

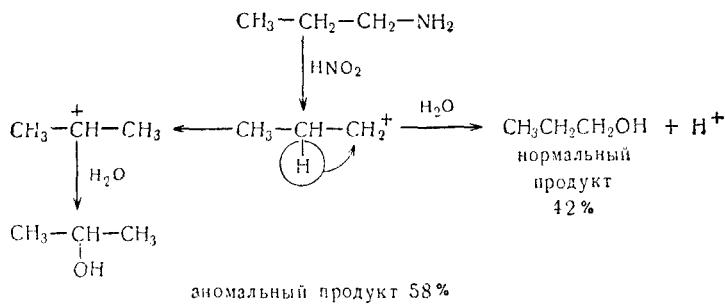
НОВЫЕ ДАННЫЕ О РЕАКЦИЯХ ГИДРИДНОГО ПЕРЕМЕЩЕНИЯ

Д. Н. Курсанов и З. 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 единственным 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/моль, говорит в пользу возможности сохранения такой связи при гидридных перемещениях³.

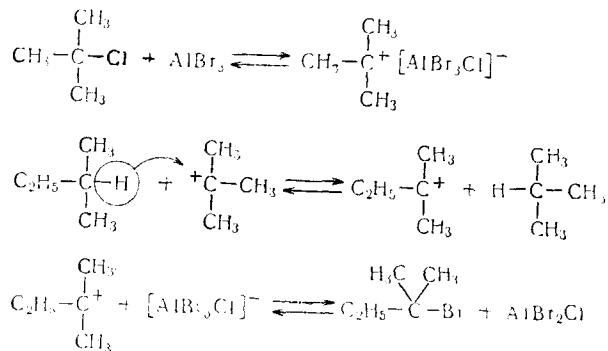
Представление о внутримолекулярных гидридных перемещениях было, насколько нам известно, впервые введено в 1932 г. Уитмором⁴ для объяснения аномального течения реакций, в промежуточной стадии которых можно предполагать образование ионов карбония. Эти последние, по взглядам Уитмора, и подвергаются изомеризации посредством внутримолекулярных гидридных перемещений. Так, например, Уитмор объясняет образование наряду с *n*-пропиловым спиртом *t*-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

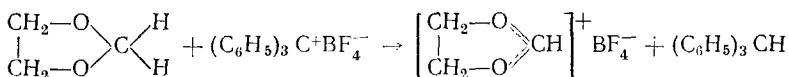


важных реакций органической химии. К ним относятся: механизм реакции Meerweina — Пондорфа — Верлея, предложенный Вудвардом⁶; реакции Канницаро, предложенный Гамметом⁷; реакции Тищенко, предложенный Пфайлем⁸; реакции Кейкарта, предложенный Поллардом и Юнгом⁹, а также Титовым¹⁰; механизмы превращений насыщенных углеводородов под действием хлористого алюминия, предложенные Нениеску²; 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.

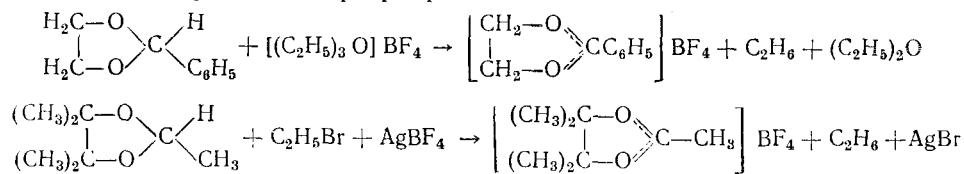
Характерная черта вышеприведенных механизмов, а также многих из механизмов реакций, рассмотренных в недавно появившемся обзоре Дино, Питерса и Сайнеса¹³ та, что гидридное перемещение совершается к столь сильному акцептору гидрид-ионов, каким является ион карбония. Необходимо отметить, что вместе с тем 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 Meerweina, Гедериха, Моршеля и Вундерлиха¹⁴. В качестве акцептора гидрид-ионов авторы использовали борфтогид 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:

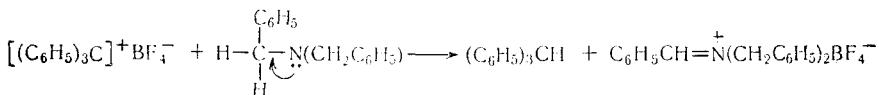


Соли диоксоления вполне устойчивы¹⁵. Аналогично реагируют 2-метил-1,3-диоксолан, 2-фенил-1,3-диоксолан и 2,4,4,5,5-пентаметил-1,3-диоксолан. Выходы трифенилметана в этих реакциях колеблются от 58 до 84%, выходы диоксолениевых солей — от 64 до 100%.

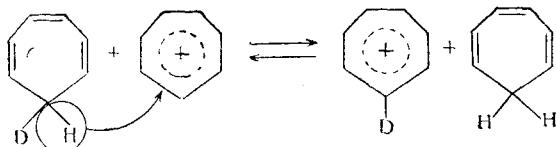
Так как этилфторборат неустойчив, то, чтобы исследовать, способность этилкатиона отрывать гидрид-ион, авторы действовали на 1,3-диоксоланы смесью бромистого этила с сухим фторборатом серебра, или фторборатом триэтилоксония. При этом во всех изученных случаях они наблюдали образование фторборатов 1,3-диоксоления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



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



Парнес, Вольгин 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:

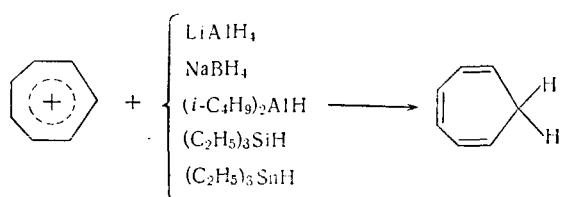


Уже через несколько часов при комнатной температуредейтерий равномерно распределяется между всеми атомами водорода циклогептатриена и тропилия, т. е. реакция достигает равновесия. Эта реакция проходит в различных растворителях: уксусная кислота, метиловый и этиловый спирты, нитрометан и др. В растворе 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.

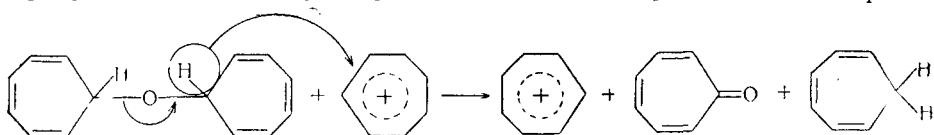
Ранее было показано, что ион тропилия не вступает в реакцию водородного обмена даже с такими сильными донорами протонов (дейтеронов) как серная кислота и бромистый водород в присутствии бромистого алюминия¹⁹. Очевидно, что обменная реакция между циклогептатриеном и тропилием представляет собой обратимое 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. 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.

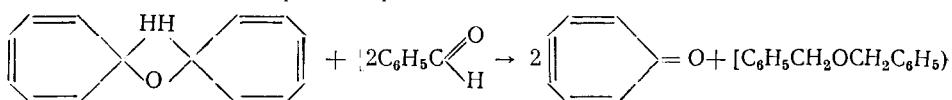
Было показано, что тропилий бурно, с количественным выходом восстанавливается до циклогептатриена под действием таких сильных доноров гидрид-ионов, как боргидрид натрия, алюмогидрид лития и гидрид дизобутилаалюминия. От триэтилсилана и триэтилстанана, тропилий отрывает гидрид-ион с образованием циклогептатриена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



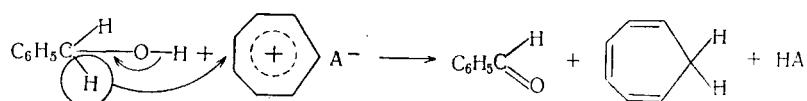
Тропилий способен отрывать гидрид-ион от дитропилового эфира^{20–22}. При этом возникает цепная реакция: ион тропилия, отрывая гидрид-ион, превращается в циклогептатриен, а остаток дитропилового эфира наполовину превращается в тропон, наполовину — в тропилий, который вновь отрывает гидрид-ион от следующей молекулы дитропилового эфира. Таким образом, из одной молекулы дитропилового эфира образуется одна молекула тропона и одна молекула циклогептатриена:



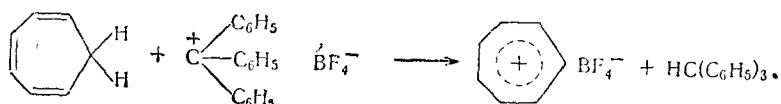
Можно превращать в тропон оба циклогептатриенильных остатка, если в качестве акцептора гидрид-иона воспользоваться бензальдегидом:



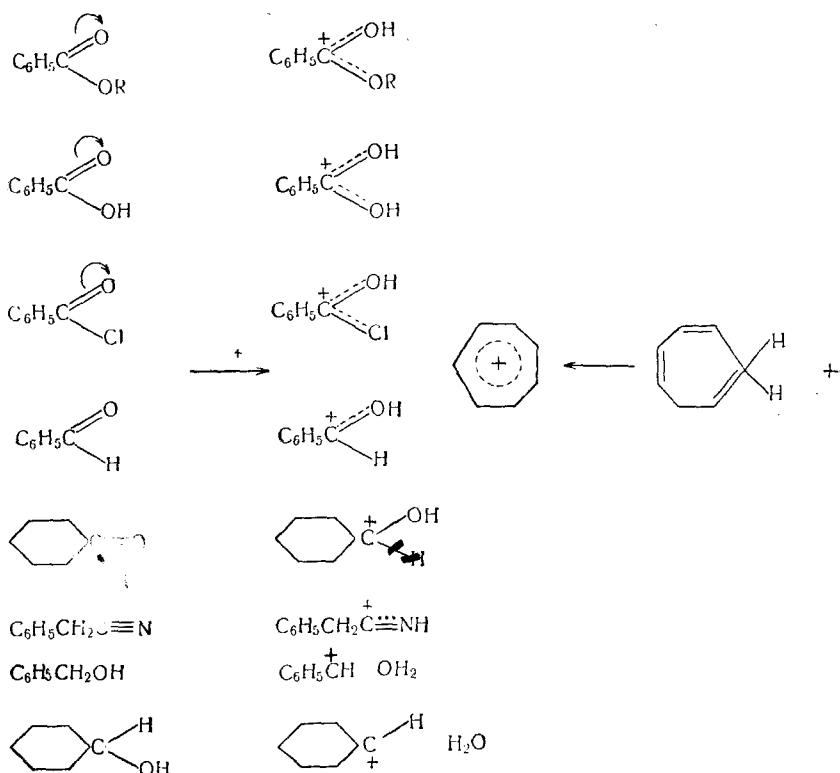
Ион тропилия способен реагировать с бензиловым спиртом с образованием бензальдегида и циклогептатриена. В растворе уксусной кислоты эта реакция проходит практически количественно. Показано, что при проведении реакции между бромистым тропилием и D-бензиловым спиртом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDOH}$)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



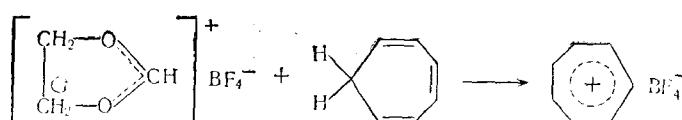
Из приведенных данных следует, что ион тропилия обладает способностью отнимать гидрид-ион от веществ, относящихся к разнообразным классам. Однако оказалось, что ион тропилия не способен восстанавливаться в циклогентатриен ни бензальдегидом, ни уксусной кислотой, ни даже муравьиной кислотой. Это показывает, что тропилий — относительно слабый акцептор гидрид-ионов. Напротив, по выше-приведенным соображениям, циклогентатриен должен быть сильным донором гидрид-ионов. Известные способы получения тропилия основаны на том, что циклогентатриен легко отдает гидрид-ион при действии на него льюисовских кислот, PCl_5 , конц. $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}^{23}$, трифенилметильного катиона²⁴.



В растворе фосфорной кислоты циклогентатриен 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 (карбоксония, карбамония), которые и отрывают гидрид-ион от циклогентатриена.



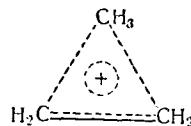
1,3-диоксолений Meerwein¹⁵ также отрывает гидрид-ион от циклогентатриена с образование иона тропилия:



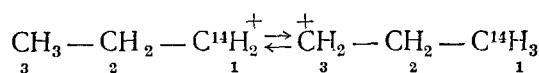
Возникновение иона тропилия в реакциях очень легко обнаруживается, так как ион тропилия образует нерастворимый хлорплатинат $(C_7H_7)_2PtCl_6$, а с ацетилацетоном циклогептатриенилацетилацетонат $CH_3COCH(C_7H_7)COCH_3$ (т. пл. 123—124° из петролейного эфира)²⁵.

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

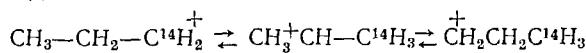
В последнее время, наряду с исследованием гидридных перемещений к стабильным ионам карбония, дальнейшее развитие получили также работы, в которых изучены гидридные перемещения с участием нестабильных ионов карбония. Недавно при помощи меченых атомов были открыты реакции, основанные на изомеризации пропил-катиона. Так, например, Робертс и Хэлман²⁶ нашли, что при действии азотистой кислоты на пропиламин — $C_{(1)}^{14} : CH_3CH_2 C_{(3)}^{14}H_2NH_2$ 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 Шаткина²⁷ вновь обратились к изучению механизма реакции пропиламина- C_1^{14} 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 пропилкатаиона миграцией гидрид-иона, протекающей либо в одну стадию от $C_{(3)}$ к $C_{(1)}$:



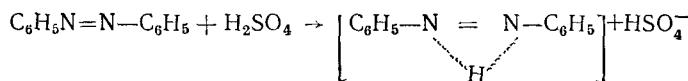
либо в две стадии:



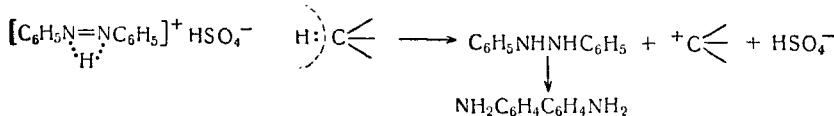
Второй из приведенных механизмов изомеризации пропил-катаиона аналогичен механизму, предложенному Уитмором⁴ для изомеризации ионов карбония, а также механизму изомеризации ионов карбония, полученных из углеводородов при действии серной кислоты¹¹ или хлорида алюминия²⁸.

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

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

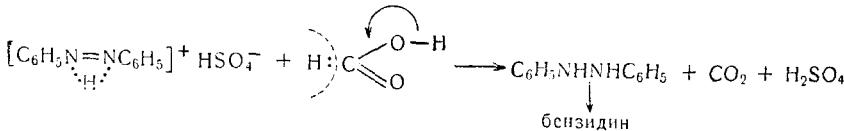


В результате присоединения гидрид-иона он превращается в гидразобензол, который в присутствии кислоты, как известно, перегруппировывается в бензидин:

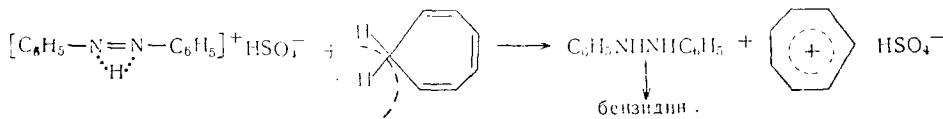


Авторы нашли, что протонизированный азобензол способен отнимать гидрид-ион от органических веществ весьма разнообразных классов, сам превращаясь в бензидин. При этом в ряде случаев реакцию гидридного перемещения удавалось установливать лишь по образованию бензидина. Вторыми продуктами реакции в большинстве 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, дубутиловым эфиром, бензолом, тиофеном, нитробензолом, циклогексаном, *n*-гексаном.

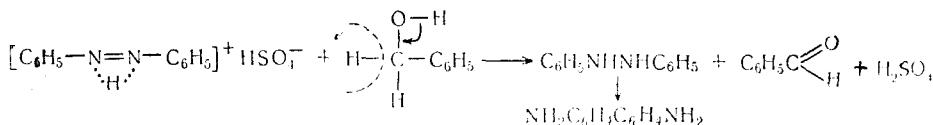
Однако в ряде случаев авторам удалось идентифицировать оба продукта реакции. Так, при взаимодействии протонизированного азобензола с муравьиной кислотой помимо бензидина было установлено образование углекислоты:



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



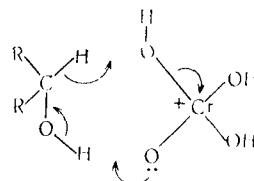
При взаимодействии с бензиловым спиртом, в качестве второго продукта реакции, был обнаружен бензальдегид:



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 Рочек и Крупичка предложили циклическую схему:



в которой самой медленной стадией является перемещение гидрид-иона к кислороду хромовой кислоты. Для выяснения правильности предложенной схемы Рочек³⁴ изучил кинетику реакции окисления большого числа первичных алифатических и жирноароматических спиртов с различными заместителями общей формулы RCH_2OH . При этом рассматривалось индуктивное влияние заместителей. Применив уравнение Гамметта — Тафта, Рочек 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 $\log = K/K_0 \sigma^*$. 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 , $(CH_3)_3N$, $CNCH_2$, $ClCH_2C_6H_5$, HOC_6H_5 , 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 уверен механизм, предложенный ранее Вестгеймером³⁸, по которому стадией, определяющей скорость реакции является перемещение прото-

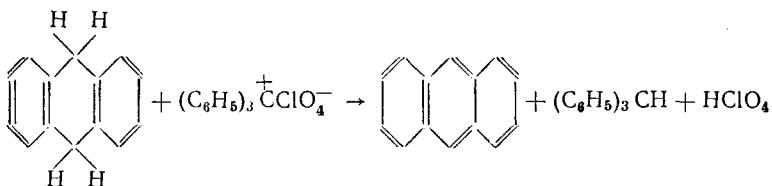
* Исключением являются метиловый спирт ($R=H$), бензиловый спирт ($R=C_6H_5$) и перхлорат холина ($R=(CH_3)_3NCH_2$).

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 дегидрогенация дигидроароматических соединений под действием хинонов объясняется гидридным перемещением.

Бонтрон и Рейд⁴⁰ действовали на дигидроантрацен, тетрагидропиран 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. Н. О. Ритчард, Н. А. Скиппер, 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, Soc. **66**, 1531 (1944).
6. R. B. Woodward, N. L. Wendeler, F. J. Brutschy, Там же, **67**, 1426 (1945).
7. Hammatt, *Physical Organic Chemistry*, стр. 350.
8. E. Pfeil, Ber., **84**, 229 (1951).
9. С. В. Pollard, D. С. Yopg, J. org. Chem., **16**, 661 (1951).
10. А. И. Титов, А. Н. Барышникова, ЖХХ, **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. И. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН, **85**, 1045 (1952).
13. Н. Дино, Г. Питерсон, Дж. Сайнес, Усп. химии, **30**, 801 (1961).
14. Н. Мегеин, V. Hederich, H. Kotschel, K. Wunderlich, Lieb. Ann., **635**, 1 (1960).
15. Н. Мегеин 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. Nozoc, 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. Hartman, D. I. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4557 (1957).
25. K. Сопгов, Там же, **81**, 5461 (1959).
26. J. Roberts, M. Налтапп, 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. Несмейнов, Р. В. Головня, ДАН **133**, 1337 (1960).
30. Si Yung Yen, H. N. Jaffé, *Org. Chem.*, **24**, 717 (1959).
31. J. Nescoiu, C. D. Nenitzescu, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 87.
32. J. Roček, J. Kgrpička, Там же, **1957**, 1668.
33. J. Roček, J. Kgrpička, *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 (1960).
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
