

Die katalitiese siklotrimerisasie van asetileen

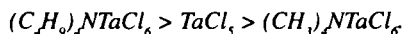
J.J. Linde en J.A.K. du Plessis*

SASOL Sentrum vir Chemie, Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys, Potchefstroom, 2520

Ontvang 3 Januarie 1996; aanvaar 25 Maart 1996

UITTREKSEL

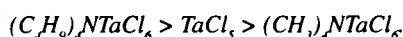
Die verbindings R_4NTaCl_6 met $R = CH_3$ of C_2H_5 is berei deur R_4NCl met $TaCl_5$ in $SOCl_2$ te reflux. Die verbindings tesame met $C_2H_5AlCl_2$ (Al/Ta molverhouding = 2,5) vorm geskikte katalisatorsisteme vir die siklotrimerisasie van asetileen om benseen te vorm. Hul aktiwiteit verander soos volg:



ABSTRACT

The catalytic cyclotrimerization of acetylene

The compounds R_4NTaCl_6 with $R = CH_3$ or C_2H_5 were synthesized by refluxing R_4NCl and $TaCl_5$ in $SOCl_2$. If $C_2H_5AlCl_2$ is added to R_4NTaCl_6 (Al/Ta molar ratio = 2,5) a suitable catalytic system is formed for the cyclotrimerization of acetylene to produce benzene. Their activity decreases as follows:



INLEIDING

Die siklotrimerisasie van asetileen na benseen is termodinamies gunstig, maar 'n katalisator is nodig vir die effektiewe verloop van die reaksie. Die ongekatalseerde trimerisasie wat meer as honderd jaar gelede ontdek is, benodig hoë temperature (300 - 400 °C) en lewer swak opbrengste. Reppe¹ het in die 1940's ontdek dat sommige nikkelkomplekse die siklotrimerisasie-reaksie kataliseer, maar verskeie ander oorgangsmetaal-komplekse^{2,3} kan ook die siklotrimerisasie van alkyne kataliseer.

$NbCl_5$ in chloorbenseen reageer met asetileen by kamertemperatuur om 'n katalities-aktiewe sisteem vir die trimerisasie van asetileen te vorm. $TaCl_5$ moet egter met 'n kokatalisator soos $C_2H_5AlCl_2$ geaktiveer word. Maksimum aktiwiteit in die sin van massa asetileen verbruik, word verkry by 'n molverhouding Al/Ta van ongeveer 4, met 'n omskakeling asetileen na benseen van 40%.^{4,5}

Tantaal(V)-verbindings kan na tantaal(III) gereduseer word deur van magnesium- of natriumamalgaam gebruik te maak. Reduksie is egter nie die enigste vereiste vir die siklotrimerisasie van asetileen nie, want $C_2H_5AlCl_2$ is steeds nodig om 'n aktiewe sisteem te vorm.⁴ Deur $CuCl$ by die sisteem te voeg, kan onderskei word tussen 'n moontlike assosiasie- en reduksiestap met $C_2H_5AlCl_2$ waar $TaCl_5$ betrokke is.⁴ Van die oplosmiddels chloorbenseen, 1,2-dichloorbenseen en benseen lewer 1,2-dichloorbenseen die hoogste opbrengste, terwyl die temperatuurgebied tussen 4 en 10 °C die gunstigste is vir die siklisering van asetileen.⁵ Die siklotrimerisasie kan ook bewerkstellig word deur 'n mengsel van $NbCl_5$ en $TaCl_5$ te gebruik.⁵

In die ondersoek is probeer om die optimum kondisies vir die omskakeling van asetileen na benseen vas te stel vir 'n R_4NTaCl_6 / $C_2H_5AlCl_2$ -katalisatorsisteem onder atmosferiese druk.

EKSPERIMENTEEL

Al die katalisatore wat in die ondersoek gebruik is, word gedeaktiveer deur vog en daarom is droë reaksiekondisies 'n voorvereiste. Molekulêre suurstof beïnvloed ook die

siklotrimerisasiereaksie en vir die doel van die ondersoek is alle eksperimentele werk onder 'n droë N_2 -atmosfeer uitgevoer. Asetoondampe is verwyder deur die asetileen deur drie vriesvalle wat 'n mengsel van droë ys en aseton bevat het, te stuur.

Die kokatalisator wat gebruik is, is 'n 50%- $C_2H_5AlCl_2$ -oplossing in hekasaan soos verkry vanaf verskaffers. Die $TaCl_5$, R_4NCl en oplosmiddels is verkry vanaf Merck-chemikalieë en alle chemikalieë is gebruik net soos dit van die verskaffers verkry is. P_2O_5 , $CaCl_2$ of natrium is gebruik om die oplosmiddels soos voorgeskryf, te droog.⁶ Die reaktor, 'n 50 cm³-glashouer voorsien met 'n ingeslypte glasprop en 'n sy-arm met 'n septum, is in 'n oond by 100 °C gedroog en afgekoel onder 'n N_2 -atmosfeer. Na die katalisator (2×10^{-4} mol) in die reaktor afgemete is, is die reaktor en sy inhoud tot ongeveer 55 °C verhit, onder vakuum geplaas vir 3 minute en daarna weer onder 'n N_2 -atmosfeer geplaas. Die oplosmiddel (5 cm³) is deur die sy-arm van die reaktor ingespuut en die N_2 in die reaktor is met asetileen verplaas. Die reaktor se massa is bepaal en 'n bepaalde hoeveelheid kokatalisator is in die reaktor gespuut waarna die reaktor weer aan die asetileentoevoer gekoppel is. Na voltooiing van die reaksie is die reaktor se massa bepaal om die massatoename te verkry. Die reaksiemengsel is gesentrifugeer om die poliasetileen van die produkmengsel te skei. Die poliasetileen is met ysasynsuur gewas om die metaalsoute te verwyder en die opbrengs is gravimetries bepaal, terwyl die helder oorblywende produkmengsel met 'n gaschromatograaf geanaliseer is om die benseenopbrengs te bepaal. Vir alle eksperimentele ondersoeke is die reaksiekondisies konstant gehou, naamlik 5 cm³ chloorbenseen as oplosmiddel, 23 °C deur middel van 'n waterbad en kokatalisator/katalisator-molverhouding van 2,5.

KATALISATORBEREIDING

$TaCl_5$ en R_4NTaCl_6 met $R = CH_3$ en C_2H_5 is as katalisatore gebruik. Die katalisatore is berei deur die ooreenstemmende ammoniumchloriedsout en met 1,5 g $TaCl_5$ (1:1 molverhouding) in 40 cm³ $SOCl_2$ vir ± 5 uur te reflux. Aangesien $TaCl_5$ en die ander katalisatore vogsensitief is, is dit noodsaaklik dat die

* Outeur aan wie korrespondensie gerig kan word

bereiding onder 'n N_2 -atmosfeer uitgevoer word. $(CH_3)_4NCl$ is met diëtieleter gewas en onder vakuum gedroog, terwyl $(C_4H_9)_4NCl$ onder vakuum in 'n desikkator gedroog is. Droë petroleumeter is by die refluksmengsel gevoeg om die katalisator uit die oplossing te druk waarna dit met petroleumeter gewas en onder vakuum gedroog is. Die persentasie opbrengs van die wit $(CH_3)_4NTaCl_6$ en $(C_4H_9)_4NTaCl_6$ was 97%. $(CH_3)_4NTaCl_6$ het na ses maande geen afname in katalitiese aktiwiteit getoon nie, terwyl $(C_4H_9)_4NTaCl_6$ ongeveer vir 'n maand stabiel was indien albei onder N_2 gestoor is.

Die samestelling van die produkte is deur elementalanalise bevestig. Die tantaalinhoud is gravimetries as Ta_2O_5 bepaal en die chloriedinhoud is met behulp van potensiometriese titrasies met $AgNO_3$ en 'n Ag/Ag^+ -elektrode bepaal nadat die kompleks ontbind is met behulp van $NaOH$ en aangesuur is met HNO_3 . Verdere bevestigings is met behulp van KMR- en IR-metings verkry. Die benseeninhoud van die produkte wat tydens die omskakeling van asetileen gevorm is, is met 'n GC bepaal.

RESULTATE EN BESPREKING

Die effektiwiteit van die siklotrimerisasiereaksie gekataliseer deur die verskillende katalisatore wat gebruik is, is gemeet aan die aktiwiteit en selektiwiteit wat elke katalisator getoon het. Die **katalitiese aktiwiteit** van die katalisator verwys na die mol asetileen omgeskakel na produkte per mol katalisator. Die **siklotrimerisasi-aktiwiteit** van die katalisator verwys na die mol alkyn omgeskakel na siklotrimere per mol katalisator. Die **selektiwiteit** verwys na die hoeveelheid mol asetileen omgeskakel na 'n bepaalde produk ten opsigte van die totale mol asetileen verbruik tydens die reaksie. Die katalitiese sisteem gebruik in die siklotrimerisasi- van asetileen bestaan uit twee komponente, naamlik die kokatalisator en 'n tantaalbevattende verbinding waaruit die katalisator vorm. Beide die komponente speel 'n belangrike rol tydens die siklotrimerisasiereaksie en word deur verskeie faktore beïnvloed.

Invloed van die $C_2H_5AlCl_2$

$C_2H_5AlCl_2$ is as kokatalisator met die tantaalverbinding gebruik. 'n Ander algemene kokatalisator, $(CH_3)_4Sn$, het nie die sisteem geaktiveer nie. 'n Al/Ta -molverhouding van 2,5 is nodig vir maksimum katalitiese aktiwiteit met al die katalisatore wat in die ondersoek gebruik is (figuur 1). Al/Ta -molverhoudings kleiner as 3 toon goeie selektiwiteit vir benseen, terwyl die polimeerinhoud skielik begin toeneem by Al/Ta -molverhoudings groter as 3. Die verandering in selektiwiteit word aangetoon deur figuur 2. Polimere verkry by hoër Al/Ta -molverhoudings (groter as 4) het 'n kleurverandering ondergaan, moontlik as gevolg van 'n reaksie met lug tydens die droogproses wat bygedra het tot die hoër as verwagte polimeeropbrengs (volgens benseenopbrengs).

Invloed van die tantaalverbinding

Die doel van die ondersoek na die samestelling van die katalisator was om te bepaal wat die rol

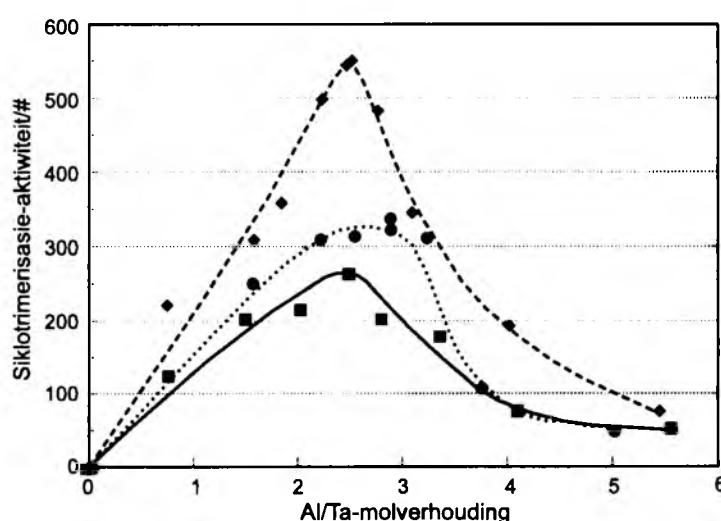
van die alkielammoniumgroep op die bestendigheid, die aktiwiteit en die selektiwiteit van die katalisator is.

Indien die R_4N^+ -groep van $(CH_3)_4N^+$ na $(C_4H_9)_4N^+$ verander word, verdubbel die siklotrimerisasi-aktiwiteit (tabel I). Uit die literatuur¹⁰ is gevind dat dieselfde tendens voorkom tydens olefienmetatese gekataliseer deur $R_4N[Mo(CO)_5Cl]$.

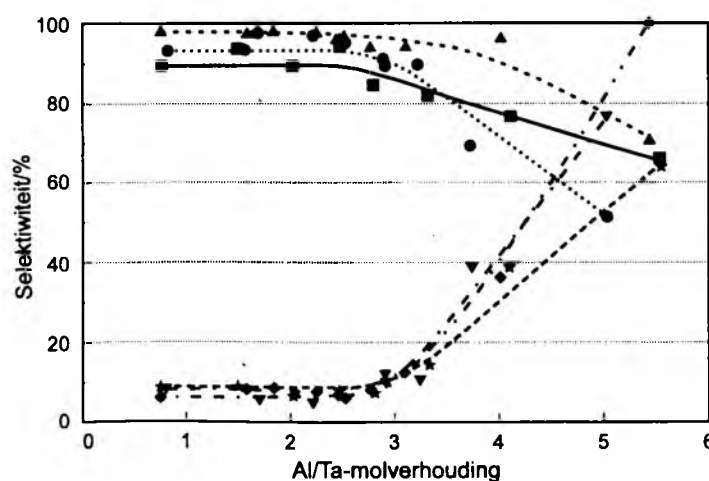
Invloed van lugblootstelling

$TaCl_5$ hidroliseer dadelik as dit aan lug blootgestel word en toon geen katalitiese aktiwiteit nie. $(CH_3)_4TaCl_6$ is vir 'n bepaalde tyd oop in die laboratorium gelaat. Op spesifieke tydsintervalle is die katalitiese aktiwiteit van die katalisator getoets; die resultate word in figuur 3 aangetoon.

$(CH_3)_4NTaCl_6$ toon 'n afname in aktiwiteit met die tyd van blootstelling aan lug. Die gedeelte van die infraroospektrum



FIGUUR 1: Die invloed van $C_2H_5AlCl_2$ op die siklotrimerisasi- van asetileen in die teenwoordigheid van R_4NTaCl_6 . (■: $(CH_3)_4NTaCl_6$, ▲: $(C_4H_9)_4NTaCl_6$, ●: $TaCl_5$, #: mol asetileen omgeskakel na benseen/mol katalisator.)



FIGUUR 2: Die invloed van Al/Ta -molverhouding op die selektiwiteit van die katalisator.

[■: $(CH_3)_4NTaCl_6$ (benseen), ▲: $(C_4H_9)_4NTaCl_6$ (benseen), ●: $TaCl_5$ (benseen), ★: $(CH_3)_4NTaCl_6$ (polimeer), ◆: $(C_4H_9)_4NTaCl_6$ (polimeer), ▼: $TaCl_5$ (polimeer)].

(figuur 4) van die katalisator toon ook 'n verandering in die spektrum met blootstelling aan die lug. 'n Piek by 680 cm^{-1} verdwyn en 'n piek by 770 cm^{-1} groei. Die infrarooispektrum van $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTaCl}_6$ het egter geen verandering getoon nie.

Invloed van O_2

Die invloed van molekulêre suurstof op die siklotrimerisasie van asetileen kan vanuit twee vertrekpunte beskou word, naamlik:

Eerstens die **invloed van O_2 op die siklotrimerisasie-aktiwiteit**. Die O_2 word in die reaktor gespuit net voor die kokatalisator in die reaktor gespuit word. Vermenging van die reagentes geskied so gou moontlik na die kokatalisator in die reaktor gespuit is.

Tweedens die **invloed van O_2 op die werking van die kokatalisator**. Tydens die ondersoek is 'n bepaalde hoeveelheid O_2 by die kokatalisator gespuit. Een week is toegelaat vir O_2 om te reageer met die kokatalisator voordat sikliseringsreaksies met die "behandelde" kokatalisator gedoen is.

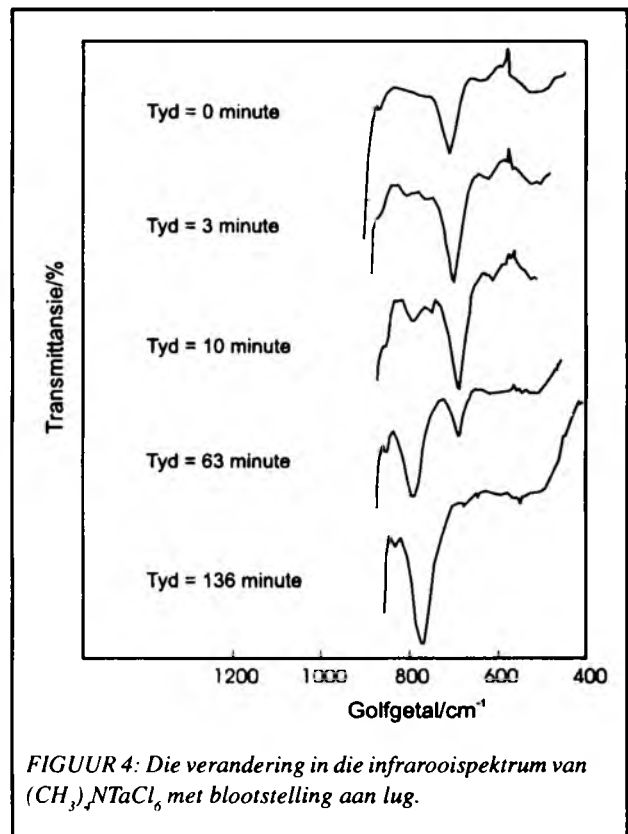
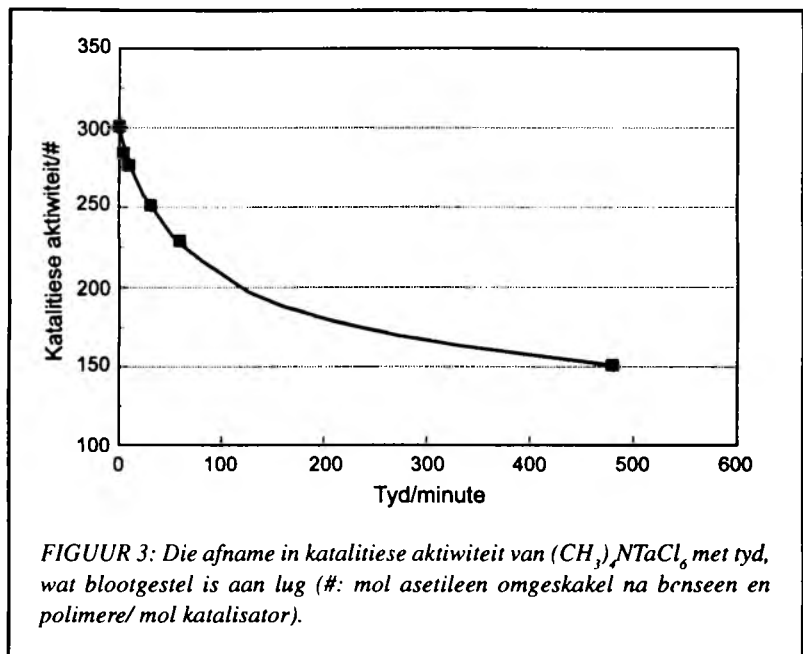
Figuur 5 toon die invloed van klein hoeveelhede suurstof op die siklotrimerisasiereaksie gekataliseer deur $(\text{CH}_3)_4\text{NTaCl}_6$.

Byvoeging van O_2 veroorsaak 'n toename in aktiwiteit tot by O_2/Ta -molverhouding van ongeveer 0,1 waarna die aktiwiteit weer afneem. Dit het egter geen invloed op die polimeeropbrengs nie. **Suurstof** onder gekontroleerde toestande kan dus tot 'n verhoging in siklotrimerisasie-aktiwiteit lei. Die rol van suurstof in die sisteem is waarskynlik om die kokatalisator te aktiveer, wat op sy beurt 'n geaktiveerde kompleks vorm⁷ wat dan tot die verhoogde siklotrimerisasie-aktiwiteit lei.

Die kleur van die kokatalisator het met die byvoeging van molekulêre suurstof van liggeel na 'n oranje kleur verander, maar as gevolg van die reaktiwiteit van die oplossing kon IR-metings nie uitgevoer word nie.

Suurstof kan egter ook die **werking van die kokatalisator** belemmer. Uit die literatuur⁴ is gerapporteer dat TaCl_5 die hoogste siklotrimerisasie-aktiwiteit toon by 'n Al/Ta -molverhouding van 4. Daar is verwag dat R_4NTaCl_6 ook die hoogste siklotrimerisasie-aktiwiteit by die verhouding sal toon. Dit was egter nie die geval nie. Die normale prosedure wat tydens die uitvoering van die eksperimente gebruik is, is verander sodat die massakokatalisator konstant gehou is terwyl die massakatalisator gevarieer is. Die resultate word in figuur 6 aangetoon.

Deur die kokatalisator eers met suurstof te laat reageer, vir 'n week te laat en weer die invloed van die "behandelde kokatalisator" na te gaan, is gevind dat hoe meer suurstof by die



TABEL 1 Die invloed van R_4NTaCl_6 op die siklotrimerisasie van asetileen (Al/Ta -molverhouding = 2.5)

	Tantaalkatalisator		
	TaCl_5	$(\text{CH}_3)_4\text{NTaCl}_6$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTaCl}_6$
Massa produkte (g)	1,55	1,46	3,03
Benseenopbrengs (%)	94,9	94,3	95,7
Polimeeropbrengs (%)	5,6	7,8	6,8
Siklotrimerisasie-aktiwiteit*	322	263	545
Katalitiese aktiwiteit**	339	287	570

* $[\text{mol C}_2\text{H}_2 \text{ omgeskakel na C}_6\text{H}_6] \cdot [\text{mol katalisator}]^{-1}$.

** $[\text{mol C}_2\text{H}_2 \text{ omgeskakel na C}_6\text{H}_6 \text{ en polimere}] \cdot [\text{mol katalisator}]^{-1}$.

kokatalisator geplaas word, hoe hoër is die Al/Ta-molverhouding waar die katalitiese aktiwiteit 'n maksimum is. Eerstens word 'n geaktiveerde etielaluminiumdichloriedkompleks gevorm wat verantwoordelik is vir die verhoogde siklotrimerisasie-aktiwiteit. Die geaktiveerde kompleks gaan dan oor in 'n onaktiewe aluminiumkompleks.⁷ Hoe meer suurstof by die kokatalisator gevoeg word, hoe hoër die konsentrasie van die onaktiewe kompleks. Die gevolg is dat 'n hoër Al/Ta-molverhouding nodig is om maksimum katalitiese aktiwiteit te bereik.

Invloed van temperatuur

Die temperatuur waarby die reaksies plaasvind, is gereguleer deur die reaktor by 'n spesifieke temperatuur in 'n waterbad te plaas. Uit figuur 7 is dit duidelik dat lae temperature die siklotrimerisasiereaksie bevoordeel. Die hoogste opbrengs word by -5 °C gekry indien chloorbenseen as oplosmiddel gebruik is. Die polimeeropbrengs wissel tussen 8% by 2 °C tot 15% by 45 °C.

Invloed van oplosmiddels

Die invloed van verskillende oplosmiddels op die siklotrimerisasiereaksie met R_4NTaCl_5 as katalisator word in tabel 2 aangetoon.

Hieruit kan die volgende tendense waargeneem word:

- Oplosmiddelpolariteit kan nie as verklaring dien vir die resultate wat verkry is nie.
- Die katalitiese aktiwiteit is die hoogste in chloorbenseen en toluen. Die aromatiese oplosmiddels is die geskikste oplosmiddels vir siklisering.
- Die alifatiese oplosmiddels is minder geskik as oplosmiddels. Daar is feitlik geen katalitiese aktiwiteit in oplosmiddels soos chloroform en koolstoftetrachloried nie.

Al die oplosmiddels waar siklotrimerisasie plaasgevind het, het 'n selektiwiteit van 90% en meer ten opsigte van benseenvorming getoon, terwyl hekasaan 'n selektiwiteit van ongeveer 80% vir albei katalisatore gelewer het.

SAMEVATTING

Uit figuur 1 is dit duidelik dat 'n kokatalisator/tantaalkompleks-molverhouding van 2,5 die hoogste katalitiese en siklotrimerisasiereaksie-aktiwiteit lewer. Die kokatalisator tree assosieërend en reduserend op in die vorming van 'n katalitiese aktiewe spesie en albei die stappe is noodsaaklik vir die vorming van 'n katalitiese aktiewe sisteem.⁴

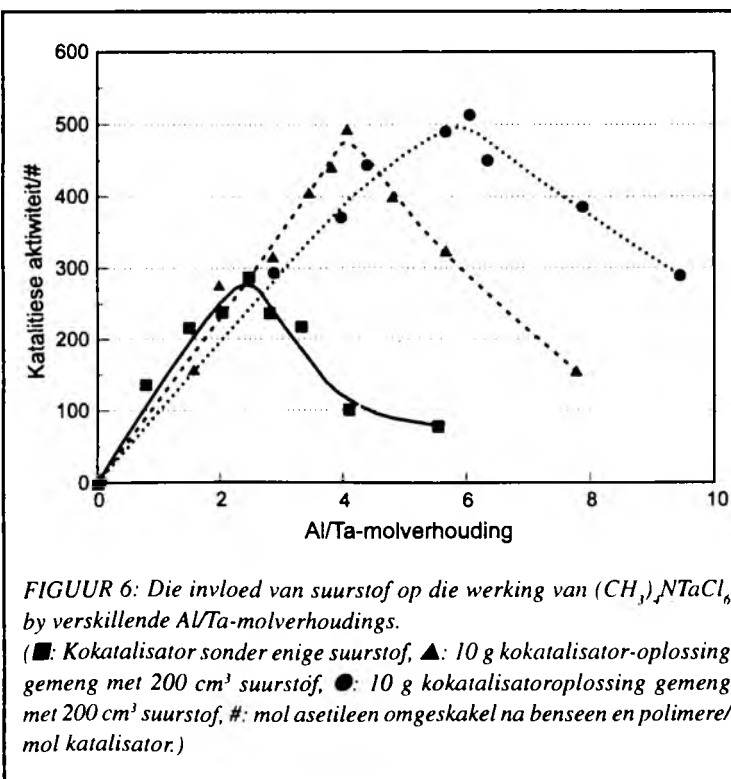
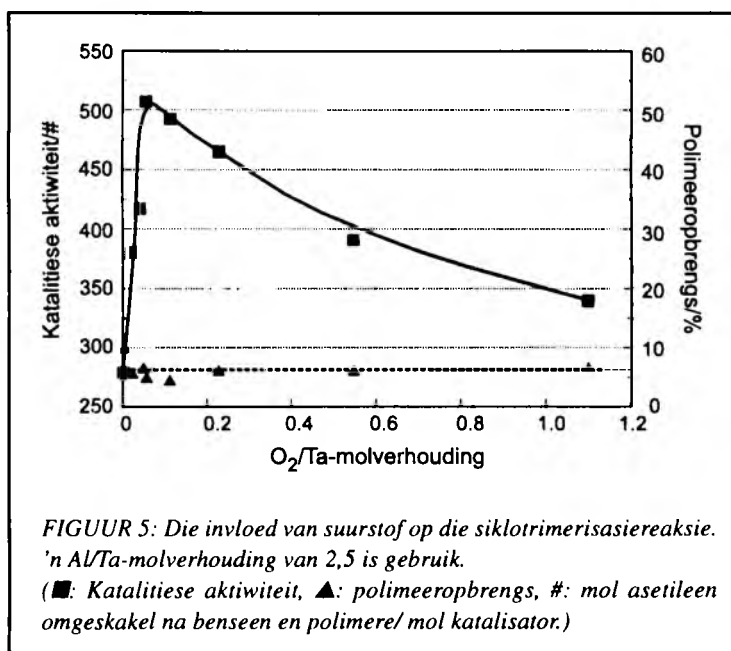
Die samestelling van die katalisator is egter van groot belang. Die koppeling van 'n R_4N^+ -groep aan $TaCl_5$ het die stabiliteit van die tantaalkompleks aansienlik verhoog. Deur die metielgroep in R_4N^+ te vervang met 'n butielgroep het die siklotrimerisasiereaksie-aktiwiteit verdubbel en die selektiwiteit vir polimere het met die helfte afgeneem.

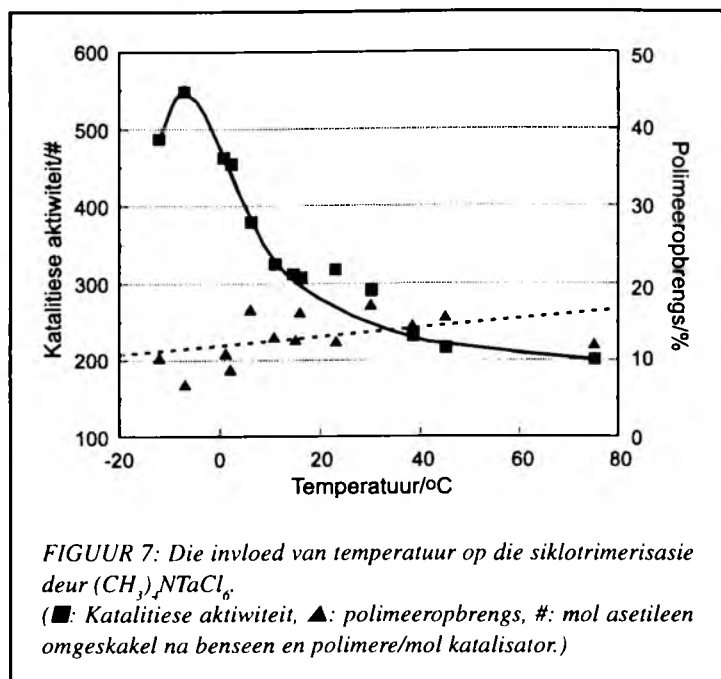
Die byvoeging van O_2 verhoog die katalitiese aktiwiteit van die katalisator sonder dat die selektiwiteit vir benseen verander (figuur 5). Die katalitiese aktiwiteit neem sterk toe tot by 'n O_2 /Ta-molverhouding van 0,1, terwyl verdere byvoeging van O_2 die aktiwiteit laat afneem. Deur O_2 vooraf met $C_2H_5AlCl_2$ te laat reageer, is hoër Al/Ta-molverhoudings nodig om maksimum

omsetting te bereik (figuur 6). Dit verklaar die wisselende Al/Ta-molverhoudings vir maksimum aktiwiteit wat gerapporteer is.⁴

Die bygevoegde O_2 verhoog die Lewissuureienskappe van $C_2H_5AlCl_2$.^{8,9} Skynbaar is 'n tussenverbinding $(C_2H_5OAlCl_2)_n$ wat tydens die oksidasie van $C_2H_5AlCl_2$ vorm, verantwoordelik vir die verhoogde Lewissuureienskappe. Die $(C_2H_5OAlCl_2)_n$ is egter nie in staat om sekere katalisatorsisteme te aktiveer nie.⁸ 'n Groter hoeveelheid $C_2H_5AlCl_2$ is dan nodig vir die maksimale aktivering van die katalisator indien suurstof vooraf by die $C_2H_5AlCl_2$ gevoeg is (figuur 6).

Die katalitiese aktiwiteit is die hoogste in chloorbenseen en toluen. Die aromatiese oplosmiddels is die geskikste as oplosmiddels vir siklisering. Die hoogste katalitiese aktiwiteit vir die siklotrimerisasie van asetileen is gevind by 'n temperatuur van -5 °C in chloorbenseen as oplosmiddel.





TABEL 2 Die invloed van verskillende oplosmiddels op die katalitiese aktiwiteit van die katalisatore (Al/Ta-molverhouding = 2,5)

Oplosmiddels	Katalitiese aktiwiteit *	
	$(\text{CH}_3)_4\text{NTaCl}_6$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTaCl}_6$
Sikloheksaan	192	277
n-Heksaan	153	107
Koolstoftetrachloried	8	5
Tolueen	424	536
Benseen	286	344
Chloorbenseen	280	570
1,2-Dichloorbenseen	310	345
Chloroform	19	12
1,1-Dichlooretaan	189	133

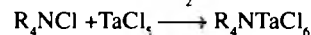
* [mol C_2H_2 omgeskakel na C_6H_6 en polimere].[mol katalisator]⁻¹.

Summary

The cyclotrimerization of acetylene to yield benzene by using a tantalum complex catalyst $[\text{R}_4\text{NTaCl}_6]$ with $\text{R} = \text{CH}_3$ or C_4H_9 needs a cocatalyst to activate the cyclization reaction. The cocatalyst used in the investigation is $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$. The optimum cocatalyst/catalyst mole ratio for the R_4NTaCl_6 complexes and TaCl_5 is 2.5. It was found that the yield of benzene was 90% and higher for all tantalum complexes tested up to an Al/Ta mole ratio of 3, from where the polymer content of the products suddenly increases.

The composition of the catalyst is of great importance. TaCl_5 is immediately deactivated on exposure to air but the stability is increased if a R_4NTaCl_6 complex is used. These complexes

can be synthesized by refluxing the ammonium salt R_4NCl with TaCl_5 for 5 hours in SOCl_2 .



R_4NTaCl_6 precipitated by addition of petroleum ether to the mixture.

The ammonium groups on the tantalum complex have an effect on the cyclotrimerization reaction. The catalytic activity of the tantalum complexes decreases in the following order:



The cyclotrimerization activity (mole C_2H_2 converted to C_6H_6 /mole catalyst) at 23°C and chlorobenzene as solvent is 322, 263 and 545 for TaCl_5 , $(\text{CH}_3)_4\text{NTaCl}_6$ and $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTaCl}_6$ respectively. The controlled addition of O_2 to the catalytic system influences the catalytic activity. An O_2/Ta mole ratio of 0.1 shows the highest catalytic activity (Figure 5). If O_2 is added only to $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, a higher Al/Ta molar ratio is needed to reach maximum catalytic activity (Figure 6).

Reaction temperature is also an important factor to consider. The highest activity for $(\text{CH}_3)_4\text{NTaCl}_6$ in chlorobenzene is obtained at -5°C (Figure 7). If the temperature is increased a rapid decline in the yield of benzene can be observed.

Aromatic solvents like chlorobenzene, benzene and toluene are the most suitable for the cyclization reaction. Aliphatic solvents are the least suitable for use. There is also no relationship between the activity of the catalytic system and the polarity of the solvent.

LITERATUURVERWYSINGS

1. Parshall, G.W. (1980). *Homogeneous Catalysis* (Wiley & Sons, New York).
2. Masuda, T., Mouri, T. & Higashimura, T. (1980). Cyclotrimerization of Phenylacetylene Catalyzed by Halides of Niobium, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 1152 - 1155.
3. Strickler, J.R., Wexler, P.A. & Wigley, D.E. (1988). Reactive Alkyne Complexes of Tantalum and their Metallacyclization Chemistry: Models for Alkyne Cyclotrimerization by the Early Transition Metals, *Organometallics*, 7, 2067 - 2069.
4. Du Plessis, J.A.K., Smulders, P. & Du Toit, C.J. (1987). The Activation of Tantalum(V)chloride as Homogeneous Catalyst for the Cyclotrimerization of Acetylene, *J. Mol. Catal.*, 42, 105 - 113.
5. Du Plessis, J.A.K. (1980). Siklotrimerisasie van Asetileen deur 'n Tantaal(V)chloried-etielaluminiumdichloriedsisteem, *S. Afr. J. Chem.*, 34, 87 - 88.
6. Perrin, D.D., Armarego, W.L.F. & Perrin, D.R. (1980). *Purification of Laboratory Chemicals* (Pergamon Press, Oxford).
7. Basset, J.L., Bilhou, J.L. & Mutin, R. (1975). Steric Acceleration in Alkyldiazene (Azoalkane) Decomposition. Evidence for a Concerted Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 7377 - 7378.
8. Bilhou, J.L., Basset, J.M. & Mutin, R. (1975). A Mechanism for Activation of Precursor Complex in the Metathesis of Olefins with Catalytic System $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, O_2 , *J. Organometal. Chem.*, 87, C4 - C7.
9. Basset J.M., Condurier, G., Mutin, R. & Pralaud, (1974). A Study of Cis-Trans Isomerization during Metathesis of Cis-2-Pentene with the Catalytic System: $\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 + \text{O}_2$, *J. Catal.*, 34, 152 - 155.
10. Doyle, G. (1973). Olefin Methathesis Catalyzed by Zero-Valent, Anionic Group VI Metal compounds, *J. Catal.*, 30, 118 - 127.