

EINE VERBESSERTE SYNTHESE VON ALUMINIUMTRIPHENYL

ROLAND STRECK

Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls Aktiengesellschaft, 4370 Marl (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Oktober 1973)

Summary

A simple method for the dehalogenation of phenylaluminium chlorides not accompanied by the formation of solid salts of alkali or alkaline earth metals consists of their reaction with trimethylaluminium or triethylaluminium and subsequent distillation of the reaction mixture yielding volatile dialkylaluminium chlorides and nonvolatile triphenylaluminium.

Zusammenfassung

Eine einfache Methode zur Enthalo-genierung von Phenylaluminiumchloriden, bei der keine störenden Mengen an festen Alkali- oder Erdalkalisalzen anfallen, besteht in der Komproportionierung mit Aluminiumtrimethyl bzw. -triäthyl und anschliessendem Abdestillieren der Dialkylaluminiumchloride, wobei Aluminiumtriphenyl hinterbleibt.

Einleitung

Während durch die direkte Synthese nach Ziegler die von Olefinen ableitbaren Aluminiumtrialkyle längst grosstechnische Produkte geworden sind, existiert bisher noch keine ähnlich ergiebige Darstellungsmethode für Aluminiumtriaryle.

Die verschiedenen beschriebenen Synthesewege sind in Tab. 1 zusammengefasst [1–15]. Sie weisen den gemeinsamen Nachteil auf, dass sie die Mitwirkung von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen (Na, Li, Mg) erfordern, welche am Ende in Form ihrer schwer- bis unlöslichen Halogenide vorliegen; bei zwei Verfahren wird sogar noch ein weiteres Element (Hg, B) benötigt, bis alle Phenylgruppen endlich auf ein Aluminiumatom konzentriert worden sind.

Die entstehenden Nebenprodukte stören entweder

(1) wegen ihrer Schwerlöslichkeit im Reaktionsmedium, so dass zur verbesserten Rührbarkeit der Suspensionen in verdünnten Lösungen gearbeitet

TABELLE 1
IN DER LITERATUR BESCHRIEBENE VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON ALUMINIUMTRIPHENYL

Ausgangsmaterial	Hilfsstoff	Zwischenprodukt	Reaktionspartner	Lösungsmittel der letzten Stufe	Nebenprodukte pro Mol (258 g)	Lit.
Chlorbenzol	Natrium	Natriumphenyl	AlCl_3 Me_2AlCl	Äther Benzol	6 NaCl = 351 g 6 NaCl = 351 g + 2 AlMe_3 = 144 g	8 12
	Lithium	Lithiumphenyl	AlCl_3	Äther	6 LiCl = 254,4 g	7
	Aluminium	Phenylaluminiumsesquichlorid	NaCl , Na (2 Stufen)	KW-Stoffe	1,5 NaCl = 87,7 g + 1,5 NaAlPhCl_3 = 360,2 g + 0,5 Al = 13,5 g	13, 14
	Magnesium	Phenylmagnesiumchlorid	AlCl_3	Äther	3 MgCl_2 = 288 g	2-6
			HgCl_2 , Al (2 Stufen)	Xylol	1,5 Hg = 300,9 g + 3 MgCl_2 = 288 g	1
			BCl_3 , AlEt_3 (2 Stufen)	keins	3 MgCl_2 = 288 g + BEt_3 = 98 g	9, 10
Benzol	NaAlEt_4	NaAlPh_4	Me_2AlCl	Toluol	0,75 NaCl = 43,9 g + 0,5 AlMe_3 = 36 g	11

werden muss, Filtration und erhöhter Destillationsaufwand erforderlich ist (NaCl , MgCl_2 , $\text{Na}[\text{AlPhCl}_2]$, LiCl , Al); oder

(2) wegen ihrer Toxizität und des hohen Preises, der eine Wiedergewinnung unbedingt verlangt (Hg) [1]; oder

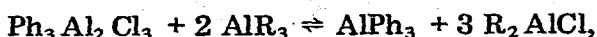
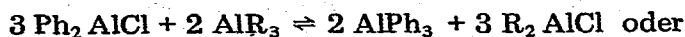
(3) wegen ihrer Eigenschaften als leichtflüchtige, hochpyrophore Verbindungen, für die kein entsprechender Absatz besteht, der ihren Zwangsanfall bei grösserer Produktion in Kauf nehmen lassen würde (Bortriäthyl [9], Aluminiumtrimethyl [11, 12]).

Einige Wege liefern auch nur das Ätherat des Aluminiumtriphenyls, das unvollständig und mit schlechter Ausbeute zur ätherfreien Verbindung zersetzt werden kann [2, 3, 7, 8].

Als erste Stufe einer brauchbaren technischen Synthese erscheint die Umsetzung von Chlorbenzol mit Aluminium zu Phenylaluminiumsesquichlorid geeignet, da sie in einem Zuge Aryl-Aluminiumbindungen knüpft, also zunächst keiner Hilfsmetalle bedarf und von billigen Materialien ausgeht. Diese Reaktion gelang mit spezieller mechanischer und chemischer Aktivierung des Aluminiums erst 1960 [13, 14]. Die Enthalogenieierung des Phenylaluminiumsesquichlorids mit Natrium ist jedoch nur unter Verlust eines Drittels der Phenylgruppen als unlöslicher Komplex $\text{Na}[\text{AlPhCl}_2]$ möglich und verläuft dann, auf die restlichen Phenyle bezogen, mit 80% Ausbeute, über alles also mit 53.3% der Theorie. In einer kritischen Würdigung aller Wege zum Aluminiumtriphenyl gab daher Kleine-Doepke [12] der Reaktion von Natriumphenyl mit Dimethylaluminiumchlorid den Vorzug, auch gegenüber der formelmässig noch einfacheren direkten Metallierung des Benzols mit Natriumaluminiumtetraäthyl in Gegenwart von Natriumalkoholat [11], die sehr lange Reaktionszeiten, mehrere Tage, und für optimale Ausbeuten stöchiometrische Mengen Alkoholat erfordert. In zweiter Stufe ist auch hier eine NaCl bildende Reaktion anzuschliessen.

Problemstellung

Als elegantere Methode zur Enthalogenieierung von Phenylaluminiumchloriden erschien die Möglichkeit, die wahrscheinlich vorhandenen Komproportionsgleichgewichte mit Aluminiumtrialkylen z.B.:



auszunutzen, wobei R für einen aliphatischen Rest wie Methyl oder Äthyl stehen sollte.

Wegen der im Rahmen der schwankenden Literaturwerte gleichen Siedepunkte von Aluminiumtrimethyl (122–130°) (I) und Dimethylaluminiumchlorid (II) (119.4–127°) sollte aus einem von der linken Seite der obigen Gleichung ausgehenden System ein dem Gleichgewicht entsprechendes Gemisch dieser beiden Verbindungen (I + II) abdestillierbar sein, und durch Wiederholung des Verfahrens müsste man das Chlor aus dem hochsiedenden phenylhaltigen Anteil völlig als leichtflüchtiges Dimethylaluminiumchlorid entfernen können.

Ergebnisse

Überraschenderweise war eine vielfache Wiederholung der Austauschreaktion, wie man sie etwa in einer Gegenstromkolonne hätte verwirklichen müssen, nicht erforderlich, denn beim Umsatz stöchiometrischer Mengen von Phenylaluminiumsesquichlorid ($\text{Cl/Al} = 1.53$) mit Aluminiumtrimethyl konnte bereits ein fast reines Dimethylaluminiumchlorid ($\text{Cl/Al} = 0.96$) abdestilliert werden. Der Rückstand wies noch ein Cl/Al -Verhältnis von 0.25 auf, das durch Abdestillieren einer weiteren Fraktion bis auf 0.15 gesenkt werden konnte. Mit Aluminiumtriäthyl lässt sich der gleiche Effekt erzielen (Cl/Al im Ausgangsmaterial 0.72, im Destillat 0.91). Der Rückstand enthielt noch 0.39 Chloratome pro Al-Atom. Dieser Umstand ist jedoch nicht durch eine gegenüber der Methylverbindung ungünstigere Gleichgewichtslage bedingt, sondern durch die weniger vollständige Abtrennung von Resten der höhersiedenden Äthylverbindung, worauf auch ein Restgehalt von 1.41 Äthylgruppen pro Al-Atom hinweist. Durch weiteres Erhitzen im Ölpumpenvakuum konnte daraus noch eine Fraktion mit dem Cl/Al -Verhältnis 0.68 abdestilliert werden, während der nunmehr hinterbleibende Rest praktisch chlorfrei war. Aus ihm wurde durch Umkristallisieren aus Toluol ein Aluminiumtriphenyl mit einem Al-Gehalt von 10.08% (theoretisch 10.47%) gewonnen.

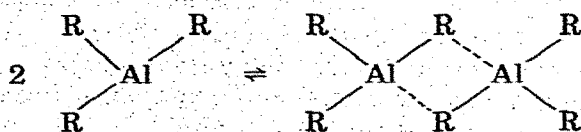
Darüber hinaus ist auch Dimethylaluminiumchlorid selbst noch in gewissem Umfang als flüchtiges Enthalogenerungsmittel brauchbar, wie aus zwei weiteren Versuchen hervorging, die Destillate von $\text{Cl/Al} = 1.54$ bzw. 1.61 gegenüber 0.92 für das rohe Dimethylaluminiumchlorid lieferten. Eingesetztes Aluminiumtrimethyl lässt sich also mindestens bis zur Stufe des Sesquichlorids mit Chlor aus Phenylaluminiumchloriden beladen und somit besser ausnutzen. Für das Diäthylaluminiumchlorid wurden diese Befunde nicht überprüft, sie dürften aber auch dort zutreffen.

Diskussion

Zum Reaktionsverlauf

Eine plausible Deutung des unerwartet günstigen Verlaufs der Enthalogenerungsversuche lässt sich geben, wenn man folgende Tatsachen berücksichtigt*:

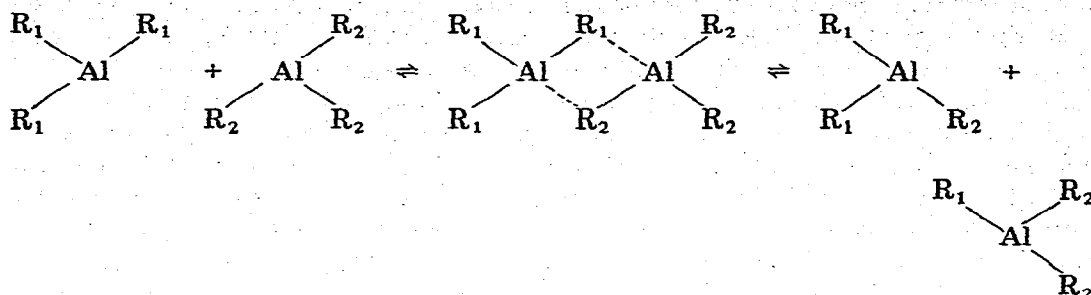
(1) Organoaluminiumverbindungen liegen mit wenigen Ausnahmen, wozu das Aluminiumtriphenyl und das Aluminiumtriisobutyl gehören, nicht in der monomeren Form vor, sondern neigen zur Assoziation unter Ausbildung von Brücken-Bindungen, wie sie vom Diboran, aber auch vom Aluminiumchlorid her, bekannt sind. Als Brückenatome zwischen zwei Al können H, Halogen und C (als Methyl- bzw. Methylengruppen) auftreten.



(R_2AlCl -Verbindungen liegen ebenfalls als Dimere, R_2AlH -Systeme als Trimere vor.)

* Einzelheiten hierzu siehe z.B. bei [15–17].

(2) Organoaluminiumverbindungen mit verschiedenen Resten bilden über solche Brücken Mischassoziate, deren reversibler Zerfall nach zwei Seiten die Ursache für den sehr schnellen Ligandenaustausch beim Mischen ist.

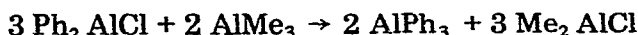


(3) Die Stärke dieser Brückenbindung, d.h. die bei ihrer Bildung frei werdende Assoziationsenergie, kann sehr unterschiedliche Beträge annehmen, so dass schon beim Mischen von Aluminiumtrialkylen sowohl positive (z.B. Aluminiumtriisobutyl + Aluminiumtrimethyl als auch negative (z.B. Aluminiumtris(1,3-dimethylcyclopentyl) + Aluminiumtripropyl) Wärmetönungen gemessen werden [18]. Im ersten Falle wird aus einem monomeren und einem dimeren Aluminiumtrialkyl ein dimeres Mischalkyl: es wird Assoziationsenergie gewonnen. Im zweiten Falle wird aus einem monomeren und einem dimeren Aluminiumtrialkyl ein monomeres Mischalkyl: Energie wird verbraucht.

(4) Enthalten die Organoaluminiumverbindungen Chlor neben Alkylresten, geht immer dieses in die Brücke, d.h. Al—Cl····Al-Bindungen sind stabiler als Al—C····Al-Bindungen.

(5) Von den im betrachteten System Phenyl/Methyl (bzw. Äthyl)/Chlor/Aluminium interessierenden Verbindungen sind Diphenylaluminiumchlorid, Phenylaluminiumdichlorid, Aluminiumtrimethyl (bzw. -triäthyl), Dimethylaluminiumchlorid sowie Phenyldimethylaluminium als in Lösung dimer nachgewiesen worden. Aluminiumtriphenyl ist monomer; Diphenylaluminiummethyl existiert als solches nicht, bei Versuchen zu seiner Darstellung entstehen stattdessen immer die Disproportionierungsprodukte $AlPh_3 + PhAlMe_2$ [12]. Das spricht jedoch noch nicht gegen sein mögliches Vorkommen als Teil eines Mischassoziate.

Mit Sicherheit wird durch die Formulierung:



nur summarisch die Stöchiometrie der Reaktion wiedergegeben und nichts über deren Verlauf im einzelnen, etwa über die daran beteiligten Spezies, ausgesagt. Ebenso unwahrscheinlich, wie eine Reaktion 5. Ordnung vorliegen kann, ist auch, dass das Reaktionsgemisch sofort Aluminiumtriphenyl enthält. Dagegen stehen folgende Befunde:

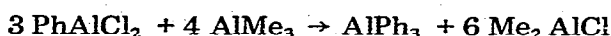
(1) Es tritt eine deutliche positive Wärmetönung auf (das Gemisch erwärmt sich auf ca. 50°C), was für einen Gewinn an Assoziationsenergie spricht, den man sicherlich nicht auf Bildung des monomeren Aluminiumtriphenyls zurückführen kann;

(2) Aus der Lösung des Phenylaluminiumchlorids in Hexan lässt sich auf Zugabe von Aluminiumtrimethyl nicht das schwerlösliche $AlPh_3$ ausfällen, was

wohl die eleganteste Gewinnungsmethode wäre, sondern eine Destillation ist zu seiner Isolierung unerlässlich.

Man hat vielmehr anzunehmen, dass sich aus Diphenylaluminiumchlorid und Aluminiumtrimethyl zunächst das gemischte Assoziat und daraus Diphenylaluminiummethyl und Dimethylaluminiumchlorid bildet. Letzteres ist besonders wenig dissoziiert, seine Bildung daher die treibende Kraft der Reaktion. Das Diphenylaluminiummethyl ist zwar, wie oben erwähnt, nicht rein darstellbar, dürfte aber durch Mischassoziation mit Diphenylaluminiumchlorid (1/2 Mol davon ist nach obiger Gleichung noch vorhanden) bzw. teilweise auch Dimethylaluminiumchlorid stabilisiert bzw. solubilisiert werden. Bei der Destillation gehen dann einerseits die bereits vorhandenen 2 Mol Dimethylaluminiumchlorid in die Dampfphase über, andererseits wird das dritte aus 2 Mol Diphenylaluminiummethyl und 1 Mol restlichen Diphenylaluminiumchlorids durch Disproportionierung unter Wärmezufuhr und Bildung des entassoziierten Aluminiumtriphenyls abgespalten und verdampft.

Eine analoge Überlegung lässt sich auch für die Reaktion:



anstellen, die bei der Enthalogenieierung des Sesquichlorids mit zu berücksichtigen ist. Vier der 6 Mol Dimethylaluminiumchlorid werden sich zunächst spontan unter Wärmeentwicklung bilden, während die restlichen zwei der beim Destillieren auftretenden Disproportionierung gemischter Phenyl-methyl-chlor-Verbindungen des Aluminiums ihre Entstehung verdanken.

Beim Versuch, Dimethylaluminiumchlorid als Enthalogenieierungsmittel zu benutzen, wurde zwar immer noch Chlor im Destillat angereichert, jedoch nicht mehr in stöchiometrischem Verhältnis. Nach dem eben Ausgeführten ist das verständlich, denn jetzt wird keine Verbindung mehr gebildet, die sich in der Stabilität ihrer Brückenbindungen so wesentlich vom Dimethylaluminiumchlorid unterscheidet wie dieses vom Aluminiumtrimethyl. (Sowohl beim Mono- wie beim Dichlorid liegen $\text{Al}-\text{Cl} \cdots \text{Al}$ -Brücken vor.) Es ist daher anzunehmen, dass in diesem Fall Gleichgewichte mit vergleichbaren Mengen aller Komponenten vorliegen. Darauf deutet auch der Befund, dass nach der zweiten Behandlung einer als Sesquichlorid eingesetzten Phenylaluminiumverbindung mit Dimethylaluminiumchlorid das Destillat ein Cl/Al -Verhältnis von 1.32, der Rückstand eins vom 1.23 besass.

Mögliche Ausführungsformen

Die Entscheidung zwischen den prinzipiell gleich gut geeigneten Enthalogenieierungsmitteln Aluminiumtrimethyl und -triäthyl hängt vom beabsichtigten Massstab der Synthese und den Verwertungsmöglichkeiten für das entsprechende Dialkylaluminiumchlorid ab.

Zur Darstellung von Laboratoriumsmengen wird man das leichter flüchtige und thermisch stabilere Aluminiumtrimethyl bevorzugen. Kleinere Mengen Dimethylaluminiumchlorid kann man notfalls vernichten, bei grösseren Mengen lohnt sich eventuell die Rückgewinnung von Aluminiumtrimethyl durch Enthalogenieierung mit Natrium.

Für eine Darstellung im technischen Massstab kommt das Grossprodukt Aluminiumtriäthyl allein in Betracht. Hier kann durch kontinuierliche Vakuum-

destillation z.B. im Dünnschichtverdampfer mit kurzen Verweilzeiten seiner etwas grösseren thermischen Empfindlichkeit weitgehend Rechnung getragen werden. Dieser Aspekt spielt im übrigen keine so grosse Rolle wie bei der Destillation von reinem Aluminiumtriäthyl, da es nach der Reaktion nur noch spurenweise vorhanden ist und weitgehend in das wesentlich stabilere Diäthylaluminiumchlorid überführt wurde. Letzteres braucht nicht regeneriert zu werden, sondern kann direkt zur Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation höherer α -Olefine dienen. Man hat also lediglich einen für die Erzeugung von Diäthylaluminiumchlorid bestimmten Teilstrom einer Aluminiumtriäthyl-Anlage mit Phenylaluminiumsesquichlorid umzusetzen und erhält Aluminiumtriphenyl als wertvolles Nebenprodukt. Eine mengenmässige Koppelung beider Produkte besteht nicht, da wohl immer der Bedarf an Diäthylaluminiumchlorid höher als der an Aluminiumtriphenyl sein wird und die zusätzliche Menge leicht auf bisherige Weise durch Komproportionierung von Aluminiumtriäthyl und Äthylaluminiumsesquichlorid gewonnen werden kann.

Vorzüge des neuen Verfahrens

Gegenüber den in der Tabelle 1 zusammengefassten literaturbekannten Methoden zur Darstellung von Aluminiumtriphenyl besitzt das neue Verfahren folgende Vorzüge:

(1) Auf dem gesamten Syntheseweg (einschliesslich der Darstellung des Vorprodukts Phenylaluminiumsesquichlorid) werden keine stöchiometrischen Mengen von Hilfsstoffen benötigt, die nicht in wertvollen Endprodukten wieder auftauchen.

(2) Das eingebrachte Chlor fällt nicht in Form unlöslicher Alkali- oder Erdalkalisalze an, die als metallalkylhaltiger Schlamm beseitigt werden müssen, sondern als flüssige, relativ leichtflüchtige Verbindung, in der es ausserdem noch nicht zum Ballast entwertet worden ist.

(3) Die Reaktion verläuft praktisch augenblicklich, jedoch mit mässiger Wärmetönung, wenn man mit den unter NaCl-Bildung stattfindenden Umsetzungen mit Natrium bzw. Natriumphenyl vergleicht. Vor allem treten nicht die bei diesen heterogenen Reaktionen gelegentlich beobachteten Reaktionsverzögerungen mit ihren mitunter katastrophalen Folgen auf.

(4) Die Reaktion ist daher leicht in hochkonzentrierter homogener Flüssigphase durchführbar; man braucht allenfalls so viel Lösungsmittel, zweckmässigerweise hochsiedende Aromaten, dass das nach der Destillation hinterbleibende Aluminiumtriphenyl wegen seines hohen Schmelzpunkts nicht gleich im Verdampfer auskristallisiert, sondern flüssig abgezogen werden kann.

(5) Daher eignet sich das Verfahren besonders gut für die technisch erstrebenswerte kontinuierliche Ausführungsform, bei der die Reaktorvolumina klein gehalten werden können, was angesichts der bekannten Gefährlichkeit der Aluminiumalkyle eine bedeutende Verminderung des Betriebsrisikos darstellt.

Das beschriebene Verfahren steht unter Patentschutz [19].

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien

Das für die ersten Versuche benutzte Phenylaluminiumsesquichlorid wurde durch Komproportionierung eines aus Natriumphenyl und Dimethylaluminium-

TABELLE 2

ZUSAMMENSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Vers. Nr.	Ausgangsmaterialien				Reaktionsprodukte			
	Phenylaluminiumchlorid		Aluminiumalkyl		Destillat		Rückstand	
	g	Cl/Al	g	Cl/Al	g	Cl/Al	g	Cl/Al
1	"Ph _{1.5} AlCl _{1.5} " ^a		AlMe ₃ ^b					
	90.5	1.53	41.0	0	72.5	0.96	27.2	0.149
			(74.3 g Lg.)		(111.4 g Lg.) ^c			
2	"Ph ₂ AlCl" ^a		AlEt ₃					
	74.1	0.72	35.4	0	37.3	0.91	(116.6)	(0.39)
						0.68	44.6	0.05
3	Ph _{1.5} AlCl _{1.5}		Me ₂ AlCl					
	37.8	1.59	(a) 11.2	1.09	9.2	1.61	^d	
			(b) +11.2	1.09	12.4	1.32	35.3	1.23

^a Das zur Darstellung dieser Verbindung benutzte AlPh₃ enthielt 15.4% Al (entsprechend einer Beimengung von 18.4% AlMe₃). ^b Als 55.4%ige Lösung in Benzol. ^c Mit 19.43% Al und 24.20% Cl. ^d Nicht isoliert, sondern sofort in 3b wieder eingesetzt.

chlorid gewonnenen Aluminiumtriphenyls [12] mit Aluminiumchlorid hergestellt (ebenso das Mischprodukt mit dem Cl/Al-Verhältnis 0.72). Von dieser Herstellungsweise her, bei der die Destillation des rohen Aluminiumtriphenyls nicht besonders weit getrieben worden war, enthielt es noch eine gewisse Menge Methylgruppen, die in diesem Zusammenhang jedoch nicht weiter störten. Weitere Versuche wurden mit einem von Herrn Dr. Martin (MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) zur Verfügung gestellten Produkt aus der Umsetzung von Chlorbenzol und Aluminium nach Wittenberg [13, 14] durchgeführt. Aluminiumtrimethyl wurde durch Enthalogenierung einer benzolischen Lösung von Dimethylaluminiumchlorid mit Natrium-Suspension in Decalin und Destillation des Reaktionsgemischs hergestellt, da die bei der Synthese des Aluminiumtriphenyls als Nebenprodukt anfallende Menge nicht ausreichte. Es wurde als 55.4-proz. Lösung in Benzol eingesetzt, die bei der Destillation erhalten worden war. Aluminiumtriäthyl wurde in der technischen, von Fa. Schering, Bergkamen, gelieferten Qualität ohne Verdünnungsmittel verwendet.

Analytik

Der Gehalt der Organoaluminiumverbindungen an Methyl- bzw. Äthylgruppen wurde durch Alkoholyse mit 2-Äthylhexanol und volumetrische Bestimmung des Methans bzw. Äthans nach Ziegler und Mitarb. [20] ermittelt, während die Bestimmung des Aluminiums und Chlors nach Hydrolyse eingewogener Lösungen komplexometrisch bzw. argentometrisch erfolgte. Das Alkoholysegas wurde ausserdem massenspektrometrisch analysiert.

Versuchsausführung

Als Versuchsapparatur diente eine gewöhnliche Destillationsanordnung mit 250 ml-Dreihalskolben (Seitenhalse mit Thermometer und Schutzgasleitung bestückt) und Destillierbrücke. Der Kolbeninhalt wurde unter Magnetrührung gemischt und anschliessend der Destillation unterworfen, die bei Verwendung von Aluminiumtrimethyl zunächst unter Normaldruck stattfand. Bei

Umsetzung mit Aluminiumtriäthyl wurde von Anfang an ein Vakuum von ca. 0.5 mm angelegt. Dabei wurde die Temperatur des Ölbadess allmählich auf 120° gesteigert.

Bei allen Manipulationen wurde Schweiss-Argon als Schutzgas eingesetzt.

Dank

Ich danke den Herren Dr. Wickbold/Ing. Wortmann für die Ausführung der Elementaranalysen sowie den Herren Dr. Frenzel/Ing. Büscher für die massenspektrometrischen Analysen der Alkoholysegase.

Herrn Dr. Heinz Martin (MPI f. Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) sei für die Überlassung einer Probe von Phenylaluminiumsesquichlorid herzlich gedankt.

Literatur

- 1 (a) C. Friedel und M.J. Crafts, *Ann. Chim. Phys.*, 14 (1888) 433;
(b) W.G. Dauben (Ed.), *Organic Syntheses*, Wiley-Interscience, New York, Vol. 45, 1965, S. 107.
- 2 W. Menzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 169 (1952) 52.
- 3 Metall and Thermit Co. (H.E. Ramsden), *Brit. Pat.* 824 944 vom 4.5.56/9.12.59; *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 17238d.
- 4 E.T. Blues und D. Bryce-Smith, *Chem. Ind.*, (1960) 1533.
- 5 T. Mole, *Australian J. Chem.*, 16 (1963) 794.
- 6 L.J. Zakharkin, O.Yu. Okhlobystin und B.N. Strunin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, (1962) 2001.
- 7 G. Wittig und D. Wittenberg, *Ann.*, 606 (1957) 13.
- 8 National Distillers and Chem. Co. (J.F. Nobis), *US Pat.* 2 960 516 vom 17.4.57/15.11.60; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 9346d.
- 9 R. Köster und C. Bruno, *Ann.*, 629 (1960) 89.
- 10 Studienges. Kohle (R. Köster), *DAS* 1 057 600 vom 22.1.58/21.5.59; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) P 6439i.
- 11 K. Ziegler (H. Lehmkuhl und R. Schäfer), *DAS* 1 161 895 vom 30.7.62/30.1.64; *Chem. Abstr.*, 60 (1964) P 12050c.
- 12 W. Kleine-Doepke, *Dissertation TH Aachen*, 1964.
- 13 BASF (W. Wittenberg und H. Lautenschlager), *DAS* 1 154 473 vom 15.9.60/19.9.63; *Chem. Zentr. Bl.*, 135 (1964) 16-1895.
- 14 D. Wittenberg, *Ann.*, 654 (1962) 23.
- 15 R. Köster und P. Binger, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 7 (1965) 263.
- 16 R. Köster, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 159 (1969) Art. 1, 73.
- 17 H. Lehmkuhl und K. Ziegler, in *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/4, Metallorganische Verbindungen, Georg Thieme Verlag, Weinheim/Bergstr., 1970, 1-314.
- 18 J. Brandt, *Dissertation TH Aachen*, 1963.
- 19 Chemische Werke Hüls AG (R. Streck), *DBP* 1 643 839 vom 8.12.67/11.1.73; *Chem. Abstr.*, 77 (1972) P 75335m.
- 20 K. Ziegler, H.G. Gellert, H. Martin, K. Nagel und J. Schneider, *Ann.*, 589 (1954) 91-121.