift 1.957.625 (1968).
- [32] Shell, US-Patent 2.730.532 (1956).
- [33] V. J. Pakhomov & T. S. Bazhenova, *Plasticheskie Massy* 1966, 18.
- [34] A. Wende & H. Priebe, Deutsche Auslegeschrift 1.069.625 (1958).
- [35] H. A. Smith & T. Fort, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4000 (1956).
- [36] S. Siegel & G. S. McCaleb, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3655 (1959).
- [37] S. Siegel & J. M. Komarmy, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2547 (1960).
- [38] F. Fichter & T. Holbro, *Helv.* 21, 141 (1938).
- [39] P. C. Guha & G. D. Hazra, *J. Indian Inst. Sci.* 22A, 263 (1939) [Chem. Abstr. 34, 2822^s (1940)].