

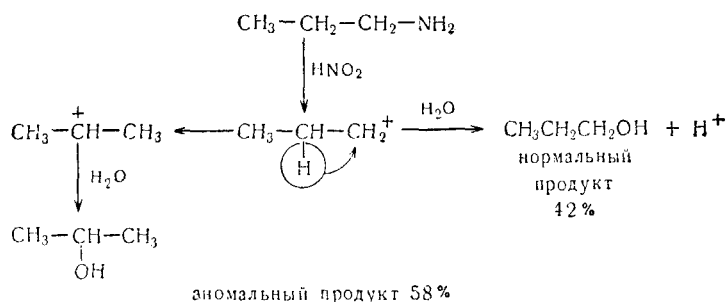
НОВЫЕ ДАННЫЕ О РЕАКЦИЯХ ГИДРИДНОГО ПЕРЕМЕЩЕНИЯ

Д. Н. Курсанов и Э. Н. Парнес

В органической химии широко распространены и в значительной мере изучены реакции, включающие межмолекулярный перенос водорода в виде протона. Однако такой путь переноса водорода в реакциях органических веществ не является единственно возможным. В частности возможен межмолекулярный перенос ядра водорода с парой электронов. Такие реакции принято называть реакциями гидридного перемещения^{1, 2}.

В настоящей статье мы не ставим перед собой задачу обсуждения вопроса о том, в какой мере и в какой форме при гидридных перемещениях сохраняется связь ядра водорода с парой электронов. Однако довольно значительное сродство атома водорода к электрону, равное 17,5 ккал/мол, говорит в пользу возможности сохранения такой связи при гидридных перемещениях³.

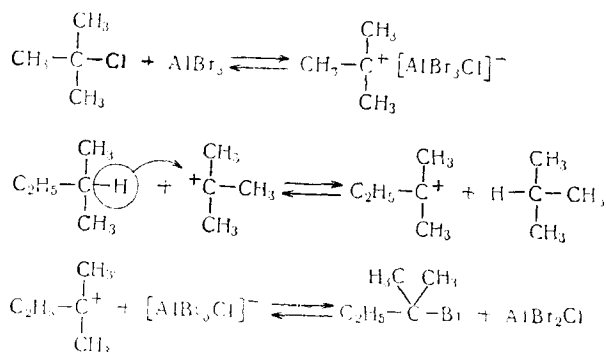
Представление о внутримолекулярных гидридных перемещениях было, насколько нам известно, впервые введено в 1932 г. Уитмором⁴ для объяснения аномального течения реакций, в промежуточной стадии которых можно предполагать образование ионов карбония. Эти последние, по взглядам Уитмора, и подвергаются изомеризации посредством внутримолекулярных гидридных перемещений. Так, например, Уитмор объясняет образование наряду с *n*-пропиловым спиртом *i*-пропилового спирта при действии азотистой кислоты на *n*-пропиламин при помощи такой схемы:



Представление о межмолекулярных гидридных переходах было введено Бартлеттом⁵ в 1944 г. Он изучал взаимодействие изопентана с третичным бутилхлоридом в присутствии бромистого алюминия. Сократив при помощи остроумной методики и аппаратуры время контакта этих компонентов до 0,001 сек., он получил изоамилбромид и изобутан. Реакция, по-видимому, включает межмолекулярное гидридное перемещение (см. схему на стр. 1382).

В последующие годы представление о межмолекулярных и внутримолекулярных гидридных перемещениях было широко использовано для интерпретации механизма сложных реакций, а частично также в поисках новых синтетических методов. Гидридные перемещения включены в значительное число механизмов, предложенных для многих

СХЕМА

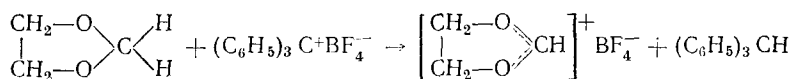


важных реакций органической химии. К ним относятся: механизм реакции Меервейна — Пондорфа — Верлея, предложенный Вудвардом⁶; реакции Канницаро, предложенный Гамметом⁷; реакции Тищенко, предложенный Пфайлем⁸; реакции Кейкарта, предложенный Поллардом и Юнгом⁹, а также Титовым¹⁰; механизмы превращений насыщенных углеводородов под действием хлористого алюминия, предложенные Ненишеску²; механизм изотопного обмена водорода насыщенных углеводородов при действии серной кислоты, предложенный Отвасом, Стивенсоном, Вагнером и Биком¹¹, а также близкий к нему механизм, предложенный Курсановым и Сеткиной¹² и многие другие.

Общая схема гидридных перемещений заключается в переходе водорода с парой электронов H:, называемых далее гидрид-ионом, от вещества, играющего роль донора, к веществу, играющему роль акцептора. При этом весьма часто роль акцептора выполняют ионы карбония. Донорами гидрид-иона могут служить вещества, принадлежащие к разнообразным классам. В тех случаях, когда уходящий атом водорода связан с атомом углерода, в результате гидридного перемещения образуется новый ион карбония. Очевидно, что активность данного вещества в качестве донора гидрид-иона возрастает с увеличением стабильности соответствующего ему иона карбония.

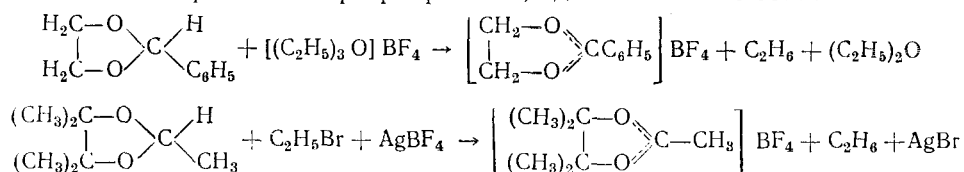
Характерная черта вышеприведенных механизмов, а также многих из механизмов реакций, рассмотренных в недавно появившемся обзоре Динно, Питерса и Сайнеса¹³ та, что гидридное перемещение совершается к столь сильному акцептору гидрид-ионов, каким является ион карбония. Необходимо отметить, что вместе с тем именно это обстоятельство часто накладывает отпечаток произвольности на трактовку механизмов реакций, так как во многих случаях промежуточные ионы карбония трудно доказуемы. Это в особенности относится к наиболее активным и, вместе с тем, наименее устойчивым ионам карбония. Поэтому особенно наглядны и убедительны те реакции гидридного перемещения, в которых ион карбония, образующийся в результате гидридного перехода, является устойчивой частицей.

В этом отношении большой интерес представляет недавно опубликованная работа Меервейна, Гедериха, Моршея и Вундерлиха¹⁴. В качестве акцептора гидрид-ионов авторы использовали борфторид трифенилкарбония. Последний, в результате гидридного перемещения, превращается в трифенилметан. В качестве донора гидрид-ионов авторы использовали 1,3-диоксолан, который в результате гидридного перемещения превращается в ион карбоксония — диоксолений:

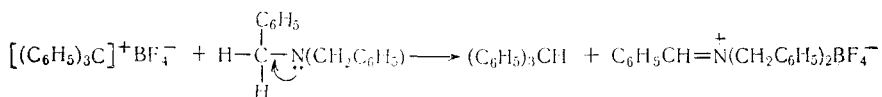


Соли диоксоления вполне устойчивы¹⁵. Аналогично реагируют 2-метил-1,3-диоксолан, 2-фенил-1,3-диоксолан и 2,4,4,5,5-пентаметил-1,3-диоксолан. Выходы трифенилметана в этих реакциях колеблются от 58 до 84%, выходы диоксолениевых солей — от 64 до 100%.

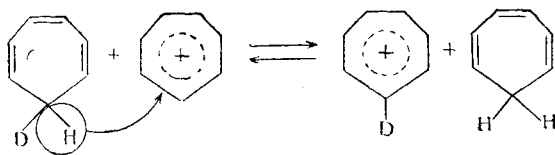
Так как этилфторборат неустойчив, то, чтобы исследовать, способность этилкатиона отрывать гидрид-ион, авторы действовали на 1,3-диоксоланы смесью бромистого этила с сухим фторборатом серебра, или фторборатом триэтилоксония. При этом во всех изученных случаях они наблюдали образование фторборатов 1,3-диоксоления и этана:



В качестве донора гидрид-иона могут быть также использованы жирно-ароматические третичные амины. Так, при взаимодействии фторбората трифенилкарбония с трибензиламиноом (в растворе ацетонитрила) образуются трифенилметан с выходом 89% и фторборат бензильдендибензильмония, с выходом 94% от теоретического.



Парнес, Вольпин и Курсанов^{16, 17} для изучения гидридных перемещений воспользовались циклогептатриеном в качестве донора гидрид-ионов и устойчивым ароматическим ионом карбония — тропилием, в качестве акцептора гидрид-ионов. Образование тропилия в реакциях с циклогептатриеном и циклогептатриена в реакциях с тропилием наглядно и однозначно свидетельствует о гидридных перемещениях. Первой изученной реакцией было взаимодействие бромистого тропилия с циклогептатриеном. Для обнаружения этой реакции был взят монодейтероциклогептатриен и бромистый тропилий:

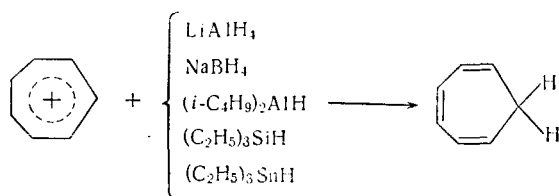


Уже через несколько часов при комнатной температуре дейтерий равномерно распределяется между всеми атомами водорода циклогептатриена и тропилия, т. е. реакция достигает равновесия. Эта реакция проходит в различных растворителях: уксусная кислота, метиловый и этиловый спирты, нитрометан и др. В растворе уксусной кислоты были измерены константы скорости реакции II порядка¹⁸ $K_{10^\circ} = 1,04 \cdot 10^{-3}$, $K_{15^\circ} = 1,41 \cdot 10^{-3}$, $K_{20^\circ} = 2,16 \cdot 10^{-3}$, $K_{30^\circ} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ и найдена энергия активации этой реакции $E = 12$ ккал.

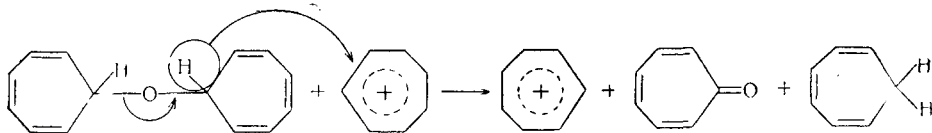
Ранее было показано, что ион тропилия не вступает в реакцию водородного обмена даже с такими сильными донорами протонов (дейтеронов) как серная кислота и бромистый водород в присутствии бромистого алюминия¹⁹. Очевидно, что обменная реакция между циклогептатриеном и тропилием представляет собой обратимое гидридное перемещение. То обстоятельство, что эту реакцию можно вести в кислых средах, т. е. в присутствии протонов, показывает, что при этом свободные гидрид-ионы не образуются и гидридное перемещение совершается

в активированном комплексе. Весьма вероятно, что в реакции гидридного перемещения энергия этого активированного комплекса понижена за счет выгодности образования системы, в которой два электрона находятся в поле трех ядер. Следует отметить, что отсутствие свободных гидрид-ионов при гидридных перемещениях в органических реакциях отмечали и другие авторы (см., например, работы Неницеску²). То обстоятельство, что циклогептатриен, отщепляя гидрид-ион, превращается в устойчивый ион тропилия, свидетельствует, что циклогептатриен должен являться активным донором гидрид-иона. С другой стороны, следовало ожидать, что ион тропилия будет относительно слабым акцептором гидрид-иона. Для того, чтобы устойчивый ион тропилия оторвал гидрид-ион от молекулы какого-то вещества, необходимо, чтобы это вещество было сильным донором гидрид-иона, т. е., чтобы из него образовалась частица не менее стабильная, чем ион тропилия.

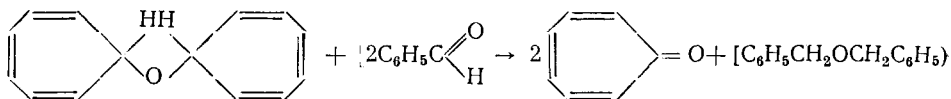
Было показано, что тропилий бурно, с количественным выходом восстанавливается до циклогептатриена под действием таких сильных доноров гидрид-ионов, как боргидрид натрия, алюмогидрид лития и гидрид диизобутилалюминия. От триэтилсилана и триэтилстанана, тропилий отрывает гидрид-ион с образованием циклогептатриена с выходом ~70%.



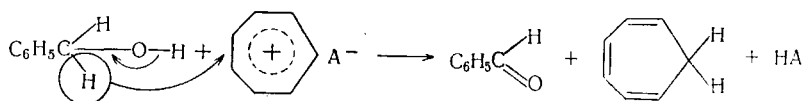
Тропилий способен отрывать гидрид-ион от дитропилового эфира²⁰⁻²². При этом возникает цепная реакция: ион тропилия, отрывая гидрид-ион, превращается в циклогептатриен, а остаток дитропилового эфира наполовину превращается в тропон, наполовину — в тропилий, который вновь отрывает гидрид-ион от следующей молекулы дитропилового эфира. Таким образом, из одной молекулы дитропилового эфира образуется одна молекула тропона и одна молекула циклогептатриена:



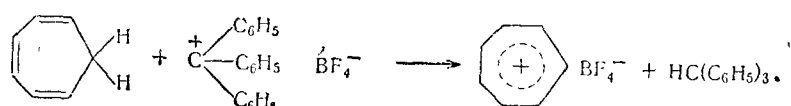
Можно превращать в тропон оба циклогептатриенильных остатка, если в качестве акцептора гидрид-иона воспользоваться бензальдегидом:



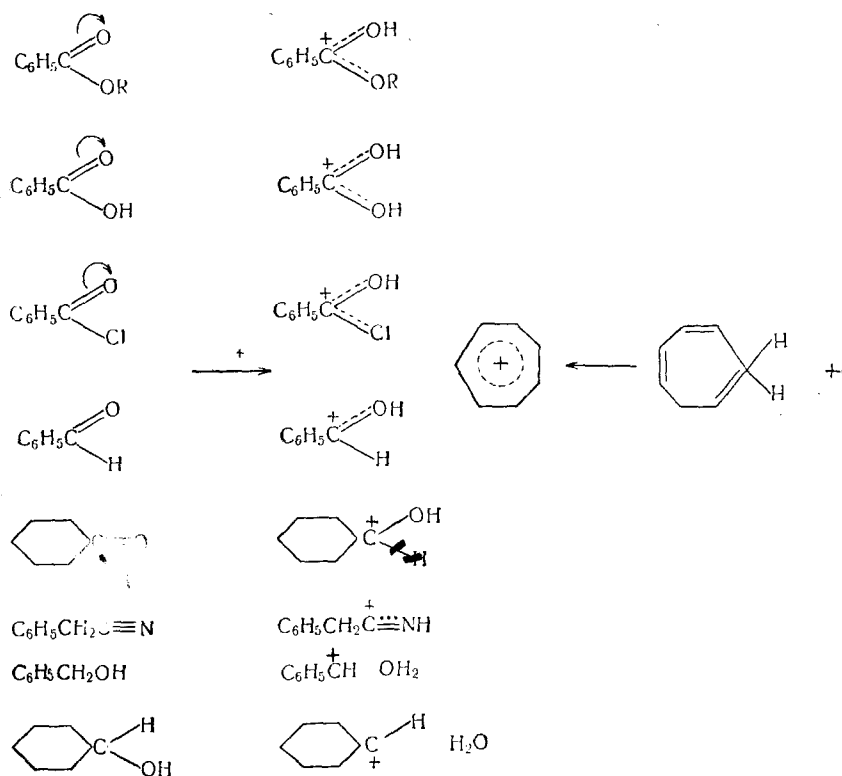
Ион тропилия способен реагировать с бензиловым спиртом с образованием бензальдегида и циклогептатриена. В растворе уксусной кислоты эта реакция проходит практически количественно. Показано, что при проведении реакции между бромистым тропилем и D-бензиловым спиртом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDOH}$) образующийся циклогептатриен содержит дейтерий. Кинетический изотопный эффект, как и в других случаях гидридного перемещения, оказался малым и равным 2,1



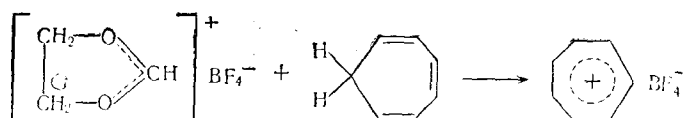
Из приведенных данных следует, что ион тропилия обладает способностью отнимать гидрид-ион от веществ, относящихся к разнообразным классам. Однако оказалось, что ион тропилия не способен восстанавливаться в циклогептатриен ни бензальдегидом, ни уксусной кислотой, ни даже муравьиной кислотой. Это показывает, что тропилий — относительно слабый акцептор гидрид-ионов. Напротив, по вышеприведенным соображениям, циклогептатриен должен быть сильным донором гидрид-ионов. Известные способы получения тропилия основаны на том, что циклогептатриен легко отдает гидрид-ион при действии на него льюисовских кислот, PCl_5 , конц. $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}^{23}$, трифенилметильного катиона 24 .



В растворе фосфорной кислоты циклогептатриен превращается в ион тропилия при действии эфиров бензойной кислоты, хлористого бензоила, бензальдегида, циклогексанона, бензилцианида, бензилового спирта, циклогексанола. Интересно отметить, что в уксусной кислоте эти реакции не идут. Вероятно, все исследованные соединения в растворе фосфорной кислоты образуют ионы карбония (карбоксона, карбамония), которые и отрывают гидрид-ион от циклогептатриена.



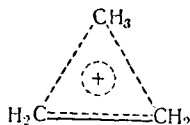
1,3-диоксолий Меервейна 15 также отрывает гидрид-ион от циклогептатриена с образованием иона тропилия:



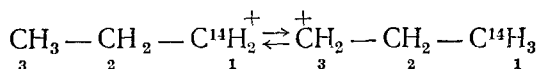
Возникновение иона тропилия в реакциях очень легко обнаруживается, так как ион тропилия образует нерастворимый хлорплатинат $(C_7H_7)_2PtCl_6$, а с ацетилацетоном циклогептатриенилацетилацетонат $CH_3COCH(C_7H_7)COCH_3$ (т. пл. 123—124° из петroleйного эфира) ¹²⁵.

Способность циклогептатриена легко отдавать гидрид-ион ионам карбония (карбоксона, карбаммония) и легкость контроля этой реакции позволяет надеяться, что применение циклогептатриена поможет высветить механизм многих реакций, включающих гидридное перемещение.

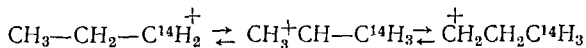
В последнее время, наряду с исследованием гидридных перемещений к стабильным ионам карбония, дальнейшее развитие получили также работы, в которых изучены гидридные перемещения с участием нестабильных ионов карбония. Недавно при помощи меченых атомов были открыты реакции, основанные на изомеризации пропил-катиона. Так, например, Робертс и Хэлман ²⁶ нашли, что при действии азотистой кислоты на пропиламин $—C_{(1)}^{14}:CH_3CH_2C_{(3)}^{14}H_2NH_2$ происходит перегруппировка, в результате которой C^{14} частично уходит из положения 1. Авторы считали, что при этом происходит перегруппировка пинаколинового типа и C^{14} переходит в положение 2. Для объяснения этого Робертс и Хэлман предположили, что реакция протекает через промежуточное образование неклассического иона карбония:



Недавно Реутов и Шаткина ²⁷ вновь обратились к изучению механизма реакции пропиламина- C^{14}_1 с азотистой кислотой. В результате реакции были выделены и исследованы *n*-пропиловый и *i*-пропиловый спирты. Для установления местонахождения C^{14} в пропиловом спирте определили содержание C^{14} во всей молекуле, затем спирт окислили до уксусной кислоты. Определили содержание C^{14} в уксусной кислоте и расщепили ее по Шмидту с образованием метиламина. Содержание C^{14} в метиламине оказалось равным содержанию его в уксусной кислоте. Таким образом, C^{14} находился в молекуле *n*-пропилового спирта в положениях 1 и 3 и не находился в положении 2. Авторы объясняют найденную изомеризацию пропилкатиона миграцией гидрид-иона, протекающей либо в одну стадию от $C_{(3)}$ к $C_{(1)}$:



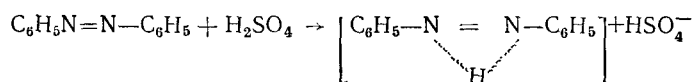
либо в две стадии:



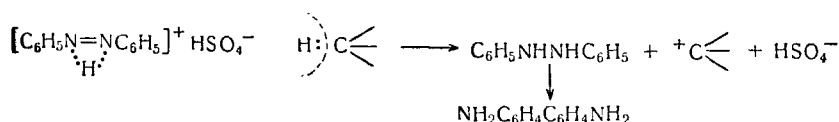
Второй из приведенных механизмов изомеризации пропил-катиона аналогичен механизму, предложенному Унтмором ⁴ для изомеризации ионов карбония, а также механизму изомеризации ионов карбония, полученных из углеводов при действии серной кислоты ¹¹ или хлористого алюминия ²⁸.

Во всех рассмотренных примерах в качестве акцептора гидрид-ионов служил ион карбония или, по крайней мере, углерод, несущий частичный положительный заряд.

Несмеянов и Головня²⁹ недавно нашли, что хорошим акцептором гидрид-ионов является протонизированный азобензол, образующийся при действии сильных кислот на азобензол³⁰

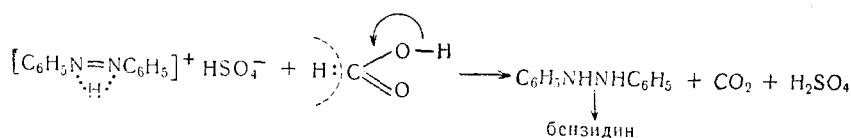


В результате присоединения гидрид-иона он превращается в гидр-азобензол, который в присутствии кислоты, как известно, перегруппировывается в бензидин:

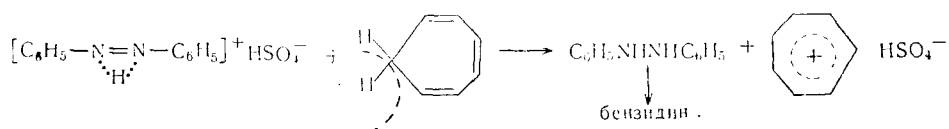


Авторы нашли, что протонизированный азобензол способен отнимать гидрид-ион от органических веществ весьма разнообразных классов, сам превращаясь в бензидин. При этом в ряде случаев реакцию гидридного перемещения удавалось устанавливать лишь по образованию бензидина. Вторыми продуктами реакции в большинстве случаев были неустойчивые ионы карбония. В дальнейшем они претерпевали ряд более или менее сложных превращений, в результате которых образовывались стабильные вещества. В частности, ионы карбония зачастую способны стабилизироваться, отщепляя протон и переходя в соединения с кратными связями. Последние в присутствии серной кислоты полимеризуются, образуя смолистые, неизученные продукты. Таким путем гидридные перемещения были установлены в реакциях с ацетоном, циклогексаноном, уксусной кислотой, янтарной кислотой, бензальдегидом, дибутиловым эфиром, бензолом, тиофеном, нитробензолом, циклогексаном, *n*-гексаном.

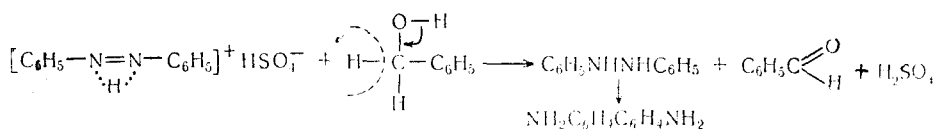
Однако в ряде случаев авторам удалось идентифицировать оба продукта реакции. Так, при взаимодействии протонизированного азобензола с муравьиной кислотой помимо бензидина было установлено образование углекислоты:



При реакции с циклогептатриеном, помимо бензидина с хорошим выходом образуется соль тропилия:



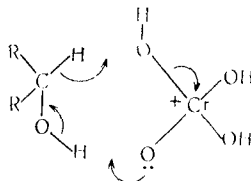
При взаимодействии с бензиловым спиртом, в качестве второго продукта реакции, был обнаружен бензальдегид:



Образование этих веществ в полной мере соответствует предложенному авторами механизму реакций протонизированного азобензола и является его хорошим подтверждением.

Замечательно, что протонизированный азобензол как акцептор гидрид-ионов по силе своего действия не уступает, а возможно даже превосходит ионы карбония. Он отнимает гидрид-ион не только от всех тех веществ, с которыми вступают в реакцию гидридного перемещения ионы карбония, но также от бензола, нитробензола и тиофена, с которыми ионы карбония не реагируют. В этих реакциях можно предполагать образование дегидроароматических соединений, которые, однако, в условиях реакции подвергаются дальнейшим изменениям.

Известны реакции, в которых гидрид-ион перемещается к другим атомам, кроме углерода и азота. К настоящему времени имеется большое число исследований, посвященных окислению хромовой кислотой углеводородов с третичным атомом углерода³¹, спиртов³²⁻³⁶ и альдегидов³⁷. Рошек^{34, 37} показал, что стадией, определяющей скорость реакции окисления спиртов и альдегидов, является гидридное перемещение. Для объяснения механизма окисления спиртов Рошек и Крупичка предложили циклическую схему:



в которой самой медленной стадией является перемещение гидрид-иона к кислороду хромовой кислоты. Для выяснения правильности предложенной схемы Рошек³⁴ изучил кинетику реакции окисления большого числа первичных алифатических и жирноароматических спиртов с различными заместителями общей формулы RCH_2OH . При этом рассматривалось индуктивное влияние заместителей. Применяя уравнение Гаммета — Тафта, Рошек нашел, что для подавляющего числа заместителей * отношение между $\log K$ и σ^* графически выражается прямой линией. Таким образом, реакция окисления первичных спиртов хромовой кислотой подчиняется уравнению Тафта $\log K = K/K_0 \sigma^*$. Уравнение Тафта выражает зависимость, найденную Гамметом для ароматического ряда, перенесенную в алифатический ряд. В этом уравнении: K_0 — константа скорости реакции незамещенного соединения; K — константа скорости реакции замещенного соединения; σ^* — характеризует заместитель; ρ^* — характеризует реакцию.

В качестве заместителей были взяты: Cl_3C , Cl_2CH , $(CH_3)_3N^+$, $CNCH_2$, $ClCH_2C_6H_5$, $HOCH_2$, CH_3OCH_2 , H , $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2CH_2$, CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, циклогексил, изо- C_3H_7 , неопентил, $n-C_5H_{11}$. Из того, что окисление неопентилового спирта и трихлорэтилового спирта также подчиняется уравнению Тафта, можно сделать вывод, что стерические эффекты не оказывают существенного влияния на эту реакцию. Значение $\rho^* = 1,06 \pm 0,06$. Отрицательное значение указывает на то, что уменьшение электроотрицательности заместителя увеличивает скорость реакции. Этот вывод согласуется с предположением о том, что стадией, определяющей скорость реакции, является отрыв гидрид-иона. Если бы был верен механизм, предложенный ранее Вестгеймером³⁸, по которому стадией, определяющей скорость реакции является перемещение прото-

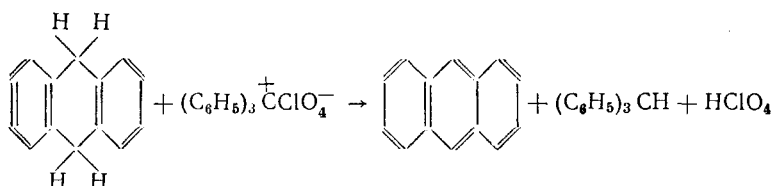
* Исключением являются метиловый спирт ($R=H$), бензиловый спирт ($R=C_6H_5$) и перхлорат холина ($R=(CH_3)_3N^+CH_2$).

на в предварительно образующемся сложном эфире, то ρ^* должно было бы быть положительным, так как увеличение электроотрицательности заместителя увеличивает протонную подвижность водорода. Для окисления альдегидов Рочек предложил схему, аналогичную схеме, предложенной им для окисления спиртов, в которой стадией, определяющей скорость реакции, является переход гидрид-иона от альдегида к кислороду хромовой кислоты.

Применение представлений о гидридных перемещениях для интерпретации механизма действия многих окислителей кажется целесообразным, принимая во внимание, что отрыв гидрид-иона представляет собой одну из простейших реакций окисления, а присоединение гидрид-иона — реакций восстановления.

Кроме указанных выше исследований имеются работы³⁹, в которых дегидрогенизация дигидроароматических соединений под действием хинонов объясняется гидридным перемещением.

Бонтрон и Рейд⁴⁰ действовали на дигидроантрацен, тетрагидропирон и другие подобные соединения перхлоратом трифенилкарбония. При этом получались ароматические соединения. Так, например:



Можно ожидать, что работы по выяснению роли гидридных перемещений в окислительно-восстановительных процессах в дальнейшем получат широкое развитие.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. Alexander, *Principles of the Ionic Organic Reactions*, N. Y.—L., 1950, стр. 167—170.
2. К. Неницеску, Усп. химии, **26**, 399 (1957).
3. H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, **55**, 745 (1955).
4. F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3274 (1932).
5. P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, Там же, **66**, 1531 (1944).
6. R. B. Woodward, N. L. Wendeler, F. J. Brutschy, Там же, **67**, 1426 (1945).
7. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, стр. 350.
8. E. Pfeil, *Ber.*, **84**, 229 (1951).
9. C. V. Pollard, D. C. Yong, *J. org. Chem.*, **16**, 661 (1951).
10. А. И. Титов, А. Н. Барышникова, *ЖОХ*, **23**, 290 (1953).
11. I. W. Otvos, D. P. Stevenson, C. D. Wagner, O. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5741 (1951); **74**, 3269 (1952); *J. chem. Phys.*, **17**, 419 (1949).
12. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, *ДАН*, **85**, 1045 (1952).
13. Н. Дино, Г. Питерсон, Дж. Сайнес, Усп. химии, **30**, 801 (1961).
14. H. Meerwein, V. Hederich, H. Motschel, K. Wunderlich, *Lieb. Ann.*, **635**, 1 (1960).
15. H. Meerwein и сотрудники, *Lieb. Ann.*, **632**, 38, (1960).
16. З. Н. Парнес, М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 763.
17. З. Н. Парнес, М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов, *Tetrahedron Letters*, **1960**, № 21, 20.
18. Использование радиоактивности при химических исследованиях, Ред. А. Валь, Н. Боннер, 1954.
19. М. Е. Вольпин, К. И. Жданова, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, А. И. Шатенштейн, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 754.
20. М. Е. Вольпин, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 951.
21. A. P. Ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, W. Renold, A. S. Dreiding, *Helv. chim. acta*, **43**, 457 (1960).
22. T. Ikemi, T. Nozoe, H. Sugiyama, *Chem. and Ind.*, **1960**, 932.
23. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, *ДАН*, **113**, 339 (1957)

24. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harman, D. I. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4557 (1957).
25. K. Conrow, Там же, **81**, 5461 (1959).
26. J. Roberts, M. Halman, Там же, **75**, 5759 (1953).
27. О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина, ДАН, **133**, 606 (1960).
28. R. L. Burwell, A. D. Shields, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2766 (1955).
29. А. Н. Несмеянов, Р. В. Головня, ДАН **133**, 1337 (1960).
30. Si Yung Yen, H. H. Jaffé, *Org. Chem.*, **24**, 717 (1959).
31. J. Nescoiu, C. D. Nenitzescu, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 87.
32. J. Roček, J. Krupička, Там же, **1957**, 1668.
33. J. Roček, J. Krupička, *Coll. Czech. chem. Comm.*, **23**, 2068 (1958).
34. J. Roček, Там же, **25**, 1052 (1960).
35. S. Anantakrishnan, N. Venkatasubraian, *Curr. Sci.*, **28**, 325 (1959).
36. S. Anantakrishnan, N. Venkatasubraian *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **A51**, № 6, 310 (1950).
37. J. Roček, *Tetrahedron Letters*, **1959**, № 5, 1.
38. F. H. Westheimer и сотрудники, *J. Chem. Phys.*, **11**, 506 (1943); **17**, 61 (1949), *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 25 (1949); **73**, 65 (1951); **74**, 4383, 4387 (1952); *J. Phys. Chem.*, **63**, 438 (1958) и др.
39. E. A. Braude, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3544.
40. W. Bonthrone, D. H. Reid, Там же, **1959**, 2773.

Ин-т элементоорганических соединений
АН СССР
