

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 5. Mitteilung: G. H. SCHMIDT & M. VISCONTINI, *Helv.* 50, 34 (1967).  
[2] G. H. SCHMIDT & M. VISCONTINI, *Helv.* 45, 1571 (1962).  
[3] G. H. SCHMIDT & M. VISCONTINI, *Helv.* 47, 2049 (1964).  
[4] G. H. SCHMIDT, *Insectes sociaux* 15, 251 (1968).  
[5] M. GOTO, K. KOBAYASHI, H. SATO & F. KORTE, *Liebigs Ann. Chem.* 689, 221 (1965).  
[6] T. MASUDA, *Chem. pharmaceut. Bull.* 4, 375 (1956); T. MASUDA, T. KISHI, M. ASAI & S. KUWADA, *ibid.* 7, 361 (1959).  
[7] W. PFLEIDERER, J. W. BUNTING, D. D. PERRIN & G. NÜBEL, *Chem. Ber.* 101, 1072 (1968); T. ROWMAN & H. C. S. WOOD, *J. chem. Soc. [C]* 1968, 452.

## 151. Katalytische Cyclisierung von Acetylen und substituiertem Acetylen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen

von G. Dändliker

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

(11. VI. 69)

*Summary.* The pentahalogenides of niobium and tantalum and some tungsten chlorides catalyze the cyclotrimerization of acetylenic hydrocarbons to form aromatic compounds. Acetylene is converted into benzene at atmospheric pressure and temperatures between  $-20$  and  $130^{\circ}\text{C}$ . Under similar conditions methylacetylene and but-1-yne respectively yield a mixture of the corresponding 1,2,4- and 1,3,5-substituted benzenes while with but-2-yne hexamethyl benzene is obtained. Cocyclization between acetylene and substituted acetylenes or diacetylene is possible; in this case mono- and disubstituted benzenes or biphenyl, terphenyl, and polyphenyls are formed.

Die Trimerisierung von Acetylen zu Benzol unter Normaldruck und nichtpyrolytischen Bedingungen gelingt einerseits an einem Kontakt aus Aluminiumsilikat, der mit Diboran aktiviert wurde [1]. Andererseits eignen sich dazu auch gewisse metallorganische Verbindungen vom Typus der sog. ZIEGLER-Katalysatoren [2]. Diese scheinen allerdings auf Kosten der Benzolausbeute eher die Bildung von Hochpolymeren zu fördern. Mit Mono- und vor allem mit disubstituiertem Acetylen sind die Verhältnisse wesentlich günstiger [3].

Mit den Halogeniden von Niob und Tantal haben wir eine Klasse von Katalysatoren gefunden, die sowohl Acetylen wie auch substituierte Acetylene in beachtlicher Ausbeute zu Benzol und den entsprechend substituierten Benzolen cyclotrimerisieren, ohne dabei grössere Anteile an Hochpolymeren zu erzeugen. Auch Wolframhalogenide zeigen gegenüber acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen – wenn auch in bescheidenerem Umfange – eine ähnliche Aktivität [4].

**Ergebnisse.** – Die Cyclisierungsreaktion von Acetylen an Niob- und Tantalpentahalogeniden unter Bildung von Benzol verläuft unter Normaldruck und bei Temperaturen oberhalb  $-20^{\circ}$ . Die Reaktion erfolgt am besten durch Einleiten des Acetylens in eine Aufschlammung des Katalysators in einem inerten organischen Lösungsmittel, setzt aber auch ein zwischen gasförmigem Acetylen und trockenem Pentahalogenid.

Auch einige Koordinationsverbindungen der Niob- und Tantalpentahalogenide, z. B. sog. Doppelsalze mit Alkalihalogeniden, sowie Wolframhexachlorid und Wolframoxytetrachlorid vermögen Acetylen zu Benzol umzuwandeln.

Mono- und disubstituiertes Acetylen wird zu entsprechend substituierten Benzolen umgewandelt. So entstehen aus Methylacetylen Mesitylen und Pseudocumol, aus Butin-(1) die entsprechenden Triäthylbenzole und schliesslich aus Butin-(2) Hexamethylbenzol. Im Gegensatz zu den meisten bisher beschriebenen Cyclisierungskatalysatoren weisen Niob- und Tantalpentahalogenide für Acetylen und substituierte Acetylene eine vergleichbare Aktivität auf, weshalb auch Cocyclisierungen leicht zu realisieren sind.

Die Katalysatoren sind alle flüchtige, äusserst feuchtigkeitsempfindliche Halogenide mit dem Charakter einer LEWIS-Säure. Sie werden dementsprechend durch Elektronendonatoren wie Wasser, Alkohole, Ketone, Äther und Amine deaktiviert. Dagegen beeinflussen weder trockene Luft, Kohlendioxid oder Wasserstoff noch gesättigte und olefinische Kohlenwasserstoffe die Aktivität.

Diese katalytische Aktivität scheint für die Elemente Niob, Tantal und Wolfram spezifisch zu sein. Ebenfalls LEWIS-Säurecharakter aufweisende Halogenide anderer Elemente reagieren entweder nicht mit Acetylen oder bilden nur unlösliche Hochpolymere.

a) *Acetylen*. Bei der Reaktion von trockenem Niob- und Tantalpentachlorid mit Acetylen setzt unter Verfärbung und beträchtlicher Volumenzunahme eine stark exotherme Reaktion ein, die aber bald wieder abklingt. Pro Mol Pentachlorid werden neben ca. 2 Mol Chlorwasserstoff maximal 15 Mol Benzol gebildet. Dazu werden noch ca. 6 Mol Acetylen zu einem unlöslichen Polymerisat umgesetzt. Wesentlich günstigere Verhältnisse werden erreicht, wenn der Katalysator in einem inerten Lösungsmittel aufgeschlämmt vorliegt und das Acetylen in die flüssige Phase eingeleitet wird, da so die Reaktionstemperatur unter Kontrolle gehalten werden kann. Es lassen sich so bei beachtlichen Umsätzen (40–60 ml Acetylen/g Katalysator/Min.) erstaunlich milde Cyclisierungsbedingungen realisieren, die zusammen mit den Ausbeuten aber stark von der Art des verwendeten Halogenids und des Lösungsmittels beeinflusst werden. Als Produkt entsteht fast ausschliesslich Benzol, meist neben geringen Mengen an unlöslichen Hochpolymeren.

Der katalytischen Cyclisierung geht eine Startphase voraus, in der durch Reaktion zwischen dem Metallhalogenid und dem Acetylen die aktive Verbindung erst gebildet wird, was anhand einer drastischen Farbveränderung nach Blau und schliesslich Schwarz und Chlorwasserstoffbildung ersichtlich wird. Dann erst setzt ein grosser Umsatz an Acetylen ein. Die Dauer der Startphase nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

Niobpentachlorid reagiert wesentlich leichter mit Acetylen zur Bildung des aktiven Komplexes als die entsprechende Tantalverbindung und benötigt auch weniger hohe Temperaturen zur Aufrechterhaltung der katalytischen Reaktion (Tabelle 1). In *m*-Xylol z. B. setzt die Reaktion mit Leichtigkeit schon bei 0° ein und kann dann auch noch bei –20° im Gange gehalten werden.

Beim Tantalpentachlorid dagegen ist der Umsatz pro g Katalysator wesentlich grösser (Tabelle 1) und der Anteil an gebildeten Hochpolymeren kleiner. Er beträgt nicht mehr als 2% des gesamten Acetylenumsatzes, die Benzolausbeute dagegen ca. 98%.

Die beiden Chloride sind in aliphatischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, während sie sich in aromatischen Lösungsmitteln wenigstens in der Wärme zu einem

beträchtlichen Teil lösen. Lösung und Bodenkörper färben sich dabei im Falle des Niobpentachlorids rotbraun und im Falle des Tantalpentachlorids orange. Die dabei

Tabelle 1. *Reaktion von Acetylen an Niob- und Tantalpentachlorid zu Benzol*

Minimale Reaktionstemperaturen; Ausbeute an Benzol bezogen auf die Gewichtseinheit Katalysator

Katalysator	Lösungsmittel	Temp. °C	g Benzol/ g Katalysator
NbCl <sub>5</sub>	<i>m</i> -Xylol	– 20	30
NbCl <sub>5</sub>	<i>m</i> -Xylol	50	7,2
NbCl <sub>5</sub>	Tetrachlorkohlenstoff	50	3,6
NbCl <sub>5</sub>	Methylcyclohexan	50	10,4
NbCl <sub>5</sub>	Perchloräthylen	20	15,2
NbCl <sub>5</sub>	Shellsol T <sup>1)</sup>	50	7,6
TaCl <sub>5</sub>	75% Shellsol T <sup>1)</sup>	70	58
	25% <i>m</i> -Xylol		
TaCl <sub>5</sub>	80% Methylcyclohexan	90–60	56
	20% <i>m</i> -Xylol		
TaCl <sub>5</sub>	Shellsol T <sup>1)</sup>	80	9,5
	ca. 1% Isopren		
TaCl <sub>5</sub> mit 3% NbCl <sub>5</sub>	<i>m</i> -Xylol	0	15
TaCl <sub>5</sub> mit 3% NbCl <sub>5</sub>	Perchloräthylen	0	11,5

Umsatzgeschwindigkeiten 1–5 g C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/g Katalysator/Std.

entstehenden Anlagerungsverbindungen sind aber instabil und zerfallen, sobald das Lösungsmittel verflüchtigt wird.

Niobpentachlorid ist in aliphatischen wie in aromatischen Lösungsmitteln aktiv, während Tantalpentachlorid in aliphatischen Lösungsmitteln nicht reagiert, aber durch aromatische Kohlenwasserstoffe und durch konjugierte Systeme wie Butadien und Isopren aktiviert wird. Es wird aber auch aktiviert durch einen kleinen Gehalt an Niobpentachlorid.

Neben den Pentachloriden sind auch die Pentabromide aktiv, wobei hier ebenfalls die Tantalverbindung nur in Anwesenheit eines aromatischen Lösungsmittels oder eines Diens reagiert. Bei den entsprechenden Fluoriden ist nur die Niobverbindung aktiv.

Die Aktivität des Niobpentachlorids kann durch teilweise koordinative Absättigung beeinflusst werden. So sind die Doppelsalze mit KF und KCl wohl noch aktiv, sie verlangen aber eine bedeutend erhöhte Reaktionstemperatur. Ähnliches wird beobachtet mit den Addukten, die Niobpentachlorid mit Phosphoroxychlorid und Diäthyläther bildet. Bei den Addukten mit *t*-Butylamin stellt man Inaktivität fest, wenn man pro Mol Niobpentachlorid 2 Mole Amin verwendet. Setzt man weniger als 2 Mol zu, so wird die Aktivität, gemessen an der minimal notwendigen Reaktionstemperatur, vom verwendeten molaren Verhältnis direkt gesteuert.

Neben den erwähnten Niob- und Tantalhalogeniden zeigen nur noch zwei Wolframverbindungen gleiche katalytische Eigenschaften: Wolframhexachlorid und Wolframoxytetrachlorid. Die erzielbaren Umsätze sind aber bescheidener.

<sup>1)</sup> Geschützter Name der Firma SHELL (SWITZERLAND) für ein aliphatisches Kohlenwasserstoffgemisch mit Siedebereich von 181–205°.

In Tabelle 2 sind alle als aktiv gefundenen Verbindungen aufgeführt.

b) *Substituierte Acetylene*. Methylacetylen und Butin-(1) können in inerten Lösungsmitteln bei ähnlichen Bedingungen wie Acetylen cyclisiert werden, wobei 1, 3, 5-

Tabelle 2. Zusammenstellung aller aktiven Verbindungen

NbCl <sub>5</sub>	NbCl <sub>5</sub> KCl	TaCl <sub>5</sub>
NbBr <sub>5</sub>	NbCl <sub>5</sub> KF	TaBr <sub>5</sub>
NbF <sub>5</sub>	NbCl <sub>5</sub> ·POCl <sub>3</sub>	WCl <sub>6</sub>
NbOCl <sub>3</sub>	NbCl <sub>5</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	WOCl <sub>4</sub>
	NbCl <sub>5</sub> ·(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	

und 1, 2, 4-trisubstituierte Benzole entstehen, deren Verhältnis zueinander vom Katalysator wie auch vom Substituenten abhängt. Mit Methylacetylen z. B. ergibt Niobpentachlorid als Katalysator ein Verhältnis von Pseudocumol zu Mesitylen von 2:1, und Wolframhexachlorid ein solches von ungefähr 1:2, während bei einer statistischen Verknüpfung der Monomeren 3:1 erwartet würde. Mit Butin-(1) und Niobpentachlorid wird dieses Verhältnis beinahe erreicht. Nachträgliche Isomerisierungen sind unbedeutend, wie entsprechende Versuche mit vorgelegtem Mesitylen oder Pseudocumol an Niob- oder Wolframchlorid ergaben.

Mit Niobpentachlorid werden praktisch ausschliesslich trisubstituierte Benzole erzeugt, während Wolframhexachlorid nur noch ca. 10% des umgesetzten Alkins zu flüssigen Aromaten konvertiert. Der Rest wird zu vermutlich linearen Oligomeren, die in Ketonen gut löslich sind, umgewandelt. Mit Tantalpentachlorid gelangen keine Umsetzungen, die präparative Mengen an Produkten lieferten.

An Niobpentachlorid können auch Cocyclisierungen zwischen Methylacetylen oder Butin-(1) einerseits und Acetylen andererseits beobachtet werden, wobei alle dabei möglichen Benzolsubstitutionen vorkommen (Tabelle 3). Die nicht identifizierten Verbindungen sind vermutlich durch Isomerisierung an NbCl<sub>5</sub> entstanden.

Tabelle 3. *Produkte der Cocyclisierung von Acetylen mit Methylacetylen an NbCl<sub>5</sub>*

Ausgeführt bei 80°C; Molverhältnis Acetylen/Methylacetylen ~ 1:2

Produkt	nicht ident.	Benzol	Toluol	<i>m</i> - und <i>p</i> -Xylol	<i>o</i> -Xylol	Mesitylen	Pseudocumol
Gew. %	1,4	0,6	4,3	20,8	6,2	19,3	47,4
Mol %	–	0,9	5,5	22,6	6,7	18,6	45,7

Auch Butin-(2) kann mit Niobpentachlorid trimerisiert werden, wobei Hexamethylbenzol entsteht. Die Aktivität ist aber gegenüber den monosubstituierten Acetylenen deutlich niedriger. Sie wird erhöht, wenn das Pentachlorid vorerst mit Acetylen und erst dann mit Butin-(2) in Kontakt gebracht wird.

c) *Vinylacetylen und Diacetylen*. Mit gewissen ZIEGLER-Katalysatoren lässt sich Vinylacetylen zu Trivinylbenzol umsetzen [5], was mit Niobpentachlorid aber nicht gelingt. Mit letzterem setzt wohl eine heftige Reaktion ein, die aber, ohne flüchtige Produkte zu erzeugen, bald zum Stillstand kommt. Die gleiche Beobachtung wird mit Diacetylen gemacht. Vermutlich werden sofort unlösliche Hochpolymere gebildet, welche den Katalysator umhüllen und blockieren. Die Coreaktion von Acetylen mit

Diacetylen gelingt dagegen gut und liefert neben Benzol Biphenyl und Polyphenyle, dagegen keine nachweisbaren Mengen an kondensierten Ringsystemen wie Naphtalin oder Anthracen. Die Cyclisierung des Diacetylen geschieht also immer über Phenylacetylene; es gehen nie beide Dreifachbindungen in denselben Benzolring ein.

Reaktionen mit kumulierten Doppelbindungen konnten an Niopentachlorid keine beobachtet werden. Es ist sogar möglich, aus einem  $C_3H_4$ -Isomergemisch durch selektive Cyclisierung das energetisch instabilere Allen von Methylacetylen weitgehend zu befreien [6].

d) *Radioaktiv markiertes und deuteriertes Benzol.* Die Herstellung von mit  $^{14}C$  uniform markiertem Benzol aus entsprechend markiertem Acetylen gelingt mit dieser Methode sehr gut, worüber bereits früher berichtet wurde [7]. Es können damit einerseits sehr hohe spezifische Aktivitäten erzeugt werden. Andererseits kann damit eine vorhandene Kohlenstoffquelle mit grosser Ausbeute über Bariumcarbonat und Bariumcarbid in Benzol umgewandelt werden. Dies ist namentlich für die Datierungsmethode mit  $^{14}C$  und  $^3H$  von Bedeutung.

Die Cyclisierungsreaktion gelingt auch mit Dideuteroacetylen, wobei, falls in wasserstofffreien Lösungsmitteln gearbeitet wird, voll deuteriertes Benzol gewonnen werden kann [8].

### Experimenteller Teil

a) *Apparatur.* Die Reaktion zwischen gasförmigem Acetylen und festem Pentachlorid wurde in einem Glasrohr durchgeführt, das durch einen aufklappbaren Ofen beheizt werden konnte. Der Katalysator wurde in einem Porzellanschiffchen vorgelegt und der Kohlenwasserstoff im Überschuss durchgeleitet. Das Benzol wurde durch Ausfrieren in einer Kühlfalle am Ausgang der Apparatur isoliert.

Für die Reaktionen mit einer Aufschlammung des Katalysators in inertem Lösungsmittel diente ein Rundkolben. Ein Vibromischer mit durchlöcherter, kreisrundem Stahlblatt besorgte eine über die ganze Reaktionsdauer anhaltende, intensive Umwälzung der Aufschlammung. Das Acetylen wurde durch einen Seitenansatz mit Tauchrohr unter die Lösungsmitteloberfläche eingeleitet, während durch einen zweiten Ansatz mit Rückflusskühler allfällige Acetylenüberschüsse und Inertgas entweichen konnten. Ein- und Ausgang waren mit Strömungsmessern versehen. Die Produkte wurden durch Destillation oder präparative Gas-Chromatographie isoliert.

b) *Materialien.* Acetylen von der AGA AKTIENGESELLSCHAFT wurde in der Form von Dissous-Gas verwendet. Der Anschluss der Druckflasche erfolgte jeweils über ein Kühlfallensystem, das mit Trockeneis und Methanol betrieben wurde, um mitgerissenes Lösungsmittel zu kondensieren.

Methylacetylen und Butin-(1) wurden von MATHESON COMPANY, East Rutherford, N. J., Butin-(2) von FARCHAN RESEARCH LABORATORIES, Wickliffe, Ohio, bezogen.

Vinylacetylen und Diacetylen entstammten den Anlagen der BASF. Diacetylen wurde durchwegs als 10-proz. Lösung in Benzol eingesetzt.

Wolframhexachlorid wurde von CLIMAX MOLYBDENUM COMPANY bezogen, während Wolframoxytetrachlorid aus  $WCl_6$  durch Reaktion mit flüssigem  $SO_2$  im Bombenrohr dargestellt wurde [9].

Niob- und Tantalpentachlorid entstammten der laufenden Produktion der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT<sup>2)</sup>. Die entsprechenden Bromide wurden durch Bromierung der Metalle mit Brom erzeugt, während die Fluoride einerseits durch Fluorierung der Elemente mit gasförmigem [10], andererseits durch Umsetzung der Pentachloride mit flüssigem Fluorwasserstoff unter Verdrängung von HCl gewonnen wurde. Die erste Methode liefert noch einen erheblichen Anteil an Trifluorid. Sowohl die Pentabromide wie auch die Pentafluoride wurden durch Destillation gereinigt.

Nioboxychlorid wurde durch Umsatz von Niopentachlorid mit Diäthyläther mit anschliessen der thermischer Zersetzung des Ätherates [11] erhalten und durch Sublimation gereinigt.

<sup>2)</sup> Die Produktion dieser Chloride wurde mit Wirkung ab 1. Juli 1968 an die Firma HERMANN C. STARCK, Berlin, Werk Laufenburg (Baden) übertragen.

c) *Analyse der Reaktionsprodukte.* Benzol wurde anhand von kryoskopischer Konstante, Brechungsindex und Elementaranalyse identifiziert.

Die gemischten Produkte der Cocyclisierungen wurden jeweils gas-chromatographisch untersucht und anhand von Referenzsubstanzen quantitativ analysiert. Angewandte Trennbedingungen: Carbowax 20 M, 23-proz. Beladung auf Celite 545, Temperatur 150°.

Im Falle des Gemisches von 1, 2, 4- und 1, 3, 5-Triäthylbenzol war in Ermangelung geeigneter Referenzsubstanzen eine präparative gas-chromatographische Trennung nötig, um anhand der Infrarotabsorption die Hauptpeaks zuordnen zu können. Hierzu wurde eine 4 m lange Apiezon-L-Kolonnen verwendet, die ebenfalls auf 150° erhitzt war.

Destillativ abtrennbare Isomergemische wurden zudem durch Elementaranalyse und Brechungsindices charakterisiert.

Die Auftrennung der Reaktionsprodukte von Diacetylen mit Acetylen erfolgte erst destillativ. Die nichtflüchtigen Anteile wurden chromatographisch an Alox neutral I (FLUKA) getrennt und durch Smp., Elementaranalyse und IR.-Absorption identifiziert.

d) *Typischer Versuch mit TaCl<sub>5</sub> und Acetylen.* Es wurden 10 g Katalysator, aufgeschlämmt in einem Gemisch von 300 ml Shellsol T<sup>1</sup>) und 100 ml *m*-Xylol, vorgelegt, wobei der Kolbeninhalt allmählich eine braun-oranger Farbe annahm. Unter Durchperlen von Acetylen wurde langsam aufgeheizt. Bei ca. 70° verfärbte sich die Aufschlämmung zögernd über Grün nach Blau und begann Acetylen zu absorbieren. Ca. 3 Min. nach Reaktionsbeginn erreichte die Absorptionsrate 630 ml/Min. Da aus apparativen Gründen das Angebot nicht erhöht werden konnte, wurde über längere Zeit ein kleiner Unterdruck entwickelt. Die Temperatur wurde durch Aussenkühlung auf 55° gehalten. Innerhalb von 15 Std. wurden ca. 510 Normalliter (ungefähr 590 g) absorbiert. Durch Destillation wurden 570 g Benzol (identifiziert durch Brechungsindex, Sdp. und Smp.) erhalten.

Der mit *m*-Xylol gewaschene und anschliessend an Luft getrocknete Katalysatorrückstand wog 20,2 g und wies folgende Zusammensetzung auf: Ta 25,0%; C 48,4%; H 4,0%; Cl 17,8%; O 4,8% (aus Differenz). Die gewichtsmässigen Anteile des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs entsprechen ca. 1,8% des umgesetzten Acetylen.

Die Elementaranalysen wurden in unserem Mikrolabor (Leitung Dr. W. PADOWETZ) ausgeführt. Die gas-chromatographischen Trennungen verdanke ich Herrn Dr. E. ABEGG und die Infrarotanalysen Herrn Dr. E. GANZ von unserer physikalischen Abteilung.

Der BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK AG. in Ludwigshafen, die mir grosszügigerweise die Durchführung der Experimente mit Vinylacetylen und Diacetylen in ihren Laboratorien ermöglichte, bin ich zu grossem Dank verpflichtet.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. G. WEISS & J. SHAPIRO, Amer. chem. Soc., 132th Meeting, Sept. 1957, Div. Petr. Chemistry; J. SHAPIRO, U.S.P. 2829981.
- [2] P. BAILES & N. W. LUFT, D.B.P. 847915 (14. 9. 1960).
- [3] W. R. SMITH, D.B.P. 802510 (8. 10. 1958); B. FRANZUS, P. J. CANTERINO & R. A. WICKLIFFE, J. Amer. chem. Soc. 81, 1514 (1959); E. F. LUTZ, *ibid.* 83, 2551 (1961).
- [4] W. SCHELLER & G. DÄNDLIKER, U.S.P. 3204008 (31. 8. 1965); G. DÄNDLIKER, U.S.P. 3125610 (17. 5. 1964).
- [5] F. W. HOOVER, O. W. WEBSTER & C. T. HANDY, J. org. Chemistry 26, 2234 (1961).
- [6] G. DÄNDLIKER, U.S.P. 3178487 (13. 4. 1965).
- [7] K. SCHMID, H. FÜRER & G. DÄNDLIKER, «A simple method of preparing labeled benzene», in: S. ROTHCHILD (Editor), «Advances in Tracer Methodology», Vol. 3, Plenum Press, New York 1966.
- [8] CIBA LTD., Belg. Pat. 610426 (17. 5. 1962).
- [9] G. JANDER, «Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln», S. 270, Springer-Verlag Berlin 1949.
- [10] H. J. EMÉLEUS & V. GUTMANN, J. chem. Soc. 1950, 2115.
- [11] F. FAIRBROTHER, A. H. COWLEY & N. SCOTT, J. Less-Common Metals 1, 206 (1959).