

werden in 50 ccm absol. Äthanol zum Sieden erhitzt, bis die durch den ausfallenden Niederschlag hervorgerufenen Siedeverzüge zu heftig werden. Man läßt erkalten, filtriert und wäscht mit heißem Äthanol. Ausb. 3.7 g (79% d. Th.). Zur Reinigung digeriert man mehrmals mit warmem Aceton, Schmp. 232–233°. Die Verbindung ist löslich in Dimethylformamid, wenig in Dioxan, unlöslich in Äther, Äthanol, Benzol, Chloroform, Essigester und Wasser.

$C_{21}H_{17}N_3O_4S$  (435.5) Ber. C 57.92 H 3.94 N 16.08 S 7.36  
Gef. C 57.82 H 3.91 N 16.10 S 7.66

## GERHARD GEISELER und WOLFGANG KNOTHE\*)

### Zur Kenntnis der Aluminiumtrialkylätherate

Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna, Krs. Merseburg  
(Eingegangen am 4. August 1958)

Es wird über die Darstellung und die Eigenschaften von Aluminiumtrialkylätheraten des Anisols berichtet. Diese sind im Gegensatz zu den analogen Ätheraten des Diäthyläthers ausgezeichnete Polymerisationsbeschleuniger für die Herstellung von Polyäthylen nach ZIEGLER.

Durch die systematischen Arbeiten von K. ZIEGLER und Mitarbb. über metallorganische Verbindungen, die in jüngster Zeit zu dem technisch bedeutsamen Mülheimer Polyäthylen-Verfahren<sup>1)</sup> geführt haben, erlangten die Aluminiumalkyle, insbesondere die Aluminiumtrialkyle, wissenschaftlich wie auch technisch großes Interesse. Die Methoden zu ihrer Herstellung sind recht vielgestaltig, zumeist jedoch ziemlich umständlich. Von ihnen seien kurz jene genannt, die von allgemeiner Bedeutung sind und technisch sinnvoll und anwendbar erscheinen.

Nach A. GROSSE und M. MAVITY<sup>2)</sup> entstehen bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Magnalium (70% Aluminium und 30% Magnesium) fast ausschließlich die Alkylaluminiummonohalogenide. Aus ihnen können durch Reduktion mit metallischem Natrium oder durch Reaktion mit Alkalifluoriden<sup>3)</sup> die Aluminiumtrialkyle erhalten werden. Wird eine Legierung mit 40% Aluminium ( $\sim Al_2Mg_3$ ) verwendet, so bilden sich, wie K. ZIEGLER und K. NAGEL<sup>4)</sup> zeigten, die Aluminiumtrialkyle direkt. So elegant diese Methode erscheint, so haftet ihr doch der Nachteil an, daß das Reaktionsgemisch infolge des hohen Gehaltes an Magnesiumhalogenid sehr viskos und dadurch schwierig aufzuarbeiten ist. Die Herstellung in Gegenwart von Lösungsmitteln ist nicht zweckmäßig, weil dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark erniedrigt wird. Am günstigsten ist es, in zwei Stufen zu arbeiten.

\*) W. KNOTHE, Diplomarb. Univ. Halle 1958.

<sup>1)</sup> K. ZIEGLER und Mitarbb., *Angew. Chem.* **64**, 323 [1952]; *Brennstoff-Chem.* **33**, 193 [1952]; *Angew. Chem.* **67**, 424 [1955]; *Angew. Chem.* **68**, 721 [1956].

<sup>2)</sup> *J. org. Chemistry* **5**, 106 [1940].

<sup>3)</sup> K. ZIEGLER und Mitarbb., *Dtsch. Bundes-Pat.* 921450 (1954), C. 1955, 8264; *Dtsch. Bundes-Pat.* 925348 (1955), C. 1955, 7796; *Dtsch. Bundes-Pat.* 931107 (1955), C. 1956, 5142; *Dtsch. Bundes-Pat.* 934649 (1955), C. 1956, 5689.

<sup>4)</sup> *Dtsch. Bundes-Pat.* 911731 (1954), C. 1954, 7745.

Zunächst wird Aluminium mit Alkylhalogenid zur Reaktion gebracht, wobei das Sesquihalogenid entsteht, das dann mit magnesiumreicher Legierung oder nur mit Magnesium Aluminiumtrialkyl bildet. Auf die Gewinnung von Aluminiumtrialkylen aus Aluminiumchlorid, Natriumhydrid und Olefinen<sup>5)</sup> sei nur hingewiesen. Sie erscheint sehr reizvoll, benötigt aber das nicht ganz leicht zu handhabende und auch nicht billige Natriumhydrid. Die wohl technisch wichtigste Synthese bietet die direkte Herstellung der Aluminiumtrialkyle aus Aluminium, Wasserstoff und Olefinen gemäß der Bruttogleichung



Hierbei entstehen, was sehr wesentlich ist, keine Nebenprodukte, jedoch verläuft diese Reaktion erst bei höheren Temperaturen und bei verhältnismäßig hohem Druck, wodurch ihr Wert beeinträchtigt wird.

Ganz besonders elegant lassen sich die Aluminiumtrialkyle nach der Methode von E. KRAUSE und B. WENDT<sup>6)</sup> durch Einwirkung der Alkylhalogenide auf Al-Mg-Legierungen in Gegenwart von Diäthyläther erhalten. Dabei entstehen jedoch nicht die reinen Aluminiumtrialkyle, sondern ihre Ätherate. Diese sind verhältnismäßig stabile Verbindungen, und es ist nicht möglich, den Äther destillativ aus ihnen zu entfernen, obwohl die Siedepunkte zwischen Äther und Ätheraten sehr weit auseinander liegen. Sie selbst sind für den ZIEGLER-Prozeß<sup>7)</sup> ungeeignet und haben daher kein technisches Interesse gefunden. Offensichtlich vermögen sie nicht reduzierend auf die Schwermetallverbindung zu wirken und damit nicht den eigentlichen Katalysatorkomplex zu bilden.

Vor einiger Zeit hat E. BONITZ<sup>8)</sup> gezeigt, daß die einzelnen Äther verschieden stabile Ätherate bilden. So beträgt für das Aluminiumtriäthyl die Bildungswärme der Ätherate der Dialkyläther durchschnittlich 11 kcal/Mol, die der Alkylaryl- bzw. der Diaryläther aber nur etwa 2.5 kcal/Mol.

Diese Tatsache legt den Gedanken nahe, den Diäthyläther bei der Methode von KRAUSE und WENDT durch Alkylaryläther oder Diaryläther zu ersetzen, in der Hoffnung, zu Ätheraten zu gelangen, aus denen entweder die Äther destillativ entfernt oder die infolge ihrer geringeren Stabilität selbst als Reaktionsbeschleuniger verwendet werden können. Im Hinblick auf das angestrebte Ziel war es natürlich zweckmäßig, die Untersuchungen mit einem Äther vorzunehmen, der einmal einen möglichst tiefen Siedepunkt hat und zum anderen technisch leicht zugänglich ist. Beide Voraussetzungen erfüllt annähernd das Anisol.

In Gegenwart dieses Äthers verläuft die Aluminiumtrialkylätherat-Bildung sehr leicht und ohne Schwierigkeiten. Wie zu erwarten war, sind die Aluminiumtrialkylätherate des Anisols thermisch weniger stabil als die entsprechenden des Diäthyläthers. Aber auch hier ist es, zumindest bei den niedermolekularen Verbindungen, nicht möglich, durch Destillation das koordinativ gebundene Anisol zu entfernen und damit die freien Aluminiumtrialkyle zu erhalten. Erst oberhalb einer bestimmten Alkylgröße (ab Hexyl) gelingt es, die Aluminiumtrialkyle anisolfrei zu ge-

<sup>5)</sup> K. ZIEGLER und G. GELLERT, Dtsch. Bundes-Pat. 961 537 (1956); K. ZIEGLER, Dtsch. Bundes-Pat.-Auslegeschrift 1000 818 (1957).

<sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 466 [1923].

<sup>7)</sup> K. ZIEGLER, G. GELLERT und H. MARTIN, Dtsch. Bundes-Pat. 920 071 (1954), C. 1955, 7553; E. BONITZ, Chem. Ber. 88, 742 [1955]; K. ZIEGLER, Makromolekulare Chem. 18/19, 191 [1956].

<sup>8)</sup> Chem. Ber. 88, 742 [1955].

winnen. In ihrer katalytischen Wirksamkeit bei der Olefinpolymerisation unterscheiden sich die Anisolätherate aber wesentlich von den entsprechenden Ätheraten des Diäthyläthers. Sie sind ausgezeichnete Polymerisationsbeschleuniger und stehen den ätherfreien Aluminiumtrialkylen in ihrer Aktivität kaum nach.

Sie lassen sich mit optimalen Ausbeuten gewinnen, wenn man eine Al-Mg-Legierung solcher Zusammensetzung verwendet, daß die Reaktion im stöchiometrischen Sinne ablaufen kann, d. h., wenn der Gehalt an Aluminium etwa 40% beträgt. Die günstigste Temperatur liegt in diesem Fall und bei Verwendung von Alkylbromiden zwischen 100 und 120°. Die Reaktion verläuft ziemlich träge und erfordert Zufuhr von Wärme. Die Mindestäthermenge muß 1 Mol./Mol. Aluminiumalkyl betragen, jedoch empfiehlt es sich, wegen des entstehenden breiigen Reaktionsproduktes einen Überschuß zu benutzen. Die Legierung wird zweckmäßig in Gießform der Korngröße 2 mm eingesetzt. Werden Alkylchloride verwendet, so muß die Reaktionstemperatur 20–30° höher gewählt werden, außerdem sind beim Arbeiten mit Äthylchlorid Druckgefäße erforderlich.

Arbeitet man mit Legierungen anderer Zusammensetzung und fügt zur Gewährleistung des stöchiometrischen Reaktionsablaufes die in unzureichender Menge vorhandene Komponente in Form des reinen Metalls hinzu, so verläuft der Vorgang sehr viel besser und schneller und wird in dem Maße exothermer, je extremer die Legierungszusammensetzung vom Verhältnis Al:Mg = 2:3 abweicht. Es wird dann sogar eine gute Außenkühlung erforderlich.

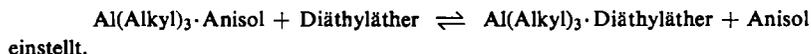
Nahezu stürmisch verläuft die Aluminiumtrialkylätherat-Bildung, wenn man beide Metalle in genügend zerkleinerter Form und im Verhältnis des stöchiometrischen Reaktionsablaufes verwendet, also ganz auf Legierungsbestandteile verzichtet. Jetzt muß sehr intensiv gekühlt werden, da die Reaktionstemperatur sehr schnell unzulässig hoch ansteigt. Weniger geschwind verlaufen die Reaktionen mit höhermolekularen Alkylhalogeniden. Die Temperatur muß dann auf 140° gesteigert werden.

Die unterschiedliche Wärmetönung bei den eben besprochenen Fällen ist bedingt durch die Struktur der Legierungen. Der träge Reaktionsablauf bei Verwendung der Legierung mit 40% Aluminium beruht darauf, daß hier die Verbindung  $Al_{12}Mg_{17}$  vorliegt, deren Bildung aus den Elementen mit einer Wärmetönung von 49 kcal/Mol verknüpft ist<sup>9)</sup>.

Bei der Verwendung höhermolekularer Alkylhalogenide zeigt sich, daß das Magnesium schneller umgesetzt wird als das Aluminium, woraus zu schließen ist, daß zunächst die Ätherate der Aluminiumalkylsesquihalogenide und der Magnesiumalkylhalogenide entstehen. Diese sind jedoch nebeneinander nicht beständig und reagieren weiter unter Bildung der Aluminiumtrialkylätherate. Auch in Gegenwart anderer Alkylaryläther, wie z. B. Phenetol oder 1-Methoxy-2.6-dimethyl-benzol werden zum Teil unter lebhaftem Reaktionsablauf Aluminiumtrialkylätherate gebildet. Diese vermögen die Olefinpolymerisation zwar ebenfalls zu katalysieren, jedoch bleibt ihre Wirksamkeit hinter der der vergleichbaren Anisolätherate zurück.

<sup>9)</sup> H. STAUDE, Physikalisches-Chemisches Taschenbuch, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1949, S. 1155; H. REMY, Lehrbuch der Anorg. Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1955, Bd. 1, S. 501.

Die von E. BONITZ gemessenen Wärmetönungen ließen es möglich erscheinen, daß sich beispielsweise zwischen den Aluminiumtrialkylätheraten des Diäthyläthers und Anisols und den freien Äthern ein Gleichgewichtszustand im Sinne der Gleichung



Würde im Gleichgewichtszustand der Partialdruck des Diäthyläthers von ausreichend meßer Größe sein, so müßte durch Anlegen eines geeigneten Vakuums nach einer bestimmten Zeit der gesamte Diäthyläther entfernt sein und das Anisolätherat als Rückstand verbleiben. Entsprechende Versuche ergaben, daß aber auf diese Weise ein Ätherat des Diäthyläthers in überschüssigem Anisol nicht in das Anisolätherat übergeführt werden kann und somit im Gleichgewichtszustand der Partialdruck des Diäthyläthers sehr gering sein muß. Gibt man zu Aluminiumtrialkylätherat des Anisols vorsichtig Diäthyläther, so tritt Temperaturerhöhung auf über 200° ein. Aus der Mischung läßt sich destillativ das gesamte im Anisolätherat gebundene Anisol abdestillieren.

Während die ätherfreien Aluminiumalkyle an der Luft spontan entflammen, sind die Ätherate des Anisols nicht mehr selbstentzündlich. An der Luft zersetzen sie sich unter Bildung dicker weißer Nebel und unter Entwicklung von Wärme, wodurch der Äther zum erheblichen Teil verdampft. Mit Wasser können sie sich, wie die Aluminiumalkyle auch, fast explosionsartig zersetzen. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt aber die Reaktionsfähigkeit sehr schnell ab. Das Anisolätherat des Aluminiumtributyls z. B. reagiert schon nicht mehr so stürmisch.

Daß die Aluminiumtrialkylätherate des Anisols wirksame Polymerisationsbeschleuniger sind, konnte durch verschiedene Versuche gezeigt werden. Einen qualitativen Überblick vermitteln die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse.

Polymerisation von Äthylen bei Normaldruck  
TiCl<sub>4</sub>: 0.3 ccm, Benzin: 350 ccm

Katalysator	eingesetzte Menge ccm	Reaktions-temp. °C	Reaktionszeit Stdn.	Ausbeute g	
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	0.5	50	5 1/2	27.5	
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	1.0	v. 75° fallend	3	25	Leichtbenzin
Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	1.0	60	3	43	
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.5	40—60	4	20	
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	1.0	40—60	4	17	
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.0	Zimmertemp.	4	—	
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	0.5	40—60	4	15	Schwerbenzin
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	1.0	40—60	4	10	
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.0	Zimmertemp.	3	—	
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br	0.5	50	4	10	
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	1.0	50	4	9	
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.0	Zimmertemp.	3	—	

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die Herstellung der Aluminiumalkylätherate wurden technische Legierungen und Aluminium- bzw. Magnesiummetall üblichen Reinheitsgrades verwendet. Das für die Versuche benutzte Äthylbromid war ein handelsübliches, das Äthylchlorid ein durch Chlorieren von Äthan gewonnenes Produkt. Die übrigen Bromide wurden durch Veresterung der entsprechenden Alkohole mit Bromwasserstoff dargestellt. Das Anisol war ebenfalls technischer Herkunft.

### 1. Aluminiumtriäthylätherat des Anisols $Al(C_2H_5)_3 \cdot C_6H_5OCH_3$

a) *Legierung (40% Al, 60% Mg)*: Zu 130 g grießförmig zerkleinerter Legierung in 400 g Anisol wurden nach Erwärmen auf 100–120° einige Schnitzel einer 6.5% Al enthaltenden Al-Mg-Legierung eingeworfen und 650 g Äthylbromid in kleinen Mengen anteilweise zugegeben. Im Verlauf von 7 Stdn. war die Legierung völlig aufgelöst. Nach Abdestillieren des überschüssigen Anisols (260 g) verblieben 292 g Aluminiumtriäthylätherat. Sdp.<sub>2</sub> 95–100°, Ausb. 68% d. Th., bez. auf Monoätherat.

$C_{13}H_{23}AlO$  (222.3) Ber. C 70.2 H 10.3 Al 12.1 Gef. C 68.8 H 9.7 Al 12.0 Br 0.6

b) *Magnalium + Magnesium*: Zu einer Mischung von 80 g Magnalium (70% Al, 30% Mg) und 50 g Magnesium (entsp. dem Verhältnis 2 Al:3 Mg) in 400 g Anisol ließ man unter Rühren 650 g Äthylbromid eintropfen. Die exotherme Reaktion wurde durch geringfügiges Nachheizen auf 110–120° gehalten. Die Aufarbeitung ergab neben 210 g Anisol 365 g Ätherat. Ausb. 85% d. Th., Br-Gehalt: Spuren.

c) *Mischung Aluminium-Magnesium*: 54 g Al und 78 g Mg (Mischungsverhältnis 2:3) wurden in Form grober Späne mit 400 g Anisol versetzt. Nach Erwärmen auf 120° wurde vorsichtig Äthylbromid hinzugegeben und die exotherme Reaktion durch Kühlen mittels einer Eis/Kochsalz-Mischung auf dieser Temperatur gehalten. Nach 1 Stde. klang die Reaktion ab, zu ihrer Beendigung wurde nochmals gleich lange auf 120° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 185 g Anisol und 415 g Ätherat. Ausb. 95% d. Th.

### 2. Aluminiumtripropylätherat des Anisols $Al(C_3H_7)_3 \cdot C_6H_5OCH_3$

130 g Legierung (mit 40% Al) wurden in 500 g Anisol mit 730 g n-Propylbromid versetzt. Die Reaktion verlief von selbst und lebhafter als die entsprechende mit Äthylbromid. In 5 Stdn. war die gesamte Legierungsmenge umgesetzt und nach 1 stdg. Erhitzen auf 100–105° wurde das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Es wurden 360 g Anisol zurückgewonnen und 332 g Aluminiumtripropylätherat erhalten. Sdp.<sub>2</sub> 100–105°. Ausb. 64% d. Th., bez. auf Monoätherat.

$C_{16}H_{29}AlO$  (264.4) Ber. C 72.6 H 11.0 Al 10.2 Gef. C 71.2 H 10.9 Al 10.3 Br 0.8

### 3. Aluminiumtributylätherat des Anisols $Al(C_4H_9)_3 \cdot C_6H_5OCH_3$

a) *Legierung (40% Al, 60% Mg)*: Zu 130 g Magnalium vorstehender Zusammensetzung wurden 400 g Anisol und 1820 g n-Butylbromid hinzugefügt und die Mischung 7–8 Stdn. auf 110° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab neben 140 g Anisol 455 g Aluminiumtributylätherat. Sdp.<sub>2</sub> 120°, Ausb. 74% d. Th.

$C_{19}H_{35}AlO$  (306.4) Ber. C 74.3 H 11.4 Al 8.8 Gef. C 74.2 H 11.3 Al 10.3 Br 0.3

b) *Gemisch Aluminium-Magnesium*: Ein Gemisch aus 54 g Al und 78 g Mg in 400 g Anisol wurde auf 105° erhitzt und alsdann mit 860 g n-Butylbromid versetzt. Infolge der exothermen

Reaktion stieg die Temperatur auf 120–130° an. Nach etwa 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. war die gesamte Menge der Metallspäne aufgelöst. Die Destillation ergab 194 g Anisol und 563 g Aluminiumtributylanisolätherat. Sdp.<sub>2</sub> 120°, Ausb. 79% d. Th.

#### 4. Aluminiumtripentylätherat des Anisols $Al(C_5H_{11})_3 \cdot C_6H_5OCH_3$

Zu 10 g Al und 15 g Mg wurden 300 g Anisol gegeben und bei 140° 200 g n-Ämylbromid in kleinen Anteilen zugesetzt. Die Reaktion verlief verhältnismäßig träge und konnte nur durch Erhitzen in Gang gehalten werden. Im Verlauf von 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. und bei einer Temperatur zwischen 120 und 130° waren die Metallspäne vollständig gelöst. Nach Entfernen des überschüssigen Anisols<sup>\*)</sup> destillierte der Rückstand bei 220° und 1 Torr unter Zersetzung über. Durch Zersetzung mit Wasser und Bestimmung des freigewordenen Anisols errechnet sich die Ausbeute an Ätherat zu etwa 90% d. Th.

#### 5. Aluminiumtrihexylätherat des Anisols $Al(C_6H_{13})_3 \cdot C_6H_5OCH_3$

Das Gemisch von 14 g Al und 20 g Mg wurde in 400 g Anisol mit 273 g n-Hexylbromid umgesetzt. Nach 1 Stde. hatten sich bei schwach exotherm verlaufender Reaktion die metallischen Bestandteile gelöst. Dabei wurde festgestellt, daß das Mg schneller reagierte als das Al, offenbar sind für die Umsetzung des Al höhere Temperaturen erforderlich. Nach beendeter Zugabe des Bromids wurde noch 2 Stdn. auf 140° erhitzt und das Reaktionsgemisch durch Destillation aufgearbeitet. Bei 40° und 2 Torr wurde das gesamte Anisol zurückgewonnen, während der verbliebene Rest bei 210° und 5 bis 6 · 10<sup>-2</sup> Torr übergang. Das Aluminiumtrihexyl stellt eine klare farblose, leicht viskose Flüssigkeit dar<sup>\*)</sup>. Ausb. 72% d. Th.

$C_{18}H_{39}Al$  (282.5) Ber. Al 9.6 Gef. Al 10.1

#### *Prüfung der katalytischen Wirksamkeit der Anisolätherate*

In einem Dreihalskolben wurde Leicht- oder Schwerbenzin als Verdünnungsmittel vorgelegt, alsdann im schwachen Äthylenstrom unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß erst das Ätherat bzw. das zum Vergleich verwendete ätherfreie Aluminiumalkyl und dann das Titantrichlorid eingetragen. Darauf wurde Äthylen in einem solchen Strom eingeleitet, daß die Temperatur nicht über den festgelegten Maximalwert anstieg. Nach 3 Stdn. wurden die noch immer lebhaften Reaktionen abgebrochen, das Benzin vom ausgeschiedenen Polymerisat abgossen, der Rückstand mehrfach mit Methanol behandelt und alsdann i. Vak. getrocknet.

<sup>\*)</sup> ist aber nicht frei von Aluminiumdihexylhydrid.