

УДК 547.311 : 547.518 : 542.97

ЦИКЛООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА И π -КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ*

Г. Вилке

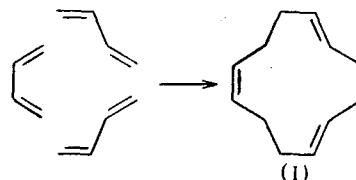
ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	687
2. Циклические и линейные олефины из метилбутадиена	689
3. Изомеризация циклододекатриена-1,5,9. Тривинилциклогексан и дивинилциклооктен	690
4. Пергидро-9 β -борфенолин	691
5. Обсуждение механизма синтеза циклододекатриена	692
6. Новые π -комpleксы никеля (Ni^{10})	694
7. Образование циклододекатриена на никелевых катализаторах	696
8. Бис-(π -аллил)никель	697
9. Совместная циклическая олигомеризация; циклодекадиен-1,5	701
10. Другие π -алильные комплексы переходных металлов	703
11. Циклические олигомеры бутадиена (со-олигомеры) как исходные продукты для дальнейших превращений	703

1. Введение

В основу работы положено неожиданное наблюдение того факта, что катализатор Циглера^{1,2}, приготовленный из тетрабутилтитаната и триэтилалюминия, димеризующий этилен в бутен-1³, легко превращает бутадиен в полибутадиен-1,2⁴⁻⁶. Таким образом, этилен и бутадиен реагируют по-разному с одним и тем же катализатором. Это заставило нас исследовать превращения бутадиена, происходящие с типичным катализатором полимеризации этилена⁷.

Первые опыты были проведены в конце 1955 г. Катализатор был приготовлен из четыреххлористого титана и диэтилалюминийхлорида ($Ti : Al = 1 : 4,5$) в инертном углеводороде. Этот катализатор быстро превращает этилен в полиэтилен. Столь же энергично реагирует бутадиен. Однако в результате реакции получается тример бутадиена, причем исключительно *транс, транс, цис*-циклододекатриен-1,5,9 (I), с выходом более 80%^{8,9}:



Таким образом, различие в поведении этилена и бутадиена подтвердилось еще раз. Наиболее интересным здесь является не легкость про-

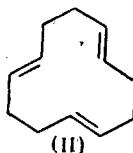
* Перев. с англ. Л. К. Луневой из Angew. Chem. (International Edition), 3, 105 (1963).

ведения синтеза, а факт образования углеводородного кольца средних размеров.

Позже стало известно, что некоторые лаборатории в это же время занимались изучением отношения бутадиена и изопрена к катализаторам Циглера. Целью всех этих исследований был синтез новых видов каучука. Наиболее удачной такой попыткой можно считать синтез 1,4-*цик*-полиизопрена¹⁰, который наиболее близок к натуральному каучуку.

С другой стороны, эти исследования показали, что бутадиен также может превращаться в 1,4-*транс*-полибутадиен¹¹ в присутствии катализаторов Циглера, полученных из четыреххлористого титана и диэтилалюминийхлорида. Катализаторы, которые ускоряют эту реакцию, должны содержать значительно меньше диэтилалюминийхлорида ($Ti : Al = 1 : 0,5$). При изменении этого молярного отношения от $Ti : Al = 1 : 0,5$ до $Ti : Al = 1 : 5$, полимеры образуются все в меньших и меньших количествах, пока, наконец, почти исключительно будет получаться циклический тример I. В этой реакции не надо применять особые приемы, предложенные для получения циклов средних размеров¹²⁻¹⁴, так как затруднения, возникающие при образовании этих циклов, в данном случае либо преодолеваются при помощи катализатора¹⁵, либо не возникают вовсе (см. образование циклооктатетраена из ацетилена по Реппе).

В последующих наших исследованиях мы иногда приготавляли даже более активные катализаторы циклизации (Г. Брейль). Например, катализатор такого типа получался обработкой диэтилалюминийгидрида хлористым алюминием в бензole, с последующим добавлением четыреххлористого титана. При пропускании через полученную суспензию бутадиена при 40° и нормальном давлении (необходимо очень эффективное охлаждение) образуется циклододекатриен с 90—95%-ным выходом; катализатор, содержащий 1 г титана используется для конверсии 800—1200 г бутадиена в час. Таким образом, реакция протекает очень быстро и с высокой степенью избирательности. Другой активный катализатор, который не содержит алюминийорганического соединения, получается при перемешивании гидрида кальция и хлористого алюминия в бензole в течение нескольких часов, после чего добавляют четыреххлористый титан (300—500 г бутадиена в час на 1 г титана; 80—85%-ный выход циклододекатриена). Наконец, четвертый катализатор (Г. Мюллер) полученный из хромилхлорида и триэтилалюминия в бензole, способствует образованию смеси, содержащей 60 частей — *транс*, *транс*, *транс*- и 40 частей *транс*, *транс*, *цик*-циклододекатриена (II). Эти изомеры можно легко разделить, так как *транс*, *транс*, *транс*-изомер кипит ниже, чем *транс*, *транс*, *цик*-производное. Кроме того, первый изомер очень хорошо кристаллизуется:



Забегая вперед, следует отметить, что *цик*, *цик*, *транс*-циклододекатриен, третий из четырех возможных стереоизомеров, успешно был синтезирован позже. Это соединение еще труднодоступно и настолько мало исследовано, что все последующие данные относятся лишь к двум изомерам, а именно, к *транс*, *транс*, *транс* и *транс*, *транс*, *цик*-циклододекатриену. Некоторые свойства этих трех изомеров приведены в табл. 1.

О строении этих соединений можно судить по данным ИК-спектров, если принять во внимание значения коэффициентов погашения. Грин-

вуд и Морис¹⁶, очевидно, не приняли во внимание эти данные и поэтому допустили ошибку, считая, что первым был открыт *цис, цис, транс*-изомер.

ТАБЛИЦА 1
Свойства трех изомеров циклододекатриена-1,5,9

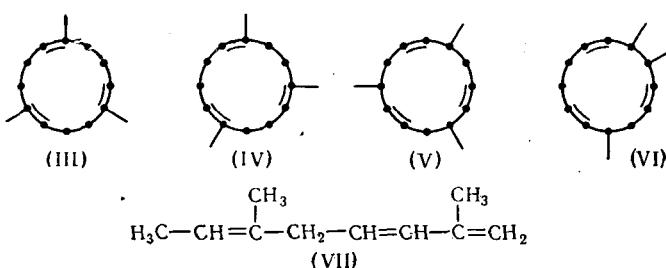
Циклододекатриен	Т. пл., °C	Т. кип., °C/10 mm	n_d^{20}
<i>Транс, транс, транс-</i>	+34	96	1,5005 *
<i>Транс, транс, цис-</i>	-16,8	98	1,5078
<i>Цис, цис, транс-</i>	-9 до -8	106	1,5129

* Экстраполяция на основании измерения n_d^{20} смесей, содержащих *транс, транс, транс* и *транс, транс, цис*-циклододекатриены.

Характерным свойством обоих изомеров циклододекатриена является способность к присоединению нитрата серебра. При добавлении *транс, транс, цис*-циклододекатриена или *транс, транс, транс*-циклододекатриена к спиртовому раствору нитрата серебра сразу выпадает осадок, который представляет собою кристаллические комплексы формулы ЦДТ·2AgNO₃*. *Транс, транс, транс*-циклододекатриеновый комплекс может быть перекристаллизован из этанола без изменения состава, в то время как комплекс с *транс, транс, цис*-циклододекатриеном при перекристаллизации теряет 1 моль нитрата серебра. Изомеры могут быть вновь выделены из комплексов при добавлении водного раствора хлористого натрия.

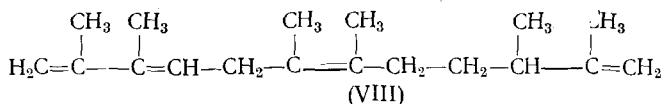
2. Циклические и линейные олефины из метилбутадиена

При тримеризации метилбутадиена с вышеописанными катализаторами, Мюллером и Каминским было показано, что введение в конъюгированную систему метильных групп оказывает сильное влияние на ход реакции. Изопрен, пиперилен, 2,3-диметилбутадиен невозможно превратить в двенадцатичленное циклическое соединение столь же избирательно, как бутадиен. Из изопрена и пиперилена была получена смесь стереоизомеров триметилциклододекатриена от III до VI. С изопреном, наряду с другими продуктами, образуется линейный димер (VII):



2,3-Диметилбутадиен с хорошим выходом образует линейный тример (VIII) при использовании упомянутого выше катализатора, содержащего хром, чем совершенно отличается от поведения других соединений:

* В тексте используются следующие сокращения: ЦДТ — циклододекатриен-1,5,9; ЦОД — циклооктадиен-1,5; ЦОТ — циклооктатриен; ЦДД — циклодекадиен-1,5.

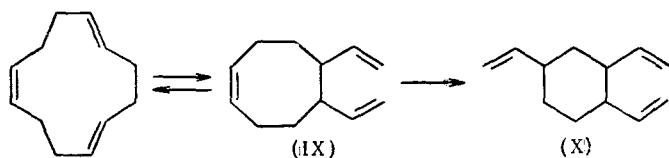


В ходе реакции, приводящей к образованию продуктов (VII) и (VIII), катализатор, кроме активации C—C связи, вызывает миграцию водородных атомов. Строение линейных и циклических соединений было определено реакциями деградации.

3. Изомеризация циклододекатриена-1,5,9. Тривинилциклогексан и дивинилциклооктен

Два изомера циклододекатриена не могут перегруппировываться один в другой при использовании обычных методов изомеризации олефинов; оказалось, что они чрезвычайно стабильны. Однако изомеризация происходит, если ацетилацетонат Cr^{3+} обрабатывают триэтилалюминием в присутствии одного или двух изомеров циклододекатриена и смесь затем нагревают до 200° . В этих условиях *транс,транс,транс*-циклододекатриен изомеризуется с меньшей скоростью, чем *транс,транс,цикло-циклогексан*. Каждый изомер частично перегруппированывается один в другой. Основным продуктом перегруппировки является смесь изомерных соединений, но состав ее еще точно неизвестен. Возможно, что в этом случае происходят трансаннулярные переходы. По-видимому, *транс,транс,транс*-циклододекатриен является более стабильным изомером.

В свете каталитической изомеризации¹⁷ интересно было исследовать термическую стабильность обоих циклододекатриенов*. Небольшие количества изомерных соединений были обнаружены только при температуре выше 400° . При 500° изомеризуется приблизительно 20% *транс,транс,цикло-циклогексан* и приблизительно 5% *транс,транс,транс*-циклододекатриена. Таким образом *транс,транс,транс*-изомер термически более устойчив. Продукты превращения кипят приблизительно на 20° ниже, чем циклододекатриены и могут быть легко выделены. Определение состава показало, что эти продукты состоят из смеси геометрических изомеров 1,2,4-тривинилциклогексана (X):

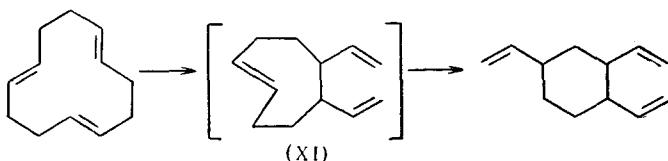


Если процесс проводят длительное время, то выход этих продуктов достигает 90—95%. Для этого образующиеся за один проход тривинилциклогексаны немедленно отгоняют, и непревращенная часть вещества возвращается в систему. Теоретически возможно существование четырех геометрических изомеров 1,2,4-тривинилциклогексана; действительно, все четыре соединения были обнаружены при помощи газовой хроматографии. Для доказательства наличия этих структур смесь гидрировали в триэтилциклогексаны, из которых при дегидрировании был получен 1,2,4-триэтилбензол. Это позволило точно определить положения трех винильных групп в тривинилциклогексанах. Столь однозначная термическая изомеризация циклододекатриена является удивительной. По-ви-

* Оба соединения не изменяются при пропускании их через трубку, заполненную спиральями из нержавеющей стали при 400° и 20 мм рт. ст.

димому, первой стадией является перегруппировка Копа¹⁸, в результате которой образуется дивинилциклооктен (IX); затем IX перегруппированывается в тривинилциклогексан. Таким образом, 1,2,4-положение заместителей находит объяснение. Кроме того, тщательное фракционирование около 5 кг сырого продукта термической изомеризации приводит к получению 100 г углеводорода, температура кипения которого находится между температурами кипения 1,2,4-тривинилциклогексана и циклододекатриена, по всей вероятности, это 1,2-дивинилциклооктен (IX). Точное определение его конфигурации реакциями деградации и встречным синтезом еще не осуществлены. Все свойства, исследованные до сих пор, согласуются с предполагаемой структурой. В условиях термической изомеризации циклододекатриена из дивинилциклооктена образуются и *транс,транс,цис*-циклододекатриен, и тривинилциклогексан. Равновесие между циклододекатриеном и дивинилициклооктеном, по-видимому, устанавливается при высоких температурах, в дальнейшем оно сдвигается из-за образования 1,2,4-тривинилциклогексана. Так как эта вторая стадия, очевидно, необратима, циклододекатриен количественно перегруппированывается в тривинилциклогексан.

Дивинилциклооктен до сих пор был выделен только при термической изомеризации *транс,транс,цис*-циклододекатриена. Этот факт, можно объяснить, если предположить, что в результате перегруппировки Копа из *транс,транс,транс*-циклододекатриена образуется дивинилциклооктен (XI) с двойной связью в кольце в *транс*-положении:

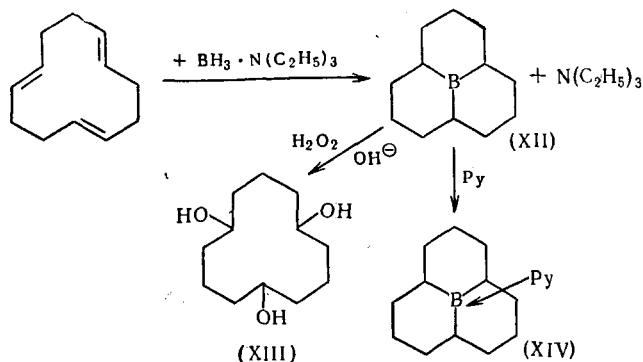


Напряжение в этом кольце будет так велико, что соединение, по-видимому, немедленно начнет изомеризоваться и таким образом не будет находиться в продуктах реакции. Наоборот, если перегруппировке Копа подвергаются обе *транс*-двойные связи циклододекатриена, то образуется дивинилциклооктен с *цис*-двойной связью в кольце. Превращение дивинилциклооктена в тривинилциклогексан протекает с небольшой скоростью и поэтому как промежуточный продукт он может быть определен количественно. Необходимость проведения изомеризации при высокой температуре (500°) показывает, что напряжение в циклододекатриенах не облегчает перегруппировку Копа.

4. Пергидро-9b-борфенолен

Модели Стьюарта — Бриглеба циклододекатриенов-1,5,9 можно легко построить. Модели *транс*, *транс*, *транс*- и *транс*, *транс*, *цис*-изомеров чрезвычайно гибки. Можно видеть, что в центре обеих моделей имеется свободное пространство. Это находится в соответствии с тем, что гидроборирование¹⁹, например, N-триэтилборазолом, циклододекатриенов (особенно, *транс*, *транс*, *транс*-изомера) приводит к получению пергидро-9b-борфенолена (XII) *:

* Эти опыты проводились совместно с доктором Р. Кестером. Впервые эти результаты были доложены Кестером и Вилке на XVI Международной конференции по чистой и прикладной химии в Париже в 1957 г.



Если предположить, что три валентности атома бора в этом соединении также находятся в состоянии sp^2 -гибридизации (нормальные соединения триалкилбора имеют тригонально-планарную конфигурацию²⁰) то, действительно, центр 12-членного кольца будет занимать атом бора. Это предположение согласуется с тем фактом, что плотность соединения с атомом бора в центре ($d_4^{25} = 0,930$) значительно выше плотности циклододекатриена ($d_4^{25} = 0,888$) и выше плотностей соответствующих три- π -алкильных соединений бора. Таким образом, повышение молекулярного веса не приводит к соответствующему увеличению молярного объема. Если пренебречь внутримолекулярными силами, то наблюдаемое повышение плотности позволяет сделать вывод, что несмотря на присоединение молекулы BH_3 к циклододекатриену, объем образующегося цикла не увеличивается. Простейшим объяснением этого является предположение о заполнении свободного пространства внутри молекулы циклододекатриена. Замечательно, что оба эти трифункциональных соединения, циклододекатриен и BH_3 , реагируют с образованием простого мономерного соединения с почти количественным выходом. Повидимому, *транс*, *транс*, *транс*-циклододекатриен расположен к захвату молекулы BH_3 .

При окислении **XII** щелочным раствором H_2O_2 в метиловом спирте легко получается циклододекантриол (т. пл. 183,5—184°), который хорошо кристаллизуется и, по-видимому, представляет собою единственный стереоизомер.

Наиболее вероятно, что гидроксильные группы в этом соединении связаны с 1,5 и 9 углеродными атомами (**XIII**). Химические свойства показывают, что атом бора находится в окружении С-атомов цикла. Водород не реагирует с этим соединением в среде триэтиламина под давлением при 200—220°; обычные бортриалкилы в тех же условиях расщепляются с образованием N -триэтилборазана и углеводорода, получающегося из алкильных групп²¹. В то же время, атом бора в пергидро-9-*b*-борфенолене может образовать четвертую координационную связь с соединением, являющимся донором электронов, например с пиридином (**XIV**), т. е. атом бора может осуществлять sp^3 -гибридные связи, даже если он целиком входит в цикл.

5. Обсуждение механизма синтеза циклододекатриена

Поскольку циклододекатриены образуются легко из бутадиена под влиянием описанных выше катализических систем, интересно изучить течение этой реакции.

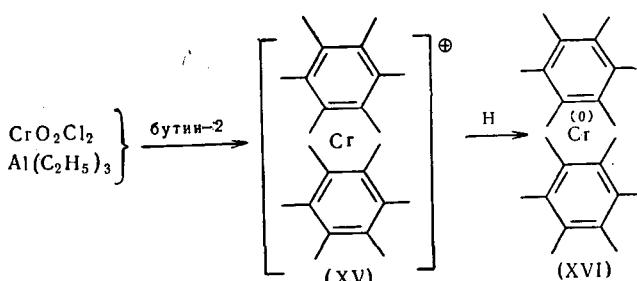
Так как в присутствии таких катализаторов из олефинов образуются высокомолекулярные соединения, то настоящую реакцию также можно рассматривать как ступенчатое присоединение трех бутадиеновых мо-

лекул, т. е. как нормальную цепную полимеризацию, в которой растущая цепь обрывается за счет циклизации после третьей стадии. Можно предположить, что в этой реакции конец цепи всегда соединяется с началом цепи, так же как в случае ацилоиновой конденсации по Прелогу²², которая преимущественно протекает на поверхности металлического натрия.

В данном случае, применение принципа разбавления, принятого в синтезе средних или больших циклов из α,ω -дифункциональных насыщенных полиметиленов не оправдано¹³. В новом синтезе циклододекатриена концентрация бутадиена, присутствующего в реакции, высокая. Реакцию с бутадиеном можно проводить даже под давлением, как ранее было описано для различных вариантов реакции, используя катализаторы, содержащие никель (см. ниже). Тем не менее, возможность замыкания цикла при росте цепи не может быть полностью исключена. В настоящее время мы не располагаем методами для систематического исследования стремления полимерных ненасыщенных цепей к образованию циклов.

Можно предположить второй путь образования циклододекатриена, согласно которому, активный участок металлоорганических смешанных катализаторов, принимающий участие в полимеризации этилена и α -олефинов^{23, 24, 25}, будет также активным в настоящей реакции. По-видимому, настоящая реакция отличается от полимеризации олефинов тем, что переходные металлы, которые находятся в катализаторах в низшем валентном состоянии, будут стремиться заполнить свою электронную оболочку как можно больше для того, чтобы иметь конфигурацию инертного газа. Это обуславливает вхождение атомов переходных металлов в π -электронную систему конъюгированных двойных связей молекул бутадиена и приводит, таким образом, к образованию π -электронных комплексов. Три молекулы бутадиена, необходимые для образования циклододекатриена, тем самым, могут, с одной стороны, принять положение, благоприятствующее замыканию кольца, с другой стороны,— образуется активное переходное состояние, из которого возникают три новых C—C-связи. Образование этих C—C-связей приводит к исчезновению двойных связей и уменьшению числа π -электронов в системе. Поэтому циклододекатриен менееочноочно связан с переходным металлом. Он либо спонтанно выделяет металл, либо вытесняется свободными молекулами бутадиена.

Опыты с никелевыми катализаторами доказывают неточность этой концепции. Еще не проводились соответствующие опыты с катализаторами, содержащими титан или хром, хотя уже первый модельный опыт с катализатором, приготовленным из хлористого хромила и триэтилалюминия, дал результат. Например, бутин-2 с катализатором, первоначально содержащим одновалентный хром, образует водорастворимый катион дигексаметилбензолхрома (Cr^{1+}) (XV), который превращается в дигексаметилбензольхром (Cr^0) (XVI) при восстановлении водородом²⁶. Это приводит к заключению, что шесть молекул бутина-2 реагирует с



одним атомом хрома, входящим в катализатор таким образом, что электронная система молекул бутина-2, взаимодействует с электронами атома хрома.

В результате такого взаимодействия образуются две ароматических циклических системы, каждая из трех молекул бутина-2, превращающихся в момент образования в стабильный ареновый комплекс²⁷.

6. Новые π-комплексы никеля (Ni^0)

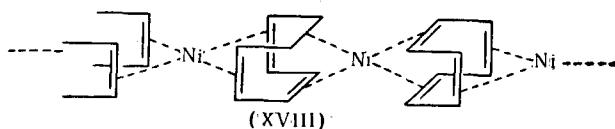
Поскольку никель исключительно легко образует π -комpleксы с олефинами, опыты с катализаторами, содержащими хром или титан, не проводились. Комплексы никеля обладают высокой активностью в реакциях образования циклических олигомеров. Благодаря исследованиям Кренера был найден общий метод получения π -комплексов переходных металлов. Этот метод можно также использовать для получения менее устойчивых комплексов. Соединения переходных металлов восстанавливаются в присутствии доноров электронов (в частности, олефинов). Восстановителями могут быть алкилы металлов (в основном алькильные производные алюминия) или гидриды металлов. Нестабильные алкилы и гидриды переходных металлов образуются, очевидно, в виде интермедиатов.

Этим путем было синтезировано большое число никелевых комплексов. С особенной легкостью получается кристаллический желтый бис-(циклооктадиен-1,5)-никель (Ni^0) (XVII)²⁸ при использовании циклооктадиена-1,5 в качестве донора электронов. Данные ИК-спектров и спектров ЯМР показали, что все двойные связи молекул циклооктадиена в этом соединении образуют π -связи с атомом никеля, т. е. атом никеля достигает конфигурации инертного газа. Еще неясно, какая здесь конформация, тетрагонально-планарная (XVIIa) или тетраэдрическая (XVIIb).



$ЦОД_2 \cdot Ni^0$ является первым олефиновым комплексом никеля (Ni^0), который был выделен в чистом виде. Это соединение реагирует с водородом, образуя циклооктан и высокоактивный никель, который может катализировать гидрирование бензола при 20° и обычном давлении. Окись углерода вытесняет циклооктадиен из комплекса, при этом образуется карбонил никеля.

Из циклооктатетраена и никеля образуется комплекс такого же типа, который имеет состав $ЦОТ \cdot Ni$ (XVIII)²⁹. XVIII получен в виде черных кристаллов с металлическим блеском, которые лишь слабо растворимы, реагируют с H_2 и CO . Возможно, что это вещество является полимером:

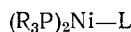
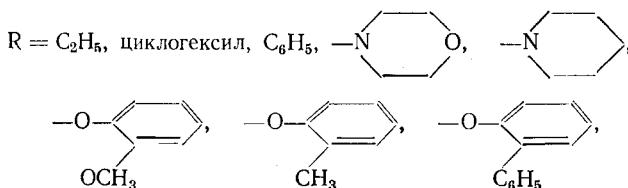
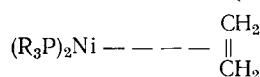


Несколько других примеров²⁹ (Г. Хормаш) приведены в табл. 2.

Соединения, упомянутые в табл. 2, так же как и соединения, которые будут рассматриваться далее, являются первыми известными комплексами, в которых атом никеля (Ni^0) окружен только тремя лигандами и поэтому может иметь, по крайней мере, 16 электронов на своей внешней оболочке. Во всех приведенных соединениях олефиновые лиганда могут быть замещены другими соединениями, обладающими электронодонорными свойствами²⁹.

ТАБЛИЦА 2

Некоторые новые комплексы никеля (Ni^0) с олефинами



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5; \quad \text{L} = \text{стирол, } \alpha\text{-метиличистирол, стильбен, толан, бутин-2, циклооктадиен-1,5.}$

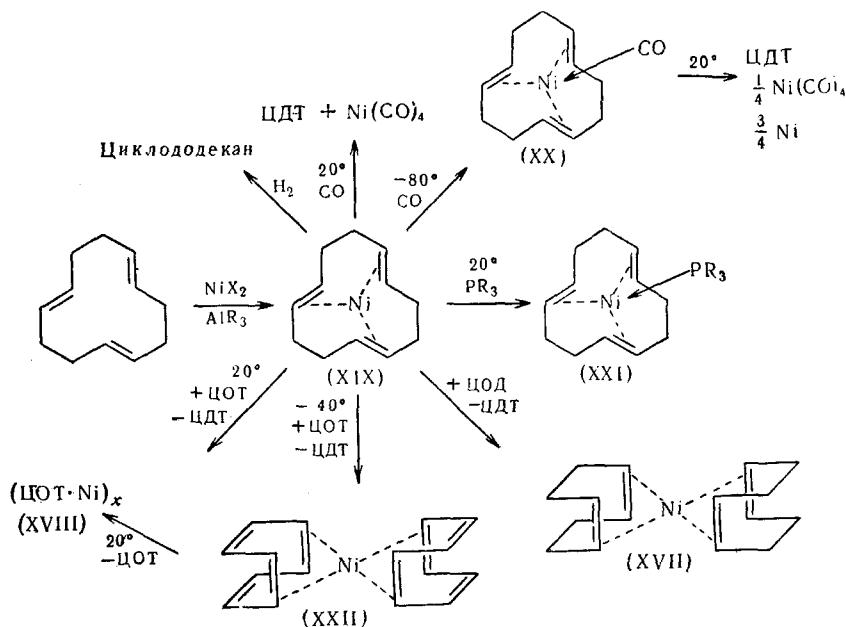
$\text{R} = \text{циклогексил; L} = \text{гексен-1, пропилен.}$

Комплекс ЦДТ· Ni^0 (XIX), полученный из циклододекатриена и никеля по методу, описанному выше, представляет особый интерес в связи с циклотримеризацией бутадиена²⁸. Соединение кристаллизуется в виде темно-красных пластинок и может быть сублимировано в вакууме. По данным ИК-спектра все три двойные связи циклододекатриена связаны с никелем.

Соединение мономерно как в паровой газовой фазе, так и в растворе. Атом никеля координационно-ненасыщен, т. е. на его внешней оболочке находится максимум 16 электронов. Комплекс чрезвычайно неустойчив на воздухе, но устойчив к воде. Он реагирует с водородом, образуя циклододекан и никель. Его структура подобна структуре пергидро-9b-борфеналена (XII). Это также подтверждается тем, что с никелем может образоваться четвертая координационная связь: комплекс присоединяет одну молекулу CO при -80° , при этом образуется белый кристаллический продукт (XX), который разлагается при 0° . С фосфинами он образует стабильный аддукт в отношении I : I (XXI).

В комплексе с фосфином связи никель — циклододекатриен прочнее, так как, по-видимому, становится возможным смешение электронов от металла к C—C-связи. В настоящее время нельзя решить, действительно ли атом никеля находится в центре кольца, т. е. образует с циклододекатриеном тригонально-планарную систему, или он находится вне кольца. Этот вопрос может быть разрешен рентгеноструктурными исследованиями.

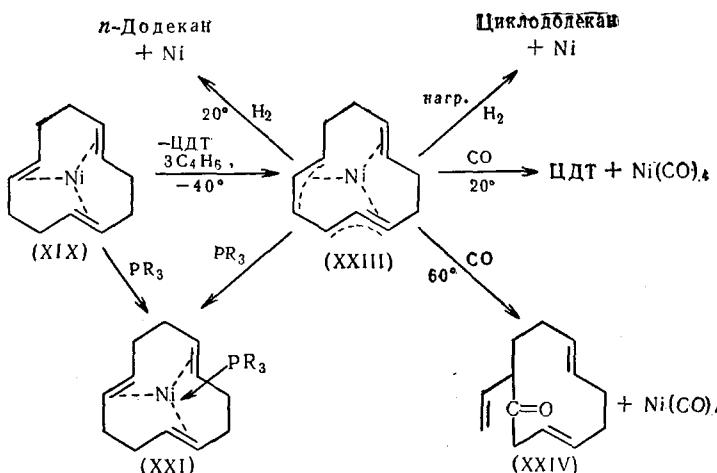
Комплекс ЦДТ· Ni^0 идеален для изучения реакций замещения²⁸. Склонность никеля к заполнению своей внешней оболочки, имеющей 16 электронов, до оболочки инертного газа, обусловливает легкость протекания реакции замещения циклододекатриена на другие лиганды. Например, циклооктадиен моментально замещает циклододекатриен с образованием уже упоминавшегося комплекса $(\text{ЦОД})_2 \cdot \text{Ni}$ (XVIII). Аналогично, при 20° получается с циклооктатетраеном $[\text{ЦОТ} \cdot \text{Ni}]_x$ (XVIII). С избытком циклооктатетрана при -40° также может быть получен $(\text{ЦОТ})_2 \cdot \text{Ni}$ (XXII)³⁰, который при 20° образует $(\text{ЦОТ} \cdot \text{Ni})_x$:



7. Образование циклододекатриена на никелевых катализаторах

Взаимодействие циклододекатриен-никеля (Ni^0) и бутадиена (М. Крёнер, С. Богданович) является наиболее интересной реакцией этого типа и ключем к пониманию механизма синтеза циклододекатриена. Избыток бутадиена реагирует с ЦДТ- Ni^0 при 20° ; циклододекатриен, всегда присутствующий в комплексе, вытесняется, а из бутадиена в гомогенной фазе гладко образуется снова циклододекатриен. Вытесняющийся из комплекса никель* совершенно неожиданно катализирует при 20° образование двенадцатичленного кольца.

Аналогичные результаты получались при обработке при 20° ($\text{ЦОД})_2 \cdot \text{Ni}$ бутадиеном. В этих опытах мы получали вначале небольшие количества *транс,цис,цис*-циклододекатриена, наряду с *транс,транс* и *транс,транс,цис*-циклододекатриеном³⁰. При обработке



* Никель присутствует в комплексе с лигандами, которые все могут быть замещены бутадиеном.

ЦДТ · Ni⁰ при —40° избытком бутадиена циклододекатриен также немедленно вытесняется, но новые молекулы циклододекатриена в этом случае не образуются. На каждый моль комплекса расходуется только три моля бутадиена. Из реакционной смеси было выделено соединение C₁₂H₁₈Ni, которое кристаллизуется ниже 20°.

Строение **XXIII** рассматривается в ³¹.

Образование **XXIII** интерпретируется следующим образом: 3 молекулы бутадиена образуют цепь из 12 углеродных атомов, при этом образуются — двойная связь, находящаяся в *транс*-положении, и две конечные π -аллильные группировки ^{32–35}. Первое известное π -аллильное металлоорганическое соединение (C₃H₅PdCl)₂ было получено Шмидтом и Хафнером ^{32, 33}. π -Аллильная система в том виде, в каком она описана здесь, впервые была предложена для C₃H₅Co(CO₃) ³⁴. (C₃H₅NiBr)₂ был описан Фишером и Бюргером ³⁵.

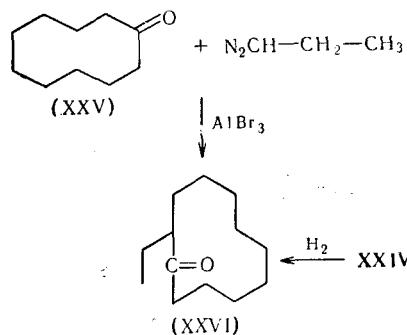
Два π -электрона двойной связи, также как и шесть π -электронов шести аллильных углеродных атомов (*sp*-гибридизация) образуют связи с атомом никеля в комплексе. Формально в этом соединении никель двухвалентный. На схеме показаны некоторые реакции, которые находятся в согласии с предполагаемой структурой.

Гидрирование **XXIII** приводит к получению *n*-додекана с количественным выходом, что является одновременно характеристикой этого продукта.

Нагревание **XXIII** без гидрирования приводит к отщеплению циклододекатриена. Тот же результат получается при действии доноров электронов, например: окиси углерода, фосфинов и бутадиена. При реакции с фосфинами, которая проводится в мягких условиях при молярном отношении реагентов 1 : 1, без вытеснения идет замыкание цикла циклододекатриена. Полученные при этом продукты (**XXI**) идентичны продуктам, полученным из циклододекатриеникеля и фосфинов. Неожиданным образом протекает реакция с окисью углерода при низкой температуре. При низкой температуре, в отличие от реакции при 20°, молекула окиси углерода входит в углеродный скелет.

При реакции с карбонилом никеля с хорошим выходом получается винилциклоундекадиенон (**XXI**). Строение кетона также было доказано встречным синтезом 2-этилциклоундеканона (**XXVI**) из циклодеканона (**XXV**) и диазопропана по методу Мюллера с сотрудниками ^{36, 37}.

Соединение **XXVI** идентично соединению, полученному гидрированием **XXIV**

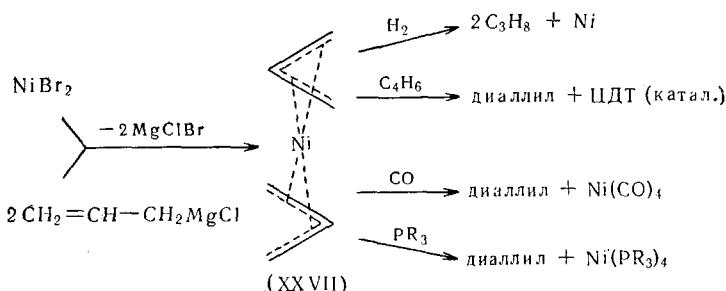


8. Бис-(π -аллил)никель

Для совершенно точного доказательства структуры соединений **XXIII** может служить синтез бис-(π -аллил)-никеля.

На основании того, что наличие 16 электронов уже достаточно для образования стабильных комплексов, можно предполагать, что бис-

(π -аллильный) комплекс никеля (XXVII) (формально никель двухвалентен) также может быть стабильным³⁸. Действительно, это соединение было синтезировано очень легко из аллилмагнийхлорида и безводного бромистого никеля. Это — желтый продукт, отгоняющийся с эфиром, кристаллизующийся ниже 1° в виде длинных игол. Он самовоспламеняется на воздухе, но эфирный раствор его абсолютно устойчив по отношению к воде. ИК- и ЯМР-спектры соответствуют предполагаемой структуре. Еще неизвестно, как расположены две планарные π -аллильные системы вокруг атома никеля.



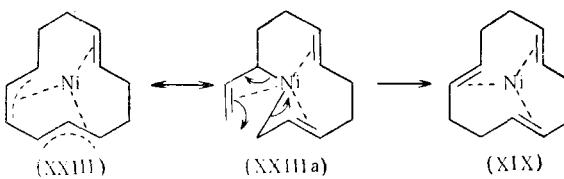
Свойства бис-(π -аллил)-никеля соответствуют свойствам соединения **ХХIII**. Бис- π -аллильный комплекс никеля при восстановлении водородом образует пропан и металлический никель. Реакция с соединениями, обладающими электронодонорными свойствами, приводит к рекомбинации двух аллильных групп с образованием диаллила, аналогично реакции замыкания цикла **ХХIII**. Наряду с диаллилом в присутствии СО или $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, образуется карбонил никеля или $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ ³⁸. Аналогично протекают реакции с циклооктадиеном или циклооктатетраеном. Бутадиен каталитически тримеризуется в циклододекатриен, реакционная смесь содержит также диаллил, который образуется на первой стадии. Введение окиси углерода в комплекс при низкой температуре еще не осуществлено.

Таким образом, было доказано что синтез циклодекатриена из бутадиена осуществляется через следующие стадии, протекающие на никеле, выделяющемся из комплекса:

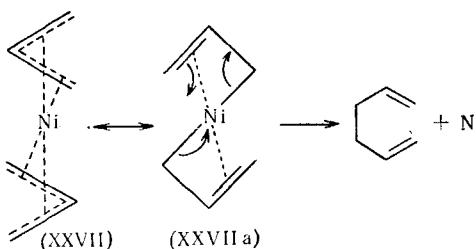
1. Замещение бутадиеном лигандов, слабо связанных с никелем.
2. Образование связей трех молекул бутадиена с никелем, приводящее к получению C_{12} -цепи, концы которой связываются с никелем в виде π -аллильных группировок.
3. Замыкание кольца при нагревании или взаимодействии с донорами электронов и образование, в зависимости от условий реакции, циклодекатриениникеля, в котором четыре координационных валентности связаны с молекулой — донором электронов.
4. Вытеснение или замещение циклодекатриена избытком донора электронов, в частности бутадиеном.

Стадией, определяющей скорость реакции, является внутримолекулярная перегруппировка бис- π -аллильной системы, которая была выделена в виде довольно устойчивого промежуточного соединения. Перегруппировка обусловлена переходом концевых углеродных атомов в **ХХIII** из состояния sp^2 - в sp^3 -гибридизацию. Весь процесс можно охарактеризовать как сдвиг электронов, используя классическую формулу (XXIIIa) *.

* (XXIIIa) — одна из нескольких возможных формул.



Поэтому формально валентное состояние никеля должно непрерывно изменяться от Ni^0 к Ni^{2+} в процессе реакции. Внутrimолекулярная стадия реакции может быть ускорена донорами электронов, которые взаимодействуют с **XXIII**. Образование диаллила из **XXVII** можно объяснить так же.



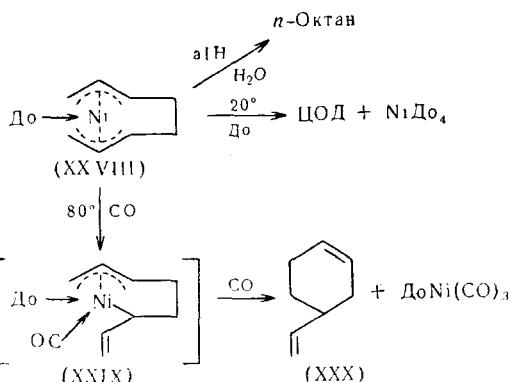
Синтез циклододекатриена на никеле — это одна из нескольких реакций, в которой стало возможным выделение продуктов каждой стадии гомогенного катализа.

Попытки распространить циклотримеризацию бутадиена на циклодимеризацию с образованием циклооктадиена-1,5 предпринимались почти одновременно с исследованиями, описанными в предыдущих главах. До сих пор известны два способа получения циклооктадиена из бутадиена. По Циглеру с сотрудниками^{39, 40}, бутадиен при температуре $\sim 300^\circ$ может образовывать смесь продуктов, содержащую винилциклогексен и максимум 15% циклооктадиена. В 1954 г. Рид⁹ описал димеризацию бутадиена с катализаторами Реппе, содержащими карбонил никеля, в результате которой получался циклооктадиен с выходом 30—40%. Скорость реакции в этом процессе низкая^{41, 42}. Вначале попытки модификации катализатора Циглера, предварительно описанные в синтезах, приводящих к димеризации, окончились неудачно. Положительные результаты были достигнуты при использовании никелевых катализаторов⁴². Описанный выше метод получения комплексных соединений переходных металлов является весьма подходящим для синтеза таких катализаторов. Этот синтез имеет большие преимущества по сравнению с процессом Рида. Окись углерода, которая обычно оказывает нежелательное влияние на катализаторы, теперь могла быть удалена с самого начала.

Реакция бутадиена в присутствии никелевых катализаторов может быть направлена в сторону получения либо циклододекатриена, либо циклооктадиена. То или иное направление реакции определяется природой лигандов у центрального атома никеля. Если в качестве комплексообразователей используются олефины, циклооктадиен или циклододекатриен, то при восстановлении никелевого соединения (например, металлогоргическими соединениями) катализаторы промотируют только реакцию тримеризации. Это обусловлено тем, что в этих условиях бутадиен может вытеснить любые другие лиганды из никелевого комплекса, т. е. он может образовывать промежуточный комплекс **XXIII**, насыщая при этом все четыре координационные валентности никеля. Здесь про-

исходит то же самое, что и в присутствии других доноров электронов, например AsR_3 .

Картина сразу меняется, если доноры электронов, связанные с атомом никеля, неспособны количественно замещаться бутадиеном; тогда некоторые координационные валентности никеля остаются блокированными⁴³. Такой комплекс получается при восстановлении никелевого соединения в присутствии фенилацетилена. Получающийся красный раствор сохраняет катализические свойства и превращает бутадиен при 80° под давлением в смесь, состоящую из 8% винилциклогексена, 24% циклооктадиена, 63% циклододекатриена. Если использовать катализатор, содержащий вместо фенилацетилена трифенилfosфин, то получается значительно больше циклооктадиена (70%) и меньше тримера (10%) и, кроме того, приблизительно 20% винилциклогексена. Тот же результат достигается, если вместо смеси, полученной при восстановлении соединения никеля, используется раствор кристаллического $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$. Поэтому полностью насыщенный комплекс никеля может быть использован как катализатор. Дальнейшие исследования (П. Хеймбах) привели к получению катализаторов, превращающих бутадиен в циклооктадиен при 80° , нормальном давлении, при очень большой скорости пропускания (800—900 г бутадиена в час на 1 г никеля); выход выше 95%. Продолжительность существования катализатора неограничена при условии абсолютного отсутствия примесей. При такой циклодимеризации одна координационная валентность никеля сильно блокируется лигандом. В результате образуется промежуточный продукт **XXVIII**, содержащий только две молекулы бутадиена.



Атом никеля в промежуточном комплексе **XXVIII** должен иметь на внешней оболочке 18 электронов, так же как в промежуточном комплексе **XXIII**, участвовавшем в тримеризации.

Циклооктадиен может затем образовываться при соединении углеродных атомов, обусловленном циклическим переносом электронов так же как описано для соединения **XXIII**. Кристаллические соединения типа **XXVIII** с открытой цепью из восьми С-атомов действительно были выделены. Они образуются при восстановлении ацетилацетоната никеля при низких температурах в присутствии некоторых доноров электронов (молярные отношения 1:1) и бутадиена. Температура реакции должна понижаться пропорционально каталитической активности, проявляемой донором электрона, который используется в каталитическом синтезе циклооктадиена; в противном случае последний не является бис-(π -аллил- C_8) системой, а циклооктадиеном, связанным с никелем. Это согласуется с опытами по катализу, которые показали, что не только селективность, но также скорость димеризации зависит от природы донора электронов.

Очень удачно то, что в этом случае достигается одновременно высокая селективность и большая скорость реакции. Особенно отчетливо выражены электроно-донорные свойства системы с три-(2-дифенил)-фосфитом. Оказалось, что соединение $(RO)_3PNiC_8H_{12}$ ($R=o-C_6H_5-C_6H_4$) выделяется в кристаллическом виде при низких температурах. Циклооктадиен легко получается при кратковременном нагревании комплекса до 20° ; при этом углеводород вытесняется при добавлении, например, трифенилфосфина. Наоборот, если комплекс обработать при низкой температуре избытком диэтилалюминийгидрида и затем нагреть до 20° , то после гидролиза получается 80% *n*-октана; таким образом оказалось, что кольцо с самого начала не замыкается.

Прямое гидрирование в этом случае не идет, вероятно, из-за присутствия фосфорных соединений.

Образование винилциклогексена (XXX) из **XXVIII** также находит объяснение. Это соединение получается с различными выходами, зависящими от применяемого катализатора и даже может быть основным продуктом реакции. Винилциклогексен образуется с выходом выше 80%, если **XXVIII** обработать избытком окиси углерода при низкой температуре. Это можно объяснить следующим образом. Окись углерода сначала разрушает одну из двух π -аллильных конфигураций, на что требуется больше одной координационной валентности никеля. В образовавшемся комплексе **XXIX** происходит смещение электронов и образование С—С-связи с одновременным выделением винилциклогексена (XXX). Координационная валентность, таким образом, освобождается и образует связь с окисью углерода.

Исходя из этих результатов, можно прийти к заключению, что образование циклооктадиена и винилциклогексена протекает через одно и то же промежуточное соединение **XXVIII**. Замыкание кольца превалирует с образованием циклооктадиена всякий раз, когда используемые доноры вызывают высокую электронную подвижность в **XXVIII**.

С другой стороны, если комплекс **XXVIII** очень устойчив, образование винилциклогексена конкурирует с образованием циклооктадиена, так как другие донорные молекулы, присутствующие в реакционных смесях, могут привести к изомеризации двойной связи. Образование комплекса и выделение циклооктадиена должны идти синхронно, что ранее было подтверждено каталитическими опытами.

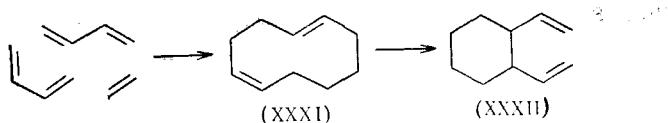
Согласно нашим экспериментальным данным, активность фосфорных соединений, которые являются основными донорами электронов, определяется как электронными эффектами, так и стерическими факторами (возможно из-за валентных углов фосфора).

9. Совместная циклическая олигомеризация; циклодекадиен-1,5

Для обобщения вышеописанных результатов было бы интересно рассмотреть совместную циклическую олигомеризацию этилена и бутадиена (П. Хеймбах).

Циклооктадиен-1,5 и высококипящий углеводород, идентифицированный как *транс*, *цис*-циклодекадиен-1,5 (XXXI), образуются одновременно и примерно в равных количествах, если бутадиен и этилен реагируют вместе под давлением при $60-80^\circ$ в присутствии катализатора, пригодного для синтеза циклооктадиена. Общий выход составляет приблизительно 95%. Циклодекадиен образуется с выходом 80% при совместной реакции бутадиена и этилена под давлением 20–30 атм, 20° в присутствии никеля в момент выделения (катализатора, применяемого в синтезе циклодекатриена).

Присутствие этилена вызывает почти полное подавление синтеза циклодекатриена, который обычно протекает на никеле. Побочным продуктом этой реакции является декатриен-1,4,9.



Циклодекановая система, которая трудно образуется, впервые стала доступной в любых количествах благодаря этому удивительно простому синтезу. Возможное течение реакции получения циклодекадиена на двух катализаторах показано на схеме 1:

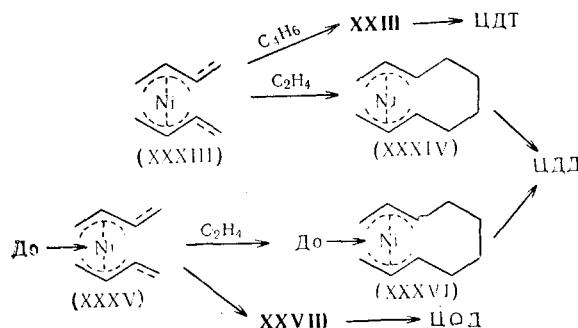
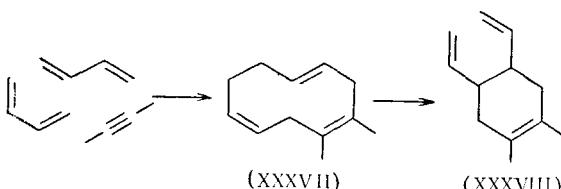


Схема 1. Образование циклододекатриена (ЦДТ), циклодекадиена (ЦДД) и циклооктадиена (ЦОД),
До — донор.

Образование соединения с открытой цепью с 12 углеродными атомами (**ХХІІІ**), получающегося при синтезе циклододекатриена, вероятно, предшествует образованию **ХХІІІ**, содержащему только 2 молекулы бутадиена на 1 атом никеля. Этот промежуточный комплекс очень неустойчив и, вероятно, чрезвычайно активен. Если свободный бутадиен присутствует в реакционной смеси, то образуется **ХХІІІ**, который затем превращается в циклододекатриен. Если этилен также присутствует, то он почти полностью входит в реакцию, возможно, из-за отсутствия пространственных затруднений. Из промежуточного продукта **ХХІІІ** образуется циклодекадиен.

Донор электронов (До) благоприятствует образованию С—С-связи в синтезе циклооктадиена, так что вероятность включения молекулы этилена становится приблизительно одинаковой с вероятностью образования С—С-связи, что приводит к получению **ХХVІІІ**. Таким образом, циклооктадиен и циклодекадиен будут получаться в равных количествах.

Как и ожидалось, циклодекадиен — очень неустойчивое соединение, которое количественно превращается при температуре выше 80° в 1,2-дивинилциклогексан (**ХХІІІІ**) путем перегруппировки Копа.



Это же явление наблюдали Гроб и Шисс⁴⁴ при расщеплении 1,5-бис-четвертичного основания, соответствующего циклодекану. По аналогии

с реакцией этилена возможно присоединение бутина-2 к двум молекулам бутадиена с образованием цикла. Таким образом, образуется 1,2-диметилциклогексатриен-1,4,8 (**XXXVII**), термически перегруппировывающийся в диметилдивинилциклогексен (**XXXVIII**).

10. Другие π -аллильные комплексы переходных металлов

По-видимому, π -аллильные системы являются промежуточными соединениями во всех случаях циклоолигомеризации, описанных здесь. Поэтому значительный интерес представляет синтез других π -аллильных соединений как с никелем, так и с другими переходными металлами, со структурой, аналогичной бис-(π -аллил)-никелю.

Некоторые из полученных в кристаллическом состоянии соединений приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Некоторые свойства кристаллических π -аллильных комплексов переходных металлов

Комплекс	Цвет
Бис-(π -аллил) никель	желтый
Бис-(π -метилаллил) никель	коричнево-желтый
Бис-(π -пропил) никель	желтый
Бис-(π -аллил) палладий	соломенно-желтый
Трис-(π -аллил) кобальт *	золотисто-красный
Трис-(π -аллил) железо *	золотисто-коричневый
Трис-(π -аллил) хром	темно-красный

* Соединения кобальта и железа устойчивы только при низких температурах; ИК-спектры не были сняты.

π -Аллильная группировка является лигандом, который способен образовывать более или менее стабильные комплексы с большинством переходных металлов; при этом другие группы, а именно, анионы, особенно атомы галоидов или донорные молекулы типа окиси углерода, могут не присутствовать в комплексе. Детальные исследования в этой области находятся в стадии развития.

11. Циклические олигомеры бутадиена (со-олигомеры) как исходные продукты для дальнейших превращений

Новые синтезы, описанные в предыдущих разделах, представляют чрезвычайно легкий путь циклизации бутадиена с образованием 8-, 10- и 12-членных циклов. Поэтому интересно изучить некоторые присущие им превращения.

Реппе с сотрудниками уже исследовал многие реакции 8-членного кольца, используя для этой цели циклооктатетраен. Теперь в качестве другого исходного продукта очень доступен циклооктадиен-1,5.

Также как и циклооктатетраен, циклооктадиен-1,5 легко гидрируется в циклооктен³⁹. Исходя из последнего, можно получить любое монофункциональное производное циклооктана, включая пробковую кислоту и каприлактам. Из циклооктена можно получить октадиен-1,7 при температуре $\sim 600^\circ$ ^{45, 46}. Последний α, ω -диолефин является интересным веществом.

Пентакарбонил железа вызывает изомеризацию циклооктадиена-1,5 в циклооктадиен-1,3⁴⁷. Соответствующие исследования в ряду циклодекана находятся в стадии развития.

Полностью гидрированные циклопарафины с 8, 10 и 12 углеродными атомами также представляют интерес для дальнейших превращений; например, они могут нитроваться^{48, 49}, автоокисляться до цикланонов и цикланолов⁵⁰, и, согласно сообщению Мюллера⁵¹, непосредственно могут быть превращены в цикланоноксими смесью NO, Cl₂ и HCl фотокимической реакцией. Из оксимов перегруппировкой можно получить гомологи капролактама с 8, 10 и 12 углеродными атомами. Этим путем, по аналогии с Рилсаном, можно получить суперполиамиды. Эти гомологи перлона абсорбируют лишь небольшое количество воды. В этой связи также интересны моноальдегиды или карбоновые кислоты циклопарафинов, которые могут быть получены из циклических олефинов (моно-, ди- и триены) оксо-синтезом⁵². Используя этот процесс⁵³, можно превратить эти соединения непосредственно в цикланоноксими или лактами.

Изучение соединений группы циклододекана, естественно, должно было проводиться в значительно большем масштабе в направлении вышеописанных исследований. Метод получения монофункциональных производных циклододекана через циклопарафины является неудовлетворительным, так как, по-видимому, следует применять исходные продукты с более активными двойными связями. Исходя из этих соображений, особое внимание было уделено возможным селективным реакциям циклододекатриенов. Самым простым решением было бы избирательное гидрирование циклододецаена. До сих пор мы не могли подобрать подходящего катализатора этой реакции. Эпоксидирование⁵ по Шнайдеру и Вейеру двух изомеров циклододекатриена, например надуксусной кислотой, протекает исключительно избирательно и очень гладко приводит к получению моноэпоксидов (выходы 80—95 %) без образования значительных количеств диэпоксидов, даже при относительно больших загрузках. Это возможно, так как вторая стадия эпоксидирования протекает в шесть раз медленнее, чем первая. *Транс, транс, цис*-циклододекатриен образует смесь двух стереоизомерных эпоксидов, в которой преобладает 1,2-эпоксициклогекса-*транс, цис*-диен-5,9; вероятно, преимущественно атакуется двойная связь в *транс*-положении.

Моноэпокси-*транс, транс, транс*-циклододекатриен стерически однороден и может быть перекристаллизован. В более жестких условиях

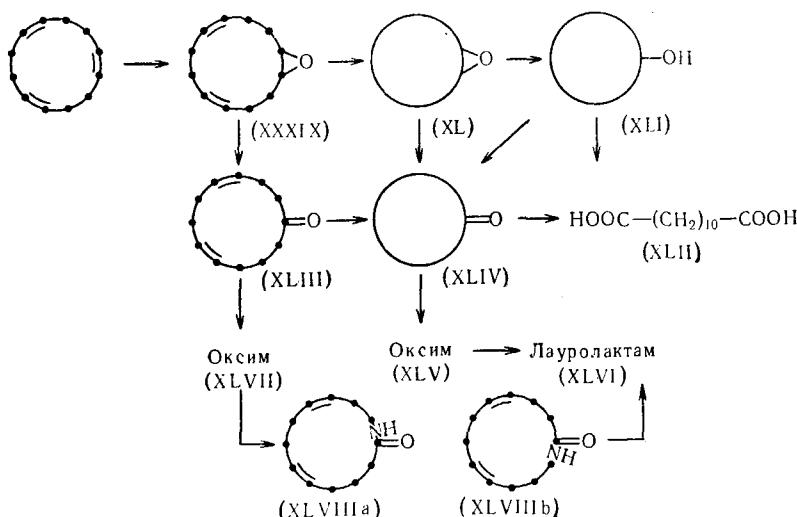


Схема 2. Некоторые реакции моноэпоксициклогексадекатриена

были получены ди- и триэпоксиды. Некоторые из возможных превращенийmonoэпоксидов показаны на схеме 2.

Интересно, что насыщенные и непредельные эпоксиды перегруппировываются в кетоны в очень мягких условиях в присутствии следов иодистого магния (П. Борнер).

Присоединение нитрозилхлорида к обоим изомерам циклодекатриена, приводящее к получению мононитрохлоридов, протекает еще более избирательно (И. Штедефедер, Е. В. Мюллер).

В каждом случае в *транс*, *транс*, *цис*-циклодекатриене реагирует только двойная связь в *транс*-положении, двойная связь в *цис*-положении практически остается неизмененной. Только *транс*-изомеры реагируют в эквимолярных смесях *цис*- и *транс*-циклодекена или *цис*- и *транс*-циклодецена, даже при использовании избытка нитрозилхлорида. Модельные опыты с олефином с открытой цепью, в котором двойная связь находится в середине, протекают неизбирательно. Таким образом, наблюдаемая избирательность, по-видимому, характерна только для циклических олефинов средних размеров. Это будет предметом дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem., **67**, 426, 541 (1955).
2. Итал. пат. 535712, июнь 1954.
3. H. Martin, Angew. Chem., **68**, 306 (1956).
4. G. Natta, Makrom. Chem., **16**, 218, 232 (1955).
5. G. Wilke, Angew. Chem., **68**, 306 (1956).
6. Бельг. пат. 549554, Итал. пат. 538453.
7. K. Ziegler, H. Martin, Makrom. Chem., **18/19**, 186 (1955).
8. G. Wilke, Angew. Chem., **69**, 397 (1957).
9. H. W. B. Reed, J. Chem. Soc., 1954, 1931.
10. S. E. Nogpe, мл., J. P. Kiehl, I. I. Shipman, V. L. Folt, C. F. Gibbs, Ind. Engng. Chem., **48**, 784 (1956).
11. Бельг. пат. 543292 (Goodrich — Gulf Comp.).
12. L. Ruzicka и сотр., Helv. chim. Acta, **9**, 249, 339, 389, 499 (1926).
13. K. Ziegler, R. Aurnhammer, Lieb. Ann. **513**, 43 (1934).
14. K. Ziegler, W. Hechelhammer, Там же, **528**, 114 (1937).
15. K. Ziegler, Houben-Weyl «Methoden der organischen Chemie», Verlag Thieme, Stuttgart, 1955, Vol. IV, стр. 746, 785.
16. N. N. Greenwood, J. H. Morris, J. Chem. Soc., **1960**, 2922.
17. R. Rienäcker, Ph. D. Thesis der Universität Bern. Switzerland, 1958.
18. A. C. Cope, E. M. Hardy, J. Am. Chem. Soc., **62**, 441 (1940).
19. R. Köster, Angew. Chem., **69**, 684 (1957).
20. H. A. Levy, L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2085 (1937).
21. R. Köster, Angew. Chem., **68**, 383 (1956).
22. V. Prelog, Helv. chim. Acta, **30**, 1741 (1947).
23. D. B. Ludlum, A. W. Anderson, C. E. Ashby, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1380 (1958).
24. W. L. Carrick, Там же, **80**, 6455 (1958).
25. G. L. Карапинка, W. L. Carrick, J. Polymer Sci., **55**, 145 (1961).
26. G. Wilke, M. Kröner, Angew. Chem. **71**, 574 (1959).
27. W. Herwig, W. Metlesics, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6203 (1959).
28. G. Wilke, Angew. Chem., **72**, 581 (1960).
29. G. Wilke, G. Herrmann, Там же, **74**, 693 (1962).
30. G. Wilke, B. B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, E. W. Müller, Advances Chem. Ser., **34**, 137 (1962).
31. G. Wilke, M. Kröner, B. B. Bogdanović, Angew. Chem., **73**, 755 (1961).
32. J. Schmidt, W. Hafner, Там же, **71**, 284 (1959).
33. И. И. Моисеев, Е. А. Федоровская, Я. К. Сыркин, Ж. неорг. химии, **4**, 2641 (1959).
34. R. F. Heck, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 750 (1960).
35. E. O. Fischer, G. Bürger, Naturforsch., **16b**, 77 (1961).
36. E. Müller, M. Bauer, W. Rundel, Tetrahedron Letters, **1960**, № 13, 30; **1961**, № 4, 136.
37. E. Müller, M. Bauer, W. Rundel, Там же, **1961**, № 4, 136.
38. G. Wilke, B. Bogdanović, Angew. Chem., **73**, 756 (1961).
39. K. Liegler, H. Wilms, Lieb. Ann., **567**, 1 (1950).

40. K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Foritzheim-Kühlhorn, J. Schleider, Lieb. Ann., **589**, 122 (1954).
 41. R. E. Burks, A. A. Sekul, Ам. пат. 2972640.
 42. A. A. Sekul, H. G. Seller, Ам. пат. 2964575.
 43. C. Wilke, E. W. Müller, M. Kröpfer, Angew. Chem., **73**, 33 (1961).
 44. C. A. Grob, P. Schiess, Там же, **70**, 502 (1958).
 45. R. Riепäcker, Бельг. пат. 610030 (Studien gesellschaft Kohle).
 46. A. T. Blomquist, P. R. Taussig, J. Chem. Soc., **79**, 3505 (1957).
 47. J. E. Arnet, R. Pettit, Там же, **83**, 2954 (1961).
 48. W. Reppe, O. Schlichting, O. Schickh, K. Rauch, Пат. ФРГ 932908 (BASF).
 49. G. Wilke, Пат. ФРГ 1060859 (Studiengesellschaft Kohle mb H).
 50. Ger. Published Pat. Application, 111177 (Société des Usines chimiques, Rhône Poulenc)
 51. E. Müller, D. Fries, H. Metzger, Ber., **90**, 1188 (1957).
 52. G. Wilke, W. Pfohl, Пат. ФРГ 1059904 (Studiengesellschaft Kohle).
 53. Nachr. chem. Techn., **9**, 173 (1961).
-