

VPLYV ACETYLÉNU A NIEKTORÝCH JEHO HOMOLÓGOV NA OXOSYNTÉZU

V. MACHO, M. MARKO, M. ČIHA

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

V predchádzajúcich prácach sme sa zaoberali vplyvom kyslíka [1], síry a niektorých sírnych zlúčenín [2], ako aj vplyvom amoniaku na oxosyntézu [3], uskutočňovanú pri teplote 150 °C. V tejto práci skúmame vplyv acetylénu, metylacetylénu a ďalších jeho homológov na priebeh oxosyntézy. Uvedené acetylenické uhľovodíky môžu sa totiž vyskytovať v surovinách prichádzajúcich do úvahy pre oxonáciu, najmä v plynných olefínoch získaných pyrolýzou vyšších parafinických uhľovodíkov.

Z doteraz uverejnených prác je známe, že z acetylénu, kysličníka uhoľnatého a vodíka vzniká na kobaltovom kontakte pri 140—150 °C akroleín a jeho polymerizáciou produkty vysokomolekulovej povahy [4]. Za prítomnosti oktokarbylyl dvojkobaltu sa z acetylénu, kysličníka uhoľnatého a vodíka tvoria okrem iných zlúčenín nenasýtené dilaktóny alebo oktatrién-2,4,6-diolidy [5, 6]. Karbonyláciou acetylénu s kysličníkom uhoľnatým a vodíkom na kobaltovom katalyzátore v alkoholickom prostredí vzniká zasa zmes esterov kyseliny akrylovej, fumarovej, jantárovej a iných neizolovaných látok [7, 8]. Známa je i syntéza kyseliny akrylovej z acetylénu, kysličníka uhoľnatého a vody za prítomnosti tetrakarbylyl niklu [9—11], ako aj karbonylácia difenylacetylénu [12] v alkoholickom prostredí a za katalytického účinku tetrakarbylyl niklu.

Z hľadiska štúdia vplyvu acetylénu na oxosyntézu je dôležitá zmienka o tom [13], že alkýny pri hydroformylácii pôsobia inhibične. Táto okolnosť sa okrem iného vysvetľuje tým, že acetylen vytvára s oktokarbylylom dvojkobaltu už pri obyčajnej teplote acetylen—hexakarbylyl dvojkobaltu [13—16] uvoľnením dvoch molekúl kysličníka uhoľnatého. Dokonca boli stanovené relatívne reakčné rýchlosti rozličných acetylenických zlúčenín (uhľovodíkov, kyselín, alkoholov, esterov a éterov) s oktokarbylylom dvojkobaltu [17], ďalej aktivačné energie a entropie šiestich derivátov acetylénu [18]. V porovnaní s olefínmi je reakčná rýchlosť oxonácie acetylénu a jeho homológov za prítomnosti oktokarbylyl dvojkobaltu nižšia. Napríklad pentín-1 začína v podmienkach oxosyntézy reagovať pri teplote 130 °C, jemu zodpovedajúci olefín pentén-1 reaguje za podobných podmienok už pri teplote okolo 90 °C [19].

Pretože doteraz neboli uverejnené podrobné údaje o vplyve acetylénu a jeho homológov na oxosyntézu, uskutočňovanú za obvyklých podmienok, preskúmali sme vplyv acetylénu, metylacetylénu a difenylacetylénu na oxonáciu propylénu pri teplote 150 °C, počiatočnom celkovom tlaku plynu ($\text{CO} + \text{H}_2 =$

= 1 1) 200—220 atp (pri uvedenej teplote) a koncentrácii 0,2 % váh. kobaltu na propylén.

Experimentálna časť

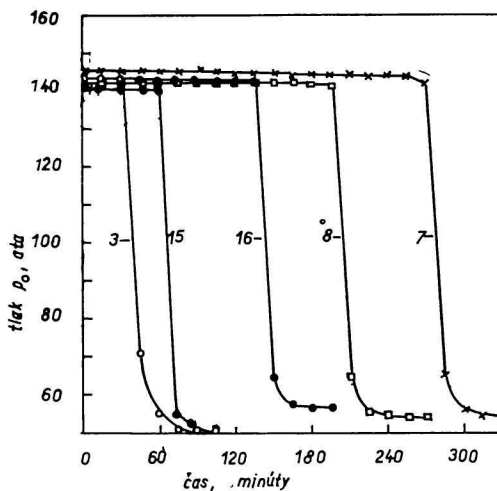
Použité suroviny

Acetylén — pripravený z technického karbidu vápenatého vodou, čistený praním roztokom chlórnanu sodného, hydroxydu sodného a aktívnym uhlím s konečnou čistotou ca 99,8 %.

Metylacetylén — pripravený z metylacetylidu strieborného s obsahom 10 % alénu, destilovaný, inak chromatograficky čistý.

Difenylacetylén — prekryštalovaný s b. t. 58 °C. Špecifikácia propylénu, syntézneho plynu, toluénu, stearanu kobaltnatého, ako aj oktokarbonylu dvojkobaltu je uvedená v práci [3]. Takisto pracovný postup bol rovnaký. Opäť sme používali pollitrový autokláv. Tlak syntézneho plynu bol 145 atp pri teplote miestnosti a reakčná teplota 150 ± 2 °C.

Vplyv acetylénu na priebeh oxonácie propylénu v niekoľkých pokusoch pri teplote 150 ± 2 °C a koncentrácii 0,2 % váh. kobaltu na propylén (kobalt sa použil vo forme stearanu kobaltnatého) v prostredí toluénu ako rozpúšťadla vidieť na obr. 1.

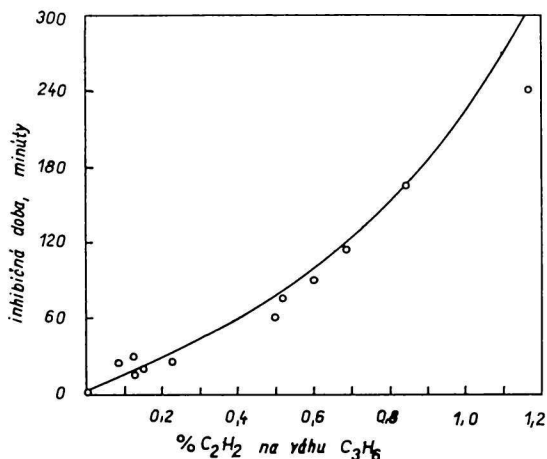


Obr. 1. Kinetika oxonácie propylénu v závislosti od množstva pridaného acetylénu.
 3. 0,00 % váh. C_2H_2 ; 15. 0,13 % váh. C_2H_2 ;
 16. 0,60 % váh. C_2H_2 ; 8. 0,84 % váh. C_2H_2 ;
 7. 1,16 % váh. C_2H_2 .

Nulový bod na obr. 1 zodpovedal času, keď sa dosiahla reakčná teplota 150 °C. So stúpajúcim obsahom acetylénu vzrastá inhibičná doba oxosyntézy. Kým za neprítomnosti acetylénu sa končí inhibičná doba po 30 minútach od dosiahnutia teploty 150 °C, pri koncentrácii 0,13 % váh. acetylénu na váhu propylénu sa končí po 60 minútach, pri 0,6 % po 195 minútach a pri 1,16 % až po 270 minútach. Pozoruhodná je najmä skutoč-

nosť, že acetylén pri teplote 150 °C spôsobuje iba typickú inhibíciu oxosyntézy, to znamená, že po uplynutí inhibičnej doby reakčná rýchlosť je taká, ako by nebola prítomná nijaká nečistota, a nemá vplyv na znižovanie konverzie, ako je to v prípade kyslíka, síry alebo amoniaku.

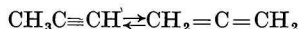
Výsledky všetkých pokusov sledovania vplyvu acetylénu na inhibičnú dobu oxonácie propylénu sú uvedené na obr. 2. Kým na obr. 1 vidieť inhibičnú dobu referenčného pokusu, t. j. bez acetylénu, výsledky na obr. 2 vyjadrujú len vlastné inhibície pokusov, ktoré spôsobila prísada acetylénu (od celkovej inhibičnej doby sa odpočítala inhibičná doba referenčného pokusu).



Obr. 2. Závislosť inhibičnej doby oxonácie propylénu od množstva pridaného acetylénu.

Z obr. 2 je zrejmé, že pri obsahu 0,2 % váh. acetylénu na propylén vlastná inhibičná doba je 30 minút, pri 0,4 % 60 minút, pri 0,8 % 150 minút a pri 1 % acetylénu 225 minút.

Aby sa dalo posúdiť, či acetylén spôsobuje inhibíciu len zásluhou svojej trojitej väzby alebo aj kyslým vodíkom, ďalej aby sa dal preskúšať vplyv ďalších pravdepodobných nečistôt v propyléne získanom pyrolýzou, sledovali sme vplyv metylacetylénu, ktorý obsahoval 10 % alénu. Tento môže byť v rovnováhe s metylacetylénom [20] podľa rovnice

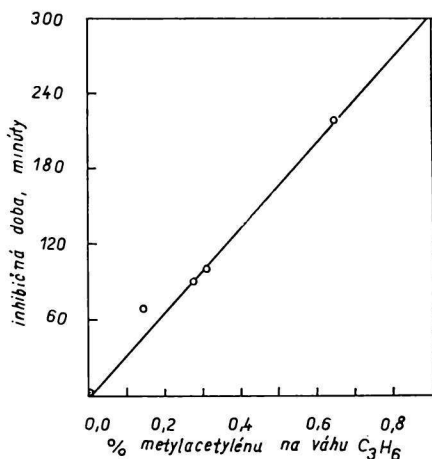


Aj tieto pokusy sa robili za prítomnosti 0,2 % váh. kobaltu v toluéne ako rozpúšťadle pri teplote 150 ± 2 °C. Pribeh oxosyntézy za prítomnosti metylacetylénu bol kvalitatívne zhodný s pokusmi za prítomnosti acetylénu. Kvantitatívne výsledky vplyvu metylacetylénu s obsahom alénu na inhibičnú dobu oxonácie propylénu sú znázornené na obr. 3.

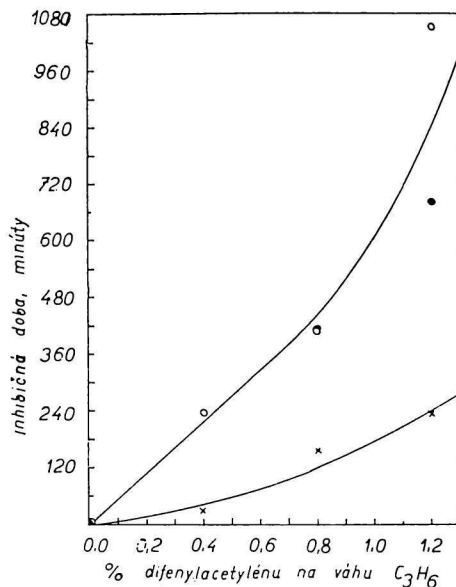
Pokusy ukázali, že za prítomnosti 0,2 % váh. metylacetylénu na propylén je inhibičná doba 60 minút, pri 0,4 % 144 minút a pri 0,8 % metylacetylénu 270 minút. Z týchto výsledkov vyplýva aj to, že substitúciou atómu vodíka v molekule acetylénu alkylom sa neznižuje inhibičný účinok na oxosyntézu, ale naopak sa zvyšuje.

Napokon sme preskúšali vplyv difenylacetylénu ako disubstituovaného homologu acetylénu na oxonáciu propylénu. Pokusy s difenylacetylénom sme opäť robili pri teplote 150 ± 2 °C s toluénom a izobutylalkoholom ako rozpúšťadlami. Katalyzátor v množstve 0,2 % váh. na propylén sme používali v dvoch formách, a to vo forme stearátu kobalt-natého a oktokarbonylu dvojkobaltu (3 pokusy). Použitie vopred pripraveného oktokarbonylu dvojkobaltu bolo nevyhnutné z dvoch príčin:

a) V pokusoch oxosyntézy sa častejšie používa vopred pripravený roztok oktokarbonylu dvojkobaltu v organických rozpúšťadlách než kobaltnatá soľ organickej alebo anorganickej kyseliny. Preto treba poznať, či sa i kvantitatívne prejaví výhoda použitia oktokarbonylu dvojkobaltu.



Obr. 3. Inhibičná doba oxonácie propylénu v závislosti od množstva pridaného metylacetylénu.



Obr. 4. Inhibičná doba oxonácie propylénu v závislosti od obsahu difenylacetylénu.

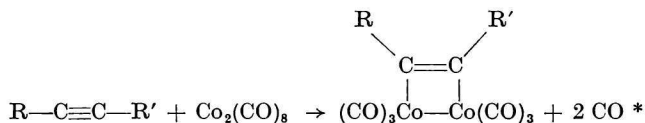
- — toluén ako rozpúšťadlo, Co vo forme stearátu
- — izobutanol ako rozpúšťadlo, Co vo forme stearátu
- × — pokusy s vopred pripraveným $Co_2(CO)_8$ v izobutanole ako rozpúšťadla

b) Pretože je známe [22], že acetylén je jedom heterogénnej katalýzy hydrogenácie olefinov, chceli sme si overiť, či homolog acetylénu nebude brzdiť aj tvorbu oktokarbonylu dvojkobaltu, resp. hydrotetrakarbonylu kobaltu z elementárneho kobaltu, ktorý vzniká z kobaltnej soli za podmienok oxosyntézy [3, 25].

Pokusy ukázali, že priebeh oxosyntézy za prítomnosti difenylacetylénu je kvalitatívne rovnaký ako za prítomnosti acetylénu. Opäť sa prejavuje vplyv na inhibičnú dobu. Ani difenylacetylén nespôsobuje vyžrážanie kobaltu z roztoku a prakticky je možné kvantita-

tívne ho regenerovať z oxoproduktu. Vplyv difenylacetylénu na inhibičnú dobu oxonácie propylénu je zrejmý z obr. 4.

Na obr. 4 vidieť, že druh použitého rozpúšťadla, či už toluén alebo izobutanol, nemá prakticky vplyv na inhibičnú dobu za prítomnosti rovnakých množstiev difenylacetylénu. Podstatný rozdiel sa prejavuje v tom, aká forma kobaltu sa použije. Napríklad za prítomnosti 0,2 % váh. kobaltu pridaného vo forme stearanu kobaltnatého pri reakčnej teplote 150 ± 2 °C a koncentrácii 0,4 % váh. difenylacetylénu na propylén je inhibičná doba oxosyntézy asi 240 minút, pri 0,8 % asi 420 minút a pri 1,2 % asi 840 minút. Na druhej strane s rovnakým množstvom kobaltu, avšak vo forme vopred pripraveného oktokarbylyl dvojkobaltu je pri 0,4 % váh. difenylacetylénu inhibičná doba iba 30 minút, pri 0,8 % asi 130 minút a pri 1,2 % asi 240 minút. To znamená, že táto forma katalyzátora v porovnaní s predchádzajúcim skracuje inhibičnú dobu viac než 3 krát. Z toho vyplýva, že difenylacetylén spôsobuje inhibíciu oxosyntézy pri použití stearanu kobaltnatého i vopred pripraveného oktokarbylyl dvojkobaltu, s ktorým sa najpravdepodobnejšie vytvára komplexná zlúčenina za uvoľnenia dvoch molekúl kyslíčnika uhoľnatého (táto reakcia prebieha už pri obvyčajnej teplote) [15, 21, 22]:



(R, R' = H, alkyl alebo aryl)

Okrem toho v prípade použitia kobaltnej soli difenylacetylén retarduje aj tvorbu oktokarbylyl dvojkobaltu, resp. hydrotetrakarbylyl kobaltu.

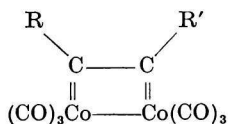
Diskusia

Podobne ako v predchádzajúcich prácach [1, 3], v ktorých sme sledovali vplyv nečistôt na oxosyntézu, preskúšali sme aj tu vplyv množstva kobaltu na inhibičnú dobu za prítomnosti rovnakého obsahu 0,8 % váh. difenylacetylénu a pri teplote 150 ± 2 °C. Na pokusy sme použili kobalt vo forme stearátu kobaltnatého (tab. 1).

Z tab. 1 je zrejmé, že vplyv difenylacetylénu na inhibičnú dobu pri oxosyntéze možno kompenzovať zvýšeným obsahom kobaltu.

Porovnaním výsledkov na obr. 1 až 4 vidíme, že homológy acetylénu už aj pri váhovom porovnaní množstiev zvyšujú inhibíciu oxosyntézy viac než sám acetylén. Pri molárnom porovnaní sú rozdiely ešte výraznejšie. Kým napríklad pri oxonácii 25 g propylénu za prítomnosti 0,2 % váh. kobaltu

* V citovanej literatúre sa uvádza táto štruktúra:



ktorú sme upravili tak, aby zodpovedala požiadavkám elektrónovej teórie.

Tabuľka 1

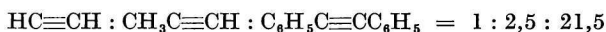
Vplyv množstva kobaltu na inhibičnú dobu oxonácie propylénu pri stálom obsahu difenylacetylénu a teplote $150 \pm 2^\circ\text{C}$

Číslo pokusu	Obsah difenylacetylénu v % váh. na C_3H_6	Obsah kobaltu v % váh. na C_3H_6	Inhibičná doba v minútach
37	0,80	0,10	450
27	0,80	0,20	405
31	0,80	0,40	155
28	0,80	0,40	270

(0,05 g) na propylén vo forme stearanu kobaltnatého spôsobí vlastnú inhibičnú dobu 120 minút 0,1725 g acetylénu ($6,625 \cdot 10^{-3}$ grammólov), na rovnakú inhibíciu postačí 0,105 g metylacetylénu ($2,621 \cdot 10^{-3}$ grammólov) alebo len 0,0550 g difenylacetylénu ($3,087 \cdot 10^{-4}$ grammólov). Ak teda zoradíme acetylén a jeho homológy podľa účinnosti na inhibičnú dobu, dostaneme v relatívnom váhovom vyjadrení vzťah



a podľa molárnej účinnosti tento pomer:



Nazdávame sa, že vyšší inhibičný účinok difenylacetylénu na oxosyntézu v porovnaní s metylacetylénom nemožno vysvetliť len zhoršenými stérickými podmienkami komplexu difenylacetylén—hexakarbonyl dvojkobaltu pre hydrogenáciu, ktorou by tento komplex mohol zaniknúť. Kým napríklad hydrogenáciou metylacetylénu vznikne najskôr aspoň sčasti propylén, ktorý sa môže už ľahko hydroformylovať na butyraldehydy, z difenylacetylénu vznikne 1,2-difenyletylén, ktorý podobne ako konjugovaný polyén vytvára s oktokarbonylom dvojkobaltu alebo s hydrotetrakarbonylom kobaltu stabilné komplexné zlúčeniny — pravdepodobne analogické — ako s butadiénom-1,3 [23, 24]. Preto až po ďalšej redukcii 1,2-difenyletylénu na 1,2-difenyletán, keď sa komplex kvantitatívne rozpadne, zostane voľný oktokarbonyl dvojkobaltu i hydrotetrakarbonyl kobaltu a oxosyntéza môže nerušene ďalej prebiehať. V súhlase s týmto sa tiež zistilo [13], že za podmienok hydroformylácie pri teplote $180\text{--}195^\circ\text{C}$ asi za 2 hodiny sa z difenylacetylénu získal 1,2-difenyletán s výťažkom 80 %:



Príčina inhibičného účinku acetylénu a jeho homológov na oxosyntézu spočíva podľa nášho názoru v rovnovážnej reakcii tvorby komplexu acetylén—hexakarbonyl dvojkobaltu:

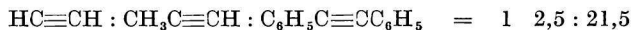


Pri teplote 150 °C je ešte rovnováha prakticky úplne posunutá na pravú stranu. Za týchto podmienok nepatrné rovnovážne množstvo oktokarbylyl dvojkobaltu môže síce vytvárať hydrotetrakarbylyl kobaltu, ktorý sa však asi hneď po svojom vzniku spotrebúva na redukciiu acetylenickej zlúčeniny. Až potom, keď sa prakticky všetky acetylenické zlúčeniny zredukujú, zostane voľný oktokarbylyl dvojkobaltu a tým aj hydrotetrakarbylyl kobaltu (vzniknutý jeho hydrogenáciou), potrebný na hydroformyláciu. Na jestvovanie uvedenej rovnováhy poukazujú aj naše výsledky oxosyntézy za prítomnosti rôzneho obsahu kobaltu pri stálej koncentrácii difenylacetylénu. Možno tiež právom očakávať, že so stúpajúcou teplotou sa bude rovnováha čím ďalej tým viac posúvať na ľavú stranu, čo vedie k rýchlejšiemu zániku acetylenickej zlúčeniny. Preto so stúpajúcou reakčnou teplotou pri dostatočnom tlaku potrebnom na udržanie stability oktokarbylyl dvojkobaltu bude klesať inhibičná doba. Pri dosiahnutí určitej teploty (predpokladáme 200—220 °C) acetylén—hexakarbylyl dvojkobaltu nebude pre svoju termolabilnosť schopný existencie, vtedy acetylén a jeho homológy nebudú spôsobovať inhibíciu oxosyntézy.

Pre zánik komplexu acetylén—hexakarbylyl dvojkobaltu v podmienkach oxosyntézy uskutočňovanej pri teplote 150 °C a nižšej sa v literatúre uvažujú aj iné možnosti. Môže to byť tepelný rozklad, ďalej reakcia tohto komplexu s kyslíčnikom uholnatým alebo s organickým substrátom [13]. Tieto možnosti však považujeme za málo pravdepodobné.

Súhrn

Acetylén a jeho homológy, ako metylacetylén a difenylacetylén, majú v diskontinuitných pokusoch oxonácie propylénu pri teplote 150 °C a koncentrácii 0,2 % váh. kobaltu (pridaného vo forme stearátu kobaltnatého alebo oktokarbylyl dvojkobaltu) inhibičný vplyv na oxosyntézu. Napríklad za prítomnosti 0,2 % váh. acetylénu na propylén vlastná inhibičná doba je 30 minút, pri 0,4 % váh. 60, pri 0,8 % asi 150 a pri 1 % váh. acetylénu okolo 225 minút. Inak po ukončení inhibičnej doby je rýchlosť oxosyntézy rovnaká ako v referenčnom pokuse bez acetylénu. Ešte väčšiu inhibíciu spôsobuje metylacetylén a najmä difenylacetylén. Pri molárnom porovnaní acetylénu, metylacetylénu a difenylacetylénu podľa toho, ako predlžujú inhibičnú dobu, dostaneme tento približný vzťah:



Pri použití vopred pripraveného oktokarbylyl dvojkobaltu v porovnaní s kobaltnatou soľou (prepočítané na rovnaký obsah kobaltu) je inhibícia kratšia. Skracovanie inhibičnej doby pri rovnakých množstvách acetylenických prímiesí možno dosiahnuť použitím zvýšeného obsahu kobaltu.

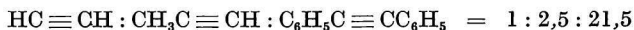
ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛЕНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ГОМОЛОГОВ НА ОКСОСИНТЕЗ

В. МАХО, М. МАРКО, М. ЧИГА

Исследовательский институт петрохимии в Новаках

Выводы

Ацетилен и его гомологи, как метилацетилен и дифенилацетилен имеют при прерывных опытах карбонилирования пропилена при температуре 150° и концентрации 0,2 % вес. кобальта (прибавленный во форме стеарата кобальта или дикобальтоктокарбонила) ингибиционное влияние на оксосинтез. Так в присутствии 0,2 % вес. ацетилена на пропилен ингибиционное время составляет 30 минут, при 0,4 % вес. 60 мин., при 0,8 % приблизительно 150 мин. и при 1 % вес. ацетилена около 225 минут. Иначе после окончания ингибиционного времени скорость оксосинтеза такая же, как и в относительном опыте без ацетилена. Еще более длинную ингибицию вызывает метилацетилен и именно дифенилацетилен. При молярном сравнении ацетилена, метилацетилена и дифенилацетилена в зависимости от этого, как удлиняется ингибиционное время, получим это приблизительное соотношение:



При применении заранее приготовленного дикобальтоктокарбонила в сравнении с солей двухвалентного кобальта (пересчитанного на равное содержание кобальта) ингибция более коротка. Сокращение ингибиционного времени при равных количествах ацетиленовых примесей возможно достигнуть применением повышенного содержания кобальта.

Поступило в редакцию 8. 6. 1961 г.

EINFLUSS DES ACETYLENS UND EINIGER SEINER HOMOLOGEN AUF DIE OXOSYNTHESE

V. MACHO, M. MARKO, M. ČIHA

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky

Zusammenfassung

Acetylen und seine Homologen, wie Methylacetylen und Diphenylacetylen, weisen in diskontinuierlichen Versuchen der Oxierung des Propylens bei einer Temperatur von 150 °C und einer Konzentration von 0,2 Gew.-% Kobalt (zugesetzt in Form von Kobalt(II)-stearat oder als Dikobaltoctocarbonyl) einen inhibierenden Einfluss auf die Oxosynthese auf. So beträgt in Gegenwart von 0,2 Gew.-% Acetylen, berechnet auf das Propylen, die eigentliche Inhibitionsdauer 30 min., bei 0,4 Gew.-% 60, bei 0,8 Gew.-% etwa 150 und bei 1 Gew.-% Acetylen etwa 225 min. Sonst ist nach Beendigung der Inhibitionsdauer die Geschwindigkeit der Oxosynthese die gleiche wie beim Referenzversuch ohne Acetylen. Eine noch grössere Inhibitionswirkung verursacht Methylacetylen und hauptsächlich Diphenylacetylen. Bei einem molaren Vergleich des Acetylen, Methylacetylen und Diphenylacetylen gemäss der Eigenschaft dieser Stoffe, die Inhibitionsdauer zu verlängern, erhält man folgende annähernde Beziehung:



Bei Anwendung eines vorher zubereiteten Dikobaltoctocarbonyls im Vergleich mit dem Kobalt(II)-salz (umgerechnet auf den gleichen Kobaltgehalt) ist die Inhibitionsdauer kürzer. Eine Verkürzung der Inhibitionsdauer bei gleichen Mengen acetylenischer Beimischungen kann man durch Anwendung eines erhöhten Kobaltgehalts erzielen.

In die Redaktion eingelangt den 8. 6. 1961

LITERATÚRA

1. Čiha M., Macho V., Střešinka J., Chem. zvesti 13, 530—535 (1959). — 2. Macho V., Chem. zvesti 15, 181—190 (1961). — 3. Macho V., Chem. zvesti (v tlači). — 4. Roelen O., cit. Schuster C., Fortschr. chem. Forsch. 2, 363 (1951). — 5. Ind. Chemist, July 362 (1959). — 6. Albanesi G., Tovagliari M., Chimica è Ind. 41, 189—194 (1959). — 7. Crowe B. F., Chem. Ind. 1000, 1506 (1960). — 8. Natta G., Pino P., Chimica è Ind. 34, 449 (1952). — 9. Reppe W., DRP 854948, 855110 a 872341 (1939); Ann. 582, 1 (1953). — 10. Specht E. H., Neuman A., Neher H. T., USP 2613222 (1952).

11. Chiusoli G. P., Angew. Chem. 72, 74—76 (1960). — 12. Sternberg H. W., Markby R., Wender I., J. Am. Chem. Soc. 82, 3638 (1960). — 13. Greenfield H., Wotiz J., Wender I., J. Org. Chem. 22, 542—546 (1957). — 14. Sternberg H. W., Greenfield H., Friedel R. A., Wotiz J. H., Markby R., Wender I., J. Am. Chem. Soc. 76, 1457 (1954). — 15. Sternberg H. W., Greenfield H., Friedel R. A., Orchin M., J. Am. Chem. Soc. 75, 2717 (1953). — 16. Tirpak M. R., Wotiz J. H., Hollingsworth C. A., J. Am. Chem. Soc. 80, 4265 (1958). — 17. Tirpak M. R., Hollingsworth C. A., Wotiz J. H., J. Org. Chem. 25, 687—690 (1960). — 18. Almasi M., Szabó L., Farkas J., Bota T., Studii si cercetari de Chemie 8, 495—508 (1960). — 19. Greenfield H., Metlin S., Wender I., cit. J. Org. Chem. 22, 542 (1957). — 20. Cordes J. S., Günzler H., Ber. 92, 1055 (1959).

21. Corson B. B., Bond G. C., cit. J. Org. Chem. 22, 542 (1957). — 22. Greenfield H., Sternberg H. W., Friedel R. A., Wotiz J. H., Markby R., Wender I., J. Am. Chem. Soc. 78, 120 (1956). — 23. Jonassen H. B., Stearns R. I., J. Am. Chem. Soc. 80, 2586 (1958). — 24. Macho V., Kandidátska dizertačná práca, Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky 1961. — 25. Wender I., Sternberg H. W., Orchin M. v knihe: *Kataliz v neftechimickésoj i neftepererabatyvajuščej promyšlennosti*, Moskva 1959, 84.

Do redakcie došlo 8. 6. 1961

Adresa autorov:

Inž. Vendelín Macho, C. Sc., prof. dr. inž. Miloš Marko, RNDr. Miloslav Čiha, Nováky, Výskumný ústav pre petrochémiu.