

УДК 547.314.21 : 541.64 : 547.52./59

## ЦИКЛИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

*В. О. Рейхсфельд и К. Л. Маковецкий*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1204
II. Каталитическая циклотримеризация ацетиленов . . . . .	1205
1. Циклотримеризация в присутствии катализаторов на основе карбониллов никеля . . . . .	1205
2. Циклотримеризация в присутствии карбониллов и других металлов . . . . .	1208
3. Циклотримеризация под влиянием металлоорганических катализаторов . . . . .	1210
4. Циклотримеризация под влиянием комплексных металлоорганических катализаторов . . . . .	1212
5. Циклотримеризация в присутствии других катализаторов . . . . .	1215
III. Синтезы небензольных циклических структур . . . . .	1215
IV. Механизм циклизации ацетиленов . . . . .	1218

### I. ВВЕДЕНИЕ

Полимеризация ацетиленовых углеводородов привлекает в последние годы все большее внимание, поскольку открываются новые аспекты этого многообразного процесса. До недавнего времени полимеризацией ацетилена получали лишь олигомеры линейного строения (винилацетилен, дивинилацетилен и т. п.) или высокомолекулярные продукты типа купрена. Известны были случаи циклизации ацетилена с образованием ароматических соединений, в частности бензола, однако методы синтеза были несовершенны, а механизм его неясен. Обзор состояния вопроса можно найти в монографии Ньюленда и Фогта<sup>1</sup>.

Циклизация ацетилена и его производных предстала в новом свете после открытия Реппе<sup>2</sup> активных катализаторов, позволяющих избирательно получать соответствующие циклические олигомеры в мягких условиях. В дальнейшем появились многочисленные работы, в которых рекомендовались катализаторы, пригодные в самых различных случаях. Регулируемое течение реакций и высокие выходы продуктов сделали циклизацию процессом, представляющим практический интерес. Была показана возможность синтеза практически неограниченного ассортимента производных бензола, получение которых другими методами чрезвычайно сложно. Это, например, относится к тривинилбензолу, замещенным стиrolу и дивинилбензолу и т. п. продуктам.

Нельзя обойти молчанием и существенное теоретическое значение рассматриваемых реакций. Оно заключается в том, что открывается возможность исследования тонких деталей механизма действия комплексных катализаторов, которые применяются для циклизации ацетиленов. Известно, что подобные катализаторы широко применяются для полимеризации олефинов и диолефинов (этилена, пропилена, дивинила, изопрена), при получении синтетических каучуков и пластических масс. Однако изучение механизма действия катализаторов затруднено из-за

сложности процессов образования макромолекул с огромным молекулярным весом и довольно широким молекулярно-весовым распределением. Это осложнение полностью отпадает при циклизации ацетиленов, приводящей к индивидуальным низкомолекулярным продуктам.

Несмотря на очевидный интерес, циклизация ацетиленов освещена в монографической и обзорной литературе крайне слабо. Фактически имеется лишь один малодоступный широкому кругу химиков обзор Хагихара<sup>3</sup> на японском языке. Настоящий обзор является попыткой восполнить этот пробел.

Впервые циклизацию ацетилена описал Бертло<sup>4</sup>, который получил из ацетилена при нагревании его выше 600° бензол, нафталин и другие ароматические соединения. Позднее Мейер с сотрудниками<sup>5</sup>, пропуская смесь ацетилена с водородом через электропечь при 800°, достигли 60%-ной конверсии ацетилена. Из полученного смолообразного продукта были выделены бензол, нафталин, антрацен, дифенил, пирен и ряд других соединений. Ароматические углеводороды с высокими выходами получил Зелинский<sup>6</sup> при пропускании ацетилена над активированным углем при 600—650°.

Обзор работ по высокотемпературной циклизации ацетилена приведен в монографии Ньюленда и Фогта<sup>1</sup>. В последние годы интерес к этому процессу понизился в связи с открытием каталитических способов циклизации при умеренных температурах. Однако изредка появляются работы, посвященные некаталитической циклизации самого ацетилена и его производных. Так, Руппрехт<sup>7</sup> приводит данные с получения гексадейтеробензола с выходом 20% из дейтероацетилена при 700°. Гаррис и другие<sup>8</sup> из перфторбутилен-2 при 260° и 1000 атм получили гекса-(трифторметил)-бензол. Шанторович и сотрудники<sup>9</sup> исследовали термическую полимеризацию фенил- и циклогексилацетиленов; при этом были получены и соответствующие производные бензола.

Недавно было сообщено о спонтанной циклической олигомеризации *трет*-бутилфторацетилена, протекающей даже при низких температурах<sup>10</sup>. Главным продуктом этой реакции является 1,2,3-три-*трет*-бутилтрифторбензол.

Как правило, высокотемпературная циклизация ацетилена и его производных не может служить методом целенаправленного синтеза определенного соединения. Одновременно получается много различных продуктов, в том числе и высокомолекулярных. Эти недостатки в значительной мере отсутствуют при проведении циклизации в присутствии катализаторов. Циклизация может приводить к получению циклических тримеров — производных бензола или циклических полиенов небензоеидного характера (циклобутadiен, циклооктатетраен и т. п.). Рассмотрение этих двух направлений синтеза следует провести отдельно.

## II. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВ

### 1. Циклотримеризация в присутствии катализаторов на основе карбонил никеля

Одним из первых катализаторов для получения производных бензола из ацетилена был предложенный Реппе<sup>11</sup>  $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ , образующийся при взаимодействии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  со спиртовым раствором  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Суспендированный в бензоле, ацетонитриле или тетрагидрофуране, он вызывает циклизацию ацетилена с образованием бензола (88%) и стирола (12%). С тем же катализатором в кипящем бензоле были получены с количественным выходом тримеры пропаргилового спирта: 1,3,5- и

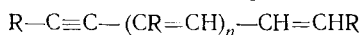
1,2,4-триметилбензолы. Интересно, что в продуктах реакции отношение изомеров составляло 1 : 1, вместо 3 : 1, как это должно было бы быть при взаимной ориентации молекул спирта согласно законам статистики.

Реппе не удалось получить циклический тример бутиндиола, что он объяснил отсутствием в этом соединении незамещенного ацетиленового водорода. Однако несколько позднее Клейншмидт<sup>12</sup> получил на том же катализаторе гексаметилбензол.

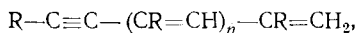
В последующих работах было показано, что другие ацетиленовые углеводороды и их производные могут циклотримеризоваться в присутствии Ni-карбонилфосфиновых катализаторов. Так, Роуз и Стэтхэм<sup>13</sup> провели циклическую тримеризацию фенилацетилена и фенилэтинилкарбинола, получив соответственно 1,2,4-трифенилбензол и 1,3,5-три- $\alpha$ -оксипенилбензол. Ими же была предпринята попытка получения производных бензола из 3-метил-1-бутин-3-ола, 3-диэтиламино-1-бутина, бензил-ацетилена и фенилпропиоловой кислоты, однако получить тримеры не удалось.

В ряде патентных сообщений (приводятся по<sup>14</sup>) описано получение на том же катализаторе три-(1-метил-1-оксиэтил)-бензола и триизопропенилбензола<sup>15</sup>, 1,2,4-тривинилбензола. При совместной циклотримеризации ацетилена и дивинилацетилена был получен *o*-дивинилбензол<sup>16</sup>, а ацетилена и бутина-2 — *o*-ксилол<sup>17</sup>. Интересно, что использование катализатора  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  может в ряде случаев приводить к образованию линейных полимеров.

Реакции в присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  были детально исследованы Меривезером и сотрудниками<sup>14</sup> на примере 35 различных моно- и дизамещенных ацетиленов. Катализатор (0,4 мол. % к мономеру) и ацетиленовое соединение растворяли в подходящем растворителе (бензол, циклогексан, этанол) и кипятили с обратным холодильником в течение 24 часов. Как правило, в результате реакции получалась смесь изомеров производных бензола и линейных полимеров общих формул



и



где  $n=0-10$ . Преимущественное образование циклических или линейных продуктов определялось в основном природой заместителя при тройной связи. Так, для монозамещенных алкинов выход ароматических продуктов падал от 65% для пропина до 5% и ниже для гептина-1, хотя общая конверсия почти не изменялась. Соотношение 1,2,4- и 1,3,5-изомеров изменялось без определенных тенденций в гомологическом ряду. Оказалось, что на реакции сильно сказывается влияние стерических факторов. Циклогексилацетилен образовывал лишь линейный димер, а *трет*-бутилацетилен не реагировал вовсе.

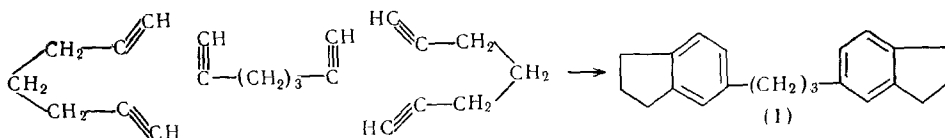
Меривезеру не удалось провести полимеризацию большинства дизамещенных ацетиленов, конъюгированных диацетиленов, а также монозамещенных ацетиленов с *трет*-бутильной, карбоксильной, амидной, нитрильной группами и галогеном.

В случаях, когда структуры двух ацетиленов не очень отличались, оказалось возможным провести совместную циклотримеризацию, в частности гептина-1 с пентином-1, пентина-1 с фенилацетиленом. Смесь бензола (43%), *o*-ксилола (50%), стирола и 1,2,3,4-тетраметилбензола была получена при совместной циклотримеризации ацетилена с бутином-2.

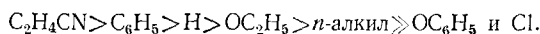
Качественно был установлен порядок реакционной способности монозамещенных ацетиленов при циклотримеризации с  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ :

ацетиленовые эфиры, сложные эфиры и кетоны, винилацетилен > арил-ацетилены > ацетиленовые спирты > высшие алкины > низшие алкины, ацетилен >> ацетиленовые кислоты.

Более активные мономеры обычно образуют ароматические продукты, менее активные дают больше линейных полимеров. Очень интересно протекает на том же катализаторе циклотримеризация леконъюгированных диацетиленов<sup>18</sup>, приводящая к смешанным жирноароматическим структурам. Так гептадин-1,6 образует, наряду с высоконасыщенным линейным полимером, ароматический тример — 1,3-бис-(5-инданил)-пропан (I):



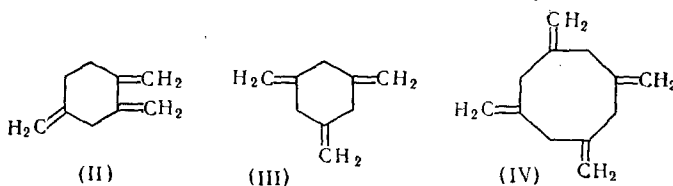
При полимеризации ацетиленов с модифицированными катализаторами<sup>19</sup> было установлено, что монокарбонилтрифосфиновые и тетрафосфиновые комплексы никеля не катализируют циклическую полимеризацию ацетиленов. При замене фенильной группы, связанной с фосфором, на другие группы, активность катализатора значительно изменялась в ряду:



Опыты с применением  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  не привели к образованию тримеров. Все эти данные говорят о важной роли фосфиновых лигандов в каталитическом комплексе. Замена групп, связанных с фосфором, сказывается не только на активности катализатора, но и на направлении реакции. Так,  $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$  благоприятствует ароматизации фенилацетилена, а  $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_3]_2$  — линейной полимеризации.

Попытки получить кинетические данные по циклотримеризации ацетиленов на Ni-карбонилфосфиновых катализаторах, предпринятые Меривезером, Лето и другими<sup>19</sup>, не увенчались успехом. Эта реакция является процессом, идущим с очень большой скоростью и большим тепловым эффектом.

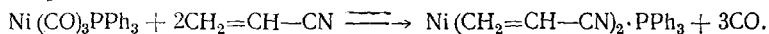
Интересно отметить, что на тех же Ni-карбонилфосфиновых катализаторах может протекать и циклизация алленов. Бенсон и Линдсей<sup>20</sup> получили тримеры (II) и (III) и тетрамер аллена (IV) при нагревании его при 105—110° в ТГФ в присутствии бис- $[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{Ni}(\text{CO})_2$  в течение 5—6 часов:



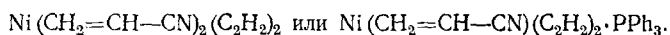
Проведенная ими же совместная циклизация аллена с ацетиленами дала смесь изомерных диметиленциклогексенов.

Шрауцер<sup>21</sup> показал, что при реакции ацетилена с нитрилом акриловой кислоты в присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  наблюдается значительный индукционный период. Это указывает на то, что истинным катализатором

реакции является не  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ . Действительно, было установлено, что реакция протекает сложнее:



В присутствии ацетилена образуются комплексы никеля с нитрилом акриловой кислоты и ацетиленом:



Подобные комплексы были получены для никеля с акролеином, фу-маронитрилом и др.<sup>22</sup>.

В определенных условиях комплекс  $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$  с производными ацетилена при разложении образует ароматические нитрилы (с толаном — тетрафенилбензонитрил), а с избытком симметричного алкина — гексазамещенные производные бензола. С самим ацетиленом в ТГФ (под давлением) этот комплекс дает циклооктатетраен (ЦОТ) и бензол. Однако выходы продуктов низки, что указывает на некаталитическую природу этого синтеза. Введение в комплекс трифенилфосфина резко повышает выходы бензола (циклооктатетраен не образуется совсем), и процесс приобретает каталитический характер<sup>22</sup>.

## 2. Циклотримеризация в присутствии карбониллов других металлов

Другой большой группой активных катализаторов циклической тримеризации ацетиленов являются карбонилы ряда переходных металлов и их комплексы с ацетиленами. Последние годы ознаменовались большими успехами в химии металлкарбонилацетиленовых комплексов. Эта тема, представляющая самостоятельный интерес, достаточно подробно освещена в появившемся недавно обзоре Беннетта<sup>23</sup>. Здесь необходимо отметить, что во многих таких комплексах происходит образование циклических ароматических структур из входящих в их состав ацетиленов.

Реппе<sup>24</sup> установил, что при реакции ацетилена с водородным производным карбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  под давлением происходит образование комплекса, после разложения которого был выделен гидрохинон. Позднее Стернберг и другие<sup>25</sup> сообщили о синтезе комплекса  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  — дурохинон, исходя из пентакарбонила железа и диметилацетилена. Хюбель и сотрудники<sup>26</sup> получили большое число комплексов ацетилена и его производных с карбонилами железа, марганца, вольфрама и кобальта. Эти вещества стабильны, их можно рассматривать как  $\pi$ -комплексы, построенные из органической системы и одной или более металлкарбонильных групп. В том случае, когда в комплексе имеется больше одной молекулы алкина, внутри его обычно образуется кольцевая система, содержащая конъюгированные двойные связи (часто с включением в цикл одной или двух карбонильных групп). Ни в одном случае не удавалось получить алкин в неизменном виде из комплекса. При разложении таких комплексов как  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot (\text{толан})_2$  или  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7 \cdot (\text{толан})_2$  и  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot (\text{фенилацетилен})_3$  или  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot (\text{фенилацетилен})_3$  получается соответственно тетрафенилциклопентадиенон и 1,3,5-трифенилбензол.

В последующих работах Хюбеля<sup>27</sup> показано, что моно- и дизамещенные ацетилены в присутствии небольших количеств некоторых металлкарбонильных соединений с высокими выходами превращаются в производные бензола. Выход тримера в большой степени зависит от природы карбонила металла. В табл. I приводятся данные о циклической тримеризации толана с различными металлкарбонильными катализаторами (без растворителя).

Удобнее проводить реакцию в растворителе, в этом случае наилучшими катализаторами циклотримеризации являются  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{RC}_2\text{R}'$  или  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10} \cdot \text{RC}_2\text{R}'$ , а растворителем — диоксан. Данные по циклотримеризации различных ацетиленов с этими катализаторами приведены в табл. 2.

Несимметричные ацетилены циклизуются исключительно в 1,2,4-тризамещенные бензолы. Все попытки провести в присутствии кобальткарбонильных катализаторов циклотримеризацию пропаргилового спирта, легко проходящую с катализатором Реппе, а также пропаргилбензоата, пропаргилацетата и бензилацетилена были неудачны. Хюбель проводил и совместную циклотримеризацию различных ацетиленов: толана с *p,p'*-дихлордифенилацетиленом и фенилацетиленом, фенилацетилена с ацетиленом. Проведение совместной тримеризации эквимолекулярного количества ацетиленов позволяет установить сравнительную реакционную способность их в данной реакции. При одинаковой реакционной способности получаются все четыре возможных продукта в статистическом отношении 1:3:3:1 (например, при совместной тримеризации толана с *p,p'*-дихлордифенилацетиленом).

ТАБЛИЦА 2

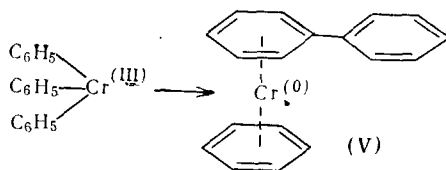
Циклическая тримеризация различных ацетиленов с кобальт-карбонильными соединениями

Ацетиленовое соединение	Катализатор	Тример	Температура реак-ции, °C	Выход, %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	1,2,4-трифенилбензол	101	70
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$	То же	1,2,4-трис-( <i>p</i> -бромфенил)-бензол	101	65
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{H}$	1,2,4-трис-(триметилсилил)-бензол	90—100	55
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{HOC}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}$	1,2,4-триэтилолбензол	101	14
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}$	1,2,4-трис-(метоксиметил)-бензол	101	17
$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{CH}$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	1,2,4-три- <i>n</i> -пропилбензол	101	11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	То же	Гексафенилбензол	101	90
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	»	Гексакис-( <i>p</i> -хлорфенил)-бензол	101	95
$\text{CH}_3\text{OCOC}\equiv\text{CCOCH}_3$	»	Гексакис-(карбометокси)-бензол	200	25
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	»	Гексаэтилбензол	101	75
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOOH}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{CO}_2\text{H}$	1,2,4-трифенил-3,5,6-трикарбоксибензол	101	11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOCH}_3$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	1,2,4-трифенил-3,5,6-трис-(карбометокси)-бензол	101	55
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCl}$	То же	1,2,4-трифенил-3,5,6-трихлорбензол	101	14
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCCH}_3$	»	1,2,4-трифенил-3,5,6-триметилбензол	101	90

Циклотримеризация ацетиленов в присутствии карбониллов кобальта оказалась удобным методом для получения производных бензола, содержащих громоздкие заместители. Так было впервые получено производное бензола с орто-расположенными третичными группами — 1,2,4-трет.-бутилбензол<sup>28</sup>. Наличие расположенных рядом трет.-бутильных групп вызывает искривление бензольного кольца, на что указывают спектроскопические и термохимические данные<sup>29</sup>. Искривление бензольного кольца отмечено также в полученном позднее по подобной методике 1,2,4,5-тетра-трет.-бутилбензоле<sup>30</sup>. Интересно, что триметилсилильная группа не вызывает подобного эффекта<sup>29</sup>. В присутствии каталитических количеств  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  при циклизации диизопропилацетилена<sup>31</sup> был получен гексаизопропилбензол, в молекуле которого вращение изопропильных групп почти полностью блокировано по стерическим причинам.

### 3. Циклотримеризация под влиянием металлоорганических катализаторов

Сравнительно недавно было установлено, что полученные более 30 лет назад Хайном<sup>32</sup> хроморганические соединения являются активными катализаторами циклизации ацетиленов. Цейссом и другими<sup>33</sup> было показано, что трифенилхром в растворе ТГФ образует октаэдрический координационный комплекс с тремя молекулами ТГФ. В отсутствие кислорода и влаги этот комплекс стабилен. Удаление ТГФ приводит к быстрому превращению трифенилхрома в бис-арилхром-(0) (V):



Тетрагидрофурановые лиганды могут легко вытесняться молекулами ацетиленовых углеводородов, при этом происходит циклизация последних<sup>34</sup> с образованием бензольных и многоядерных ароматических производных. Промежуточные ацетиленовые комплексы трифенилхрома не были выделены. Хроморганические соединения очень чувствительны к действию кислого ацетиленового водорода, поэтому монозамещенные ацетилены разрушают катализатор. Таким образом, с ним можно осуществить циклизацию только дизамещенных ацетиленов.

Направление реакции зависит от стехиометрического отношения ацетилена к катализатору и от природы органических групп, связанных с хромом. Так, при циклизации бутина-2 в присутствии трифенилхрома в зависимости от отношения  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}$  : бутин-2 в качестве основных продуктов могут быть получены гексаметилбензол или 1,2,3,4-тетраметилнафталин, а также некоторое количество бис-гексаметилбензолхрома-(0).

ТАБЛИЦА 3

Влияние отношения бутина-2 к катализатору на выходы тримеров<sup>34</sup>

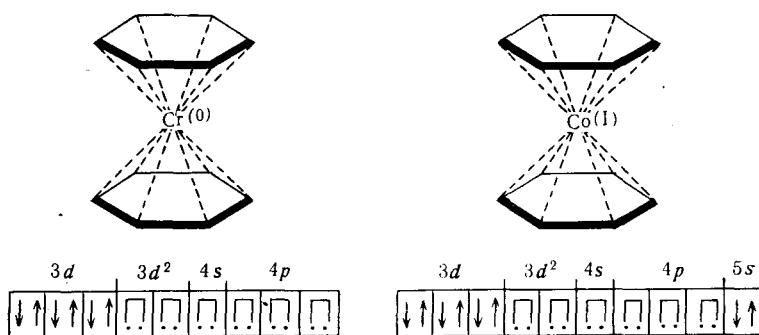
Молярное отношение $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}$ к бутину-2	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 5	1 : 20
Начало экзотермической реакции, мин.	330	280	90	50	15
Выход гексаметилбензола, %	—	—	—	25	55
Выход тетраметилнафталина, %	13	31	40	36	38

Из табл. 3 видно, что при любых соотношениях катализатора и мономера в продуктах реакции имеется производное нафталина. *Бис*-гексаметилбензолхром-(0) образуется только при большом избытке бутина-2, по строению он близок к ферроцену, является довольно стабильным и не катализирует циклическую тримеризацию ацетиленов. Если в качестве катализатора вместо трифенилхрома взять триэтилхром или триарилхром, в арильных группах которого *о*-положения заняты заместителями (например, тримезитилхром), то единственным продуктом реакции является производное бензола.

Общий характер этой реакции был продемонстрирован на примерах толана, образующего в присутствии трифенилхрома гексафенилбензол и 1,2,3,4-тетрафенилнафталин<sup>34</sup>, а также бутина-2, который с три- $\alpha$ -нафтилхромом дает гексафенилбензол и 1,2,3,4-тетраметилфенантрен.

В отличие от соединений хрома дифенилникель при реакции с ацетиленами не образует нафталиновых производных, а диэтилникель с толаном дает наряду с гексафенилбензолом, 1,2,3,4-тетрафенилциклогексадиен-1,3 — продукт, образованный включением в цикл этильной группы катализатора<sup>35, 36</sup>.

Циклизация дизамещенных ацетиленов происходит также при действии арильных и алкильных соединений других переходных металлов: димезитилжелеза<sup>37</sup>, дифенилмарганца<sup>38</sup>. Дифенилкобальт-(II) в некоторых отношениях занимает особое место. Получающийся при взаимодействии с бутин-2 *бис*-гексаметилбензолкобальт-(I) отличается от *бис*-ареновых производных хрома наличием двух избыточных электронов, помимо заполненной криптоновой оболочки атома кобальта в этом соединении.



Возможно, что именно эта особенность обуславливает способность кобальта катализировать реакцию далеко за пределами стехиометрических отношений<sup>38</sup> (табл. 4), в отличие от хроморганических соединений, в присутствии которых циклизация протекает в стехиометрических отношениях между металлом и ацетиленом.

ТАБЛИЦА 4

Циклическая полимеризация бутин-2 на димезитилкобальте<sup>38</sup>

Бутин-2, моли	6	8	10	20	40
CoCl <sub>2</sub> , моли	1	1	1	1	1
Выход гексаметилбензола, % на Co	50	153	200	480	1000
Выход $\pi$ -комплекса, % на Co	20	20	20	20	20



#### 4. Циклотримеризация под влиянием комплексных металлоорганических катализаторов

Комплексные металлоорганические катализаторы Циглера, нашедшие широкое применение при полимеризации олефинов и диолефинов, полимеризуют и ацетиленовые соединения. Впервые полимеризация ацетилена и его гомологов с образованием линейных высокомолекулярных продуктов была проведена Натта и сотрудниками<sup>39</sup>. Позднее были опубликованы результаты более подробного исследования полимеризации ацетилена<sup>40, 41</sup> и гексина-1<sup>42</sup>. В связи с интересными свойствами высокомолекулярных полимеров ацетиленовых углеводородов ряд исследователей проводил полимеризацию различных ацетиленов в присутствии катализаторов типа циглеровских<sup>43–46</sup> и др. Натта получил наилучшие результаты с катализаторами типа  $AlR_3 + Ti(OR)_4$ . Позднее Хагихара и другие<sup>47</sup> показали, что с каталитической системой  $Cg(трет.-OC_4H_9)_3 + Zn(C_2H_5)_2$  (соотношение компонентов 1 : 3) монозамещенные ацетилены дают линейные димеры (производные винилацетилена) почти с количественным выходом. Замена диэтилцинка на  $Al(C_2H_5)_3$  привела к образованию алкилбензолов. Это показывает, насколько чувствительны реакции полимеризации ацетиленов к модификации каталитической системы.

В 1959 г. была опубликована работа Француза и других<sup>48</sup>, в которой впервые была продемонстрирована возможность получения циклических тримеров дизамещенных ацетиленов — гексазамещенных бензолов с помощью каталитической системы  $Al(i-C_4H_9)_3 + TiCl_4$ . При отношении  $Al/Ti$  в пределах 1 : 1—3 : 1 была проведена с количественным выходом циклическая тримеризация диметил-, диэтил- и дифенилацетилена.

Авторы отмечают, что ни один из компонентов катализатора в отдельности не катализирует циклотримеризацию\*. Было также установлено, что при замене  $TiCl_4$  на  $TiCl_3$  каталитическая система становится неактивной в данной реакции.

Циклические тримеры дизамещенных ацетиленов были получены также Вильке<sup>50</sup> в присутствии системы  $CgO_2Cl_2 + Al(C_2H_5)_3$ . Недавно весьма подробное изучение циклотримеризации дифенилацетилена с катализатором Циглера было проведено Дрефалем и другими<sup>51</sup>.

Хотя существовало мнение, что монозамещенные ацетилены, содержащие «кислый» ацетиленовый водород, должны разрушать циглеровский катализатор, оказалось, что они также вступают в реакцию циклической тримеризации, образуя 1,2,4- и 1,3,5-тризамещенные бензолы. Патент Смита<sup>52</sup> описывает применение катализатора на основе металлоорганического соединения непереходного металла и галогенида переходного. При полимеризации метилацетилена, пропускаемого через раствор катализатора из  $Al(C_2H_5)_3$  и  $TiCl_4$  в метилциклогексане, была получена смесь мезитилена и псевдокумола (40 и 60% соответственно). Общй выход тримеров превышал 60%.

Лутц<sup>53</sup> подверг циклотримеризации ряд моно- и дизамещенных ацетиленов в присутствии системы  $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$  (см. табл. 5). Основным условием успешного синтеза он считал применение больших объемов растворителя.

Рейхсфельд и другие<sup>54</sup> установили, что необходимости в большом разбавлении нет, если в качестве катализатора применять систему

\* Вильке<sup>49</sup> в жестких условиях (давление, температура выше 140°) получил гексазамещенные бензолы из толана и диэтилацетилена при действии диизобутилалюминийгидрида.

$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$ . С выходами, превышающими 90%, из гексина-1 и фенилацетилена были получены соответственно 1,3,5-три-*n*-бутил- и 1,3,5-трифенилбензолы. При использовании этой каталитической системы изменение соотношения мономера и растворителя в пределах от 1:1 до

ТАБЛИЦА 5

Циклотримеризация ацетиленов в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$

Исходные ацетилены	Температура реакции, °C	Полученные тримеры	Выход, %	
			тримеров	полимера
Ацетилен	23—29	Бензол	49,1	24,1
Метилацетилен	23—36	Мезитилен	40,4	—
		Псевдокумол	21,1	9,3
Этилацетилен	23—30	1,3,5-Триэтилбензол	35,5	—
		1,2,4-Триэтилбензол	17,0	7,3
<i>n</i> -Бутилацетилен	24—32	1,3,5-Трибутилбензол	59,8	—
Диметилацетилен	23—34	Гексаметилбензол	80,2	2,2
Диэтилацетилен	24—32	Гексаэтилбензол	76,5	—
Дибутилацетилен	86	Гексабутилбензол	52,2	4,6

1:10 (у Лутца 1:20) не оказывает влияния на выход тримера<sup>55</sup>. Замена  $\text{TiCl}_4$  на  $\text{TiCl}_3$  приводит к образованию крайне ненасыщенных полимеров (каучукоподобных в случае гексина-1), по-видимому, линейного строения. Позднее теми же исследователями осуществлена совместная циклотримеризация гексина-1 с фенилацетиленом<sup>56</sup>. При исходном молярном отношении мономеров 1:1 отношение количеств полученных тримеров (получены все четыре возможных продукта) близко к статистическому — 1:3:3:1. Такое распределение продуктов реакции указывает на одинаковую реакционную способность обоих ацетиленов в реакции циклотримеризации.

Изучение влияния состава катализатора на протекание циклотримеризации<sup>57</sup> показало, что замена в системе  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$  галогенида

ТАБЛИЦА 6

Циклотримеризация ацетиленов в присутствии  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$ <sup>58</sup>

Исходные ацетилены	Температура опыта, °C	Выход продуктов, %	
		циклические	линейные
Метилацетилен	20—40	60	следы
<i>n</i> -Бутилацетилен	20—40	90	то же
<i>n</i> -Октилацетилен	20—40	90	»
Фенилацетилен	20—40	90	»
Винилацетилен*	0—10	37	10
Бромистый пропаргил	20	0	0
Фурилацетилен	20—40	17,2	4,8
2-Метил-5-этинилпиридин	60	0	0
Триэтилсилилацетилен	20—40	—	44
<i>n</i> -Бутилацетилен + фенилацетилен	20—40	82,5	следы
<i>n</i> -Бутилацетилен + триэтилсилилацетилен	20—40	77	то же
<i>n</i> -Бутилацетилен + фурилацетилен	20—40	28,5	2

\* Катализатор  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} + \text{TiCl}_4$ .

переходного металла на алкоксисоединения приводит к снижению активности катализатора; применение тетраэтоксититана полностью его дезактивирует. Замена алкильной группы при алюминии на атом хлора практически не сказывается на выходе продукта циклотримеризации.

В присутствии катализатора на основе  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$  проводили циклотримеризацию ацетиленов с различными заместителями, а также совместную циклотримеризацию ряда ацетиленов<sup>58</sup> (см. табл. 6).

Из табл. 6 видно, что не удалось провести циклотримеризацию бромистого пропаргила (мономер разрушает катализатор) и 2-метил-5-этилпиридина. С тем же катализатором впервые была проведена прямая циклизация *трет*-бутилацетилена<sup>59</sup>, причем были получены как симметричный, так и несимметричный изомеры три-*трет*-бутилбензола.

Систему  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$  использовали Гувер и другие для циклотримеризации винилацетилена<sup>60, 61</sup> и сотримеризации дивинилацетилена с ацетиленом<sup>61, 62</sup>. Винилацетилен при  $-10^\circ$  давал 1,2,4-тривинилбензол с выходом порядка 50%. При повышении температуры до  $30\text{--}50^\circ$  выход снижался до 10%. При совместной циклотримеризации дивинилацетилена с ацетиленом был получен *о*-дивинилбензол с выходом 30%. При замене ацетилена на метилацетилен образовалась смесь изомеров триметилбензола и диметил-*о*-дивинилбензол. Тривинилбензол представляет интерес как сшивающий агент и как мономер для получения термостойких пластиков, нашедших применение в ракетной технике<sup>63</sup>.

Доуда и другие<sup>64</sup> изучали циклическую тримеризацию фенилацетилена в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ . Они получили 1,3,5- и 1,2,4-трифенилбензолы и линейный полимер. Относительные выходы циклических и линейных продуктов зависят, главным образом, от отношения  $\text{Al}/\text{Ti}$ . Если это отношение было меньше 4, линейный полифенилацетилен не образовывался. Наибольший выход ароматических соединений был получен при  $\text{Al}/\text{Ti} = 2\text{--}4$  и составлял 75%. Соотношение изомеров практически не зависело от  $\text{Al}/\text{Ti}$  (60% 1,2,4-изомера и 40% 1,3,5-изомера). При больших значениях отношения  $\text{Al}/\text{Ti}$  (4—7) выход бензолов резко падал, и в качестве главного продукта получался линейный полимер. Авторы указывают, что заметное влияние на протекание реакции оказывает растворитель. Приведенные выше данные относятся к реакциям в бензоле. В гептане, при  $\text{Al}/\text{Ti} = 1$ , получены только маслообразные полимеры линейного строения.

Та же группа исследователей изучала совместную тримеризацию в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$  ацетилена с метилацетиленом<sup>65</sup> и ацетилена с фенилацетиленом и толаном<sup>66</sup>. Преимущественное образование линейных или циклических продуктов определяется, как и для чистого фенилацетилена, отношением  $\text{Al}/\text{Ti}$ . Наибольшие выходы ароматических тримеров были получены при значении  $\text{Al}/\text{Ti}$  порядка 3—4.

Триметилалюминий с  $\text{TiCl}_4$  были использованы Дале<sup>29</sup> в качестве катализатора при синтезе 1,3,5-*трис*-(триметилсилил)-бензола из триметилсилилацетилена. Реакцию проводили при  $60^\circ$ . Наряду с 1,3,5-изомером получалось некоторое количество 1,2,4-изомера.

Камбара и другие<sup>67</sup> изучали полимеризацию ацетилена в присутствии различных модификаций катализатора Циглера. Ими было замечено, что когда одним из компонентов каталитической системы является галоидопроизводное переходного металла, при увеличении глубины превращения ацетилена образуется значительное количество бензола. Так, при глубине превращения ацетилена 43% в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$  при  $0^\circ$ , 76% прореагировавшего ацетилена превратилось в бензол. Во всех случаях, наряду с бензолом, образуется и линейный полиацетилен. Образование последнего — единственное направление реакции, если составной частью катализатора является тетраалкоксититан или триалкоксихром. Замена галогенида титана на  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  или  $\text{VCl}_3$  приводит к исключительному образованию бензола. Бензол из ацетилена с выходом до 72% получил Старик и сотрудники<sup>68</sup>.

Недавно были опубликованы результаты подробного исследования циклизации изопропенилацетилена в присутствии различных каталитических систем<sup>69</sup>. Наибольший выход циклических продуктов (1,3,5- и 1,2,4-триизопропенилбензолов) был получен с катализатором  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ . Изменение природы переходного металла в катализаторе сказывалось и на тенденции к образованию циклических тримеров и на отношении изомерных продуктов циклизации. Соотношение 1,3,5- и 1,2,4-изомеров падает при переходе от Ti к Co и затем несколько возрастает при применении соединений Ni.

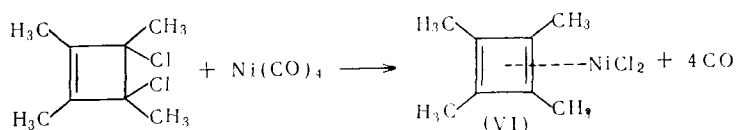
### 5. Циклотримеризация в присутствии других катализаторов

Для циклической тримеризации ацетиленов были предложены и другие катализаторы. Бломквист и Мэйтлис<sup>70</sup> нашли, что в негидроксильных растворителях (бензол, ацетон, хлороформ) комплексное соединение *бис*-(бензонитрил)-палладийхлорид катализирует циклотримеризацию толана в гексафенилбензол с выходом 85%. Имеются патентные данные о применении для циклизации ацетиленов катализаторов на основе  $\text{CrO}_3$  на алюмосиликате<sup>71</sup>, гелесодобных окислов (например,  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), обработанных с поверхности дибораном<sup>72</sup>. Гексафенилбензол был получен с выходом ~10% при взаимодействии толана с бромфенилмагнием в смеси ТГФ и ксилола<sup>73</sup>. Ароматические углеводороды были получены из производных ацетилена также и при их реакции с тетраацетатом свинца в темноте<sup>74</sup>.

Интересную каталитическую систему, пригодную как для циклизации, так и для полимеризации ацетиленов, предложил Латинджер<sup>75</sup>. Она состоит из соединения металла VIII группы и гидридного восстанавливающего агента. Металлы, не принадлежащие к VIII группе, а также железо неактивны. В качестве восстанавливающих агентов применяли щелочные гидриды, силаны. Наилучшими агентами оказались щелочные боро- и алюмогидриды. Гептин-1 дает в основном линейные полимеры (димеры, тримеры, немного высших), но другие ацетилены (фенилацетилен) образуют и ароматические продукты — 1,3,5- и 1,2,4-замещенные бензолы<sup>76</sup>. Наибольший выход производных бензола получен при применении солей кобальта, причем валентное состояние металла ( $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Co}^{3+}$ ) не оказывает влияния на процесс. Обычным катализатором линейной полимеризации является  $\text{NiCl}_2 + \text{NaBH}_4$ .

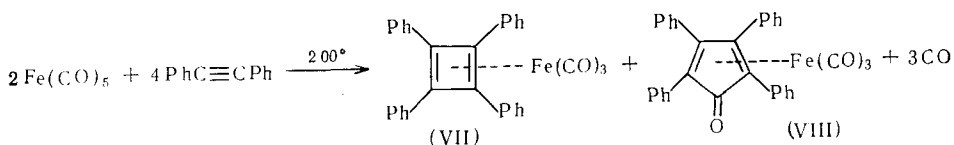
## III. СИНТЕЗЫ НЕБЕНЗОИДНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

При определенных условиях из ацетиленовых углеводородов можно получить производные крайне интересного в теоретическом отношении циклобутадиена. Впервые соединение, содержащее циклобутадиеновое кольцо (VI), было получено Шредером и Криге<sup>77</sup> по реакции:

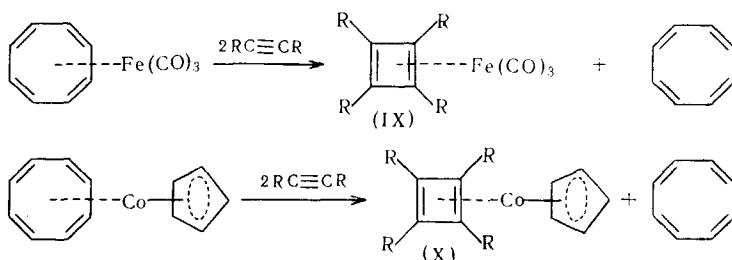


Комплексообразование с соединениями переходного металла стабилизирует циклобутадиеновое кольцо. В последние годы были получены комплексы производных циклобутадиена с соединениями Fe, Co, Ag и Pd. Хюбель и Брайе<sup>78</sup> сообщили о реакции между  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и толаном,

при которой наряду с другими продуктами получается и тетрафенилциклобутadiеновый комплекс (VII):

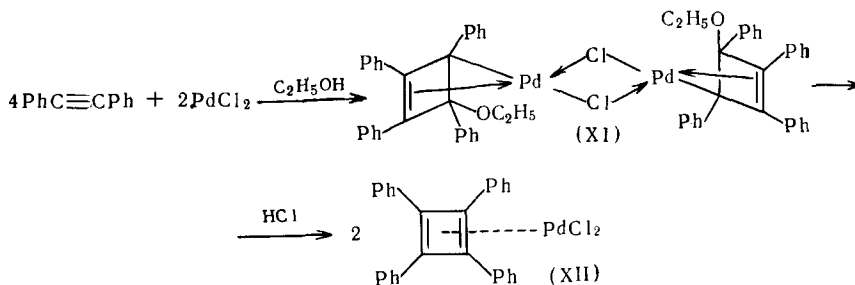


Строение этого комплекса было доказано на основании данных рентгеновского анализа Доджем и Шомэйкером<sup>79</sup>. Тот же комплекс синтезировали Накамура и Хагихара при взаимодействии циклооктатетраен-железотрикарбонила с толаном<sup>80</sup>. По аналогичной реакции они же провели синтез кобальтового комплекса, содержащего циклобутadiеновое кольцо (X):



Оба этих комплекса стойки на воздухе, очень термостабильны (под азотом не изменяются до 360°), чем в известной степени напоминают ферроцен. На них не действуют сильные кислоты и щелочи.

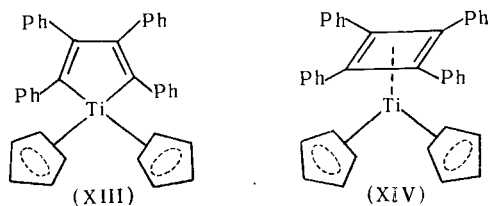
Аналогичное соединение палладия получили Малатеста и другие<sup>81</sup> при реакции толана с раствором  $\text{PbCl}_2$  в этиловом спирте с последующим разложением соляной кислотой:



Результаты исследования Малатеста подтвердил Бломквист<sup>70</sup>, который при реакции толана с  $\text{PdCl}_2$  в смеси этилового спирта и хлороформа получил с 83%-ным выходом комплекс (XI), из раствора которого в хлороформе при пропускании  $\text{HCl}_{\text{газ}}$  с 76%-ным выходом получился комплекс (XII). Спектры ИК и ЯМР последнего очень похожи на спектры комплекса  $\text{NiBr}_2$  с тетрафенилциклобутadiеном.

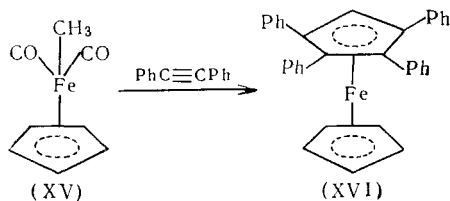
Вольпин и другие<sup>82</sup> при взаимодействии толана с титаноценом получили соединение  $\pi\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(PhC}\equiv\text{CPh)}_2$ , которому приписана структура (XIII). Поскольку свойства полученного вещества очень напоминают (стабильность чистого вещества и его бензольных растворов и др.) описанные ранее комплексы Fe и Co с тетрафенилциклобутadiеном, а электронная конфигурация валентной оболочки атома титана в бис-

циклопентадиенил-титан-циклобутadiене (XIV) аналогична конфигурации инертного газа (подобно X), по-видимому, полученное Вольпинским и другим вещество имеет структуру (XIV):



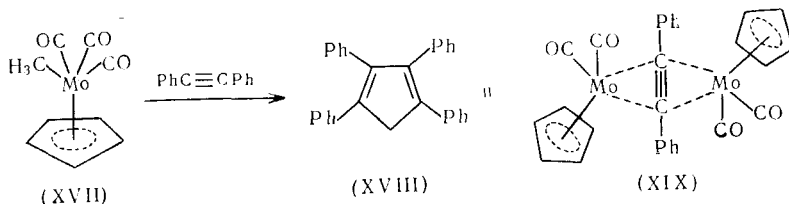
При циклизации ацетиленов возможно образование также и пятичленных циклов. Часто при циклизации дизамещенных ацетиленов в присутствии металлкарбонильных катализаторов <sup>26, 31, 78, 83, 84</sup> наряду с производными бензола получают тетразамещенные циклопентадиены. Они образуются за счет объединения двух молекул ацетилена с одной из карбонильных групп катализатора. Как правило, образовавшееся циклопентадиеновое кольцо остается в комплексе карбонила металла как органическая лиганда.

Интересную реакцию наблюдал Накамура <sup>85</sup>, при взаимодействии циклопентадиенил-карбонил-алкилов Fe и Mo с ацетиленами. Так, толан при реакции с  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeCH}_3(\text{CO})_2$  (XV) дал тетрафенилферроцен (XVI):

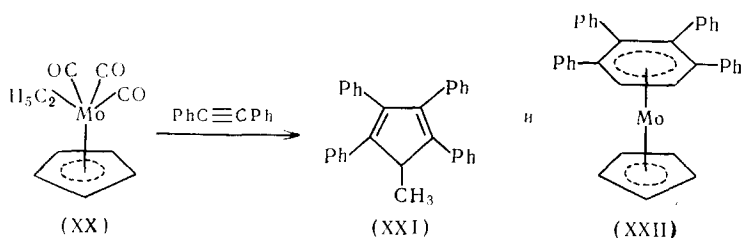


При этой реакции метильная группа, первоначально связанная с атомом железа, вместе с двумя молекулами толана образует циклопентадиенильное кольцо. Как и ожидалось, при замене толана ацетиленом был получен ферроцен. Этильное и бензильное производные карбонила Fe образуют при реакции производные не ферроцена, а бензола.

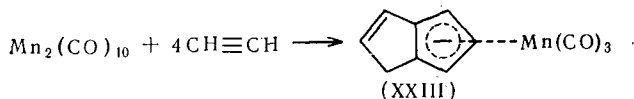
Циклопентадиенил-метил-молибдентрикарбонил (XVII) реагирует с толаном с образованием тетрафенилпентадиена (XVIII) и толанового комплекса (XIX), а соответствующее этильное производное (XX) реагирует с толаном еще более своеобразно:



наряду с другими продуктами получают тетрафенилметилциклопентадиен (XXI) и «сэндвичевое» соединение — 1,2,3,4-тетрафенил-бензол-циклопентадиенилмолибден (XXII), т. е. в одной реакции этильная группа по-разному участвует в образовании цикла:



Необычную реакцию наблюдали Коффилд и сотрудники<sup>86</sup>. При взаимодействии ацетилена с  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  в ТГФ при  $150^\circ$  и 43 атм, в течение 5 часов было получено вещество, идентифицированное как  $\pi$ -дегидропентаденил-марганец-трикарбонил (XXIII):



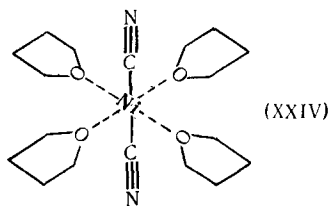
Из ацетилена и его производных могут быть получены циклы, содержащие 8 и больше углеродных атомов. Благодаря работам Реппе<sup>2</sup>, стал доступным одностадийный синтез циклооктатетраена (ЦОТ) из ацетилена, причем наряду с ним получаются в меньших количествах и другие высшие циклополиолефины. Нет необходимости приводить здесь хорошо известные данные по получению циклооктатетраена, укажем только, что в качестве катализаторов Реппе применил соединения двухвалентного никеля. Позднее Шрауцер<sup>22</sup> показал, что циклооктатетраен может быть получен в стехиометрических количествах при взаимодействии ацетилена с органическими комплексами нульвалентного никеля, причем одновременно всегда получается и бензол.

#### IV. МЕХАНИЗМ ЦИКЛИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНОВ

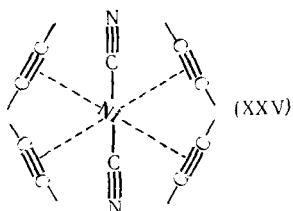
Образование бензольного кольца при термической циклизации ацетилена происходит, как обычно считают<sup>1</sup>, путем двух последовательных бимолекулярных реакций, через промежуточную стадию винилацетилена или его производных.

Реппе<sup>2</sup> впервые предложил объяснение механизма образования ЦОТ в присутствии катализаторов. По его представлению, эффективными катализаторами являются нестойкие никель-ацетиленовые соединения, получающиеся при действии ацетилена на исходные соединения никеля (например, галогениды). Нестойкий ацетиленид никеля или сам металл присоединяет новые молекулы так, что вокруг иона  $\text{Ni}^{2+}$  координационно располагаются 4 молекулы ацетилена. Такой комплекс через гипотетический промежуточный бирадикал из 4 молекул ацетилена распадается на ЦОТ и соединения никеля.

Более подробно этот вопрос осветил Мак Кинли<sup>87</sup>. Он полагает, что катализатор, например цианид Ni, образует с ТГФ координационные комплексы типа (XXIV):



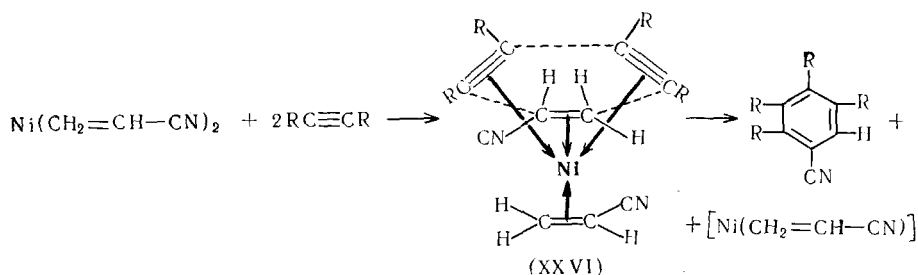
где четыре молекулы ТГФ лежат в одной плоскости с атомом Ni, а группы CN располагаются перпендикулярно ей. Ацетилен легко вытесняет молекулы ТГФ, причем получается новый комплекс (XXV):



Поскольку атомы углерода соседних молекул расположены близко друг к другу, можно предположить, что электроны тройной связи, осуществляющие связь с Ni, перераспределяются с образованием простых ковалентных связей C—C. Образование октаметилциклооктатетраена<sup>87</sup> из диметилацетилена доказывает, что водород ацетилена не играет роли в реакции и что металл связан непосредственно с тройной связью ацетиленов. Искключительная способность соединений Ni катализировать синтез ЦОТ Мак Кинли объясняет благоприятными стерическими условиями образования ацетиленового комплекса, что подтверждается построением модели Стюарта — Бриглеба<sup>87</sup>.

Эти идеи с более современных позиций развиты Шрауцером<sup>22, 88, 90</sup>. Он полагает, что реакции циклизации протекают внутри металл-ацетиленовых комплексов по типу многоцентровых реакций. Первой ступенью следует считать образование  $\pi$ -комплексов металла с ацетиленами, в которых затем на основе объемной близости и геометрического расположения образуется новое соединение. При этом следует ожидать зависимости строения продукта реакции от строения  $\pi$ -комплексного переходного состояния. Опыты с бис-акрилонитрил-никель-(0) подтверждают это обстоятельство<sup>22</sup>. Такой комплекс может присоединять две молекулы алкина. Поскольку никель здесь нульвалентен, комплекс сохраняет тетраэдрическую конфигурацию. В  $\pi$ -комплексе (XXVI) две молекулы алкина и одна нитрила располагаются приблизительно копланарно.

Как и следовало ожидать, конечным продуктом реакции является бензонитрил. В определенных условиях возможно также вытеснение молекулой алкина одной из двух нитрильных молекул и образование производного бензола.



Присоединение к бис-акрилонитрил-Ni(0) такого активного донора электронов как трифенилфосфин увеличивает каталитическую активность никелевого соединения в реакции циклизации ацетилена в 100 раз. При этом главным продуктом реакции является бензол.



Шрауцер и Эйхлер<sup>88</sup> подробно изучили синтез ЦОТ на типичном катализаторе — соединениях двухвалентного никеля со слабыми связями с анионом или, пользуясь терминами современной теории координационных соединений, со слабым полем лигандов. Ими установлена связь между строением комплекса и его магнитными свойствами, с одной стороны, и активностью в реакции циклизации — с другой (см. табл. 7).

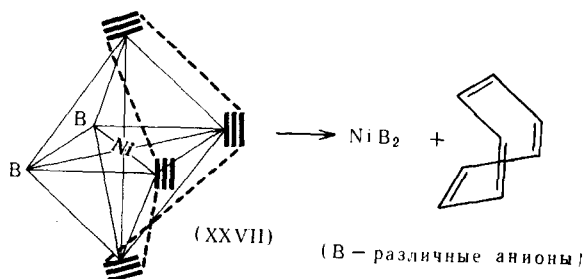
ТАБЛИЦА 7

Классификация катализаторов синтеза ЦОТ

	Слабое поле лиганд	Промежуточная область	Сильное поле лиганд
Конфигурация	октаэдрическая	октаэдрическая и планарная	планарная
Магнитное поведение	парамагнитны	аномально магнитны	диамагнитны
Обмен лигандов	быстрый	умеренно быстрый	очень медленный
Каталитическая активность	активны	активны	неактивны
Примеры	Ni-салицилальдегид Ni-ацетилацетонат	цианид никеля Ni-бис-(N-алкилсалицилальдимин)	Ni-фталоцианин Ni-диметилглиоксим

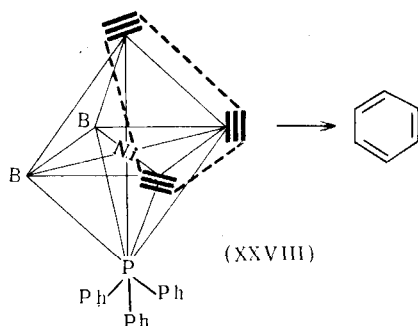
Связь между лабильностью лигандов и активностью катализатора продемонстрирована на примере синтеза ЦОТ в присутствии Ni<sup>II</sup>-бис-(салицилальдимина) и его N-алкилпроизводных. Наиболее лабильное — метильное производное оказалось и наиболее активным.

Активными являются комплексы, обладающие октаэдрической конфигурацией. «Сольватированный» ацетиленовыми молекулами ион Ni<sup>II</sup> остается парамагнитным, так как сила поля лигандов (ацетилена) недостаточна для спаривания спинов обоих расщепленных электронов никеля. Ацетиленовые молекулы будут стараться занять выгодную октаэдрическую конфигурацию вокруг центрального поля. Исходя из этого, Шрауцер и Эйхлер полагают, что переходное состояние при образовании ЦОТ является комплексом с 4 молекулами ацетилена, расположенными стерически выгодно для синтеза ЦОТ (XXVII). Для объединения этих молекул в цикл уже нет необходимости в промежуточных степенях:

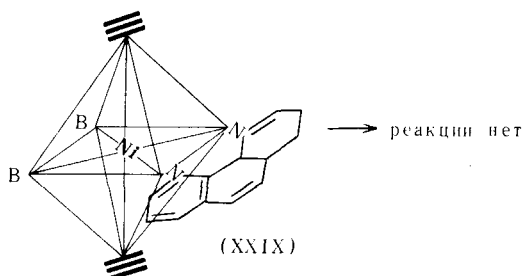


В пользу предположения, что ЦОТ образуется в лабильных ацетиленовых комплексах с октаэдрическим или близким к нему строением на ионе Ni<sup>II</sup> говорят опыты по ингибированию циклизации<sup>88</sup>. В качестве

ингибирующих агентов брали донорные молекулы с сильным полем лигандов. Добавка трифенилфосфина ингибирует образование ЦОТ, реакция идет в сторону образования бензола, что, очевидно, связано с блокированием молекулой  $\text{PPh}_3$  одного координационного положения в комплексе (XXVIII):



Добавка веществ, способных блокировать сразу два координационных положения в комплексе (*о*-фенантролин), полностью дезактивирует катализатор:

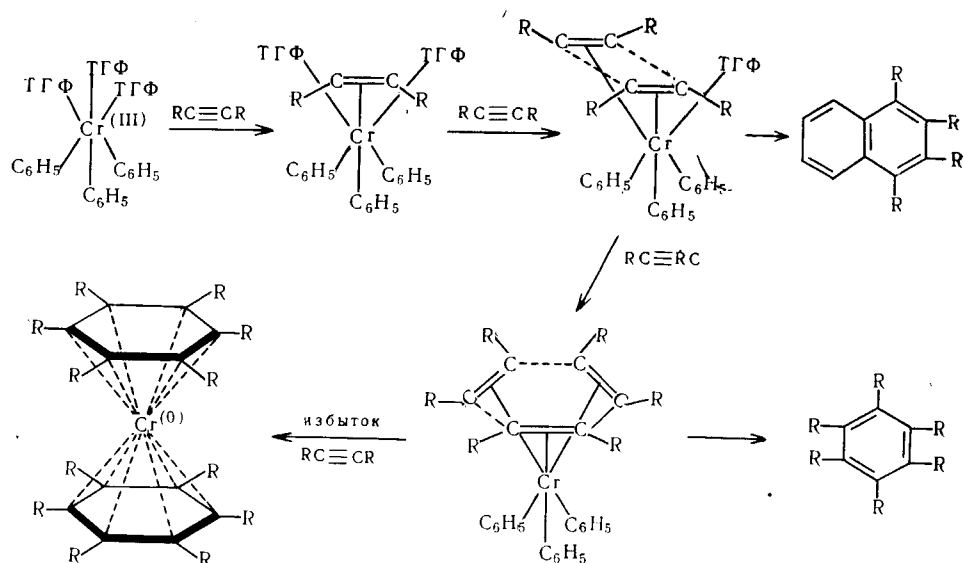


Шрауцер выдвинул представление о том, что в данном и подобных случаях имеет место  $\pi$ -комплексная многоцентровая реакция. Необходимая для образования новых  $\text{C}-\text{C}$  связей регибридизация углеродных атомов ацетилена из  $sp$ - в  $sp^2$ -состояния, очевидно, очень облегчается образованием  $\pi$ -комплекса с атомом переходного металла. Последующая реакция регибридизованного атома протекает, как правило, уже мало специфично. Так,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}$  дает с алкинами одновременно множество различных металлоорганических комплексов и органических соединений (см. например<sup>26, 27</sup>). Способность никелевых соединений, в отличие от соединений других элементов, катализировать образование ЦОТ из ацетилена, по мнению Шрауцера, объясняется разницей в энергиях состояний при взаимодействии применяемого металла и ацетилена. Для  $\text{Ni}^{\text{II}}$   $3d$ -термы лежат у активных комплексов в районе, в котором выгодно образование лабильных соединений с молекулами ацетилена как раз нужного размера. Для этих комплексов характерна сравнительно высокая ковалентность связи  $\text{Ni}$ -лиганда; ион  $\text{Ni}^{\text{II}}$  заряжен лишь слабо положительно, поэтому энергия  $3d$ -состояния подходит так близко к энергии  $\pi_g$ -орбит ацетиленов, что могут образовываться даже слабые дативные связи. (В более полярных и каталитически неактивных галогенидах  $\text{Ni}$  разница энергией соответствующих орбит слишком

велика для какого-либо взаимодействия между ними.) Аналогичные комплексы Со и Fe и других металлов, по-видимому, не удовлетворяют этому требованию.

Предложенная ранее гипотеза об образовании ЦОТ путем димеризации промежуточно образующегося циклобутadiена<sup>89</sup>, по мнению Шрауцера, не отвечает истине. Трудно было бы понять, почему возникающий в каталитических количествах циклобутadiен в условиях большого избытка ацетилена селективно превращается в ЦОТ и только в присутствии  $RPh_3$  дает бензол. Кроме того, по своей электронной структуре циклобутadiен относится к сильным  $\pi$ -связанным лигандам. Поэтому промежуточно возникающий никелевый комплекс циклобутadiена должен быть более кинетически стабильным, чем исходный комплекс. Тогда скорость превращения такого комплекса в ЦОТ была бы определяющей, что не согласуется с опытными данными<sup>90</sup>.

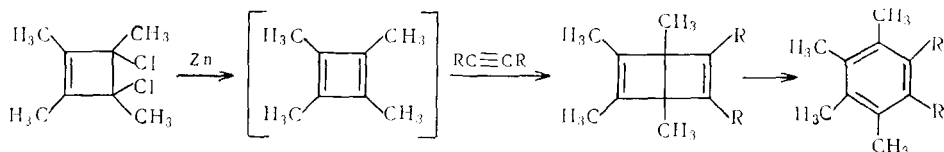
Однако концепция промежуточного образования циклобутadiена позволяет интерпретировать данные по циклизации ацетиленов в присутствии алкил- и арилметаллических катализаторов Цейсса<sup>34</sup>. Схема предполагаемого механизма приводится ниже.



Предполагается, что молекулы алкина вытесняют постепенно лиганды ТГФ; комплекс при этом сохраняет октаэдрическую конфигурацию. Фенильные группы, связанные с хромом, могут принимать участие в реакции с входящей молекулой алкина. Хотя промежуточные комплексы с одной, двумя и тремя молекулами алкина и не выделены, но при определенных условиях были получены продукты взаимодействия молекулы ацетилена с одной или двумя фенильными группами трифенилхрома — производные стирола и стилибена<sup>91</sup>. Обычно же вытеснение молекул ТГФ идет дальше. Как уже отмечалось, в продуктах реакции ацетиленов с трифенилхромом всегда присутствуют производные нафталина. По мнению Цейсса, это указывает на образование в координационной сфере хрома крайне реакционно-способного промежуточного соединения — тетраалкилциклобутadiена. Атом хрома в комплексе спо-

собен катализировать отщепление водорода в *о*-положении связанной с ним фенильной группы; при этом получается дегидробензол, который по своеобразной внутримолекулярной реакции Дильса — Альдера реагирует с тетраалкилциклобутadiеном. При этом образуется тетраалкилциклобутadiеновый комплекс трифенилхрома либо теряет последнюю молекулу ТГФ, замещаемую алкином, либо, по межмолекулярной реакции Дильса — Альдера, дает гексаалкилбензол. При большом избытке алкина в небольших количествах получается *бис*-ареновый комплекс как продукт дальнейшей замены групп, первоначально связанных с хромом. Когда *о*-положение фенильных групп занято (например, в случае тримезитилхрома), производные нафталина не образуются.

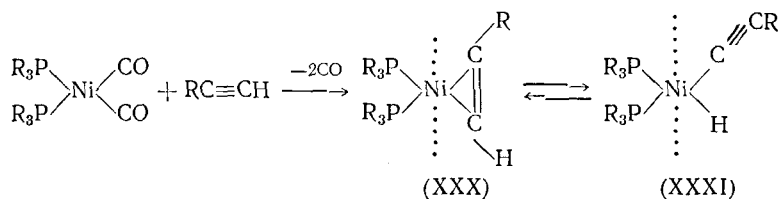
На возможность промежуточного образования циклобутadiенового кольца при циклизации ацетиленов указывают данные и других исследователей. Беркофф и сотрудники<sup>92</sup> при восстановлении 1,2,3,4-тетраметилциклобутена в бутине-2 или диметилвом эфире ацетилендикарбоновой кислоты получили соответственно гексаметилбензол и диметилвый эфир тетраметилфталевой кислоты. Авторы предлагают следующую схему реакции:



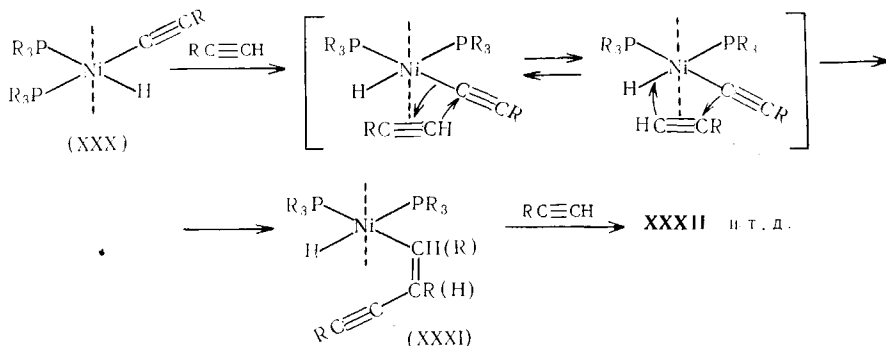
Арнетт и другие<sup>31</sup> при циклизации диизопропилацетилена наряду с производными бензола и циклопентадиена получили продукты, образование которых трудно объяснить без привлечения гипотезы о промежуточно возникающем циклобутadiене.

Совершенно иные представления о механизме реакций полимеризации и циклизации ацетиленов выдвинул Меривезер<sup>19</sup> для случая никельфосфинкарбонильных катализаторов. Исходя из первоначального образования  $\pi$ -комплекса он считает, что последующие стадии (полимеризации или циклизации) происходят с участием Ni-органического соединения с  $\sigma$ -связью металл — углерод.

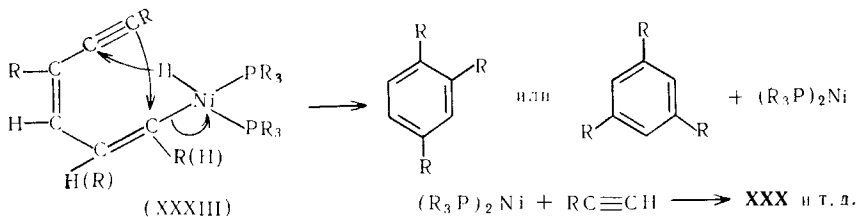
«Активным» катализатором, по Меривезеру, является Ni-фосфин-ацетиленовый комплекс, получаемый при замещении карбонильных групп на молекулы ацетилена (XXX). Комплекс (XXX) по структуре аналогичен приготовленным Чаттом и другими<sup>93</sup> бифосфин-Pt-ацетиленовым комплексам:



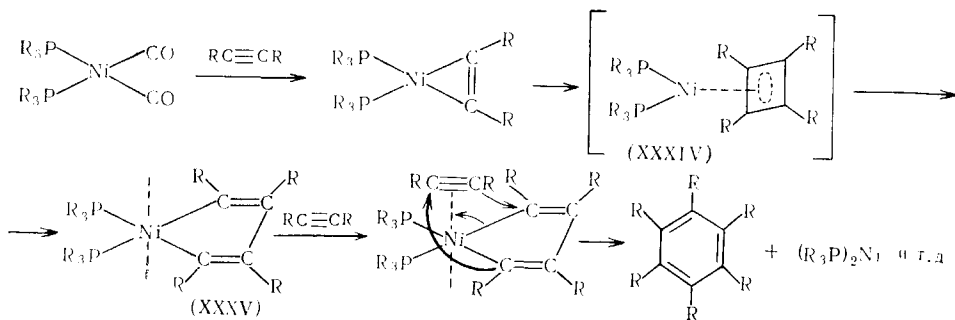
Комплекс (XXXI) является активным катализатором как линейной полимеризации, так и циклизации. Оба комплекса планарные, формальная валентность никеля в них +2, т. е. атом никеля имеет вакантную  $p_z$ -орбиту, способную давать  $\pi$ -связи со второй молекулой ацетилена:



При наличии благоприятной конформации комплекса (XXXIII), в котором первый и шестой атомы углеродной цепочки могут приближаться друг к другу на дистанцию связи, согласованный перенос водорода и замыкание кольца приведут к образованию соответствующих ароматических продуктов:



Этот механизм неприменим к дизамещенным ацетиленам, так как его характерной чертой является перенос ацетиленового водорода. Поэтому Меривезер вынужден давать другое объяснение полимеризации дизамещенных ацетиленов. Образующийся вначале комплекс типа (XXX) реагирует со второй молекулой ацетилена и через промежуточную стадию бифосфин-Ni-циклобутадиена (XXXIV) дает планарный комплекс (XXXV), в котором Ni<sup>2+</sup> имеет вакантную p<sub>z</sub>-орбиту, и способен к координации с третьей молекулой ацетилена:



Меривезер указывает, что ацетилен и монозамещенные ацетилены частично или полностью могут полимеризоваться по этому механизму.

Механизм циклизации ацетиленов, по Меривезеру, представляется весьма искусственным. В угоду принятой схеме ему приходится допу-

сказать существование двух различных механизмов для моно- и дизамещенных ацетиленов, что вряд ли соответствует истине.

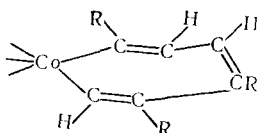
Показанная в последние годы способность никелевых соединений с производными циклобутадиена присоединять донорные молекулы (см., например<sup>94</sup>, присоединение к тетраметилциклобутадие-*Ni*-дихлориду трифенилфосфина или *o*-фенантролина), делает неубедительными возражения Меривезера против активации третьей молекулы ацетилена комплексом (XXXIV).

Механизм циклизации ацетиленов, несколько сходный с изложенным выше и также предполагающий промежуточное образование гетероциклического соединения с металлом в цикле, предложил Накамура<sup>85</sup>.

Хюбель<sup>27</sup> считает, что каталитическое действие карбониллов металлов и их производных объясняется образованием активных «осколков». Характерно, что наиболее активны многоядерные карбонильные соединения железа и кобальта. Если проводить реакцию с ацетиленами в условиях, исключающих образование металлкарбонильных «осколков» (например, под давлением окиси углерода), тримеризация не имеет места. Предлагается следующая схема:



Комплекс (XXXVI) только в небольшой степени реагирует с В, причем наряду с тримером  $A_2B$  обязательно образуются металлкарбонильные «осколки». Они реагируют с В через промежуточный комплекс с образованием тримера  $B_3$  и новых «осколков». Побочной реакцией является образование стабильного комплекса (XXXVII). Предполагаемая структура промежуточного комплекса, например, при циклотримеризации *трет.*-бутилацетилена в 1,2,4-три-*трет.*-бутилбензол<sup>28</sup> включает неплоское семичленное кольцо (искривление плоскости кольца вызывают громоздкие группы в *o*-положениях):



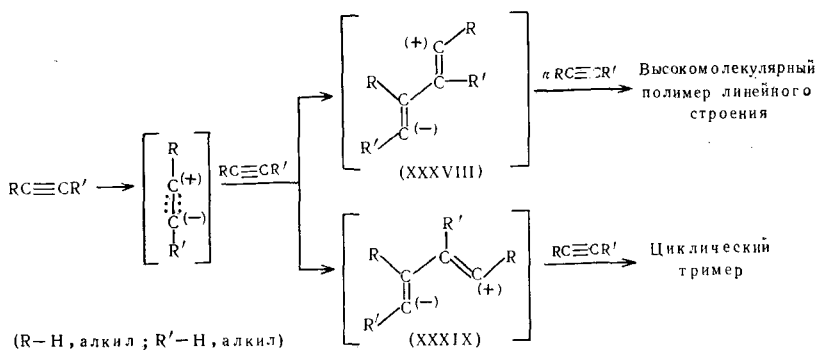
Непланарность кольца устраняет стерические затруднения. В самом комплексе бензольное соединение не образуется, что доказывает получение алифатических масел при гидрировании комплекса. Замыкание ароматического кольца происходит только при разложении комплекса (в данном случае, например, при действии брома).

Существование в подобных комплексах гетероциклических структур с участием атома металла не отвечает полученным позднее данным<sup>95</sup>, согласно которым входящие в комплекс молекулы алкина сравнительно легко могут замещаться молекулами другого алкина, находящимися в

растворе. Такой обмен значительно более вероятен для  $\pi$ -комплексов металла с алкином, чем для кольцевых структур, не содержащих тройных связей.

Одними из наиболее активных катализаторов циклизации алкинов являются катализаторы Циглера. В работе Лутца<sup>53</sup>, одной из первых в этой области, сделана попытка объяснить механизм каталитического действия системы  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ . Поскольку наряду с циклическим тримером в большинстве случаев получается некоторое количество линейных полимеров, направление реакции по Лутцу определяется выгодностью той или иной конфигурации промежуточного комплекса. Для дизамещенных ацетиленов стерически благоприятной оказывается конформация, определяющая последующую циклизацию, для монозамещенных вероятность этого направления растет с увеличением массы заместителя.

Полимеризация ацетиленов по Лутцу — поверхностно-каталитический процесс, протекает с ростом цепи по связи  $\text{Al}-\text{C}$ , образующейся при хемосорбции ацетилена на катализаторе.

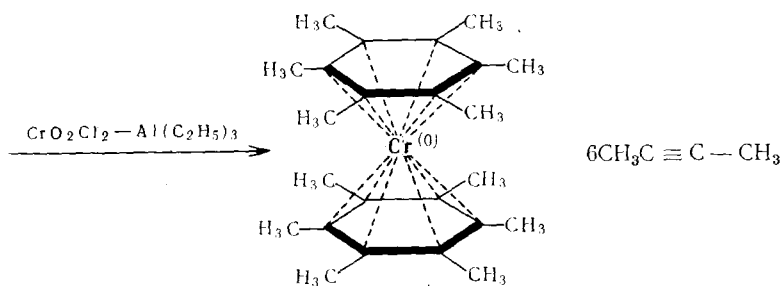


На катализаторе образуется поляризованное промежуточное соединение, которое может взаимодействовать с поляризованными соседними молекулами по тому или иному направлению. Большая селективность циклизации дизамещенных ацетиленов показывает важность стерических факторов: стерические затруднения мешают образованию промежуточного соединения (XXXVIII). Если даже предположить, что оно образовалось, атака активного конца растущей цепи полностью блокируется алкильными группами. Вопроса о циклизации монозамещенных ацетиленов, Лутц не решает. В схему Лутца не укладывается каталитическая система  $\text{AlR}_3 - \text{TiCl}_3$ , заведомо обладающая твердой поверхностью, для которой, однако, характерна линейная полимеризация<sup>54</sup>, т. е., согласно схеме Лутца, менее вероятная.

Интересно рассмотреть точку зрения Вильке<sup>96</sup> на механизм циклотримеризации бутадиена. Как известно, при этой реакции в присутствии катализаторов типа циглеровских был получен циклододекатриен-1,5,9. По Вильке процесс включает три ступени: 1) образование  $\pi$ -комплекса бутадиена с переходным металлом, 2) образование новых  $\text{C}-\text{C}$  связей предориентированных молекул с получением кольца и 3) отделение циклотримера или его вытеснение новыми молекулами бутадиена.

Предложенную схему подтверждают опыты по циклизации бутин-2 с каталитической системой  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , которая наряду с  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  вызывает циклотримеризацию бутадиена<sup>96</sup>. В продуктах реакции было установлено присутствие «сэндвичевого» соедине-

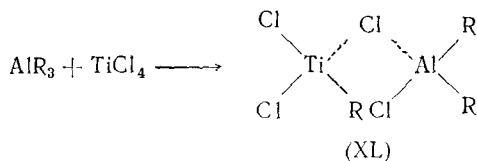
ния — бис-гексаметилбензолхрома-(0), обычно получающегося в присутствии арилхромовых катализаторов Цейсса.



Это обстоятельство лишь раз свидетельствует, что механизмы циклизации ацетиленов с различными катализаторами должны быть близкими. Специфика действия того или иного катализатора определяется природой металла, связанных с ним групп и условиями проведения реакции. Общей же чертой для всех катализаторов является образование координационной комплексной связи между  $\pi$ -орбитами ацетилена и  $d$ -орбитами переходного металла, перераспределение электронов и образование новых C—C-связей. Как подчеркивает Шрауцер<sup>88</sup>, образование новых связей является малоспецифичной реакцией и наблюдается почти всегда, когда атом углерода алкина может захватываться в сферу действия определенного атома переходного металла.

Не представляют исключения и катализаторы Циглера. Авторы обзора на основании собственных экспериментов и литературных данных высказали представление о механизме циклотримеризации на этих катализаторах<sup>57</sup>. Экспериментальные данные (одинаковое протекание реакции в различных растворителях, одинаковая реакционная способность в этой реакции ацетиленов с заместителями, противоположно влияющими на электронную плотность тройной связи и т. д.) говорят о неприменимости анионного механизма, обычно постулируемого для полимеризации с катализаторами Циглера. Более вероятным для реакции циклотримеризации ацетиленов является координационный механизм.

При взаимодействии компонентов каталитической системы (например, алюминийалкила и галогенида титана) образуется активный комплекс (XL):

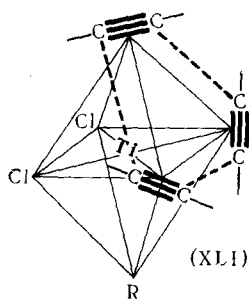


В этом комплексе титан частично алкилирован. Роль алюминийалкила состоит в алкилировании титана и сообщении ему формального заряда. Это имеет важное значение для каталитической активности комплекса в реакции циклотримеризации, так как при этом происходит частичная перегибридизация валентных электронов титана из  $d^3s$ - в  $sp^3$ -состояние<sup>38</sup>. По расчетам Пилчера и Скиппера<sup>97</sup> перегибридизация способствует образованию более прочной связи. Можно предположить, что существенным фактором является освобождение при  $d^3s \rightarrow sp^3$ -переходе



$d$ -орбит титана, которые могут быть использованы для взаимодействия с  $\pi$ -электронами тройной связи.

Комплекс (XLI) сильно поляризован; в некоторых работах<sup>98-100</sup> рассматривается даже возможность ионизации подобных комплексов. Весьма вероятно, что в условиях реакции ответственным за образование циклического тримера является «фрагмент» (в предельном случае ион)  $[Ti:RCl_2]$ , который сохраняет характерную как для  $d^3s$ -, так и для  $sp^3$ -гибридизации тетраэдрическую конфигурацию, но с одной незаполненной вершиной. Поскольку для титана в высших степенях окисления характерно координационное число шесть, атом титана способен связать в своей координационной сфере три молекулы ацетилена:



Комплекс (XLI) принимает октаэдрическую или близкую к ней конфигурацию, причем три молекулы ацетилена ориентируются приблизительно в одной плоскости. Такое расположение облегчает последующее объединение трех молекул ацетилена в цикл. Как указывает Шрауцер<sup>88</sup>, требуемая для этого перегибридизация углеродных атомов алкина из  $sp$ - в  $sp^2$ -состояние облегчается наличием  $\pi$ -комплексной связи с центральным атомом металла. Образованная таким способом молекула бензола связана очень непрочно с остальной частью комплекса и легко вытесняется новыми молекулами алкина. Реакция циклотримеризации протекает как многоцентрированная  $\pi$ -комплексная реакция (по классификации Шрауцера). Такой механизм циклизации ацетиленов представляется наиболее вероятным; однако возможно и промежуточное образование циклобутadiенового кольца из двух молекул ацетилена в координационной сфере титана. Из-за экспериментальных трудностей до сих пор не получены данные по кинетике циклотримеризации, которые позволили бы определеннее ответить на этот вопрос.

\* \* \*

После сдачи рукописи обзора в редакцию появились новые сообщения о работах по циклизации ацетиленов, наиболее интересные из которых кратко изложены ниже.

В ряде патентов были предложены новые катализаторы циклотримеризации:  $TiCl_4-LiAl(C_7H_{15})_4$  и  $VOCl_3-Al(C_3H_7)_3$ <sup>101</sup>, соединения типа бис-триалкилфосфит- $Ni-(0)$ <sup>102</sup>,  $NbCl_5$  и  $TaCl_5$ <sup>103</sup>. Сообщено о подробном исследовании циклизации изопропенилацетилена в присутствии катализатора Циглера<sup>104</sup>, о получении гексаизопропенилбензола — неакционноспособного тримера диизопропенилацетилена<sup>105</sup>, радиохимической циклизации метил- и фенилацетиленов<sup>106</sup>, циклотримеризации 2-метил-3-бутин-2-ола<sup>107</sup>, о синтезе в присутствии катализаторов Циглера бензола- $C^{14}$  и бензола- $D_6$ <sup>108</sup> и триметилбензолов из метилацетилена для це-

лей радиоскарбонного анализа<sup>109</sup>. При циклизации в присутствии карбониллов кобальта конъюгированных алкадинов, у которых замещен водород при тройной связи, был получен<sup>110</sup> ряд *трис*-алкинилбензолов. Изучены реакции алкадинов и циклоалкадинов при действии катализаторов Циглера и карбониллов кобальта<sup>111</sup>. Почти во всех случаях, наряду с полимерами, получены циклические тримеры и димеры. Необычная реакция наблюдалась<sup>112</sup> при взаимодействии  $\text{CoCl}_2$  с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}$  (бутирил). Среди продуктов реакции обнаружен бензол, присутствие которого может быть объяснено отщеплением бутина-1, его циклотримеризацией и дезалкилированием тримера.

Несколько сообщений посвящено получению из ацетиленов циклобутадиеновых комплексов  $\text{Pd}$ <sup>113, 114</sup>,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Co}$ <sup>115</sup>, комплексов переходных металлов, содержащих циклопентадиеноповое<sup>116</sup> и тропоновое<sup>117</sup> кольца. При взаимодействии перфторбутина-2 с  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  был получен<sup>118</sup>  $\pi$ -циклопентадиенил-гекса-(трифторметил)-бензол-родий, изучение структуры которого показало, что с родием координированы только четыре атома бензольного кольца, т. е. оно не планарно.

Присоединение ацетиленов к циклобутадиеновым производным<sup>119</sup> предложено использовать в качестве метода получения соединений со структурой «Дьюаровского» бензола<sup>120</sup>. Следует заметить, что большие успехи химии валентных изомеров бензола с неклассическими структурами Ладенбурга и Дьюара стали возможны после получения циклических тримеров таких соединений, как *трет*-бутилацетилен и его производные.

Значительный интерес представляют наблюдения Шрауцера<sup>121</sup>, заставляющие по новому взглянуть на механизм циклизации. При реакциях ацетиленов в присутствии различных соединений  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Pd}$  были получены сигналы с  $g$ -фактором  $\sim 2,0028$ , если вязкость реакционной среды была достаточно высокой. Имеющиеся данные пока недостаточны, чтобы судить о природе и роли этого эффекта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилена, М., ИЛ, 1947.
2. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Ann., **560**, 1 (1948).
3. N. Nagihara, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, **19**, 20 (1961).
4. M. Berthelot, C. r., **62**, 905 (1866); **63**, 479, 515 (1866); **140**, 910 (1905).
5. Mayer, Ber., **45**, 1609 (1912); **46**, 3183 (1913); **53**, 1261 (1920).
6. Н. Д. Зелинский, Ber., **57**, 264 (1924); ЖРФХО, **55**, 140 (1923); С. г., **177**, 882 (1924).
7. A. Rupprecht, Acta Chem. Scand., **16**, 2189 (1962).
8. J. F. Harris, R. J. Harder, G. N. Sausen, J. Org. Chem., **25**, 633 (1960).
9. М. И. Пугина, П. С. Шанторович, Высокомолекул. соед., **4**, 1784 (1962).
10. H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, P. Valange, Angew. Chem., **76**, 888 (1964).
11. W. Reppe, W. J. Schweckendick, Ann., **560**, 104 (1948).
12. R. F. Kleinschmidt, Am. pat. 2542417 (1951), цит. по<sup>14</sup>.
13. J. D. Rose, F. S. Statham, J. Chem. Soc., **1950**, 69.
14. L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, R. N. Reusch, J. Org. Chem., **26**, 5155 (1961).
15. S. McKeever, J. O. Van Hook, Am. pat. 2542551, цит. по<sup>14</sup>.
16. A. C. Core, C. T. Handy, Франц. пат. 1213148 (1960), цит. по<sup>14</sup>.
17. J. C. Sauer, T. L. Cairns, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2659 (1957).
18. E. C. Colthup, L. S. Meriwether, J. Org. Chem., **26**, 5169 (1961).
19. L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, Там же, **27**, 3930 (1962).
20. R. E. Benson, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4247 (1959).
21. G. N. Schrauzer, Там же, **81**, 5310 (1959).
22. G. N. Schrauzer, Chem. Ber., **94**, 1403 (1961).
23. M. A. Bennett, Chem. Revs., **62**, 611 (1962).

24. W. Reppe, H. Vetter, *Ann.*, **582**, 136 (1953).
25. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1009 (1958).
26. W. Hübel, E. H. Braye, A. Clauss, E. Weiss, U. Krüerke, D. A. Brown, C. S. D. King, C. Hoogzand, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 204 (1959).
27. W. Hübel, C. Hoogzand, *Chem. Ber.*, **93**, 103 (1960).
28. U. Krüerke, C. Hoogzand, W. Hübel, Там же, **94**, 2817 (1961).
29. J. Dale, Там же, **94**, 2821 (1961).
30. C. Hoogzand, W. Hübel, *Tetrahedron Letters*, **1961**, № 18, 637.
31. E. M. Arnett, J. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4729 (1964).
32. F. Hein, *Ber.*, **52**, 195 (1919).
33. H. Zeiss, W. Herwig, W. Metlesics, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6561 (1957).
34. W. Herwig, W. Metlesics, H. Zeiss, Там же, **80**, 2913 (1958); **81**, 6203 (1959); *Am. pat.* 2953610; *РЖХим.*, **1961**, 21Л96.
35. H. Zeiss, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6090 (1959).
36. H. Zeiss, M. Tsutsui, *Am. pat.* 2980741; *РЖХим.*, **1962**, 10Л96.
37. M. Tsutsui, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6255 (1960).
38. H. Zeiss, *Organometallic Chemistry*, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1960, стр. 406.
39. G. Natta, G. Mazzanti, P. Pino, *Итал. пат.* 530758 (1955); *Angew. Chem.*, **69**, 685 (1957).
40. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. Lincei*, **25**, 3 (1958).
41. E. Lombardi, L. Giuffrè, Там же, **25**, 70 (1958).
42. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, M. Peraldo, *Gazz.*, **89**, 465 (1959).
43. A. А. Берлин и др., *Высокомолекуляр. соед.*, **1**, 1817 (1959).
44. A. А. Берлин и др., Там же, **5**, 1354 (1963).
45. W. H. Watson, W. C. McMordie, L. G. Lands, *J. Polymer Sci.*, **55**, 137 (1961).
46. J. K. Stille, D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1697 (1961).
47. N. Hagihara, M. Tamura, H. Yamazaki, M. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 892 (1961).
48. B. Franzus, P. I. Canterino, R. A. Wickliffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1514 (1959).
49. G. Wilke, H. Müller, *Ann.*, **629**, 222 (1960).
50. G. Wilke, M. Kroner, *Angew. Chem.*, **71**, 574 (1961).
51. G. Drefahl, H.-H. Hörnhold, H. Bretschneider, *J. prakt. Chem.*, **25**, 113 (1964).
52. W. R. Smith, *Англ. пат.* 802510 (1958); *C. A.*, **53**, 8070 (1959).
53. E. F. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2551 (1961).
54. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, *ЖОХ*, **32**, 653 (1962).
55. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, *Автор. свид. СССР* № 166007.
56. К. Л. Маковецкий, В. О. Рейхсфельд, Л. Л. Ерохина, *ЖОХ*, **34**, 1968 (1964).
57. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, *ДАН*, **155**, 414 (1964).
58. К. Л. Маковецкий, *Кандид. диссертация*, ЛТИ им. Ленсовета, 1964 г.
59. К. Л. Маковецкий, Б. И. Лейн, В. О. Рейхсфельд, *ЖОХ*, **34**, 3505 (1964).
60. F. W. Hoover, *Am. pat.* 2951884; *РЖХим.*, **1961**, 17Л147.
61. F. W. Hoover, O. W. Webster, C. T. Handy, *J. Org. Chem.*, **26**, 2234 (1962).
62. F. W. Hoover, *Am. pat.* 2933541; *РЖХим.*, **1962**, 7Л140.
63. W. C. Hourt, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 761 (1960).
64. A. F. Donda, E. Cervone, M. A. Biancifiore, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **81**, 585 (1962).
65. G. Stea, A. F. Donda, *Ric. Sci. Rend.*, **A**, **3**, 609 (1963).
66. G. Stea, E. Cervone, G. Moretti, Там же, **A3**, 619 (1963).
67. С. Камбара, М. Хатано, Н. Сэра, К. Муран, *Хим. и техн. полим.*, **1963**, 91.
68. И. Е. Старик, Х. А. Арсланов, И. Р. Кленер, *Радиохимия*, **5**, 198 (1963).
69. P. Chini, G. De Venuto, T. Salvatori, M. De Maldé, *Chim. e Ind. (Milan)*, **46**, 1049 (1964).
70. A. T. Blomquist, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2329 (1962).
71. W. C. Lanning, A. Clark, *Am. pat.* 2819325; *C. A.*, **52**, 5807 (1958).
72. I. Shapiro, H. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3294 (1957); *Am. pat.* 2867675; *C. A.*, **53**, 8071 (1959).
73. M. Tsutsui, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 780.
74. I. Jadot, M. Neuray, *Bull. Soc. roy. Sci. Liège*, **30**, 52 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 11Ж59.
75. L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.*, **27**, 1591 (1962).
76. L. B. Luttinger, E. C. Colthup, Там же, **27**, 3752 (1962).
77. G. Schröder, R. Criegee, *Ann.*, **623**, 1 (1959); *Angew. Chem.*, **71**, 70 (1959).
78. W. Hübel, E. H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 250 (1959).

79. R. P. Dodge, V. Schomaker, *Nature*, **186**, 798 (1960).
80. A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 452 (1961).
81. L. Malatesta, G. Santarella, L. Vallarino, F. Zingales, *Angew. Chem.*, **72**, 34 (1960).
82. М. Е. Вольпин, В. А. Дубовицкий, О. В. Ногина, Д. Н. Курсанов, *ДАН*, **151**, 1100 (1963).
83. G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5307 (1959).
84. W. Strohmeier, H. Laporte, D. Van Hobe, *Chem. Ber.*, **95**, 455 (1962).
85. A. Nakamura, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.*, **19**, 81 (1962).
86. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, W. Barns, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1251 (1960).
87. C. McKinley, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 995 (1952).
88. G. N. Schrauzer, S. Eichler, *Chem. Ber.*, **95**, 550 (1962).
89. H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1969.
90. G. N. Schrauzer, P. Glockner, S. Eichler, *Angew. Chem.*, **76**, 28 (1964).
91. W. Metlesics, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4117 (1959).
92. C. E. Berkoff, R. C. Cookson, J. Hudec, R. O. Williams, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 312.
93. I. Chatt, G. A. Rowe, A. A. Williams, Там же, **1957**, 208.
94. R. Criegee, G. Schröder, *Angew. Chem.*, **74**, 703 (1962).
95. U. Kruerke, W. Hübel, *Chem. Ber.*, **94**, 2829 (1961).
96. G. Wilke, *Angew. Chem.*, **72**, 581 (1960); **75**, 10 (1963).
97. G. Pilcher, H. A. Skinner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 8 (1958).
98. E. Duck, *J. Polymer Sci.*, **34**, 86 (1959).
99. A. Malatesta, Там же, **51**, S45 (1961).
100. H. Uelzmann, Там же, **32**, 457 (1958).
101. Ам. пат. 3082269, 19.03.63; РЖХим., 6Н103, **1965**.
102. Пат. ФРГ 1159951, 2.07.64; РЖХим., 9Н103, **1965**.
103. Австр. пат. 232995, 10.04.64; РЖХим., 12Н112, **1965**; Англ. пат. 973934, 4.11.64, С. А., **62**, 11734 (1965).
104. A. Furlani-Donda, A. Guerrieri, *Ric. sci. Rend.*, **A6**, 287 (1964).
105. E. M. Arnett, J. M. Bollinger, J. C. Sanda, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2050 (1965).
106. A. Della-Site, A. Mele, *Gazz. chim. Ital.*, **93**, 1279 (1963).
107. Фр. пат. 1377677, 6.11.64; С. А., **62**, 9061 (1965).
108. S. Ikeda, A. Tamani, *Radioisotopes*, **12**, 368 (1963).
109. С. В. Бутомо, В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, *Раднохим.*, **7**, 364 (1965).
110. W. Hübel, R. Merényi, *Chem. Ber.*, **96**, 930 (1963).
111. A. J. Hubert, J. Dale, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3160.
112. M. I. Prince, K. Weiss, *J. Organometallic Chem.*, **2**, 251 (1964).
113. R. Huettel, H. Neugebauer, *Tetrah. Letters*, **1964**, 3541.
114. P. M. Maitlis, O. Pollock, M. L. Games, W. J. Pryde, *Canad. J. Chem.*, **43**, 470 (1965).
115. P. M. Maitlis, A. Efraty, *J. Organometallic Chem.*, **4**, 172 (1965).
116. P. M. Maitlis, S. Mc Vey, *J. Organometallic Chem.*, **4**, 254 (1965).
117. E. H. Braye, W. Hübel, *J. Organometallic Chem.*, **3**, 25 (1965).
118. M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 365.
119. C. E. Berkoff, R. C. Cookson, J. Hudec, D. W. Jones, R. O. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 194.
120. L. Watts, J. D. Fitzpatrick, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3253 (1965).
121. G. N. Schrauzer, в кн.: «Advances in Organometallic Chemistry», v. 2, Acad. Press, N. Y.—London, 1964, p. 31.