

Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse, 15¹⁾

Phasentransfer-katalytische Herstellung von Kohlensäureestern ohne Verwendung von Phosgen

Manfred Lissel und Eckehard V. Dehmlow*

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
Eingegangen am 9. Oktober 1980

Applications of Phase Transfer Catalysis, 15¹⁾

Phase Transfer Catalytic Preparation of Carbonic Esters Without the Use of Phosgene

Carbonic esters can be prepared in a phase-transfer catalytic reaction from primary alkyl halides and a mixture of dry potassium hydrogen carbonate and dry potassium carbonate in non-polar solvents. The conversion is ineffective in the absence of hydrogen carbonate and catalyst.

Die Standardmethode zur Herstellung von Kohlensäureestern geht von Phosgen aus. Diese Umsetzung kann phasentransfer-katalytisch beschleunigt werden²⁾. Von den phosgenfreien Synthesemethoden wird die Umesterung von Diethylcarbonat³⁾, die Alkylierung von Natrium-alkylcarbonaten in DMF bei höherer Temperatur⁴⁾, die Carbonylierung von Natriumalkoxiden oder Alkoholen in Gegenwart von quantitativen Mengen Selen⁵⁾, Kupfersalzen⁶⁾, Quecksilbersalzen⁷⁾ oder Palladiumsalzen⁸⁾ und die Alkoholyse von *N,N'*-Carbonyldiimidazol⁹⁾ oder Azodicarbon säureestern¹⁰⁾ gelegentlich verwendet. Die Alkylierung von Natrium-, Kalium- oder Silbercarbonat führt nach langen Reaktionszeiten bei 140–150 °C in z. B. DMF als Lösungsmittel zu nur geringer Ausbeute an gewünschten Dialkylcarbonaten¹¹⁾. Die Mehrzahl dieser Methoden ist relativ kompliziert und eher für Laboratoriumsdarstellungen geeignet.

Wir berichten hier über eine phasentransfer-katalytische (PTC) Herstellung von Dialkylcarbonaten primärer Alkohole aus Alkylhalogeniden und Kaliumhydrogencarbonat/Kaliumcarbonat.

Das PTC-System mit $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$

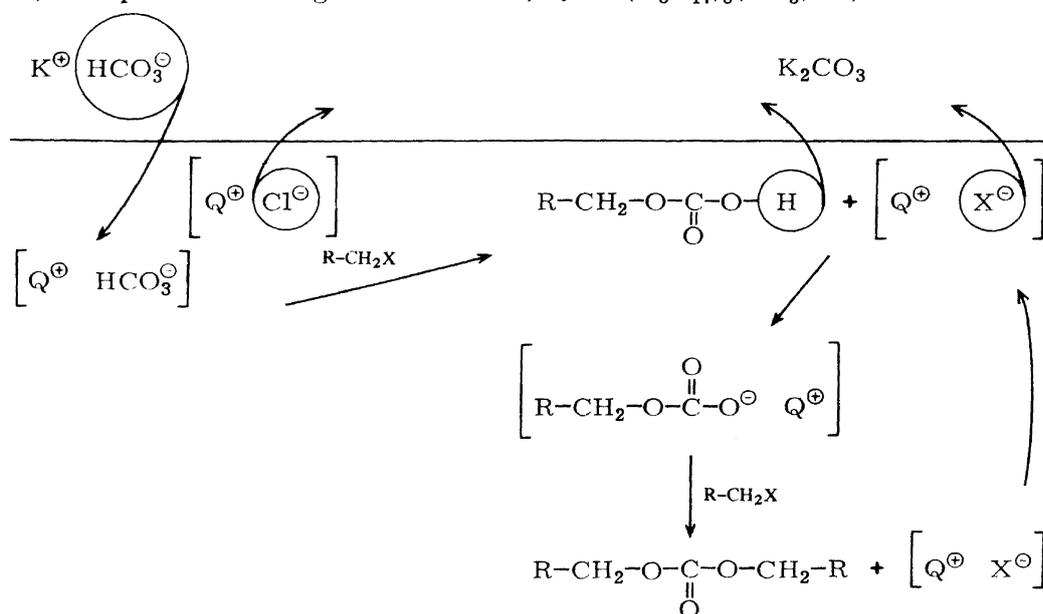
Wir haben vor kurzem gezeigt, daß es nicht möglich ist, Carbonat-Ionen mit Hilfe eines Phasentransfer-Katalysators in unpolare organische Medien zu bringen, wenn man von festem Alkalicarbonat ausgeht¹²⁾. Dementsprechend wird Kaliumcarbonat von Alkylhalogeniden auch in Gegenwart eines PTC-Katalysators schlecht alkyliert. Rührt man z. B. trockenes Kaliumcarbonat mit Benzylchlorid oder -bromid 12 h bei 150 °C oder kocht 24 h in Toluol unter Rückfluß, so werden jeweils nur 5% Dibenzylcarbonat 2 g gebildet. Das restliche Benzylhalogenid wird unverändert zurückgewonnen. Versetzt man die Reaktionslösungen mit 18-Krone-6 oder Aliquat 336 (technisches Methyltrioctylammonium-chlorid), so wird die Ausbeute an Dibenzylcarbonat nicht erhöht*). Dagegen ist Hydrogencarbonat sehr wohl phasentransfer-katalytisch extrahierbar:

*) Im Lichte dieser Untersuchungen ist eine 1977 beschriebene Verbesserung der Polycarbonatbildung aus *p*-Xylylendibromid und Kaliumcarbonat durch 18-Krone-6 in Benzol schwer verständlich¹³⁾.

Äquiliert man Aliquat 336 mit KHCO_3 in Toluol bei 100°C , so läßt sich nach Zentrifugieren die klare Lösung mit HCl zersetzen. CO_2 wird als Bariumcarbonat nachgewiesen und bestimmt. Ein Parallelversuch mit K_2CO_3 ist negativ*). Es erschien deshalb verlockend, die Darstellung von organischen Carbonaten mit einem Gemisch von festem Alkalicarbonat und -hydrogencarbonat zu versuchen. Dabei wurde ein zunächst spekulativer Mechanismus (Schema 1) zu Grunde gelegt: (1) Extraktion von Hydrogencarbonat-Ionen als Ionenpaar mit dem Katalysator-Kation, (2) Substitution zum Kohlensäure-halbesther, (3) Deprotonierung durch festes Kaliumcarbonat an der Oberfläche des Feststoffes, (4) Ablösung durch das Katalysator-Ionenpaar unter Ausstoßung des ursprünglichen Anions; Bildung des Kohlensäure-halbesther-salzes als Ionenpaar mit dem Katalysator-Kation, (5) Alkylierung.

Schema 1

(Ionenpaare in eckigen Klammern, $\text{Q}^\oplus = (\text{C}_8\text{H}_{17})_3(\text{CH}_3)\text{N}^\oplus$)

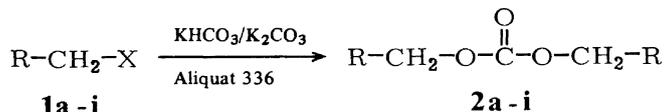


Rührte man trockenes KHCO_3 und trockenes K_2CO_3 mit Benzylchlorid 8 h bei 110°C in Substanz, in Toluol oder in hochsiedendem Petrolether mit Aliquat 336 als Katalysator, so konnte man 68% Dibenzylcarbonat (**2g**) isolieren. Ohne Katalysator erhielt man nur 2% **2g**. Setzte man Benzylbromid in die Reaktion ein, so verbesserte sich die Ausbeute auf 85% **2g**. Diese Experimente ließen sich auf die Verbindungen des Schemas 2 mit den angegebenen Ausbeuten übertragen.

Zu beachten ist dabei, daß die verwendeten anorganischen Stoffe gut getrocknet sein müssen und nicht längere Zeit an der Luft stehen sollten. Kritisch ist besonders das Hydrogencarbonat. Feuchtigkeit führt zu partieller Hydrolyse des Alkylhalogenids und anschließender Bildung von Ethern als Nebenprodukten. Zum weiteren Beweis der intermediären Bildung des Halbesters wurden molare Mengen trockenes Kaliumhydrogencarbonat und Benzylbromid in Gegenwart katalytischer Mengen Aliquat 336 bei 100°C in Toluol gerührt. Der Benzylbromid-Verbrauch wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach Verschwinden des Peaks erfolgte die Zugabe von molaren Mengen Kaliumcarbonat und Hexylbromid. Aufarbeiten ergab 34% Kohlensäure-benzyl-hexylester (**2k**). Daneben wurden 22% Dibenzylcarbonat (**2g**) gefunden. Ohne Kaliumcarbonat wird **2k** in nur 12% gebildet. Wegen der geringen Ausbeute ist dieser Weg zur Herstellung gemischter Kohlensäureester nicht sinnvoll.

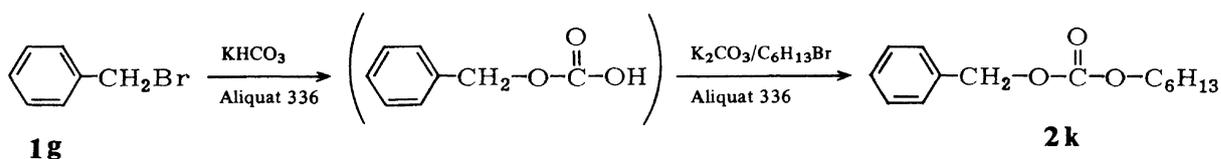
*) Ähnliche Beobachtungen wurden vor kurzem von einer schwedischen Gruppe gemacht; das extrahierte Hydrogencarbonat diente als schwache Base für analytische Anwendungen¹⁴⁾.

Schema 2



X = Cl, Br

2	R	% Ausb.	2	R	% Ausb.
a	n-C ₅ H ₁₁	72	g		85
b	n-C ₆ H ₁₃	74	h		81
c	n-C ₇ H ₁₅	71	i		86
d	n-C ₉ H ₁₉	78			
e	n-C ₁₁ H ₂₃	67			
f	n-C ₁₅ H ₃₁	83			



2k wurde zum spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich auch aus Chlorkohlensäure-benzylester und Natriumhexylat in 42% Ausbeute hergestellt. Eine phasentransfer-katalytische Variante (Chlorkohlensäure-benzylester/K₂CO₃/1-Hexanol/Aliquat/Toluol) brachte 67% **2k** neben 27% Dibenzylcarbonat (**2g**) und 6% Benzylalkohol.

Zur Absteckung der Anwendungsbreite des Verfahrens wurden auch sekundäre Halogenide und 1,2-Dibromalkane eingesetzt. Es wurden keine oder sehr geringe Carbonatausbeuten erhalten.

Für die Förderung dieser Arbeiten danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Die experimentelle Mitarbeit von Herrn *Uwe Fastabend* wird dankend anerkannt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi. – Die Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur einer Kugelrohrdestillationsanlage. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 und Bruker WH 80 in CDCl₃; alle δ-Werte beziehen sich auf TMS als internen Standard. – Massenspektren: Gerät MS 311 der Firma Varian. – IR-Spektren: Beckman Acculab 8 in CCl₄. – Die analytische Gaschromatographie erfolgte mit dem Chromatographen 4200 der Fa. Carlo Erba an einer 3-m-Säule mit 10% OV 101 auf Chromosorb W. – Die Elementaranalysen wurden auf dem Gerät Perkin-Elmer 240 bestimmt.

Ausgangsverbindungen: Fast alle der verwendeten Verbindungen sind handelsüblich. Die Halogenide **1h**¹⁵⁾ und **1i**¹⁶⁾ wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt. Die Identität wurde durch Vergleich der Siede- bzw. Schmelzpunkte und der spektroskopischen Daten sichergestellt. Aliquat 336 (Fa. Fluka) ist ein technisches Produkt, das größtenteils aus Methyltri-octylammonium-chlorid besteht.

Allgemeine Vorschrift: 10.0 g (ca. 0.01 mol) trockenes Kaliumhydrogencarbonat werden mit 14.0 g (ca. 0.1 mol) trockenem Kaliumcarbonat vermischt. Dazu kommt eine Lösung von 400 mg (ca. 1 mmol) Aliquat 336 und 0.1 mol Alkylhalogenid in 10 ml Toluol oder Petrolether. Die Reaktionslösung wird bei 100°C 8–15 h gerührt, anschließend wird filtriert, eingengt und fraktioniert. Die Reinigung des Kohlensäureesters erfolgt durch Redestillation ins Kugelrohr oder durch Umkristallisation.

Kohlensäure-di-n-hexylester (2a): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 16.5 g (0.1 mol) n-Hexylbromid umgesetzt. Destillation ergibt 8.3 g (72%) **2a**. Sdp. 95°C/0.4 Torr (Lit.¹⁷) 105–106°C/0.8 Torr).

Kohlensäure-di-n-heptylester (2b): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 17.9 g (0.1 mol) n-Heptylbromid umgesetzt. Destillation ergibt 10.3 g (74%) **2b**. Sdp. 202°C/20 Torr (Lit.^{3a}) 170–172°C/10 Torr).

Kohlensäure-di-n-octylester (2c): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 19.3 g (0.1 mol) n-Octylbromid umgesetzt. Destillation ergibt 10.2 g (71%) **2c**. Sdp. 145°C/0.2 Torr (Lit.¹⁸) 120°C/0.04 Torr).

Kohlensäure-di-n-decylester (2d): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 22.1 g (0.1 mol) n-Decylbromid umgesetzt. Destillation ergibt 13.3 g (78%) **2d**. Sdp. 130°C/0.01 Torr (Lit.^{3a}) Sdp. 228–230°C/10 Torr). – IR: 2950, 2850, 1740, 1450, 1400, 1260 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 4.1 (t, J = 8 Hz; 4H), 1.7–1.2 (m; 32H), 0.9 (m; 6H). – MS: m/e = 342, 157, 141, 140, 112, 63, 64. C₂₁H₄₂O₃ (342.6) Ber. C 73.63 H 12.36 Gef. C 73.68 H 12.38

Kohlensäure-di-n-dodecylester (2e): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 24.9 g (0.1 mol) n-Dodecylbromid umgesetzt. Destillation ergibt 13.3 g (67%) **2e**. Sdp. 140°C/0.08 Torr (Lit.^{11b}) 227°C/5 Torr). – IR: 2950, 2850, 1740, 1460, 1400, 1250, 1050 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 4.05 (t, J = 8 Hz; 4H), 1.7–1.2 (m; 40H), 0.9 (m; 6H). – MS: m/e = 169, 168, 152, 44.

C₂₅H₅₀O₃ (398.7) Ber. C 75.32 H 12.64 Gef. C 75.30 H 12.70

Kohlensäure-di-n-hexadecylester (2f): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 30.5 g (0.1 mol) n-Hexadecylbromid umgesetzt. Destillation ergibt 21.1 g (83%) **2f**. Schmp. 47°C. – IR: 2950, 2850, 1740, 1460, 1250, 1050 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 4.1 (t, J = 8 Hz; 4H), 1.7–1.1 (m; 56H), 1.0 (m; 6H). – MS: m/e = 225, 224, 44.

C₃₃H₆₆O₃ (510.9) Ber. C 77.58 H 13.02 Gef. C 77.69 H 13.08

Kohlensäure-dibenzylester (2g): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 17.1 g (0.1 mol) Benzylbromid umgesetzt. Destillation ergibt 10.6 g (85%) **2g**. Sdp. 130°C/0.8 Torr (Lit.¹⁹) Sdp. 157°C/1.1 Torr).

Nach der allgemeinen Vorschrift werden 12.7 g (0.1 mol) Benzylchlorid umgesetzt. Destillation ergibt 8.5 g (68%) **2g**. – Physikalische Daten wie vorstehend.

Kohlensäure-di(2-methylbenzyl)ester (2h): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 18.5 g (0.1 mol) 2-Methylbenzylbromid umgesetzt. Destillation ergibt 7.53 g (81%) **2h**. Sdp. 149°C/0.01 Torr; Schmp. 56°C. – IR: 3020, 2950, 1740, 1600, 1500, 1400, 1200, 1020, 980 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 7.5–7.0 (m; 8H), 5.19 (s; 4H), 2.35 (s; 6H). – MS: m/e = 270, 166, 165, 121, 105, 104, 91, 44.

C₁₇H₁₈O₃ (270.3) Ber. C 75.54 H 6.71 Gef. C 75.59 H 6.78

Kohlensäure-di(3-chlorbenzyl)ester (2i): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 20.5 g (0.1 mol) 3-Chlorbenzylbromid umgesetzt. Destillation ergibt 12.5 g (86%) **2i**. Sdp. 144°C/0.2

Torr. – IR: 3020, 2950, 2850, 1740, 1600, 1580, 1460, 1440, 1200, 1070, 980, 800, 680 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.5 - 7.0$ (m; 8H), 5.12 (s; 4H). – MS: $m/e = 186, 125, 110, 44$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_3$ (311.2) Ber. C 57.90 H 3.89 Gef. C 57.84 H 3.93

Kohlensäure-benzyl-hexylester (2k): 10.0 g (0.1 mol) trockenes Kaliumhydrogencarbonat werden in 10 ml Toluol angeschlämmt und mit 400 mg (ca. 1 mmol) Aliquat 336 versetzt. Dazu kommen 17.1 g (0.1 mol) Benzylbromid. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und stündlich gaschromatographisch analysiert. Nach 8 h versetzt man mit 14.0 g (ca. 0.1 mol) Kaliumcarbonat und 16.5 g (0.1 mol) Hexylbromid. Nach 8 h Rühren bei 100°C wird filtriert, das Filtrat eingengt und fraktioniert. Man erhält 8.0 g (34%) **2k**. Sdp. 118°C/0.6 Torr. – IR: 3030, 2950, 2850, 1740, 1450, 1240, 1060 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.3$ (s; 5H), 5.1 (s; 2H), 4.1 (t, $J = 8$ Hz; 2H), 1.7–1.2 (m; 8H), 0.9 (t, $J = 7$ Hz; 3H). – MS: $m/e = 145, 107, 91, 44$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 71.24 H 8.63

Es verbleiben 4.6 g Gemisch, in dem gaschromatographisch 60% **2g** (22%) nachweisbar sind.

6.8 g (0.04 mol) Chlorkohlensäure-benzylester in Toluol werden mit weiteren 20 ml Toluol versetzt und zu einer Reaktionslösung aus 0.9 g (0.04 mol) Natrium, 10 ml 1-Hexanol und 400 mg (1 mmol) Aliquat 336 getropft. Nach 2 h Rühren bei 20°C wird mit Ether versetzt und filtriert, das Filtrat eingengt und fraktioniert. Man erhält neben 1.3 g Benzylalkohol 3.9 g (42%) **2k**. Gaschromatographisch läßt sich Dibenzylcarbonat (**2g**) nachweisen. – Physikalische Daten wie vorstehend.

6.8 g (0.04 mol) Chlorkohlensäure-benzylester in Toluol werden mit weiteren 20 ml Toluol versetzt und zu einem Gemisch aus 7.0 g Kaliumcarbonat/5 ml Toluol, 400 mg (1 mmol) Aliquat 336 und 4.0 g (0.04 mol) 1-Hexanol getropft. Nach 6 h bei 100°C wird filtriert, eingengt und fraktioniert. Man erhält ein Gemisch aus 6% Benzylalkohol, 27% Dibenzylcarbonat (**2g**) und 67% **2k**, das nur gaschromatographisch analysiert wurde.

- 1) 14. Mitteil.: E. V. Dehmlow und M. Lissel, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1.
- 2) E. V. Dehmlow und S. S. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim – Deerfield Beach, Florida – Basel 1980, und dort zitierte Literatur.
- 3) ^{3a)} L. S. Bondar, P. P. Rodionov, V. I. Pavskii, V. A. Maslenikow und R. A. Okunev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1972**, 308 [Chem. Abstr. **77**, 19122c (1972)]. – ^{3b)} Shell Development Co. (Erf.: D. E. Adelson und H. Dannenberg) U. S. Pat. 2514354 (11. Juli 1950) [Chem. Abstr. **44**, 9738c (1950)].
- 4) ^{4a)} R. Dohno, N. Takahata und T. Hakushi, Himiji Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku **30A**, 107 (1977) [Chem. Abstr. **89**, 42312 (1978)]. – ^{4b)} V. F. Pozdnev und I. A. Nuzhnova, Zh. Org. Khim. **12**, 1407 (1976) [Chem. Abstr. **85**, 123476x (1976)].
- 5) ^{5a)} K. Kondo, N. Sonoda und H. Sakurai, Bull. Soc. Chem. Jpn. **48**, 108 (1975). – ^{5b)} K. Kondo, N. Sonoda und S. Tsusumi, Tetrahedron Lett. **1971**, 4885.
- 6) ^{6a)} T. Saegusa, T. Tsuda und K. Isayama, J. Org. Chem. **35**, 2976 (1970). – ^{6b)} T. Saegusa, T. Tsuda, K. Isayama und K. Nishijima, Tetrahedron Lett. **1968**, 831. – ^{6c)} Roehm GmbH (Erf.: W. Gaenzler, K. Kabs und G. Schroeder), D.O.S. 2334736 (17. April 1975) [Chem. Abstr. **83**, 43069k (1975)]. – ^{6d)} SNAM Progetti S.p.A. (Erf.: E. Perrotti und G. Cipriani), D.O.S. 2110194 (25. November 1971) [Chem. Abstr. **76**, 33819w (1972)].
- 7) B. K. Nefedov, N. S. Sergeeva und Y. T. Eidus, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1972**, 1635 [Chem. Abstr. **77**, 151395y (1972)].
- 8) M. Graziani, P. Uguagliati und G. Carturan, J. Organomet. Chem. **27**, 275 (1971).
- 9) H. A. Staab und A. Mannschreck, Chem. Ber. **95**, 1284 (1962).
- 10) Z. Barneis, Y. Broeir und S. Bittner, Chem. Ind. (London) **1976**, 526.
- 11) ^{11a)} Ohio Apex. Inc. (Erf.: C. A. Heiberger), Franz. Pat. 946979 (1944); Brit. Pat. 666560 (13. Feb. 1952) [Chem. Abstr. **47**, 7541g (1953)]; U.S. Pat. 2648678 und 2648697 (11. August 1953) [Chem. Abstr. **48**, 8260a (1954)]. – ^{11b)} K. Fukui, S. Yoneda, H. Takayama und H. Kitano, Kogyo Kagaku Zasshi **63**, 2146 (1960) [Chem. Abstr. **58**, 2366 (1963)]. – ^{11c)} Ph. V. Clermont, Liebigs Ann. Chem. **91**, 376 (1854). – ^{11d)} A. Lieben und A. Rossi, Liebigs Ann. Chem. **165**, 109 (1873).

- 12) *E. V. Dehmlow* und *M. Lissel*, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- 13) *K. Soga*, *S. Hosoda* und *S. Ikeda*, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **15**, 611 (1977); *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **17**, 517 (1979).
- 14) ^{14a)} *H. Brink*, Dissertation, Universität Uppsala, Institutionen för Analytisk Farmaceutisk Kemi; Farmaceutiska Fakulteten, Uppsala 1980. – ^{14b)} *A. Arbin*, *H. Brink* und *I. Vessman*, *J. Chromatogr.* **170**, 25 (1979). – ^{14c)} *A. Arbin*, *H. Brink* und *I. Vessman*, *J. Chromatogr.* **196**, 255 (1980).
- 15) *H. Emde*, *Liebigs Ann. Chem.* **391**, 104 (1912).
- 16) *S. S. Jenkins*, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2896 (1933).
- 17) *D. B. Bigley* und *C. M. Wren*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 926.
- 18) *S. Sakai*, *Y. Kobayashi* und *Y. Ishii*, *J. Org. Chem.* **36**, 1177 (1971).
- 19) *C. G. Overberger*, *L. C. Palmer*, *B. S. Marks* und *N. R. Byrd*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4100 (1955).

[328/80]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Dr. Helmut Grünewald und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).