

УДК 547.314.21 : 541.64 : 547.52./59

ЦИКЛИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

B. O. Рейхсфельд и K. L. Маковецкий

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1204 |
| II. Каталитическая циклотримеризация ацетиленов | 1205 |
| 1. Циклотримеризация в присутствии катализаторов на основе карбонилов никеля | 1205 |
| 2. Циклотримеризация в присутствии карбонилов 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 небензонидных 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 ацетиlena получали лишь олигомеры линейного строения (винилацетилен, дивинилацетилен и т. п.) или высокомолекулярные продукты типа купрена. Известны были случаи циклизации ацетиленов 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 Фогта¹.

Циклизация ацетиленов и его производных предстала в новом свете после открытия Реппе² 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 стиролу 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, приходящей 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 Хагихара³ на японском языке. Настоящий обзор является попыткой восполнить этот пробел.

Впервые циклизацию ацетиленов описал Бертло⁴, который получил из ацетиленов при нагревании его выше 600° бензол, нафталин и другие ароматические соединения. Позднее Мейер с сотрудниками⁵, пропуская смесь ацетиленов с водородом через электропечь при 800°, достигли 60%-ной конверсии ацетиленов. Из полученного смелообразного продукта были выделены бензол, нафталин, антрацен, дифенил, пирен и ряд других соединений. Ароматические углеводороды с высокими выходами получил Зелинский⁶ при пропускании ацетиленов над активированным углем при 600—650°.

Обзор работ по высокотемпературной циклизации ацетиленов приведен в монографии Ньюлэнда и Фогта¹. 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 ацетиленов и его производных. Так, Руппрахт⁷ приводит данные о получении гексадейтеробензола с выходом 20% из дейтероацетиленов при 700°. Гаррис и другие⁸ из перфторбутина-2 при 260° и 1000 атм получили гекса-(трифторметил)-бензол. Шанторович и сотрудники⁹ исследовали термическую полимеризацию фенил- и циклогексилацетиленов; при этом были получены и соответствующие производные бензола.

Недавно было сообщено о спонтанной циклической олигомеризации *трет*.-бутилфторацетиленов, протекающей даже при низких температурах¹⁰. Главным продуктом этой реакции является 1,2,3-три-*трет*.-бутилтрифторобензол.

Как правило, высокотемпературная циклизация ацетиленов 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 небензойного характера (циклогутадиен, циклооктагетраен и т. п.). Рассмотрение этих двух направлений синтеза следует провести отдельно.

II. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВ

1. Циклотримеризация в присутствии катализаторов на основе карбонилов никеля

Одним из первых катализаторов для получения производных бензола из ацетиленов был предложенный Реппе¹¹ $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, образующийся при взаимодействии $\text{Ni}(\text{CO})_4$ со спиртовым раствором $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Сuspendированный в бензоле, ацетонитриле или тетрагидрофуране, он вызывает циклизацию ацетиленов 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

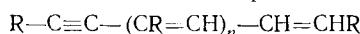
1,2,4-т trimetilolbenzoly. Интересно, что в продуктах реакции отношение изомеров составляло 1 : 1, вместо 3 : 1, как это должно было бы быть при взаимной ориентации молекул спирта согласно законам статистики.

Реппе не удалось получить циклический тример бутиндиола, что он объяснил отсутствием в этом соединении незамещенного ацетиленового водорода. Однако несколько позднее Клейншмидт¹² получил на том же катализаторе гексаметилолбензол.

В последующих работах было показано, что другие ацетиленовые углеводороды и их производные могут циклотримеризоваться в присутствии Ni-карбонилфосфиновых катализаторов. Так, Роуз и Стэтхэм¹³ провели циклическую тримеризацию фенилацетиlena и фенилэтинилкарбина, получив соответственно 1,2,4-трифенилбензол и 1,3,5-три-[α -оксибензил]-бензол. Ими же была предпринята попытка получения производных бензола из 3-метил-1-бутин-3-ола, 3-диэтиламино-1-бутина, бензоил-ацетиlena и фенилпропиоловой кислоты, однако получить тримеры не удалось.

В ряде патентных сообщений (приводятся по¹⁴) описано получение на том же катализаторе три-(1-метил-1-оксиэтил)-бензола и триизопропенилбензола¹⁵, 1,2,4-т rivinilbenzola. При совместной циклотримеризации ацетиlena и дивинилацетиlena был получен *o*-дивинилбензол¹⁶, а ацетиlena и бутина-2 — *o*-ксилол¹⁷. Интересно, что использование катализатора Ni(CO)₂(PPh₃)₂ может в ряде случаев приводить к образованию линейных полимеров.

Реакции в присутствии Ni(CO)₂(PPh₃)₂ были детально исследованы Меривезером и сотрудниками¹⁴ на примере 35 различныхmono- 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 $n=0 \div 10$. 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 *тret*-бутилацетилен не реагировал вовсе.

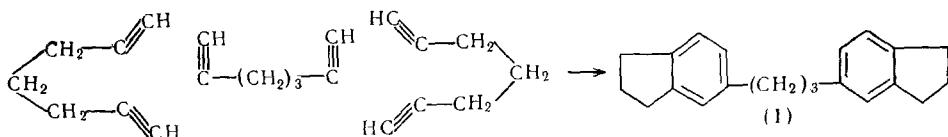
Меривезеру не удалось провести полимеризацию большинства дизамещенных ацетиленов, коньюгированных диацетиленов, а также монозамещенных ацетиленов с *тret*-бутильной, карбоксильной, амидной, и нитрильной группами и галогеном.

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 ацетиlena с бутином-2.

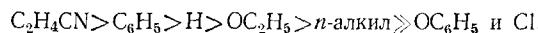
Качественно был установлен порядок реакционной способности монозамещенных ацетиленов при циклотримеризации с Ni(CO)₂(PPh₃)₂:

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 большие линейных полимеров. Очень интересно проходит на том же катализаторе циклотримеризация неконъюгированных диацетиленов¹⁸, приводящая к смешанным жирноароматическим структурам. Так гептадиин-1,6 образует, наряду с высоконенасыщенным линейным полимером, ароматический тример — 1,3-бис-(5-инданил)-пропан (I):



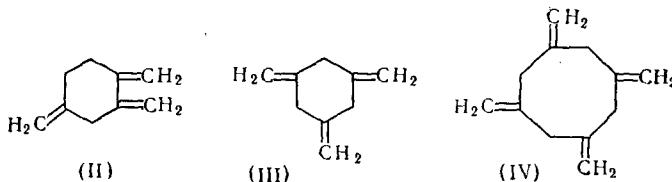
При полимеризации ацетиленов с модифицированными катализаторами¹⁹ было установлено, что монокарбонилтрифосфиновые и тетрафосфиновые комплексы никеля не катализируют циклическую полимеризацию ацетиленов. При замене фенильной группы, связанной с фосфором, на другие группы, активность катализатора значительно 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 катализитическом 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 фенилацетиlena, 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 другими¹⁹, не увенчались успехом. Эта реакция является процессом, идущим с очень большой скоростью и большим тепловым эффектом.

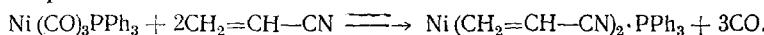
Интересно отметить, что на тех же Ni -карбонилфосфиновых катализаторах может протекать и циклизация алленов. Бенсон и Линдсей²⁰ получили тримеры (II) и (III) и тетramer аллена (IV) при нагревании его при 105–110° в ТГФ в присутствии $\text{bisc}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{Ni}(\text{CO})_2$ в течение 5–6 часов:



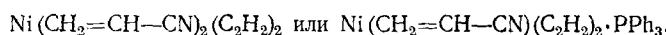
Проведенная ими же совместная циклизация аллена с ацетиленами дала смесь изомерных диметиленциклогексенов.

Шрауцер²¹ показал, что при реакции ацетиленов 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, фумаронитрилом и др.²².

В определенных условиях комплекс $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$ с производными ацетиленов при разложении образует ароматические нитрилы (с толуном — 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 некatalитическую природу этого синтеза. Введение в комплекс трифенилfosфина резко повышает выходы бензола (циклооктатетраен не образуется совсем), и процесс приобретает каталитический характер²².

2. Циклотримеризация в присутствии карбонилов 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 Беннетта²³. Здесь необходимо отметить, что во многих таких комплексах происходит образование циклических ароматических структур из входящих в их состав ацетиленов.

Реппе²⁴ установил, что при реакции ацетиленов 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 другие²⁵ сообщили о синтезе комплекса $\text{Fe}(\text{CO})_3$ — дурохинон, исходя из пентакарбонила железа и диметил-ацетиlena. Хюбель и сотрудники²⁶ получили большое число комплексов ацетиленов и его производных с карбонилами железа, марганца, вольфрама и кобальта. Эти вещества стабильны, их можно рассматривать как π -комpleксы, 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 со 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 тетрафенилцикlopентадиенон и 1,3,5-трифенилбензол.

В последующих работах Хюбеля²⁷ 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 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{RC}_2\text{R}'$ 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, пропаргиласетата и бензилацетилены были неудачны. Хюбель проводил и совместную циклотримеризацию различных ацетиленов: толана с p,p' -дихлордифенилацетиленом и фенилацетиленом, фенилацетиленом 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 1
Циклическая тримеризация толана без растворителя с различными катализаторами²⁷

| Карбонильное соединение | Температура, °C | Выход тримера, % |
|---|-----------------|------------------|
| $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ | 260—280 | 75 |
| $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ | 250 | 25 |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | 270 | 20 |
| $\text{Fe}_3(\text{CO})_6 \cdot (\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2$ | 270 | 60 |
| $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ | 270 | 70 |
| $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ | 280 | 60 |
| $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot (\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2$ | 150 | 70 |
| $\text{Ni}(\text{CO})_4$ | 260 | 5 |
| $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ | 270 | 55 |
| $\text{Mo}(\text{CO})_6$ | 270 | 50 |
| $\text{W}(\text{CO})_6$ | 270 | 15 |

ТАБЛИЦА 2

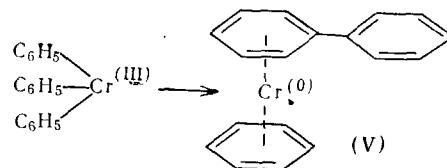
Циклическая тримеризация различных ацетиленов с кобальт-карбонильными соединениями

| Ацетиленовое соединение | Катализатор | Тример | Температура реакции, °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 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SiC}\equiv\text{CH}$ | $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SiC}_2\text{H}$ | 1,2,4-трис-(триметилсилил)-бензол | 90—100 | 55 |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}$ | 1,2,4-триэтилбензол | 101 | 14 |
| $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}$ | 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>p</i> -пропиленбензол | 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 |
| $\text{CH}_3\text{OCOC}\equiv\text{CCOOCH}_3$ | » | Гексакис-(карбометокси)-бензол | 200 | 25 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ | » | Гексаэтилбензол | 101 | 75 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOOH}$ | $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{CO}_2\text{H}$ | 1,2,4-трифенил-3,5,6-трикарбоксибензол | 101 | 11 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3$ | $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ | 1,2,4-трифенил-3,5,6-трикарбометоксибензол | 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 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | » | 1,2,4-трифенил-3,5,6-триметилбензол | 101 | 90 |

Циклотримеризация ацетиленов в присутствии карбонилов 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-три-*трит*-бутилбензол²⁸. Наличие расположенных рядом *трит*-бутильных групп вызывает искривление бензольного кольца, на что указывают спектроскопические и термохимические данные²⁹. Искривление бензольного кольца отмечено также в полученном позднее по подобной методике 1,2,4,5-тетра-*трит*-бутилбензоле³⁰. Интересно, что триметилсилильная группа не вызывает подобного эффекта²⁹. В присутствии каталитических количеств $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при циклизации диизопропилацетилен³¹ 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 Хайном³² хроморганические соединения являются активными катализаторами циклизации ацетиленов. Цейссом и другими³³ 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):



Тетрагидроурановые лиганда могут легко вытесняться молекулами ацетиленовых углеводородов, при этом происходит циклизация последних³⁴ 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 ацетиlena 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-тетраметилнафталини, а также некоторое количество *бис*-гексаметилбензольхрома-(0).

ТАБЛИЦА 3
Влияние отношения бутина-2 к катализатору на выходы тримеров³⁴

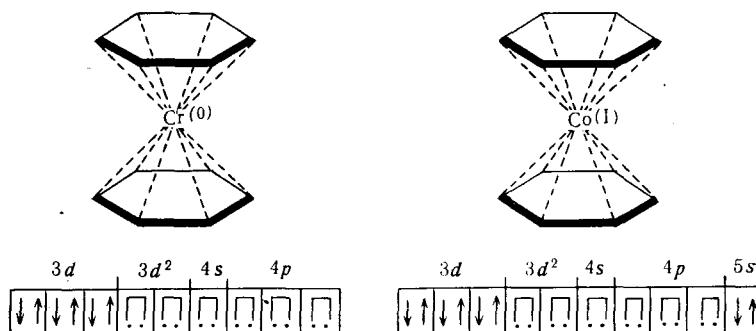
| Молярное отношение $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}$ к бутину-2 | 1 : 1 | 1 : 2 | 1 : 3 | 1 : 5 | 1 : 20 |
|---|-------|-------|-------|-------|--------|
| Начало экзотермической реакции, мин. | 330 | 280 | 90 | 50 | 15 |
| Выход гексаметилбензола, % | — | — | — | 25 | 55 |
| Выход тетраметилнафталина,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

Из табл. 3 видно, что при любых соотношениях катализатора и мономера в продуктах реакции имеется производное нафтилина. *Бис*-гексаметилбензольхром-(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 *o*-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-тетрафенилнафтилин³⁴, а также бутина-2, который с три-*α*-нафтильхромом дает гексафенилбензол и 1,2,3,4-тетраметилфенантрен.

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

Циклизация дизамещенных ацетиленов происходит также при действии арильных и алкильных соединений других переходных металлов: димезитилжелеза³⁷, дифенилмарганца³⁸. Дифенилкобальт-(II) в некоторых отношениях занимает особое место. Получающийся при взаимодействии с бутином-2 *бис*-гексаметилбензокобальт-(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 отношений³⁸ (табл. 4), в отличие от хроморганических соединений, в присутствии которых циклизация протекает в стехиометрических отношениях между металлом и ацетиленом.

ТАБЛИЦА 4

Циклическая полимеризация бутина-2 на димезитилкобальте³⁸

| | 6 | 8 | 10 | 20 | 40 |
|----------------------------------|----|-----|-----|-----|------|
| Бутил-2, моли | 6 | 8 | 10 | 20 | 40 |
| CoCl ₂ , моли | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Выход гексаметилбензола, % на Co | 50 | 153 | 200 | 480 | 1000 |
| Выход π-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 ацетиlena и его гомологов с образованием линейных высокомолекулярных продуктов была проведена Натта и сотрудниками³⁹. Позднее были опубликованы результаты более подробного исследования полимеризации ацетиlena^{40, 41} и гексина-1⁴². В связи с интересными свойствами высокомолекулярных полимеров ацетиленовых углеводородов ряд исследователей проводил полимеризацию различных ацетиленов в присутствии катализаторов типа циглеровских⁴³⁻⁴⁶ и др. Натта получил наилучшие результаты с катализаторами типа $AlR_3 + Ti(OR)_4$. Позднее Хагихара и другие⁴⁷ показали, что с катализитической системой $Cr(\text{трет.}-OC_4H_9)_3 + Zn(C_2H_5)_2$ (соотношение компонентов 1:3) монозамещенные ацетилены дают линейные димеры (производные винилацетиlena) 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 катализитической системы.

В 1959 г. была опубликована работа Француза и других⁴⁸, в которой впервые была продемонстрирована возможность получения циклических тримеров дизамещенных ацетиленов — гексазамещенных бензолов с помощью катализитической 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 дифенилацетиленов.

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

Циклические тримеры дизамещенных ацетиленов были получены также Вильке⁵⁰ в присутствии системы $CrO_2Cl_2 + Al(C_2H_5)_3$. Недавно весьма подробное изучение циклотримеризации дифенилацетиленов с катализатором Циглера было проведено Дрефалем и другими⁵¹.

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 Смита⁵² описывает применение катализатора на основе металлоорганического соединения непереходного металла и галогенида переходного. При полимеризации метилацетилсна, пропускаемого через раствор катализатора из $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4$ в метилциклогексане, была получена смесь мезитиленов и исевдокумола (40 и 60% соответственно). Общий выход тримеров превышал 60%.

Лутц⁵³ 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 другие⁵⁴ установили, что необходимости в большом разбавлении нет, если в качестве катализатора применять систему

* Вильке⁴⁹ в жестких условиях (давление, температура выше 140°) получил гексазамещенные бензолы из толана и диэтилацетиленов при действии динизобутилалюминийгидрида.

$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$. С выходами, превышающими 90 %, из гексина-1 и фенилацетилены 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 | 9,3 |
| | | Псевдокумол | 21,1 | |
| Этилацетилен | 23—30 | 1,3,5-Триэтилбензол | 35,5 | 7,3 |
| | | 1,2,4-Триэтилбензол | 17,0 | |
| <i>n</i> -Бутилацетилен | 24—32 | 1,3,5-Трибутилбензол | 59,8 | — |
| Диметилацетилен | 23—34 | Гексаметилбензол | 80,2 | 2,2 |
| Дизтилацетилен | 24—32 | Гексаэтилбензол | 76,5 | — |
| Дибутилацетилен | 86 | Гексабутилбензол | 52,2 | 4,6 |

1:10 (у Лутца 1:20) не оказывает влияния на выход тримера⁵⁵. Замена TiCl_4 на 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 фенилацетиленом⁵⁶. 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 циклотримеризации⁵⁷ 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 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$ ⁵⁸

| Исходные ацетилены | Температура сплыга, °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 аллоксисоединения приводит к снижению активности катализатора; применение тетраэтооксититана полностью его дезактивирует. Замена алкильной группы при алюминии на атом хлора практически не сказывается на выходе продукта циклотримеризации.

В присутствии катализатора на основе $Al(i-C_4H_9)_3 + TiCl_4$ проводили циклопримеризацию ацетиленов с различными заместителями, а также совместную циклопримеризацию ряда ацетиленов⁵⁸ (см. табл. 6).

Из табл. 6 видно, что не удалось провести циклопримеризацию бромистого пропаргила (мономер разрушает катализатор) и 2-метил-5-этилпирролидина. С тем же катализатором впервые была проведена прямая циклизация *трет*-бутилацетилен⁵⁹, причем были получены как симметричный, так и несимметричный изомеры *три-трет*-бутилбензола.

Систему $Al(i-C_4H_9)_3 + TiCl_4$ использовали Гувер и другие для циклопримеризации винилацетилен^{60, 61} и сотримеризации дивинилацетилен с ацетиленом^{61, 62}. Винилацетилен при -10° давал 1,2,4-тривинилбензол с выходом порядка 50%. При повышении температуры до $30-50^\circ$ выход снижался до 10%. При совместной циклопримеризации дивинилацетилен с ацетиленом был получен *о*-дивинилбензол с выходом 30%. При замене ацетилен 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 технике⁶³.

Донда и другие⁶⁴ изучали циклическую тримеризацию фенилацетиlena в присутствии $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$. Они получили 1,3,5- и 1,2,4-трифенилбензолы и линейный полимер. Относительные выходы циклических и линейных продуктов зависят, главным образом, от отношения Al/Ti . Если это отношение было меньше 4, линейный полифенилацетилен не образовывался. Наибольший выход ароматических соединений был получен при $Al/Ti=2-4$ и составлял 75%. Соотношение изомеров практически не зависело от Al/Ti (60% 1,2,4-изомера и 40% 1,3,5-изомера). При больших значениях отношения Al/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 $Al/Ti=1$, получены только маслообразные полимеры линейного строения.

Та же группа исследователей изучала совместную тримеризацию в присутствии $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ ацетилен с метилацетиленом⁶⁵ и ацетилен с фенилацетиленом и толаном⁶⁶. Преимущественное образование линейных или циклических продуктов определяется, как и для чистого фенилацетиlena, отношением Al/Ti . Наибольшие выходы ароматических тримеров были получены при значении Al/Ti порядка 3—4.

Триметилалюминий с $TiCl_4$ были использованы Даде²⁹ в качестве катализатора при синтезе 1,3,5-*трист*-(триметилсилил)-бензола из триметилсилилацетилен. Реакцию проводили при 60° . Наряду с 1,3,5-изомером получалось некоторое количество 1,2,4-изомера.

Камбара и другие⁶⁷ изучали полимеризацию ацетилен в присутствии различных модификаций катализатора Циглера. Ими было замечено, что когда одним из компонентов катализитической системы является галоидопроизводное переходного металла, при увеличении глубины превращения ацетилен образуется значительное количество бензола. Так, при глубине превращения ацетилен 43% в присутствии $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ при 0° , 76% прореагировавшего ацетилен превратилось в бензол. Во всех случаях, наряду с бензолом, образуется и линейный поли-ацетилен. Образование последнего — единственное направление реакции, если составной частью катализатора является тетраалкоксититан или триалкоксихром. Замена галогенида титана на VC_4 , $VOCl_3$ или VCl_3 приводит к исключительному образованию бензола. Бензол из ацетилен с выходом до 72% получил Старик и сотрудники⁶⁸.

Недавно были опубликованы результаты подробного исследования циклизации изопропенилацетилен в присутствии различных каталитических систем⁶⁹. 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.

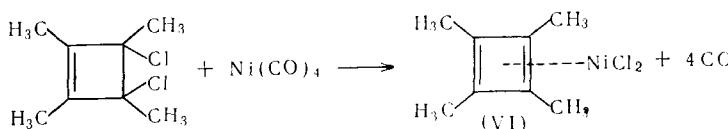
5. Циклотримеризация в присутствии других катализаторов

Для циклической тримеризации ацетиленов были предложены и другие катализаторы. Бломквист и Мэйтлис⁷⁰ нашли, что в негидроксильных растворителях (бензол, ацетон, хлороформ) комплексное соединение *bis*-(бензонитрил)-палладийхлорид катализирует циклотримеризацию толана в гексафенилбензол с выходом 85%. Имеются патентные данные о применении для циклизации ацетиленов катализаторов на основе CrO_3 на алюмосиликате⁷¹, гелеподобных окислов (например, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), обработанных с поверхности дигораном⁷². Гексафенилбензол был получен с выходом $\sim 10\%$ при взаимодействии толана с бромфенилмагнием в смеси ТГФ и ксиола⁷³. Ароматические углеводороды были получены из производных ацетиленов также и при их реакции с тетраацетатом свинца в темноте⁷⁴.

Интересную катализитическую систему, пригодную как для циклизации, так и для полимеризации ацетиленов, предложил Латинджер⁷⁵. 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 бензолы⁷⁶. Наибольший выход производных бензола получен при применении солей кобальта, причем валентное состояние металла (Co^{2+} или Co^{3+}) не оказывает влияния на процесс. Обычным катализатором линейной полимеризации является $\text{NiCl}_2 + \text{NaBH}_4$.

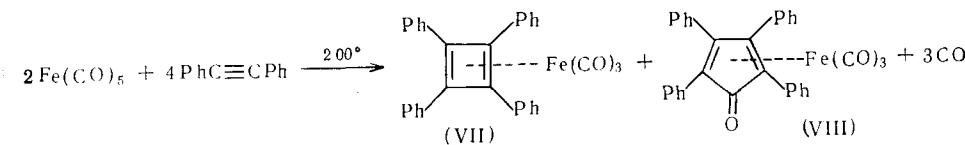
III. СИНТЕЗЫ НЕБЕНЗОИДНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

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 Криге⁷⁷ по реакции:

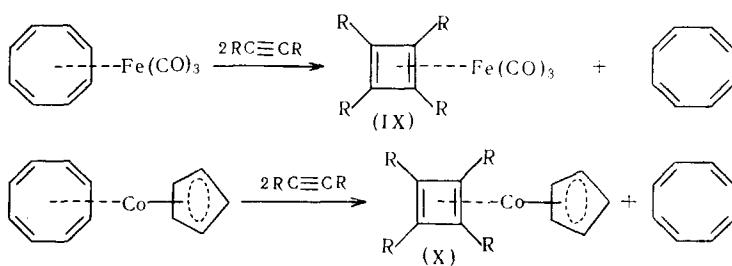


Комплексообразование с соединениями переходного металла стабилизирует циклобутадиеновое кольцо. В последние годы были получены комплексы производных циклобутадиена с соединениями Fe, Co, Ag и Pd. Хюбель и Брайе⁷⁸ сообщили о реакции между $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и толаном,

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

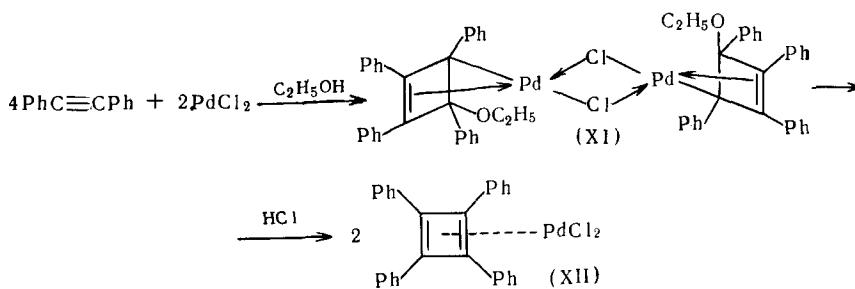


Строение этого комплекса было доказано на основании данных рентгеновского анализа Доджем и Шомэйкером⁷⁹. Тот же комплекс синтезировали Накамура и Хагихара при взаимодействии циклооктатетраен-железотрикарбонила с толаином⁸⁰. По аналогичной реакции они же провели синтез кобальтового комплекса, содержащего циклобутадиеновое кольцо (X):



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

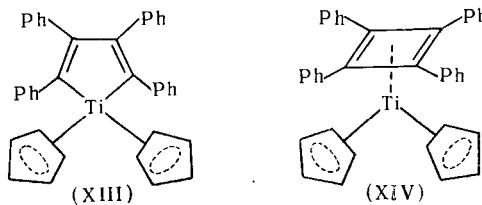
Аналогичное соединение палладия получили Малатеста и другие⁸¹ при реакции толана с раствором $PbCl_2$ в этиловом спирте с последующим разложением соляной кислотой:



Результаты исследования Малатеста подтвердили Бломквист⁷⁰, который при реакции толана с $PdCl_2$ в смеси этилового спирта и хлороформа получил с 83%-ным выходом комплекс (XI), из раствора которого в хлороформе при пропускании $HCl_{газ}$ с 76%-ным выходом получился комплекс (XII). Спектры ИК и ЯМР последнего очень похожи на спектры комплекса $NiBr_2$ с тетрафенилциклогексадиеном.

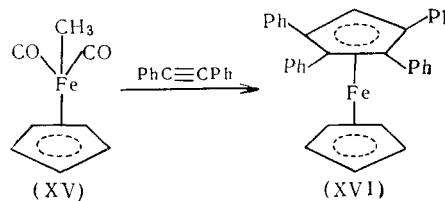
Вольпин и другие⁸² при взаимодействии толана с титаноценом получили соединение π -(C_5H_5)₂Ti(PhC≡CPh)₂, которому приписана структура (XIII). Поскольку свойства полученного вещества очень напоминают (стабильность чистого вещества и его бензольных растворов и др.) описанные ранее комплексы Fe и Co с тетрафенилцикlobутиденом, а электронная конфигурация валентной оболочки атома титана в бис-

цикlopентадиенил-титан-цикlobутадиене (XIV) аналогична конфигурации инертного газа (подобно X), по-видимому, полученное Вольниным и другими вещества имеет структуру (XIV):



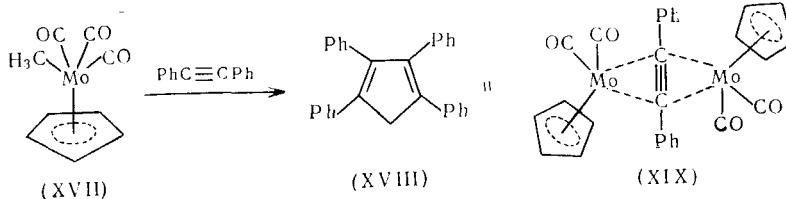
При циклизации ацетиленов возможно образование также и пятичленных циклов. Часто при циклизации дизамещенных ацетиленов в присутствии металлкарбонильных катализаторов^{26, 31, 78, 83, 84} наряду с производными бензола получаются тетразамещенные цикlopентадиеноны. Они образуются за счет объединения двух молекул ацетиленов с одной из карбонильных групп катализатора. Как правило, образовавшееся цикlopентадиеновое кольцо остается в комплексе карбонила металла как органическая лигANDа.

Интересную реакцию наблюдал Накамура⁸⁵, при взаимодействии цикlopентадиенил-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):

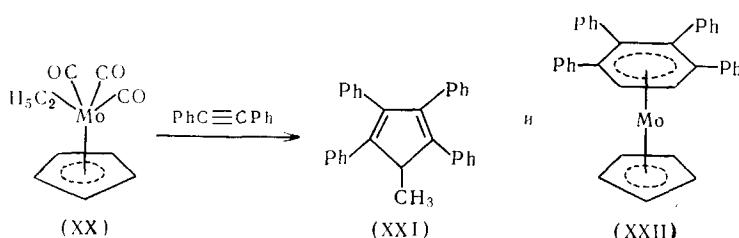


При этой реакции метильная группа, первоначально связанная с атомом железа, вместе с двумя молекулами толана образует цикlopентадиенильное кольцо. Как и ожидалось, при замене толана ацетиленом был получен ферроцен. Этильное и бензильное производные карбонила Fe образуют при реакции производные не ферроцина,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

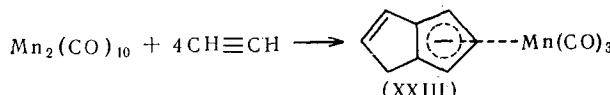
Цикlopентадиенил-метил-мolibдентрикарбонил (XVII) реагирует с толаном с образованием тетрафенилпентадиена (XVIII) и толанового комплекса (XIX), а соответствующее этильное производное (XX) реагирует с толаном еще более своеобразно:



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



Необычную реакцию наблюдали Коффильд и сотрудники⁸⁶. При взаимодействии ацетилена с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в ТГФ при 150° и 43 atm , в течение 5 часов было получено вещество, идентифицированное как π -дегидропенталенил-марганец-трикарбонил (XXIII):



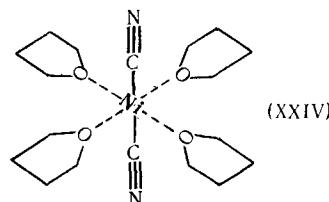
Из ацетилена и его производных могут быть получены циклы, содержащие 8 и больше углеродных атомов. Благодаря работам Реппе², стал доступным одностадийный синтез циклооктатетраена (ЦОТ) из ацетилена, причем паряду с ним получаются в меньших количествах и другие высшие циклополиолефины. Нет необходимости приводить здесь хорошо известные данные по получению циклооктатетраена, укажем только, что в качестве катализаторов Реппе применил соединения двухвалентного никеля. Позднее Шрауцер²² 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

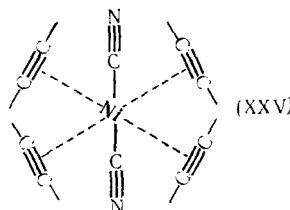
Образование бензольного кольца при термической циклизации ацетилена происходит, как обычно считают¹, путем двух последовательных бимолекулярных реакций, через промежуточную стадию винилацетилена или его производных.

Реппе² 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 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 Кинли⁸⁷. Он полагает, что катализатор, например цианид Ni , образует с ТГФ координационные комплексы типа (XXIV):



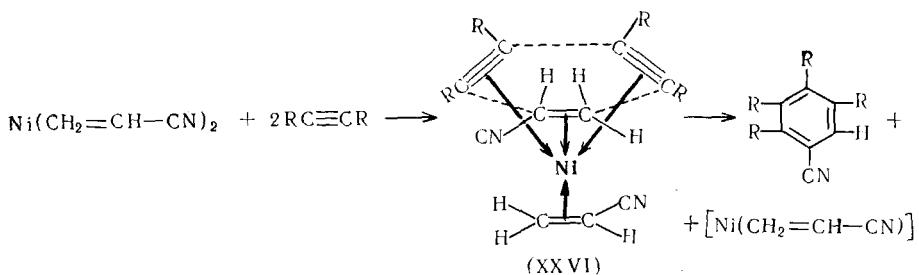
где четыре молекулы ТГФ лежат в одной плоскости с атомом Ni, а группы CN располагаются перпендикулярно ей. Ацетилен легко вытесняет молекулы ТГФ, причем получается новый комплекс (XXV):



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 октаметилциклооктатетраэна⁸⁷ из диметилацетиленов доказывает, что водород ацетиленов не играет роли в реакции и что металл связан непосредственно с тройной связью ацетиленов. Исключительная способность соединений Ni катализировать синтез ЦОТ Мак Кинли объясняет благоприятными стерическими условиями образования ацетиленового комплекса, что подтверждается построением модели Стюарта — Бриглеба⁸⁷.

Эти идеи с более современных позиций развиты Шрауцером^{22, 88, 90}. Он полагает, что реакции циклизации протекают внутри металл-ацетиленовых комплексов по типу многоцентровых реакций. Первой ступенью следует считать образование π-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 π-комплексного переходного состояния. Опыты с *бис*-акрилонитрил-никель-(0) подтверждают это обстоятельство²². Такой комплекс может присоединять две молекулы алкина. Поскольку никель здесь цульвалентен, комплекс сохраняет тетраэдрическую конфигурацию. В π-комплексе (XXVI) две молекулы алкина и одна нитрила располагаются приблизительно копланарно.

Как и следовало ожидать, копечным 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 катализитическую активность никелевого соединения в реакции циклизации ацетиленов в 100 раз. При этом главным продуктом реакции является бензол.

Шрауцер и Эйхлер⁸⁸ 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).

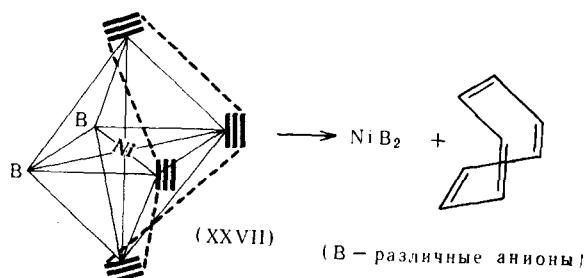
ТАБЛИЦА 7

Классификация катализаторов синтеза ЦОТ

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

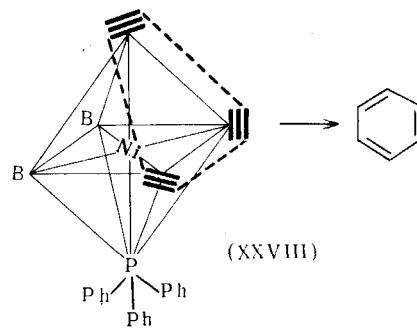
Связь между лабильностью лигандов и активностью катализатора продемонстрирована на примере синтеза ЦОТ в присутствии Ni^{II} -бис-(сиалицилальдимина) и его N-алкилпроизводных. Наиболее лабильное — метильное производное оказалось и наиболее активным.

Активными являются комплексы, обладающие октаэдрической конфигурацией. «Сольватированный» ацетиленовыми молекулами ион Ni^{II} 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 образование ЦОТ является комплексом с 4 молекулами ацетилена, расположеннымными стерически выгодно для синтеза ЦОТ (XXVII). Для объединения этих молекул в цикл уже нет необходимости в промежуточных ступенях:

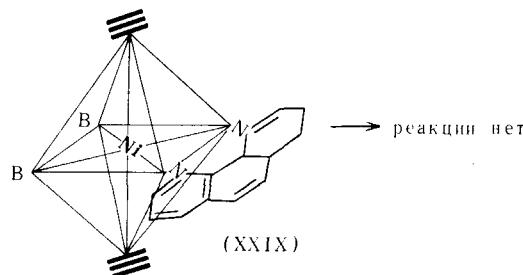


В пользу предположения, что ЦОТ образуется в лабильных ацетиленовых комплексах с октаэдрическим или близким к нему строением на ионе Ni^{II} говорят опыты по ингибиованию циклизации⁸⁸. В качестве

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 PPh_3 одного координационного положения в комплексе (XXVIII):



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

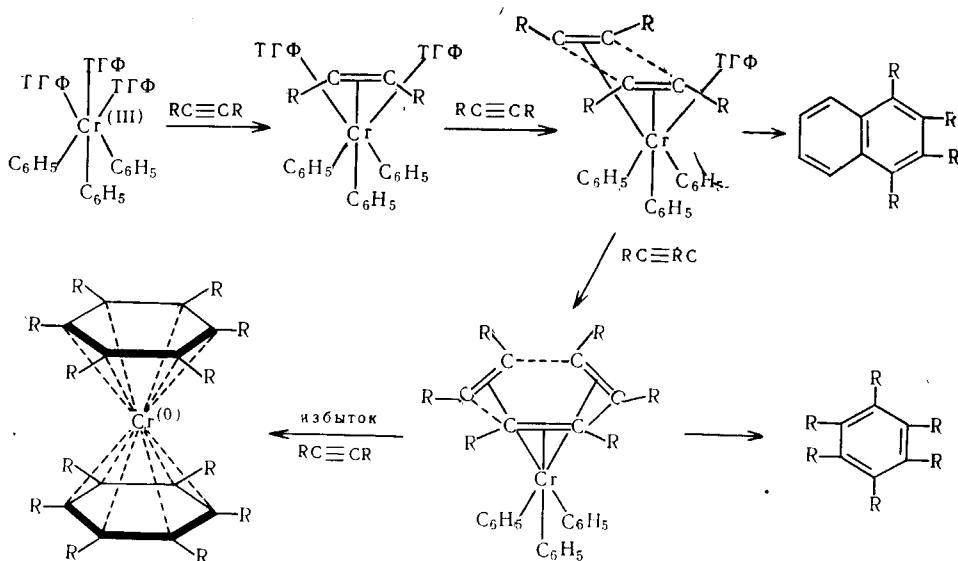


Шрауцер выдвинул представление о том, что в данном и подобных случаях имеет место π -комплексная многоцентровая реакция. Необходимая для образования новых C—C связей регибридизация углеродных атомов ацетилена из sp - в sp^2 -состояния, очевидно, очень облегчается образованием π -комплекса с атомом переходного металла. Последующая реакция регибридизированного 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^{26, 27}). 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 Ni^{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 Ni -лиганда; ион Ni^{II} заряжен лишь слабо положительно, поэтому энергия $3d$ -состояния подходит так близко к энергии π_g -орбит ацетиленов, что могут образовываться даже слабые дативные связи. (В более полярных и катализитически неактивных галогенидах Ni разница энергией соответствующих орбит слишком

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

Предложенная ранее гипотеза об образовании ЦОТ путем димеризации промежуточно образующегося циклобутадиена⁸⁹, по мнению Шрауцера, не отвечает истине. Трудно было бы понять, почему возникающий в катализических количествах циклобутадиен в условиях большого избытка ацетилена селективно превращается в ЦОТ и только в присутствии PPh_3 дает бензол. Кроме того, по своей электронной структуре циклобутадиен относится к сильным π -связанным лигандам. Поэтому промежуточно возникающий никелевый комплекс циклобутадиена должен быть более кинетически стабильным, чем исходный комплекс. Тогда скорость превращения такого комплекса в ЦОТ была бы определяющей, что не согласуется с опытными данными⁹⁰.

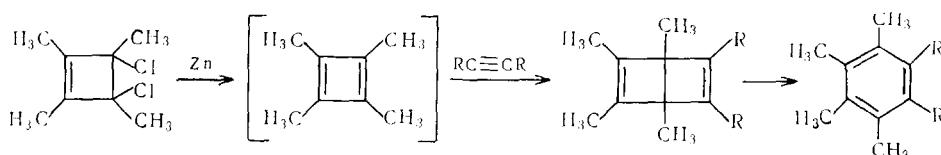
Однако концепция промежуточного образования циклобутадиена позволяет интерпретировать данные по циклизации ацетиленов в присутствии алкил- и арилметаллических катализаторов Цейсса³⁴. Схема предполагаемого механизма приводится ниже.



Предполагается, что молекулы алкина вытесняют постепенно лиганда TGF ; 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 стильбена⁹¹. Обычно же вытеснение молекул TGF идет дальше. Как уже отмечалось, в продуктах реакции ацетиленов с трифенилхромом всегда присутствуют производные нафтилина. По мнению Цейсса, это указывает на образование в координационной сфере хрома крайне реакционно-способного промежуточного соединения — тетраалкилциклобутадиена. Атом хрома в комплексе спо-

собен катализировать отщепление водорода в α -положении связанный с ним фенильной группы; при этом получается дегидробензол, который по своеобразной внутримолекулярной реакции Дильса — Альдера реагирует с тетраалкилциклогексадиеном. При этом образуется тетраалкилнафталин. Когда алкина в реакционной смеси достаточно, тетраалкилциклогексадиеновый комплекс трифенилхрома либо теряет последнюю молекулу ТГФ, замещающую 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 α -положение фенильных групп занято (например, в случае тримезитилхрома), производные нафталина не образуются.

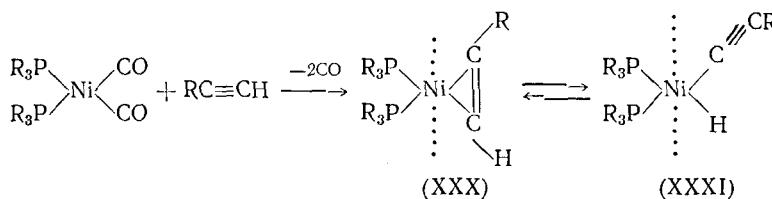
На возможность промежуточного образования циклогексадиенового кольца при циклизации ацетиленов указывают данные и других исследователей. Беркофф и сотрудники⁹² при восстановлении 1,2,3,4-тетраметилциклогексадиена в бутине-2 или диметиловом эфире ацетилендикарбоновой кислоты получили соответственно гексаметилбензол и диметиловый эфир тетраметилфталевой кислоты. Авторы предлагают следующую схему реакции:



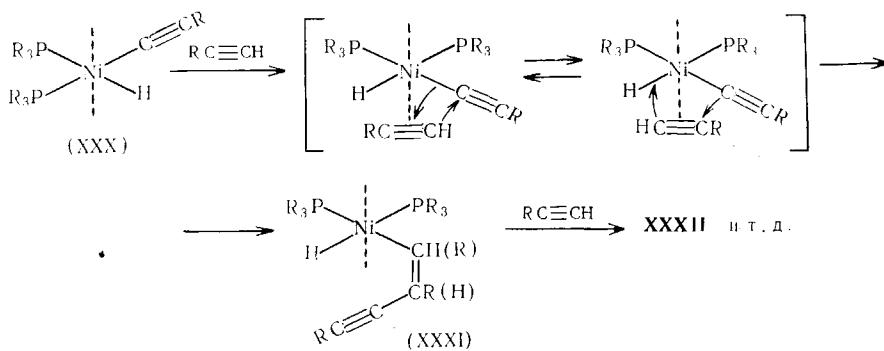
Арнетт и другие³¹ при циклизации дизопропилацетиленов наряду с производными бензола и цикlopентадиена получили продукты, образование которых трудно объяснить без привлечения гипотезы о промежуточно возникающем циклогексадиене.

Совершенно иные представления о механизме реакций полимеризации и циклизации ацетиленов выдвинул Меривезер¹⁹ для случая никельфосфинкарбонильных катализаторов. Исходя из первоначального образования π -комплекса он считает, что последующие стадии (полимеризации или циклизации) происходят с участием Ni-органического соединения с σ -связью металл — углерод.

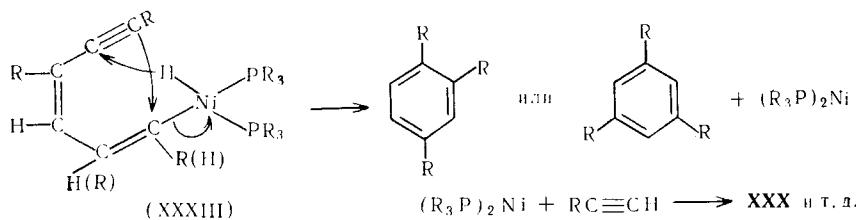
«Активным» катализатором, по Меривезеру, является Ni-фосфин-ацетиленовый комплекс, получаемый при замещении карбонильных групп на молекулы ацетиленов (XXX). Комплекс (XXX) по структуре аналогичен приготовленным Чаттом и другими⁹³ бифосфин-Рt-ацетиленовым комплексам:



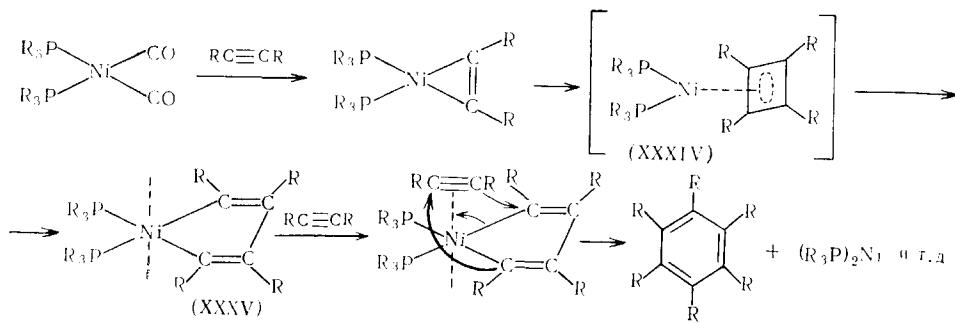
Комплекс (XXXI) является активным катализатором как линейной полимеризации, так и циклизации. Оба комплекса планарные, формальная валентность никеля в них +2, т. е. атом никеля имеет вакантную p_z -орбиту, способную давать π -связи со второй молекулой ацетиленов:



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 ацетиленов и через промежуточную стадию бифосфин-Ni-цикlobутадиена (XXXIV) дает планарный комплекс (XXXV), в котором Ni^{2+} имеет вакантную p_z -орбиту, и способен к координации с третьей молекулой ацетиленов:



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-

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

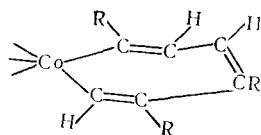
Показанная в последние годы способность никелевых соединений с производными циклобутадиена присоединять донорные молекулы (см., например⁹⁴, присоединение к тетраметилциклобутадиен-Ni-дихлориду трифенилфосфина или *o*-фенантролина), делает неубедительными возражения Меривезера против активации третьей молекулы ацетиленов комплексом (XXXIV).

Механизм циклизации ацетиленов, несколько сходный с изложенным выше и также предполагающий промежуточное образование гетероциклического соединения с металлом в цикле, предложил Накамура⁸⁵.

Хюбель²⁷ считает, что катализитическое действие карбонилов 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 А₂В обязательно образуются металлкарбонильные «осколки». Они реагируют с В через промежуточный комплекс с образованием тримера В₃ и новых «осколков». Побочной реакцией является образование стабильного комплекса (XXXVII). Предполагаемая структура промежуточного комплекса, например, при циклотримеризации *тетр*-бутилацетиленов в 1,2,4-три-*тетр*-бутилбензол²⁸ включает неплоское семичленное кольцо (искривление плоскости кольца вызывают громоздкие группы в *o*-положениях):



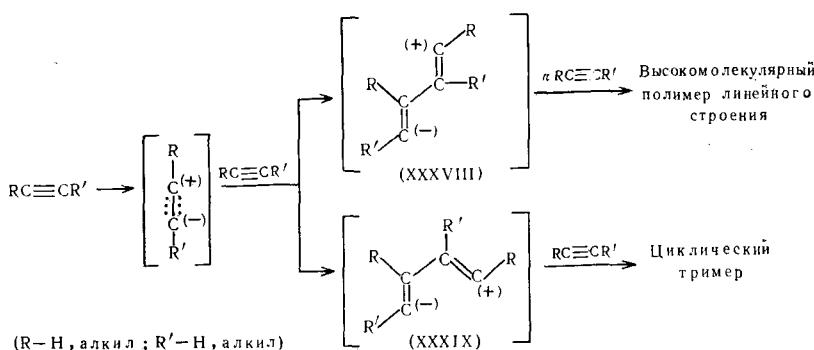
Непланарность кольца устраняет стерические затруднения. В самом комплексе бензольное соединение не образуется, что доказывает получение алифатических масел при гидрировании комплекса. Замыкание ароматического кольца происходит только при разложении комплекса (в данном случае, например, при действии брома).

Существование в подобных комплексах гетероциклических структур с участием атома металла не отвечает полученным позднее данимым⁹⁵, согласно которым входящие в комплекс молекулы алкина сравнительно легко могут замещаться молекулами другого алкина, находящимися в

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

Одними из наиболее активных катализаторов циклизации алкинов являются катализаторы Циглера. В работе Лутца⁵³, 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-катализитический процесс, протекает с ростом цепи по связи $\text{Al} - \text{C}$, образующейся при хемосорбции ацетиленов на катализаторе.

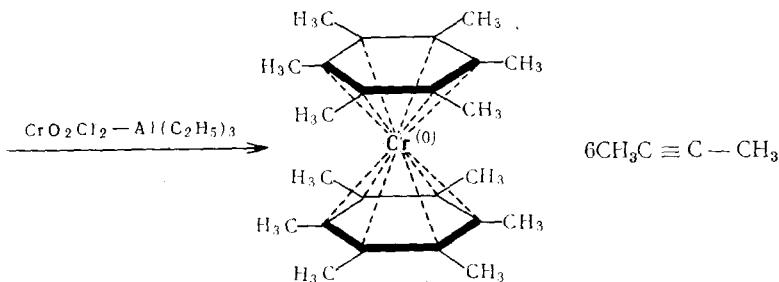


На катализаторе образуется поляризованное промежуточное соединение, которое может взаимодействовать с поляризованными соседними молекулами по тому или иному направлению. Большая селективность циклизации дизамещенных ацетиленов показывает важность стерических факторов: стерические затруднения мешают образованию промежуточного соединения (XXXVIII). Если даже предположить, что оно образовалось, атака активного конца растущей цепи полностью блокируется алкильными группами. Вопрос о циклизации монозамещенных ацетиленов, Лутц не решает. В схему Лутца не укладывается катализитическая система $\text{AlR}_3 - \text{TiCl}_3$, заведомо обладающая твердой поверхностью, для которой, однако, характерна линейная полимеризация⁵⁴, т. е., согласно схеме Лутца, менее вероятная.

Интересно рассмотреть точку зрения Вильке⁹⁶ на механизм циклополимеризации 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 π -комплекса бутадиена с переходным металлом, 2) образование новых C—C связей предориентированных молекул с получением кольца и 3) отделение циклополимера или его вытеснение новыми молекулами бутадиена.

Предложенную схему подтверждают опыты по циклизации бутина-2 с катализитической 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 циклополимеризацию бутадиена⁹⁶. В продуктах реакции было установлено присутствие «сэндвичевого» соедине-

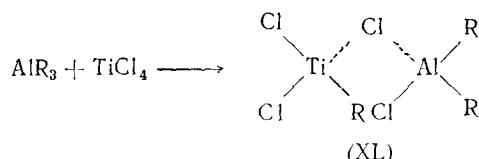
ния — *бис*-гексаметилбензолхрома-(0), обычно получающееся в присутствии арилхромовых катализаторов Цейсса.



Это обстоятельство лишний 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 π -орбитами ацетиленов и d -орбитами переходного металла, перераспределение электронов и образование новых C—C-связей. Как подчеркивает Шрауцер⁸⁸, 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 катализаторах⁵⁷. 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.

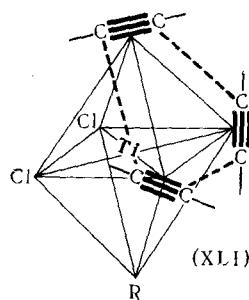
При взаимодействии компонентов каталитической системы (например, алюминийалкила и галогенида титана) образуется активный комплекс (XL):



В этом комплексе титан частично алкилирован. Роль алюминий-алкила состоит в алкилировании титана и сообщении ему формального заряда. Это имеет важное значение для катализитической активности комплекса в реакции циклотримеризации, так как при этом происходит частичная перегибридизация валентных электронов титана из d^3s - в sp^3 -состояние⁸⁸. По расчетам Пилчера и Скиппера⁹⁷ перегибридизация способствует образованию более прочной связи. Можно предположить, что существенным фактором является освобождение при $d^3s \rightarrow sp^3$ -переходе

d-орбиты титана, которые могут быть использованы для взаимодействия с π -электронами тройной связи.

Комплекс (XL) сильно поляризован; в некоторых работах⁹⁸⁻¹⁰⁰ рассматривается даже возможность ионизации подобных комплексов. Вероятно, что в условиях реакции ответственным за образование циклического тримера является «фрагмент» (в предельном случае ион) $[\text{Ti}:\text{RCl}_2]$, который сохраняет характерную как для d^3s -, так и для sp^3 -гибридизации тетраэдрическую конфигурацию, но с одной незанятой вершиной. Поскольку для титана в высших степенях окисления характерно координационное число шесть, атом титана способен связать в своей координационной сфере три молекулы ацетилена:



Комплекс (XL) 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 Шрауцер⁸⁸, требуемая для этого перегибридизация углеродных атомов алкина из sp - в sp^2 -состояние облегчается наличием π -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 многоцентровая π -комплексная реакция (по классификации Шрауцера). Такой механизм циклизации ацетиленов представляется наиболее вероятным; однако возможно и промежуточное образование циклобутадиенового 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 определенее 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: $\text{TiCl}_4-\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ и $\text{VOCl}_3-\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ¹⁰¹, соединения типа *бистриалкилфосфит-Ni-(0)*¹⁰², NbCl_5 и TaCl_5 ¹⁰³. Сообщено о подробном исследовании циклизации изопропенилацетиленов в присутствии катализатора Циглера¹⁰⁴, о получении гексаизопренилбензола — нереакционноспособного тримера дизопренилацетиленов¹⁰⁵, радиохимической циклизации метил- и фенилацетиленов¹⁰⁶, циклотримеризации 2-метил-3-бутина-2-ола¹⁰⁷, о синтезе в присутствии катализаторов Циглера бензола- C^{14} и бензола- D_6 ¹⁰⁸ и триметилбензолов из метилацетиленов для це-

лей радиокарбонного анализа¹⁰⁹. При циклизации в присутствии карбонилов кобальта конъюгированных алкадиинов, у которых замещен водород при тройной связи, был получен¹¹⁰ ряд *тристриптенилбензолов*. Изучены реакции алкадиинов и циклоалкадиинов при действии катализаторов Циглера и карбонилов кобальта¹¹¹. Почти во всех случаях, наряду с полимерами, получены циклические тримеры и димеры. Необычная реакция наблюдалась¹¹² при взаимодействии CoCl_2 с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}$ (бутинил). 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 $\text{Pd}^{113, 114}$, Mo , W , Co^{115} , комплексов переходных металлов, содержащих циклопентадиеноное¹¹⁶ и тропоновое¹¹⁷ кольца. При взаимодействии перфторбутина-2 с $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ был получен¹¹⁸ π -цикlopентадиенил-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 производным¹¹⁹ предложено использовать в качестве метода получения соединений со структурой «Дьюаровского» бензола¹²⁰. 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 Шрауцера¹²¹, заставляющие по новому взглянуть на механизм циклизации. При реакциях ацетиленов в присутствии различных соединений Ni , Fe , Co , Mn и 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 ацетиленов, М., ИЛ, 1947.
2. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klaeger, T. Toepler, 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. М. Уэг, Ber., **45**, 1609 (1912); **46**, 3183 (1913); **53**, 1261 (1920).
6. Н. Д. Зелинский, Ber., **57**, 264 (1924); ЖРФХО, **55**, 140 (1923); С. т., **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, Высокомол. соед., **4**, 1784 (1962).
10. H. G. Viehe, R. Megépui, 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, Ам. пат. 2542417 (1951), цит. по¹⁴.
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. C. Mc Keever, J. O. Van Hook, Ам. пат. 2542551, цит. по¹⁴.
16. A. C. Sore, C. T. Handy, Франц. пат. 1213148 (1960), цит. по¹⁴.
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. Krügerke, 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. Krügerke, 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); Ам. пат. 2953610; РЖХим., **1961**, 21Л96.
35. H. Zeiss, M. Tsutsui, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6090 (1959).
36. H. Zeiss, M. Tsutsui, Ам. пат. 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. А. А. Берлин и др., Высокомол. соед., **1**, 1817 (1959).
44. А. А. Берлин и др., Там же, **5**, 1354 (1963).
45. W. H. Watson, W. C. Mc Mordie, 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. Fujwara, 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, Ам. пат. 2951884; РЖХим., **1961**, 17Л147.
61. F. W. Hoover, O. W. Webster, C. T. Handy, J. Org. Chem., **26**, 2234 (1962).
62. F. W. Hoover, Ам. пат. 2933541; РЖХим., **1962**, 7Л140.
63. W. C. Hourt, Ind. Eng. Chem., **52**, 761 (1960).
64. A. F. Donda, E. Cervone, M. A. Biancifiori, 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. Мураи, Хим. и техн. полим., **1963**, 91.
68. И. Е. Старик, Х. А. Арсланов, И. Р. Клепер, Радиохимия, **5**, 198 (1963).
69. R. 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, Ам. пат. 2819325; C. A., **52**, 5807 (1958).
72. I. Shapiro, H. G. Weiss, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3294 (1957); Ам. пат. 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**, 11К59.
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. Hagiwara, *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. Krueker, 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, *Радиохим.*, **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», в. 2, Acad. Press, N. Y.—London, 1964, p. 31.

Ленинградский технологический
ин-т им. Ленсовета