

ÜBER DIE HERSTELLUNG VON ALKYL-, ARYL- BZW. ALKARYLALKOXYSILANEN

ANWENDUNG DER LÖSUNGSMITTELFREIEN KATALYTISCHEN GRIGNARDSCHEN METHODE UND DIE UNTERSUCHUNG DER MECHANISMEN DER ANGEFÜHRTEN REAKTIONEN

J. NAGY

Institut für anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest Mai, 1958)

Zur Herstellung substituierter Silane stehen uns verschiedene Methoden zur Verfügung. Die bekannteste unter diesen ist die GRIGNARDSche Methode, und das sog. »direkte Verfahren«. Die Alkylierung bzw. die Arylierung der Halosilane (SiCl_4 , SiBr_4 , SiF_4 bzw. SiHCl_3 usw.) mittels des Verfahrens nach GRIGNARD wurde zum ersten Male von KIPPING [1] durchgeführt, während sich mit dem Lösen des Problems der Alkylierung bzw. der Arylierung von elementarem Silicium durch Alkyl- bzw. durch Arylchloriden MÜLLER und ROCHOW [2] befaßten.

Bei Anwendung der GRIGNARDSchen Methode können jedoch nicht nur Alkyl- bzw. Arylhalosilane hergestellt werden, sondern es ist auch möglich, von Tetraäthoxysilan oder anderen Alkoxysilanen ausgehend, auf diese Weise Alkoxysilane herzustellen. Das Verfahren hat folgende Vorteile:

1. Es ermöglicht nicht nur die Erzeugung mannigfaltigster (Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Vymil-, Allyl- usw.) Alkoxysilane, sondern es erlaubt auch eine ziemlich genaue Regelung der Proportionen der einzelnen Monomeren verschiedener Funktionsgrade.

2. Die Alkylierung kann ohne Anwendung von Lösungsmittel durchgeführt werden.

3. Alkoxysilane sind gegen Luftfeuchtigkeit weniger empfindlich als Chlorsilane.

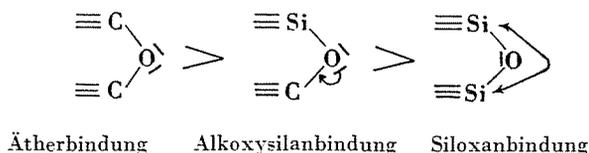
4. Es tritt keine Korrosionsgefahr auf, da bei der Hydrolyse Alkohol als Nebenprodukt entsteht, hingegen wird bei Chlorsilane Salzsäure abgespalten.

5. Im allgemeinen können Alkoxysilanmonomere meistens leichter voneinander getrennt werden als Chlorsilanmonomere; dieser Umstand kann im Falle der Methyläthoxysilane als besonderer Vorteil verzeichnet werden.

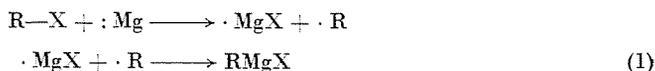
6. Der wichtigste Vorteil der Alkoxysilanintermediäre ist jedoch die weitgehende Regulierbarkeit der Hydrolyse und der Kondensation.

Mit der Synthese substituierter Alkoxysilane bei Anwendung der GRIGNARDSchen Reaktion befaßte man sich schon lange, bevor noch die industrielle Silikonherstellung verwirklicht wurde. Besonders wichtig waren auf diesem

zur Bildung des GRIGNARDSchen Reagens nur die Alkoxy-silanbindung fähig ist, hingegen ist die Siloxanbindung hierzu ungeeignet. Diese Feststellung wird durch die Tatsache bekräftigt, daß in Hexamethyldisiloxan als Lösungsmittel Methyljodid und Magnesium miteinander nicht reagieren und daß daher die Koordinationsfähigkeit des Sauerstoffes der Siloxanbindung ein Minimum beträgt.

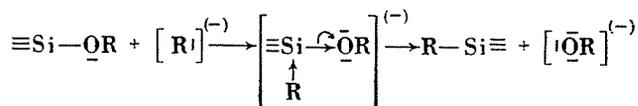


Auf Grund dieser Ausführungen bilden sowohl Tetraalkoxy-silane, als auch substituierte Tri- und Dialkoxy-silane mit magnesiumorganischen Verbindungen vorübergehend ebenfalls die oben angeführten ähnlichen Komplexe. Das GRIGNARDSche Reagens bildet sich mit dem bekannten Mechanismus der freien Radikale nach folgendem Schema, zufolge der polarisierenden Wirkung des Magnesiummetalls :

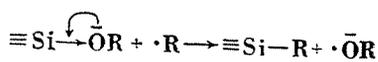


In Alkoxy-silan als Medium reagiert das gebildete GRIGNARDSche Reagens weiter mit dem Lösungsmittel, welches zugleich die Rolle des Substrates spielt. Die GRIGNARD-Koppelung kann auf zwei Arten vor sich gehen, u. zw. entweder nach dem Ionenmechanismus (S_N2), oder nach dem Radikalmechanismus (S_R).

Der Ionenmechanismus :



der Radikalmechanismus



Nachdem außer dem Alkoxy-silan kein anderes Lösungsmittel anwesend ist, mit dem die freien Radikale gebunden werden könnten, und da sich die Grignardierung — vom üblichen abweichend — bei höheren Temperaturen (80—200° C) vollzieht, ferner da sich die einleitende Reaktion ursprünglich mit Radikalmechanismus abspielt (siehe Formel 1), kann angenommen werden, daß sich auch die Alkylierung entsprechend der Gleichung 3 vollzieht. Die Annahme des Radikalmechanismus wird auch dadurch bestätigt, daß unter

den Endprodukten der GRIGNARD-Reaktion Disilan in kleinen Mengen immer nachweisbar ist. Es soll aber hier bemerkt werden, daß der Ionenmechanismus mit größerer Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, wenn man mit GRIGNARD-schem Reagens koppelt, das in ätherischer Lösung hergestellt wurde.

M. KHARASCH und Mitarbeiter [9] koppelten organische Verbindungen nach der GRIGNARDSchen Methode in Gegenwart verschiedener Metallhalogenide (Co, Cu, Mn, Fe, Ag, Pb, Cr, V usw.), wobei festgestellt wurde, daß an Stelle des gewohnten Ionenmechanismus eine Radikalreaktion eintrat, und daß, je nach der Natur der einzelnen Metallhalogenide sowie ihrer Konzentration, in den meisten Fällen von den normalen Substitutionsprodukten abweichende Verbindungen entstanden waren. So ergibt z. B. die Reaktion zwischen Benzophenon und dem GRIGNARDSchen Reagens in Gegenwart eines Metallsalzes kein Benzhydrol, sondern es wird Benzpinakol gebildet. Im Besitze dieser Tatsachen wählten auch wir bei der Grignardierung von Alkoxysilanen die Halogenide jener Metalle von verschiedener Valenz, welche in die vierte Periode des periodischen Systems der Elemente eingereiht sind. Bei der Anwendung dieser Verbindungen verläuft die GRIGNARDSche Reaktion bei niedrigen Temperaturen und ohne Anwendung von Druck völlig glatt, die Ausbeute der Produkte steigert sich, und es ist möglich, den Reaktionsverlauf mit dem Radikalmechanismus zu sichern.

Die GRIGNARDSche Reaktion verläuft in einem Alkoxysilanmedium bei Gegenwart von Metallhalogeniden derart, daß sich zuerst eine organische Verbindung des Metallhalogenides bildet, welche einer spontanen Radikalzersetzung unterliegt, bei gleichzeitiger Bildung eines freien Radikals, welches letzteres dann alkyliert bzw. aryliert. Als Beweis dieser Behauptung, bzw. um die Zersetzlichkeit der Organometallverbindung festzustellen, habe ich folgende Versuchsreihe durchgeführt :

Ich ließ äquimolekulare Mengen wasserfreier Metallchloride ($MnCl_2$, $CuCl$, $CoCl_2$, $AgCl$) mit dem GRIGNARDSchen Reagens in ätherischer Lösung aufeinander einwirken, und untersuchte dann die chemischen Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen metallorganischen Verbindungen. Nach Verlauf einer Stunde spielte sich die Reaktion wie folgt ab :

zwischen Phenylmagnesiumbromid und $CoCl_2$ bei $0^\circ C$,	
" " "	" $CuCl$ bei Raumtemperatur,
" " "	" $MnCl_2$ bei Siedetemperatur des

Äthers. Dies konnte ich daraus feststellen, daß nach obiger Zeitspanne die MICHLERSche Reaktion negativ ausfiel. Ich karbonisierte nachher die ätherische Lösung bzw. die Suspension der metallorganischen Verbindung 7 Stunden hindurch. Das Maß der Abspaltung freier Radikale konnte aus der Menge des entstandenen Diphenyls bzw. der Benzoesäure beurteilt werden.

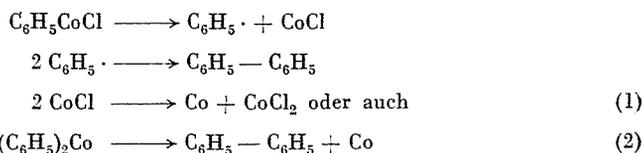
Tabelle I
 Auftretende Produkte bei der Karbonisation von verschiedenen organischen Metallverbindungen

Laufende Zahl	Formeln der organischen Metall- verbindungen	Die Konversion von Brombenzol in Mol.			Gesamt- konversion in Mol.	Freie Radikal- zersetzung v. H.	Anmerkung
		Benzoessäure	Diphenyl	Benzol			
1.	PhMgBr	0,0903	0,0130	—	0,1033	13	
2.	PhCoX	—	0,1000	—	0,1000	100	
3.	Ph—Cu	0,0042	0,0650	0,0308	0,1000	65	
4.	Ph—Mn X	0,0740	0,0260	—	0,1000	26	

Tabelle I ist zu entnehmen, daß die Phenyl-Kobalt Verbindung am leichtesten zersetzlich ist, ihr folgt an Zersetzlichkeit die Kupferbildung, während die Manganverbindung fast ebenso stabil ist, wie das Phenylmagnesiumreagens. In der Praxis können diese Tatsachen insofern verwertet werden, daß man bei Alkylierungen unter 100° C (wie z. B. im Falle von Methyläthoxy-, von Äthyläthoxy-, oder von Benzyläthoxysilanen) CoCl₂ anwendet, hingegen bei Alkylierungen bzw. bei Arylierungen über 100° C (z. B. bei der Erzeugung von Phenyläthoxy-, oder von Methylphenyl-diäthoxysilanen) die weniger zersetzlichen Kupferhalogenide verwendet.

Die Zersetzung des organischen Kobaltchlorids nach dem Radikalmechanismus führt zur Bildung von Kobalt(I)chlorid. Seiner Aktivität wegen kann aber diese Verbindung nicht ergriffen und isoliert werden. Metallisches Kobalt mit pyrophoren Eigenschaften kann in geringen Mengen durch Zersetzung mit verdünnter kalter Schwefelsäure und durch nachheriges Trocknen mit Aceton gewonnen werden. Das pyrophore, metallische Kobalt entsteht entweder als Folge der Disproportionierung von CoCl, oder aus der disubstituierten Kobaltverbindung.

Es können folgende Reaktionen angenommen werden :



Meine weiteren Untersuchungen tendierten in der Richtung, die Zersetzlichkeit der verschiedenen metallorganischen Verbindungen als Funktion des organischen Radikals und der Halogengruppe festzustellen. Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß die Benzyl-Kobalt Verbindungen stabiler sind, als die Phenyl-Kobalt Verbindungen. Phenyl-Kobaltchlorid zersetzt sich nach Verlauf von 7 Stunden vollständig, aber schon nach 75 Minuten ist die Zersetzung

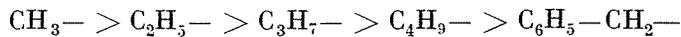
bereits 78 v.H. Die Alkyl-Kobalt Verbindungen wie z. B. die Methyl-, Äthyl-, Buthylverbindungen zersetzen sich sehr rasch: BuCoCl zersetzt sich z. B. schon nach 4 Stunden vollständig. Die Zersetzung geht um so rascher vor sich, je kleiner das Alkylradikal ist, die Methyl-, und Äthylverbindungen z. B. zersetzen sich jedoch gänzlich bereits bei Raumtemperatur.

Tabelle II

Auftretende Produkte bei der Karbonisation von verschiedenen organischen Kobaltverbindungen

Laufende Zahl	Formeln der organischen Kobaltverbindungen	Die Konversion von Benzylchlorid bzw. von Brombenzol in Mol.			Gesamtkonversion in Mol.	Freie Radikalzersetzung v. H.	Anmerkung
		Säure	Dimer	Aromatischer Kohlenwasserstoff			
1.	 -CH ₂ -CoCl	0,0264	0,0394	—	0,066	60	Auf Benzylchlorid berechnet
2.	 -Co-X	—	0,1000	—	0,100	100	Karbonisiert
3.	 -Co-X	—	0,108	—	0,108	100	Keine Karbonisation
4.	 -Co X	—	0,078	0,022	0,100	78	Nach Verlauf von 75 Minuten

Die Reihenfolge bezüglich der Zersetzlichkeit ist demnach folgende :



Die Zersetzung ist jedoch nicht nur eine Funktion der induktiven Wirkung des organischen Radikals, sondern sie hängt auch von der Polarität der Halogen-Metallbindung ab. Bromide sind zersetzlicher als Chloride. Dieser Umstand kann damit erklärt werden, daß das Chloratom elektronegativer ist, als das Bromatom, und daß daher durch deren elektronenansaugende Wirkung die Metall-Kohlenstoff Bindung verstärkt wird. Dies beweist das Diagramm der Abbildung 1.

Zu gleichen Ergebnissen gelangten auch F. HERMANN und K. NELSON [10] bei der Untersuchung titanorganischer Verbindungen.

Den oben angeführten Untersuchungen entsprechend kann also die GRIGNARD-Koppelung der Alkoxyasilane in Gegenwart von Kobalt-, Kupfer- und anderer Metallhalogenide mittels der Radikalreaktion durchgeführt werden. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses wird wohl in erster Linie von der Bildungsgeschwindigkeit des GRIGNARD-Reagens abhängen, wobei letztere jedoch von der Temperatur, der Geschwindigkeit der Zugabe des Alkyl- bzw. des Arylchlorids, als auch von der Konzentration des Katalysators

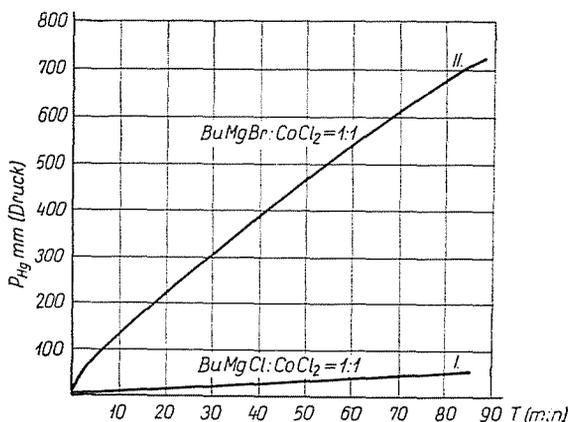
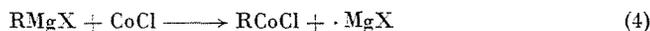
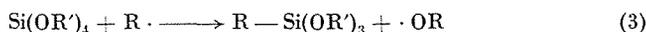
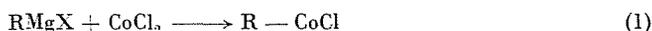


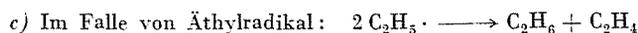
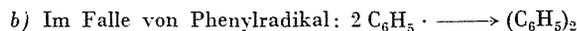
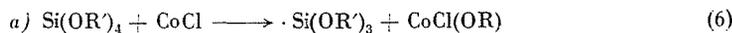
Abb. 1. Zersetzung von C_4H_9Co-X in Gegenwart von Cl^- bzw. von Br^-

abhängt. In einem Alkoxysilan als Lösungsmittel verbindet sich das Metallhalogenid mit dem GRIGNARD-Reagens nur dann leicht, wenn zugleich Äther in katalytisch wirkenden Mengen vorhanden ist. Den Beweis hierfür liefert die Tatsache, daß sich metallorganische Verbindung in Äthoxysilan oder Triäthyläthoxysilan als Medium augenscheinlich nicht bildet, selbst im Falle von Methylmagnesiumjodid nicht. Es muß daher angenommen werden, daß das Organometallhalogenid mit Äther vorübergehend irgendeinen aktiven Komplex bildet.

Nach den bisherigen Ausführungen kann also die »lösungsmittelfreie« katalytische GRIGNARD-Koppelung der Alkoxysilane z. B. in Gegenwart von $CoCl_2$ durch folgende Detailprozesse veranschaulicht werden :



Nebenreaktionen :



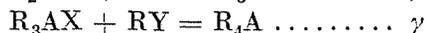
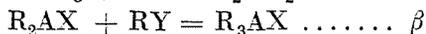
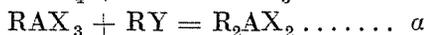
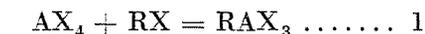
Bleibt die auf das GRIGNARDSche Reagens berechnete Konzentration des Metallhalogenids unter 2 Mol v. H., so tritt die Reaktion bei Alkyl- bzw. Arylchloriden nach dem Schema 6 praktisch nicht auf. Bei Bromiden und

Jodiden spielt die Reaktion nach dem Schema 6 schon eine wichtigere Rolle, weshalb dieselben nur als inizzierende Stoffe zur Verwendung gelangen.

Die Verteilung nach der Grignardierung wird durch das Molverhältnis des Alkoxysilans zum GRIGNARDSchen Reagens eindeutig bestimmt. Meine Untersuchungen ergaben, daß die Reaktion zwischen dem GRIGNARDSchen Reagens und dem Substrat irreversibel ist. Wird Tetraäthoxysilan nach GRIGNARD alkyliert, so können wenn man den Grundsatz des stufenweisen Aufbaues mit in Betracht zieht, folgende Reaktionen als möglich angenommen werden :

(Der Einfachheit halber wird $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ als AX_4 und

RMgCl als RY bezeichnet.)



Die an letzter Stelle angeführte Reaktion tritt in unserem Falle nicht auf, woraus folgt, daß die Endverteilung durch die Reaktionsgeschwindigkeit und durch das Molverhältnis zwischen dem GRIGNARD-Reagens und dem Tetraäthoxysilan bestimmt wird. Auf Grund einer von R. M. FUOSS [11] in Zusammenhang mit einem ähnlichen System veröffentlichten theoretischen Abhandlung gelangt man auf mathematischem Wege (mit Verzicht auf die Ableitungen) zu folgenden Endgleichungen :

$$y_1 = y_0 \frac{y_0^{a-1} - 1}{1 - a}$$

$$y_2 = ay_0 \left[\frac{y_0^{\beta-1}}{(a-\beta)(1-\beta)} - \frac{y_0^{a-1}}{(a-\beta)(1-a)} + \frac{1}{(1-a)(1-\beta)} \right]$$

$$y_3 = 1 - (y_1 + y_2 + y_3)$$

$$x = y_1 + 2y_2 + 3y_3 = R/Si$$

In den Gleichungen bedeuten :

y_0 = den Molbruch des, als Ausgangsmaterial verwendeten Tetraalkoxysilans nach Erlangung des Endgleichgewichtes ;

y_1, y_2, y_3 = die Molbrüche der tri-, bi-, bzw. monofunktionellen Alkoxysilane ;

x = das Molverhältnis des GRIGNARDSchen Reagens, berechnet auf 1 Mol Tetraalkoxysilan d. h. dessen R/Si Wert ;

a, β, γ = sind relative Reaktionsgeschwindigkeiten mit Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Tetraalkoxysilans und auf das GRIGNARDSche Reagens.

Wenn man also in einem einzigen Falle (z. B. bei richtig gewähltem R/Si Wert) die Verteilung der GRIGNARDprodukte bestimmt, kann man ein Diagramm konstruieren, welches die Verteilung determiniert. Ich habe die zur Durchführung der erwähnten Berechnungen nötigen Reaktionsgeschwindigkeiten experimentell bestimmt und gefunden, daß sich in der Reaktion zwischen Tetraäthoxysilan und Methylmagnesiumchlorid die relativen Geschwindigkeiten zueinander, wie

$$1 : \alpha : \beta : \gamma = 1 : 4/3 : 1/3 : 0$$

verhalten, woraus zu ersehen ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der trifunktionellen Verbindung die größte ist. Im Falle von Tetraäthoxysilan und Äthylmagnesiumchlorid ist das Verhältnis

$$1 : \alpha : \beta : \gamma = 1 : 3/4 : 1/8 : 0$$

und endlich im Falle von Methyltriäthoxysilan und Phenylmagnesiumchlorid ergaben sich relative Geschwindigkeiten im Sinne des Verhältnisses

$$1 : \alpha : \beta = 1 : 1/4 : 0$$

Die Verteilung in obgenannten Fällen konnte durch die Kurven der Abbildungen 2, 3 und 4 veranschaulicht werden; die errechneten Werte zeigten mit den durch Experimente *unmittelbar* gewonnenen Werten recht gute Übereinstimmung.

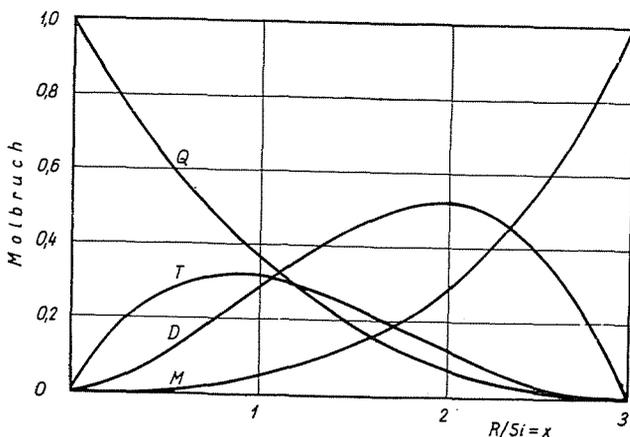


Abb. 2. Verteilung der im Verlaufe der Reaktionen $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ und CH_3MgCl entstandenen Produkte; es bedeuten:

- Q = nach der Reaktion rückständig gebliebenes $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,
- T = $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
- D = $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und
- M = $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

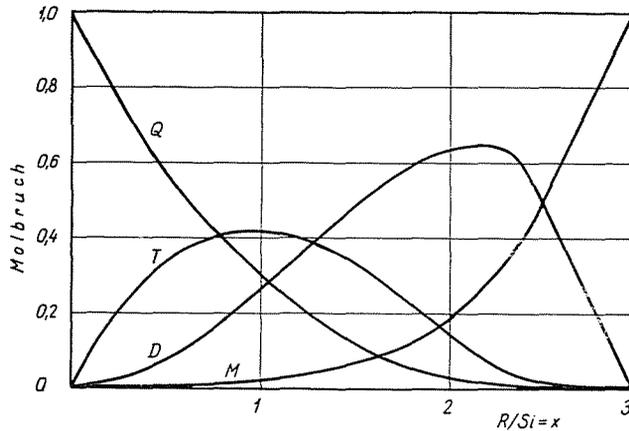


Abb. 3. Verteilung der im Verlaufe der Reaktionen $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ entstandenen Produkte; es bedeuten:

- Q = nach der Reaktion rückständig gebliebenes $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,
 T = $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 D = $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und
 M = $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

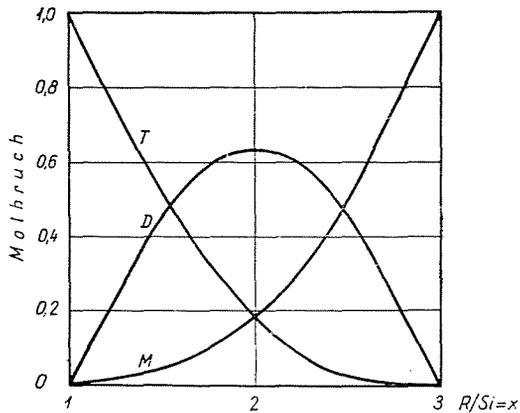


Abb. 4. Verteilung der im Verlaufe der Reaktionen $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ entstandenen Produkte; es bedeuten:

- T = nach der Reaktion rückständig gebliebenes $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 D = $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und
 M = $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Dem Leiter der Anstalt, Herrn Professor J. PROSZT, sowie meinem Kollegen, dem Forscher der Akademie Herrn I. LIPOVETZ, bin ich zu besonderem Danke verpflichtet. Die Herrn hatten mich durch ihre wertvollen Ratschläge, sowie mit ihrer tatkräftigen Unterstützung zu meiner Forschungsarbeit angespornt, und zum Erfolg verholfen. Gleichfalls danke ich auch der Technikerin Fr. E. SZITA für die hingebungsvolle Mithilfe bei der Durchführung meiner Versuche.

Zusammenfassung

1. Kennzeichnend für die Herstellung von Alkoxy-silanen im katalytischen GRIGNARD-verfahren ohne Lösungsmittel ist nicht nur die Abwesenheit des letzteren, sondern auch die in der internationalen Literatur noch unbekannte Durchführung der GRIGNARD-synthese mittels einer Radikalsubstitution in Gegenwart verschiedener Halogenide (von Co, Fe, Ni, Mn, Cr, Cu usw.), die zu den Übergangsmetallen der 4. Periode des periodischen Systems gehören. Auf diese Weise ist es gelungen, die GRIGNARDreaktion von Alkoxy-silanen unter atmosphärischen Bedingungen — mit guter Ausbeute — ohne Anfall von Tetraalkyl-, oder Tetraarylsilanen betriebssicher zu lenken.

2. Auf Grund der theoretischen Erwägungen von RAYMOND M. FUOSS habe ich die Verteilung der anfallenden sog. tetra-, tri-, di- und monofunktionalen Alkoxy-silane für Fälle verschiedener organischer Substituenten in Abhängigkeit vom Molverhältnis des GRIGNARD-reagens untersucht.

3. Meine Untersuchungen führten zur Feststellung, daß in der ersten Stufe der Grignardierung das Metallhalogenid mit der GRIGNARDverbindung reagierte und die freien Radikale, welche bei der Zersetzung dieser organischen Metallverbindung entstanden waren, die Alkylation der Alkoxy-silane vollzogen.

Literatur

1. KIPPING, F. S.: Journ. Chem. Soc. **91**, 209 (1907).
2. ROCHOW, E.: Journ. Am. Chem. Soc. **67**, 963 (1945).
3. ANDRIANOW, K. A., GRIBANOWA, O. I.: Journ. Gen. Chem. **8**, 552 (1938).
4. KHOTINSKIJ, SERESENKOW, S.: Ber. **41**, 2946 (1908); **42**, 3088 (1909).
5. a) RAST, H. W., HOFFRICHTER, C. H.: Journ. Org. Chem. **4**, 363 (1939).
 b) VOLNOV, JU. N., REUTT, A. M.: Journ. Gen. Chem. **10**, 1600 (1940).
 c) PETROW, A. D., TSCHUGUNOW, V. S.: Dokl. Akad. Nauk. **73**, 323, 1950.
 d) DI-GIORGIO, P. A., STRONG, W. A., SOMMER, L. H., WHITEMORE, F. C.: Journ. Am. Chem. Soc. **68**, 1380 (1946).
 e) KUMANDA, M., TAMARA, K.: Journ. Chem. Soc.
 f) WORONKOW, M. G., JAKUDOWEKAJA, A. J.: Journ. Gen. Chem. **25**, 1124 (1955).
 g) A. V. TOPTSCHIEW, H. S. NAMETIKIN: Dokl. Akad. Nauk, SSSR **80**, 897 (1951).
 h) PROSZT, J., LIPOVETZ, I., NAGY, J.: Magy. Kém. Lapja **11—12** (1952).
6. a) DAUDT, H.: USP. **2**, 390, 518 (1945).
 b) WESTINGHOUSE Electric Int. Co.: Amg. P. 624, 361—624, 364 (1949).
 c) HACKFORD, T. E., SHAW, C., SMITH, W. E.: Ang. P. 2.426.121.
 d) LIBBEY—OWENS: Ang. P. 663.770 (1945).
 e) Deutsches P. 844.742 (1950).
 f) MC. GREGOR, R. R., WARRICK, E. L.: USP. 2.380.057, 2.384.384 (1945).
7. PROSZT, J., LIPOVETZ, I., NAGY, J.: Magy. Szab. PO-126—668 (1952), PO-146—825 (1954).
8. BRUCKNER, GY.: Szerves Kémia I. köt. 352 (1952).
9. KHARASCH, M. S. und Mitarbeiter: Journ. Am. Chem. Soc. **63** (1941) 2305.
10. HERMANN, D. F., NELSON, W. K.: Journ. Am. Chem. Soc. **25**, 3877 (1953).
11. FUOSS, RAYMOND: Journ. Am. Chem. Soc. **65**, 2406 (1943).

J. NAGY, Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn.