

Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocumol) in Gegenwart von Kobaltpicolinat

Von

A. D. Stefanova, D. I. Dimitrov und L. K. Jankov
Hochschule für Chemische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Mai 1971)

Oxidation of 1,2,4-Trimethylbenzene in the Presence of Cobaltous Picolinate

The liquid phase oxidation of 1,2,4-trimethylbenzene with air and mixtures of air and oxygen in the presence of cobaltous picolinate was examined. It was found, that this catalyst turns the oxidation to 3,4-dimethyl benzoic, 2,4-dimethyl benzoic, 2-methyl terephthalic and trimellitic acids; 3,4-dimethylbenzyl alcohol and 3,4-dimethylbenzaldehyde were found as intermediate products in the neutral components. Analytical and preparative thin layer chromatography, gas chromatography, infrared spectrometry and nuclear magnetic resonance are used for qualitative and quantitative analysis of the components, contained in the oxidate.

Bei der Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol mit Luft oder an Sauerstoff angereicherter Luft lenkt Cobalt(II)-picolinat die Oxydation in Richtung auf 2,4-Dimethyl- und 3,4-Dimethylbenzoesäure, 2-Methylterephthalsäure und Trimellithsäure; als Zwischenprodukte wurden 3,4-Dimethylbenzaldehyd und -benzylalkohol in der Neutralfraktion gefunden. Zum Nachweis bzw. der Identifizierung der Komponenten des Oxydationsproduktes wurden analytische und präparative Dünnschichtchromatographie, Gaschromatographie sowie IR- und NMR-Spektroskopie herangezogen.

In den letzten Jahren gewinnt die technische Oxydation des 1,2,4-Trimethylbenzols an Bedeutung, hauptsächlich zur Herstellung von Trimellithsäure und ihrem Anhydrid. Sie werden angewandt bei der Herstellung von wasserlöslichen Alkydharzen, Weichmachern, für Fungizide und Insektizide.

Zur Gewinnung der Trimellithsäure oxydiert man 1,2,4-Trimethylbenzol mit Luft oder einem Sauerstoff/Luftgemisch in Anwesenheit von Kobaltstearat¹⁻³ und anschließend zusätzlich mit 20proz. Salpetersäure. Bei der

Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol in essigsäurem Medium wurde die Wirkung von Metallbromiden⁴, Methyläthylketon⁵, Kobaltacetat, Methyläthylketon + Ammoniumbromid^{6, 7} und von geringen Konzentrationen Salpetersäure⁸ untersucht. Die Ausbeute an Trimellithsäure kann wesentlich erhöht werden, wenn die Oxydation mit verd. Salpetersäure unter Druck⁹⁻¹⁵ oder in essigsäurem Medium in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren und Brom unter erhöhtem Druck durchgeführt wird¹⁶⁻²⁴.

In einer vorhergehenden Arbeit haben wir die katalytische Wirkung von Kobalt- und Mangansalzen der α -, β - und γ -Pyridincarbonsäuren bei der Oxydation von Butylbenzol untersucht²⁵.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der katalytischen Wirkung von Kobaltpicolinat bei der Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocumol). Gleichzeitig haben wir auch den Effekt des Kobaltpicolinats mit der Wirkung solcher Katalysatoren verglichen, die eine hohe Aktivität bei der Oxydation in flüssiger Phase aufweisen, wie Kobaltnaphthenat, Kobaltstearat, Kobaltacetylacetonat und Kobaltpalmitinstearat (das zum erstenmal von uns verwendet wurde).

Die Aktivität von Kobaltpicolinat wurde zunächst mittels einer gasometrischen Apparatur untersucht. Bei der Autoxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol beginnt die Sauerstoffaufnahme nach einer längeren Induktionsperiode (Abb. 1), die in Anwesenheit von 0,1% Kobaltpicolinat auf ein Drittel verkürzt wird; bei 0,75% springt die Sauerstoffaufnahme schon an. Mit der weiteren Erhöhung der Katalysatorkonzentration beobachtet man auch eine gewisse, aber schwache Erniedrigung der Aufnahmegeschwindigkeit (1,5%).

Was die Temperatur anlangt, ist bei 150 °C überhaupt keine Induktionsperiode zu verzeichnen; die optimale Temperatur zur Durchführung der Oxydation liegt zwischen 150 und 155 °C. Die Aktivierungsenergie, berechnet nach der klassischen Gleichung von *Arrhenius*, beträgt $60 \cdot 10^3$ J/mol.

Kobaltpicolinat hat auch Einfluß auf die Natur der Oxydationsprodukte im Vergleich zu anderen als Katalysator verwendeten Co-Salzen

Abb. 2 zeigt, daß die Säurezahl (*SZ*) in Anwesenheit der erwähnten Katalysatoren mit der Oxydationsdauer anwächst. Sie erreicht ihren maximalen Wert bei der Anwendung von Kobaltpicolinat (*SZ* 268) als Katalysator, gefolgt von Kobaltacetylacetonat (*SZ* 230) und Kobaltnaphthenat (*SZ* 208).

Abb. 3 stellt die Änderung der Esterzahl (*EZ*) in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dar. Der maximale Wert wird erreicht, wenn die Reaktion in Anwesenheit von Kobaltnaphthenat (*EZ* 121) durchgeführt wird, gefolgt von Kobaltpalmitatstearat (*EZ* 83,5). Verhältnismäßig niedrige Esterzahlen werden erhalten bei Kobaltstearat (*EZ* 68,6) und Kobaltpicolinat (*EZ* 61,1).

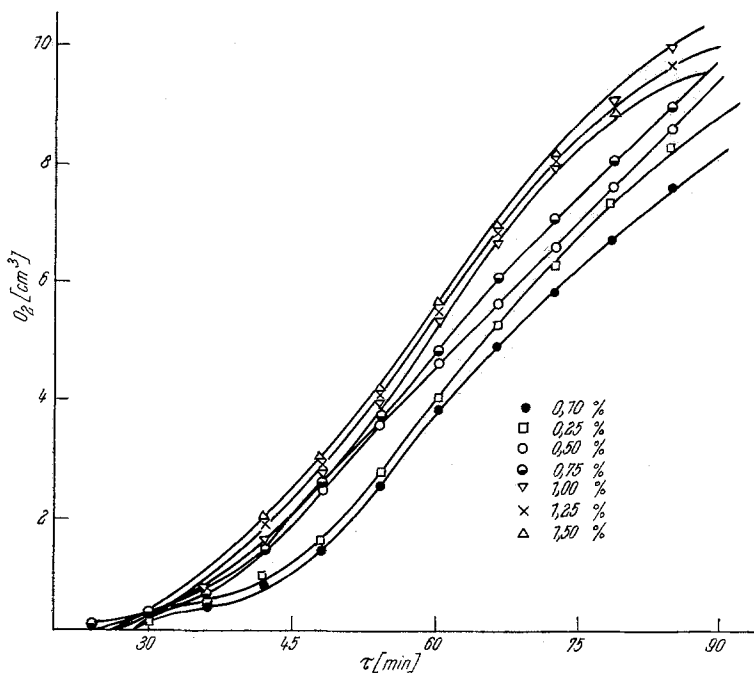


Abb. 1. Einfluß der Konzentration Kobaltpicolat auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme

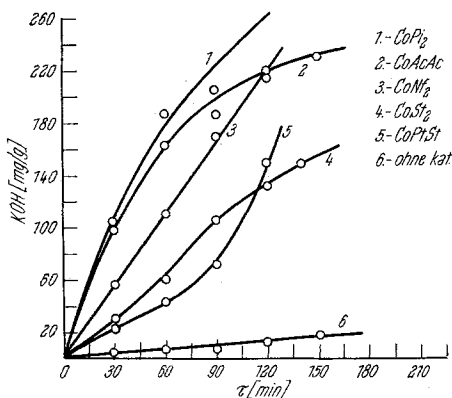


Abb. 2. Änderung der Säurezahl in Abhängigkeit von der Zeit bei der Oxydation von Pseudocumol in Anwesenheit von Kobaltkatalysatoren

Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß die Carbonylzahlen (CZ) wesentlich niedrigere Werte aufweisen als die Esterzahlen, etwa $2\frac{1}{2}$ mal tiefer liegen

als die Säurezahlen. Die niedrigste Carbonylzahl finden wir bei der Anwendung von Kobaltstearat (CZ 41,0) als Katalysator, die höchste mit Kobaltacetylacetonat (CZ 59,0). Bei Kobaltpicolinat beträgt CZ 48,2.

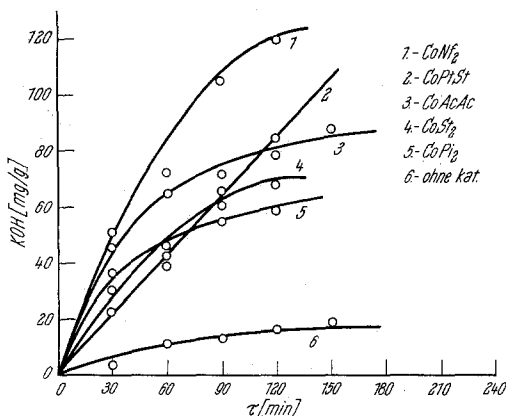


Abb. 3. Änderung der Esterzahl in Abhängigkeit von der Zeit bei der Oxydation von Pseudocumol in Anwesenheit von Kobaltkatalysatoren

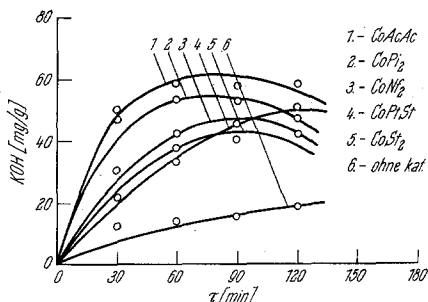


Abb. 4. Änderung der Carbonylzahl in Abhängigkeit von der Zeit bei der Oxydation von Pseudocumol in Anwesenheit von Kobaltkatalysatoren

Abb. 2—4 bestätigen also, daß Kobaltpicolinat die Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol in flüssiger Phase katalytisch hauptsächlich zur Bildung von Säuren lenkt (hohe SZ, niedrige EZ und CZ). Eine ähnlich selektive Wirkung hat auch Kobaltacetylacetat.

Das bei optimalen Bedingungen (Temperatur 150 °C, Oxydationsmittel Luft : Sauerstoff = 1 : 1, Durchfluß 1000 l/kg h) Oxydat wird charakterisiert durch Säurezahl = 260,0 mg KOH/g, Esterzahl = 61,50 mg KOH/g, Carbonylzahl = 50,10 mg KOH/g. Es wurde durch Behandlung mit 1proz. NaOH in neutrale (30,8%) und saure Komponenten getrennt. Die neutrale Fraktion hatte EZ = 96,80 mg KOH/g, CZ = 31,70 mg KOH/g, Hydroxylzahl = 105,30 mg KOH/g. Die Säuren wurden getrennt in wasserunlösliche

63,0% mit $SZ = 440,60$ mg KOH/g — und wasserlösliche — 5,9%. $SZ = 318,40$ mg KOH/g.

Durch Dünnschichtchromatographie wurde festgestellt, daß die beiden sauren Fraktionen aus 4 Säuren bestehen (Abb. 5): Säure I ($R_f = 0,83$), Säure II ($R_f = 0,77$), Säure III ($R_f = 0,66$) und Säure IV

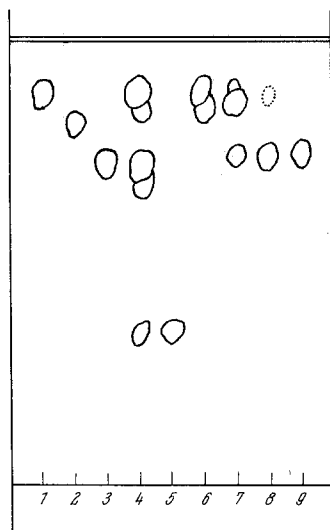


Abb. 5. Dünnschichtchromatographie der sauren Komponenten aus Pseudocumol. 1 = 3,4-Dimethylbenzoesäure, 2 = 2,4-Dimethylbenzoesäure, 3 = 2-Methylterephthalsäure, 4 = Nicht identif. saure Komponente aus Pseudocumol, 5 = Trimellithsäure, 6 = Mutterlauge aus der ersten Umkristallisation, 7 = Kristalle aus der ersten Umkristallisation, 8 = Kristalle aus der zweiten Umkristallisation, 9 = Kristalle aus der dritten Umkristallisation

($R_f = 0,21$). Der Fleck der Säure III enthielt wahrscheinlich zwei Komponenten, von denen wir nur eine identifizieren konnten. Durch Chromatographie mit den Vergleichssubstanzen erwies sich Säure I als 3,4-Dimethylbenzoesäure, Säure II als 2,4-Dimethylbenzoesäure, Säure III als 2-Methylterephthalsäure und Säure IV als Trimellithsäure.

Die Säuren I, II und III sind in vergleichbaren Mengen vorhanden, gegen die Säure IV deutlich zurücktritt.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton wurde Säure III in reinem Zustand erhalten, während die anderen Säuren durch präparative Dünnschichtchromatographie isoliert wurden. Die Schmelzpunkte der reinen Säuren bestätigten die oben angeführten Identitäten.

Mittels Diazomethan wurden die reinen Säuren I—IV in die Methyl-ester übergeführt. Die IR- und NMR-Spektren dieser Ester standen mit der Konstitution der Säuren in bestem Einklang.

Die Neutralfraktion des 1,2,4-Trimethylbenzoloxydats wurde mittels Dünnschichtchromatographie und Gaschromatographie untersucht.

Das Dünnschichtchromatogramm (Abb. 6) zeigte, daß die Mischung der Neutralkomponenten aus 6 Stoffen besteht. Drei davon wurden durch Vergleichssubstanzen identifiziert als 1,2,4-Trimethylbenzol, 3,4-Dimethylbenzaldehyd und 3,4-Dimethylbenzylalkohol.

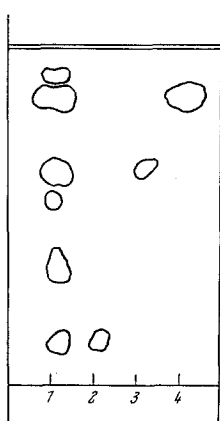


Abb. 6

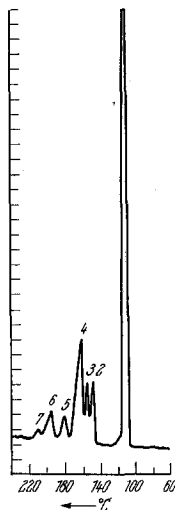


Abb. 7

Abb. 6. Dünnschichtchromatographie der neutralen Komponenten aus Pseudocumul. 1 = Nicht identif. Neutralkomponenten aus Pseudocumul, 2 = 3,4-Dimethylbenzylalkohol, 3 = 3,4-Dimethylbenzaldehyd, 4 = 1,2,4-Trimethylbenzol

Abb. 7. Gaschromatographie der Neutralkomponenten aus Pseudocumul. Maximum 1 = 1,2,4-Trimethylbenzol, Maximum 2 = 3,4-Dimethylbenzaldehyd, Maximum 4 = 3,4-Dimethylbenzylalkohol

Die Anteile in der Mischung wurden gaschromatographisch bestimmt. Aus Abb. 7 ist ersichtlich, daß 1,2,4-Trimethylbenzol der Hauptanteil (65,2% der neutralen Komponenten, Maximum 1) ist, während der 3,4-Dimethylbenzaldehyd 4,5% der neutralen Komponenten (Maximum 2), der 3,4-Dimethylbenzylalkohol 15,4% (Maximum 4) beträgt. Die übrigen Maxima betragen zusammen 14,9% der neutralen Komponenten. Das Maximum 3 stellt wahrscheinlich einen isomeren Dimethylbenzaldehyd vor.

Aus den durchgeführten Untersuchungen bei der Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol in flüssiger Phase in Anwesenheit von Kobaltpicolinat wurde die hohe katalytische Aktivität dieses neuen und bis jetzt noch

nicht erforschten Katalysators nachgewiesen. Er lenkt die Reaktion vorwiegend zur Bildung von Säuren, wobei außer Mono- und Dicarbonsäuren auch noch die Trimellithsäure isoliert wurde.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Apparat bestimmt.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden gemäß den chromatographischen Erfordernissen gereinigt.

Die Dünnschichtchromatographie wurde durchgeführt auf Platten 10×14 cm, Schichtdicke 0,25 cm, bei den analytischen Bestimmungen und 20×20 cm, Schichtdicke 0,50 cm, bei der präparativen Trennung. In allen Fällen wurde Kieselgel DC (Riedel de Haën AG, Seelze-Hannover) verwendet. Die Platten aktivierte man 30 Min. bei 110°C .

Die IR-Spektren wurden auf einem IR-Spektrometer Zeiss UR 10 in CCl_4 aufgenommen, die Banden sind in cm^{-1} angegeben.

Die NMR-Spektren wurden auf NMR-Spektrometer JEOL 60 ml aufgenommen. Die Signale sind in τ gegen *TMS* als inneren Standard angegeben.

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden mit einem Chrom 3 (Tschechoslowakei) durchgeführt (Silicon SE-30-Säule, aufgetragen auf Chromatom N, Länge 1,15); Trägergas Stickstoff (50 ml/Min.).

Zur Anzeige wurde ein Flammen-Ionisationsdetektor verwendet. Die Bestimmung der neutralen Komponenten wurde laut folgendem Programm durchgeführt: 5 Min. isotherm bei 60°C , 60 bis 220°C bei 4°C pro Minute, 10 Min. isotherm bei 220°C .

Charakteristik des Kohlenwasserstoffs und der Katalysatoren

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol) mit einer Reinheit von 98% (Fluka-Schweiz), verwendet. Mittels Gaschromatographie wurden Beimengungen an Butylbenzol und Mesitylen nachgewiesen. Die physikalisch-chemische Charakteristik ist wie folgt: $n_{\text{D}}^{20} = 1,5051$, $d_4^{20} = 0,8821$, $T_{\text{k}} = 169,2^\circ\text{K}$.

Das Kobaltpicolinat (CoPi_2) besitzt ein Molekulargewicht von 303; das Kobaltstearat, CoSt_2 , 625,7; das Kobaltnaphthenat (CoNf) hat eine unbestimmte Zusammensetzung und ist dargestellt auf Basis Naphthensäuren. Sein Molekulargewicht beträgt 250. Der Gehalt an aktivem Metall (Co) beträgt etwa 10%.

Das Kobaltacetylacetonat (bezeichnet als CoAcAc) ist ein inneres Komplexsalz, Molekulargewicht 245,1. Es wurde erhalten nach der in der Literatur²⁶ beschriebenen Methode. Seine Identität wurde mittels des IR-Spektrums nachgewiesen. Kobalt wurde nach der klassischen Methode²⁷ bestimmt.

Das Kobaltpalmitat-stearat stellt ein Salz der Stearin- und Palmitinsäure dar, Molekulargewicht 611,8.

Die verwendete gasometrische Apparatur zur Untersuchung der katalyt. Aktivität des CoPi_2 durch die Sauerstoffaufnahme, die Apparatur zum Verfolgen der Reaktion in bezug auf die gebildeten Stoffe (periodisch wirkender Glasreaktor), wie auch die Methoden zur Bestimmung der Säure-, Ester- und Carbonsäurezahl sind in unserer vorhergehenden Arbeit²⁵ beschrieben worden.

Der Einfluß der Konzentration des CoPi_2 auf die Oxydation des 1,2,4-Trimethylbenzols in der gasometrischen Apparatur wurde unter folgenden Bedingungen untersucht: Temperatur $120 \pm 0,2$ °C, Kobaltpicolinat 0,1 bis 1,5%, Sauerstoffdruck 1 atü. Die Oxydation des Pseudocumols im periodisch wirkenden Glasreaktor wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Pseudocumol 25 g, Durchfluß des Oxydationsmittels 1000 l/kg Stde., Temp. 150 °C, Reaktionsdauer 4 Stdn., Katalysatorkonzentration 0,1%, bezogen auf den Kohlenwasserstoff.

Trennung des Oxydats von 1,2,4-Trimethylbenzol

Das erhaltene Oxydat löst man in Äther (250 ml) und extrahiert 5mal mit je 100 cm³ 1proz. NaOH. Man säuert mit 2proz. Schwefelsäure gegen Kongorot an und extrahiert 5mal mit je 250 ml Äther. Man wäscht den äther. Auszug mit Wasser. Nach Trocknen und Beseitigen des Lösungsmittels erhält man die rohen Säuren. Den Ätherextrakt, welcher die Neutralprodukte enthält, wäscht man mit destill. Wasser bis zu neutraler Reaktion, trocknet, dampft ein und untersucht mittels Dünnschicht- bzw. Gaschromatographie.

Aus 52,25 g Oxydat wurden 36,20 g saure Komponenten (69,20%) und 15,90 g Neutralverbindungen (30,40%) erhalten. Durch Behandeln mit Wasser wurden die sauren Komponenten in 63,0% wasserunlösliche und 5,9% wasserlösliche Säuren getrennt.

1. Untersuchung der sauren Komponenten aus 1,2,4-Trimethylbenzol

a) Dünnschichtchromatographie

Laufmittelsystem: Äthanol : Ammoniak : Wasser = 50 : 8 : 6²⁸; Sprühreagens: Bromkresolgrün.

In Gegenwart von Vergleichssubstanzen wurden 4 Flecken identifiziert: Säure I, $R_f = 0,83$; Säure II, $R_f = 0,77$; Säure III, $R_f = 0,66$; Säure IV, $R_f = 0,21$ (Abb. 5).

Mittels präparativer Dünnschichtchromatographie wurden aus 2,25 g Säuren folgende Mengen isoliert: 0,185 g Säure I (3,4-Dimethylbenzoesäure); 0,198 g Säure II (2,4-Dimethylbenzoesäure), Schmp. 127 °C; 0,460 g Säure III (2-Methylisophthalsäure) und 0,068 g Säure IV (Trimellithsäure). Da der Fleck der Säure III wahrscheinlich aus 2 Komponenten bestand, reinigten wir sie durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton.

Aus den so erhaltenen Säuren wurden die Methylester wie folgt erhalten: 0,1 g der zugehörigen Säure löst man in 5 ml Äther und übergießt mit einer äther. Lösung von CH_2N_2 . Nach 24 Stdn. tropft man 1—2 Tropfen Eisessig hinzu, wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Die Ätherlösung trocknet man und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Trockenrückstand stellt die Methylester der Säuren I, II, III, IV vor.

b) Der Methylester der Säure I (Schmp. 166 °C, $R_f = 0,83$) zeigt in seinem IR-Spektrum starke Absorptionsmaxima bei 3032, 1620, 1510 cm^{-1} , die den aromatischen Kern charakterisieren. Weitere Absorptionen bei 890 und 840 cm^{-1} sind typisch für einen 1,2,4-trisubstituierten aromatischen Kern. Die Banden bei 2955, 2928, 1460, 1440 cm^{-1} sprechen für die Anwesenheit von Methylgruppen und diejenigen bei 1730, 1275 cm^{-1} für Ester von aromatischen Carbonsäuren.

Das IR-Spektrum des Methylesters (Schmp. 127°, $R_f = 0,77$) der Säure II war dem des Esters der Säure I ähnlich: 3030, 1620, 1510, 880, 840, 1730, 1272).

Das IR-Spektrum des Methylesters der Säure III zeigte Absorptionsbanden bei 3086, 3032, 1620, 1515, 1200, 1155, 1125, 1090, 1020, 2958, 2932, 2860, 1445, 1734, 1269 cm^{-1} .

Das IR-Spektrum des Methylesters der Säure IV zeigte Absorptionen bei 1740, 1290, 1252 cm^{-1} ; es deckt sich völlig mit dem des Trimellithsäuremethylesters.

2. Untersuchung der neutralen Verbindungen aus 1,2,4-Trimethylbenzol

Die neutralen Verbindungen stellen eine hellgelb-braune Flüssigkeit dar, charakterisiert durch Säurezahl = 3,75 mg KOH/g; Esterzahl = 56,80 mg KOH/g; Carbonylzahl = 31,74 mg KOH/g; Hydroxylzahl = 100,20 mg KOH/g.

a) Dünnschichtchromatographie

Kieselgelplatten DC 5×14 cm, Schichtdicke 0,25 cm. Laufmittelsystem: Hexan : Azeton = 4 : 1. Sprühreagens: Joddämpfe.

Es wurden 6 Flecken sichtbar gemacht, von welchen 3 identifiziert wurden: 1,2,4-Trimethylbenzol, 3,4-Dimethylbenzaldehyd, 3,4-Dimethylbenzylalkohol (Abb. 6).

b) Gaschromatographie

Abb. 7 zeigt das Gaschromatogramm der neutralen Komponenten, erhalten bei der Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol in Gegenwart von Kobaltpicolinat. Mit der Hilfe von Vergleichssubstanzen wurden nachgewiesen: 65,2% 1,2,4-Trimethylbenzol (Max. 1), 4,5% 3,4-Dimethylbenzaldehyd (Max. 2) und 15,4% 3,4-Dimethylbenzylalkohol (Max. 4).

c) NMR-Spektren

Das NMR-Spektrum des Methylesters der Säure I wurde in CCl_4 aufgenommen. Es zeigt ein scharfes Signal bei 7,72 τ (6 H, 2 Methylgruppen am aromatischen Kern). Das Signal bei 6,18 τ (3 H) ist charakteristisch für den Methylester einer aromatischen Monocarbonsäure. Das Dublett, zentriert bei 2,90 τ (1 H) charakterisiert ein Proton in m-Stellung zur Carboxygruppe, die Signale, zentriert bei 2,32 τ (2 H) entsprechen 2 Protonen in o-Stellung zur selben Gruppe.

Das NMR-Spektrum des Methylesters der Säure II zeigt zwei scharfe Signale (6 H) bei 7,69, 7,47 τ (Methylgruppen am aromatischen Kern), ein scharfes Signal bei 6,20 τ (3 H, Methylester der aromatischen Carbonsäure); das scharfe Signal bei 3,08 τ (2 H in m-Stellung zur Carboxylgruppe), während das Dublett bei 2,25 τ einem Proton in o-Stellung zur Carboxylgruppe entspricht.

Das NMR-Spektrum der Säure III (in *DMSO*) ist dem des Terephthalsäureesters ähnlich: Ein scharfes Signal bei 7,62 τ (3 H, Methylgruppe an dem aromatischen Kern), ein scharfes Signal bei 6,05 (6 H, Dimethylester der Dicarbonsäure). Das Multiplett bei 1,50—2,46 τ entspricht 3 H an einem aromatischen Kern.

Das NMR-Spektrum des Methylesters der Säure IV in *DMSO* zeigt scharfe Signale bei 6,12, 6,15 und 6,18 τ (3×3 H, Methylester der Tricarbon-

säure; das Multiplett von τ 1,70 bis 2,50 entspricht den drei aromatischen Protonen. Auch dieses Spektrum deckt sich vollkommen mit dem einer authentischen Probe.

Literatur

- ¹ N. Katschurina, K. V. Prokofiev, V. L. Kasanskii und A. G. Trupanova, *Neftekhimia* **5**, 880 (1965); Chem. Abstr. **64**, 8071 c (1966).
- ² V. L. Kasanskii, K. V. Prokofiev, N. Katschurina und A. G. Trupanova, *Avt. Svid.* [Patent] SSSR 166 671 (1964); Chem. Abstr. **62**, 11742 d (1965).
- ³ K. V. Prokofiev, B. I. Atanasevitsch und B. V. Sworov, *Isv. AN Kasach. SSR* **19**, I, 55 (1969); Chem. Abstr. **71**, 30182 u (1969).
- ⁴ P. R. Burney, G. H. Weiseman und N. Fragen, *Petrol. Refiner* **38**, 6, 186 (1959).
- ⁵ W. Grill, *Ind. Engng. Chem.* **52**, 837 (1960).
- ⁶ V. B. Falkovskii und R. A. Nurmochamedova, *Isv. Vissh. Utshebn. Zavedenii SSSR*, **1**, 122 (1964).
- ⁷ US.-Pat. 3 008 983 (1961).
- ⁸ US.-Pat. 3 227 752 (1962).
- ⁹ US.-Pat. 2 970 169 (1961).
- ¹⁰ US.-Pat. 3 009 953 (1961).
- ¹¹ US.-Pat. 3 086 992 (1963).
- ¹² US.-Pat. 3 227 751 (1966).
- ¹³ M. I. Fabero, P. V. Bondarenko und N. V. Pavelko, *Avt. svid.* [Patent] SSSR, 201 375 (1965).
- ¹⁴ US.-Pat. 3 137 707 (1964).
- ¹⁵ Brit.-Pat. 978 536 (1964).
- ¹⁶ Brit.-Pat. 798 619 (1958).
- ¹⁷ Franz. Pat. 1 394 471 (1965).
- ¹⁸ Tschech. Pat. 975 59 (1959).
- ¹⁹ US.-Pat. 2 833 816 (1958).
- ²⁰ US.-Pat. 3 161 658 (1964).
- ²¹ Belg. Pat. 660 333 (1965).
- ²² Belg. Pat. 660 334 (1965).
- ²³ US.-Pat. 2 971 011 (1961).
- ²⁴ Franz. Pat. 1 556 414 (1969).
- ²⁵ D. I. Dimitrov, L. K. Jankov, A. D. Stefanova und G. D. Draganov, *Mh. Chem.* **101**, 668 (1970).
- ²⁶ F. Ebeit und M. Richan, *Indian J. Chem.* **4**, 451 (1966).
- ²⁷ B. Zagortishev, *Аналитична Химия*, *Isd. Technika, Sofia* (1963).
- ²⁸ D. Braun und H. Geene, *J. Chromatogr.* **7**, 56 (1962).