

УДК 547.251:1—9:547.259.2—8

**π-АЛЛИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ*****М. И. Лобач, Б. Д. Бабицкий и В. А. Кормер*****ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	1158
II. Исследование структуры . . . . .	1159
III. Получение и свойства . . . . .	1164
IV. π-Аллильные комплексы в реакциях органического синтеза . . . . .	1188

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время в химии металлоорганических соединений большое внимание уделяется π-аллильным комплексам переходных металлов. В теоретическом плане этот интерес объясняется необычностью связи аллильного лиганда с металлом, которой присущи черты связей как олефиновых, так и ароматических комплексов (ферроцен, дибензолхром).

Полученные в последние годы результаты указывают на существенную роль π-аллильных комплексов как промежуточных продуктов в различных реакциях органического синтеза. π-Аллильные комплексы являются весьма эффективными катализаторами стереоспецифической полимеризации и олигомеризации (как линейной, так и циклической) олефинов и диенов.

В этих комплексах связь переходного металла с аллильным лигантом, аналогично π-циклопетадиенильным и ареновым комплексам, является многоцентровой: все три атома углерода аллильной группы принимают участие в образовании связи с металлом за счет более или менее полной делокализации двойной связи.

По мнению Фритца<sup>1</sup>, координационным компонентом в π-аллильных комплексах может быть π-аллильный анион, радикал или катион. В  $sp^2$ -гибридизованных углеродных атомах аллильной группы, в соответствии с теорией молекулярных орбит, имеются одна связывающая, одна несвязывающая и одна разрыхляющая орбиты<sup>1, 2</sup>. Из трех электронов аллильного радикала два располагаются на связывающей орбите, а один — на несвязывающей. У аллильного аниона на этих орbitах находятся по паре электронов, в то время как у катиона оба электрона располагаются на связывающей орбите. Образование комплекса происходит за счет перехода этих π-электронов на незанятую орбиту металла\*.

Вследствие того, что у атомов металлов, образующих π-аллильные комплексы, имеются неподеленные пары  $d$ -электронов, появляется возможность образования дативных связей в результате взаимодействия этих электронов с разрыхляющими орбитами π-аллильных анионов. Квантовомеханические расчеты показывают, что участие π-аллильного

\* Однако вопрос о том, сколько электронов (2, 3 или 4) предоставляет π-аллильный лиганд для образования связи с переходным металлом, не столь важен, так как это, в свою очередь, компенсируется степенью окисления центрального атома.

лиганда в дативной связи, в отличие от олефинового лиганда, менее значительно<sup>3</sup>. Этим, в частности, можно объяснить низкую стабильность так называемых «чистых» аллильных соединений переходных металлов, т. е. таких, в которых нет других стабилизирующих лигандов. В присутствии лигандов типа CO, Cl или C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> стабильность комплексов возрастает, что объясняется более низким энергетическим уровнем разрыхляющих орбит этих лигандов (по сравнению с  $\pi$ -аллильным), которые и захватывают *d*-электроны металла, образуя дативную связь.

По-видимому первый  $\pi$ -аллильный комплекс был синтезирован в 1952 г. Причардом<sup>4</sup> при взаимодействии гидрокарбонила кобальта и бутадиена. Этому соединению автор ошибочно приписал строение 1:1 аддукта C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Co(CO)<sub>4</sub>. Позднее Ионассен с сотрудниками<sup>5</sup> установили, что реакция гидрокарбонила кобальта с бутадиеном сопровождается выделением одной молекулы окиси углерода. В образующемся соединении C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Co(CO)<sub>3</sub>, по мнению авторов, связь кротильного лиганда с металлом осуществляется за счет одной  $\pi$ - и одной  $\sigma$ -связи<sup>6</sup>. Такое представление о характере связи аллильного остатка с переходным металлом было подвергнуто сомнению после того, как Сыркин с сотрудниками<sup>7</sup>, а также Смидт и Хафнер<sup>8</sup> получили  $\pi$ -аллилпалладийхлорид (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>PdCl)<sub>2</sub>. Вскоре Хек и Бреслоу<sup>9</sup> с помощью ядерного магнитного резонанса указали на  $\pi$ -аллильную структуру соединений C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)<sub>3</sub>.

В настоящее время  $\pi$ -аллильные комплексы получены для всех переходных металлов IV—VIII групп, кроме Hf, Re, Tc и Os.

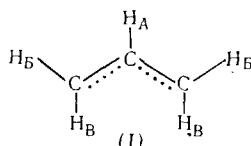
## II. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

### 1. Спектры ядерного магнитного резонанса

Метод протонного магнитного резонанса дал возможность установить тонкие различия в строении аллильных соединений переходных металлов. На основании ЯМР спектров было установлено четыре типа аллильных соединений переходных металлов.

#### a. $\pi$ -Аллильные соединения

Спектры ЯМР  $\pi$ -аллильных комплексов кобальта<sup>9, 10</sup>, марганца<sup>10</sup>, палладия<sup>11, 12</sup>, никеля<sup>12</sup> и некоторых других металлов характеризуются наличием трех типов сигналов с соотношением интенсивностей 1:2:2 (рис. 1, а). Интерпретация ЯМР спектров и приводит к такой структуре комплексов, в которой вследствие делокализации  $\pi$ -электронов имеет место гибридизация аллильных атомов углерода, располагающихся в одной плоскости. Атомы водорода H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub> и H<sub>B</sub> (I), по-видимому, ко-планары атомам углерода:



Различный химический сдвиг для водородов H<sub>B</sub> и H<sub>B</sub> говорит о том, что они находятся на разных расстояниях от металла, причем протоны H<sub>B</sub>, расположенные ближе к атому металла, вследствие большего экранирования последним показывают сдвиг в сторону более высоких полей. Протон у среднего углеродного атома H<sub>A</sub> расположен дальше от атома металла, чем протоны H<sub>B</sub> и H<sub>B</sub>, так как протон H<sub>A</sub> характеризуется меньшим химическим сдвигом. Аналогичный вывод можно сделать из сравнения констант спин-

спинового взаимодействия  $I_{AB}$  и  $I_{AB}$ , из которых первая всегда больше. Взаимодействие между протонами  $H_B$  и  $H_B$  практически равно нулю, что может быть объяснено, согласно данным Гутовского с сотрудниками<sup>13</sup>, углом  $H_B \angle C \backslash H_B$ , близким к  $125^\circ$ . Введение полярного заместителя (например, атома хлора) у центрального атома аллильной группы приводит к тому, что наблюдается некоторое взаимодействие между протонами  $H_B$  и  $H_B$  ( $I_{BB}=2 \text{ гц}$ )<sup>14</sup>. При замещении водорода  $H_A$  на алкильные группы также получаются простые спектры: исчезает сигнал с химическим сдвигом  $\tau=4,5-4,9$ , относящийся к протону  $H_A$ , и наблюдается пик с химическим сдвигом  $\tau=7,7-7,9$ , соответствующий протонам алкильной группы, присоединенной к среднему атому углерода  $\pi$ -аллильной группировки<sup>15</sup>.

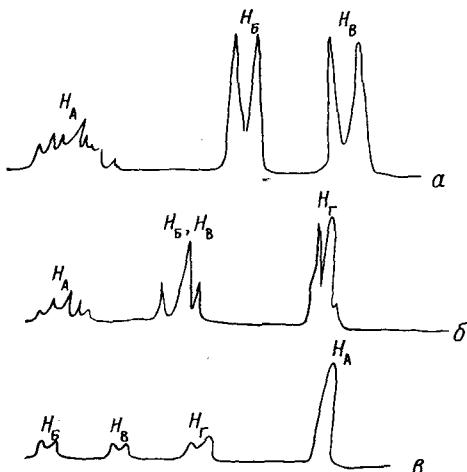
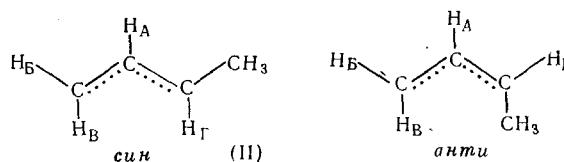


Рис. 1. ЯМР спектры аллильных соединений. *α* —  $\pi$ -аллильные, *β* —  $\sigma$ -аллильные, *γ* —  $\sigma$ ,  $\pi$ -аллильные

алкильной группой. Мы ограничимся для 1-метил- $\pi$ -аллильных ( $\pi$ -кротильных) комплексов. Замещение  $H_B$  или  $H_B$  водородов  $\pi$ -аллильной группы в зависимости от положения метильной группы по отношению к водороду  $H_A$  у центрального атому  $\pi$ -аллильной группы приводит к двум изомерным комплексам — *син-* и *анти*-(II) соответственно.

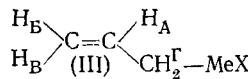


В спектрах  $C_4H_7Co(CO)_3$ <sup>10, 16</sup> или  $(C_4H_7NiCl)_2$ <sup>12</sup> наблюдается пять типов расщепленных пиков с соотношением интенсивностей 1:1:1:3:1. На примере  $\pi$ -кротилкобальттрикарбонила показано, что константа спин-спинового взаимодействия  $I_{AG}$  для *син*-изомера равна 10,5 гц, а для *анти*-изомера — 6,8 гц<sup>16</sup>. В этом случае наличие  $\pi$ -аллильной структуры подтверждается также равенством  $I_{AB}$  и  $I_{AG}$  для *син*-изомера и близкими значениями  $I_{AB}$  и  $I_{AG}$  для *анти*-изомера.

Для комплексов с циклическими  $\pi$ -аллильными лигандами возможность *син-анти*-изомерии исключается, и поэтому спектры ЯМР таких соединений содержат в основном три типа полос. Причем, в этом случае следует отметить, что химический сдвиг для протонов  $H_A$  и  $H_B$  (II) по своему значению весьма близок к сдвигу этих же протонов незамещенной  $\pi$ -аллильной группы (I)<sup>17</sup>. Резонансные линии метиленовых протонов циклического лиганда появляются в области более высоких полей ( $\tau=8,5-9$ ).

### б. $\sigma$ -Аллильные соединения

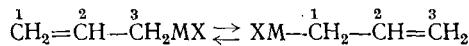
$\sigma$ -Аллильные соединения (III) характерны главным образом для непереходных элементов. Из переходных металлов подобные соединения известны для Mn<sup>10</sup>, Fe<sup>18</sup>, W<sup>19</sup> и Mo<sup>20</sup>. В ЯМР спектрах соединений этой группы наблюдаются обычно четыре сигнала с отношением интенсивностей 1:1:1:2 (рис. 1, б),



т. е. протоны H<sub>B</sub> и H<sub>B</sub> незэквивалентны из-за невозможности вращения вокруг C=C-связи. Сигнал от протона H<sub>A</sub> расщепляется в сложный мультиплет на ядрах H<sub>Г</sub> и H<sub>Б</sub>, причем I<sub>ВА</sub> значительно меньше, чем I<sub>AB</sub>, как это обычно наблюдается для *цис-транс*-атомов водорода в олефинах<sup>21</sup>. Сигналы от протонов H<sub>B</sub> и H<sub>B</sub> расщепляются в дублет на ядре H<sub>A</sub>, но так как эти протоны относятся к системе AB, то оба дублета перекрываются, и получается обычно три линии. И, наконец, сигнал от протонов H<sub>Г</sub> расщепляется в дублет на ядре H<sub>A</sub>.

### в. «Динамические» аллильные соединения

ЯМР спектр соединений этого типа показывает два сигнала с соотношением интенсивностей 4:1, т. е. протоны CH<sub>2</sub>-групп становятся эквивалентными. Для аллильных соединений непереходных элементов, например магния<sup>22</sup>, это объясняется быстрой перегруппировкой типа:

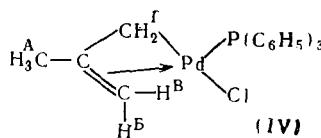


Аналогичный ЯМР спектр был получен при повышенных температурах для аддуктов  $\pi$ -аллил (или  $\pi$ -метилаллил)-палладийхлорида с трифенилfosфином<sup>23-26</sup>, диметилсульфоксидом<sup>25-27</sup>, трифениларсином<sup>26</sup>,  $\pi$ -аллилникельхлорида с трифенилfosфином<sup>23</sup>,  $\pi$ -аллилникельбромида и цианида с триэтилfosфином<sup>28</sup>, а также аллильных соединений Th и Zr<sup>23, 27, 29</sup> и комплексов  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{X}_2\text{RhC}_3\text{H}_4\text{R}$  и  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{XPtC}_3\text{H}_5$ <sup>30</sup>, где R=H, CH<sub>3</sub>; X=Cl, Br.

Эквивалентность CH<sub>2</sub>-групп в вышеперечисленных комплексах может быть объяснена тем, что в результате дефицита d-электронов, необходимых для образования дативных связей между металлом и  $\pi$ -аллильным лигандом, становится возможным вращение последнего вокруг оси, проходящей через атом металла и центр CCC-плоскости. Энергетический барьер этого вращения, по данным Вилке с сотрудниками<sup>23</sup>, составляет 10—15 ккал.

### г. $\pi$ , $\sigma$ -Аллильные соединения

Эти промежуточные структуры были обнаружены для 1:1 аддукта  $\pi$ -металлилпалладийхлорида с трифенилfosфином<sup>24-25</sup>. В ЯМР спектре этого соединения (IV) присутствуют четыре сигнала с соотношением интенсивностей 1:1:2:3 (рис. 1, в):



Сигналы от протонов H<sup>B</sup>, H<sup>B</sup> и H<sup>Г</sup> расщеплены в дублет взаимодействием с атомом фосфора.

## 2. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры

Впервые подробное изучение ИК спектров ряда  $\pi$ -аллильных комплексов палладия и никеля было проведено Фритцем<sup>1</sup>.

Слабые полосы при 3079, 3040, 3010 и 2907  $\text{см}^{-1}$  отнесены к валентным колебаниям  $\text{CH}_2$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ) и  $\text{CH}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ )-связей. Валентные колебания при меньших волновых числах соответствуют связям  $\text{C}-\text{H}_{\text{в}}$  (I), расположенным ближе к атому металла. Для  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$  и  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdBr})_2$  эти полосы поглощения были обнаружены при более низких частотах (2865 и 2849  $\text{см}^{-1}$  соответственно)<sup>12</sup>.

Наиболее ценной для определения строения комплексов является расшифровка полос, относящихся к колебаниям углеродного скелета  $\pi$ -аллильной группы. Ланфер<sup>31</sup> показал, что аллильные анионы имеют полосы поглощения в области 1500—1560  $\text{см}^{-1}$ . В  $\pi$ -аллильных комплексах переходных металлов возникновение координационной связи приводит к сдвигу  $\text{C}-\text{C}$ -асимметричных валентных колебаний ( $\omega_{\text{CC}}$ ) в область 1450—1470  $\text{см}^{-1}$ <sup>1, 12, 32</sup>. Полосы при 1021 и 511  $\text{см}^{-1}$  были приписаны симметричным валентным колебаниям связей  $\text{C}-\text{C}$  ( $\omega_{\text{CC}}$ ) и деформационным колебаниям углеродного скелета  $\text{C}-\text{C}-\text{C}$  ( $\Delta_{\text{CCC}}$ ) аллильной группы соответственно. Полосы при 1450—1470, 1021 и 511  $\text{см}^{-1}$  являются характеристичными для  $\pi$ -аллильных систем.  $\Delta_{\text{CCC}}$  для  $\pi$ -кротильного и  $\pi$ -металлильного комплексов палладия и никеля проявляются в области 520—567  $\text{см}^{-1}$ <sup>1, 12, 33</sup> и  $\sim 585 \text{ см}^{-1}$  для комплексов с циклическими лигандами<sup>1</sup>.

Полосы поглощения при 1381, 1226 и 1191  $\text{см}^{-1}$  приписывают деформационным плоскостным колебаниям  $\text{CH}_2$  ( $\delta_{\text{CH}_2}$ )- и  $\text{CH}$  ( $\delta_{\text{CH}}$ )-связей, а 981, 965, 940, 911 и 763  $\text{см}^{-1}$  — деформационным неплоскостным колебаниям  $\text{CH}_2$  ( $\gamma_{\text{CH}_2}$ )- и  $\text{CH}$  ( $\gamma_{\text{CH}}$ )-связей.

Расшифровке колебательных частот связи  $\text{Pd}-\text{Cl}$  в мостичных аллильных комплексах палладия посвящена работа Лупина и других<sup>34</sup>.

Сравнительная нестабильность  $\pi$ -аллильных комплексов к действию УФ облучения сильно ограничивает возможность изучения их с помощью этого метода. Имеющийся в литературе ограниченный материал об УФ спектрах некоторых  $\pi$ -аллильных комплексов, в основном никеля и палладия<sup>35—37</sup>, до сих пор не имеет какого-либо серьезного толкования.

## 3. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования  $\pi$ -аллилпалладийхлорида, проведенные рядом исследователей<sup>38—43</sup>, подтвердили структуру, предложенную на основе ЯМР и ИК спектров, в которой двойная связь аллильной группы полностью делокализуется, и группа связывается с металлом посредством  $\pi$ -связи, аналогичной связи между цикlopентадиенильным кольцом и атомом металла.

Целесообразно привести только результаты анализа трехмерных проекций молекулы  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ <sup>39—41</sup>, так как они отличаются большей точностью по сравнению с данными Роува<sup>43</sup> и Порай-Кошица<sup>38</sup>, которые изучали двухмерные проекции кристаллов комплекса. На рис. 2 представлены величины внутримолекулярных расстояний и углов для бис-( $\pi$ -аллилпалладийхлорида). Было показано, что плоскость трех атомов углерода аллильных групп, в отличие от данных работ<sup>38, 43</sup>, не перпендикулярна плоскости мостичной системы  $(\text{PdCl})_2$ ; угол между этими плоскостями составляет  $108^\circ$ , причем центральный аллильный

атом углерода расположен на 0,05 Å выше, а концевые атомы углерода на 0,04 и 0,09 Å ниже плоскости атомов палладия. Большая величина угла между углеродами C—C—C в аллильной группировке ( $128,6 \pm 3,3^\circ$ ) хорошо согласуется с тем, что в  $(C_3H_5PdCl)_2$  она действует как бидентатный лиганд.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный Смитом<sup>42</sup> при  $-140^\circ$ , в основном подтвердил результаты Оберхансли и Даля<sup>39-41</sup>. Однако по данным Смита три атома углерода  $\pi$ -аллильной группы находятся на равном расстоянии от атома палладия. Низкотемпературное исследование позволило также установить, что все пять атомов водорода лежат в одной плоскости с атомами углерода.

Проведены также рентгеноструктурные исследования *бис*-( $\pi$ -металлил)никеля<sup>44</sup>, циклооктенилникельакетилацетоната<sup>45</sup>,  $\pi$ -аллилпалладийакетилацетоната<sup>46</sup>, циклоокта-2,4-диенилпалладийакетилацетоната<sup>47, 48</sup>, аддукта  $\pi$ -металлилпалладийхлорида с трифенилфосфином (IV)<sup>49</sup>,  $\pi$ -аллил- $\pi$ -цикlopентадиенилпалладия<sup>50</sup> и  $\pi$ -аллилжелезотрикарбонилиодида<sup>51</sup>.

#### 4. Измерения дипольных моментов

Дипольные моменты, найденные для  $\pi$ -аллил- $\pi$ -цикlopентадиенилникеля ( $0,78D$ )<sup>12, 52</sup> или  $\pi$ -цикlopентенил- $\pi$ -цикlopентадиенилникеля ( $1,16D$ )<sup>53</sup>, хорошо согласуются с предложенной для них сэндвичевой структурой. Значительный дипольный момент, обнаруженный для  $\pi$ -цикlopентенил- $\pi$ -цикlopентадиенилхромдикарбонила ( $3,49D$ )<sup>54, 55</sup>, говорит об асимметричной структуре комплекса с группами окиси углерода в *цис*-положении.

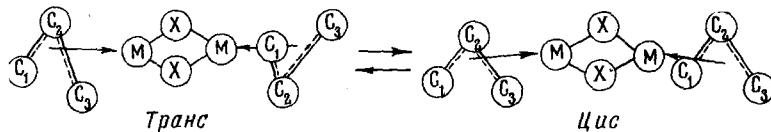


Рис. 3. Цис-транс-изомерия  $\pi$ -аллилгалогенидных комплексов. M=Ni, Pd; X=Cl, Br, I

Появление значительных дипольных моментов у симметричных в кристаллическом состоянии  $\pi$ -аллилгалогенидных комплексов никеля ( $1,3 \div 1,6 D$ ) и палладия ( $2,1 \div 2,2 D$ )<sup>7, 8, 12, 52, 56, 57</sup> говорит о том, что, по-видимому, центросимметричная конфигурация этих комплексов претерпевает в растворе значительную деформацию. Сыркин с сотрудниками<sup>7</sup> объяснили дипольный момент  $(C_3H_5PdCl)_2$  в бензоле частичной диссоциацией на мономер, в то время как Фишер и Бюргер<sup>12, 52, 57</sup> высказали предположение, что появление дипольного момента у этих димерных комплексов может быть объяснено угловым смещением мостичных галоидных атомов. Кроме того, в процессе растворения этих соединений возможна переориентация двух аллильных лигандов из транс-в цис-конформацию (рис. 3), что также может оказывать существенное влияние на величину дипольного момента.

Первый и пока единственный пример зеркальной изомерии в  $\pi$ -аллильных комплексах переходных металлов описан в работе<sup>58</sup>.

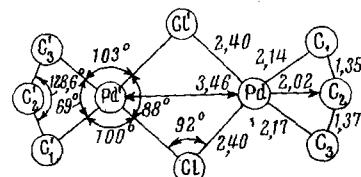


Рис. 2. Внутримолекулярные расстояния и углы в  $(C_3H_5PdCl)_2$

### III. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Вследствие большого многообразия как самих  $\pi$ -аллильных комплексов, так и методов их получения, целесообразно рассмотреть последние для каждого металла в отдельности.

#### 1. Комплексы титана, циркония, тория, ванадия, ниobia, тантала

$\pi$ -Аллил-бис-( $\pi$ -цикlopентадиенил)-титан может быть получен реакцией бис-( $\pi$ -цикlopентадиенил)-титангалогенидов с аллилмагнийхлоридом в растворе тетрагидрофурана<sup>59, 60</sup>. Вещество, выделенное перекристаллизацией из *n*-пентана при  $-80^\circ$ , представляет собой пурпурные кристаллы (т. пл.  $118^\circ$ , разл.). Этот комплекс и его пентановые растворы стабильны в течение нескольких месяцев при комнатной температуре в отсутствие кислорода. На воздухе происходит быстрое окисление. Реакция с октиловым спиртом сопровождается выделением пропилена с 80%-ным выходом от теории; в метилен- или аллилхлоридах образуется  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ . Соединение парамагнитно.  $\pi$ -Аллильная структура предложена только на основании ИК спектров. 1-Метил- и 1,3-диметил- $\pi$ -аллил-бис-( $\pi$ -цикlopентадиенил)титан были синтезированы при реакции  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с изопропилмагнийбромидом в присутствии бутадиена-1,3 и пентадиена-1,3 соответственно<sup>61</sup>.

Реакцией аллилмагнийхлоридов с солями Ti, Zr, Th, V, Nb и Ta получены соответствующие «чистые» аллильные соединения<sup>23, 29</sup>.

#### 2. Комплексы хрома

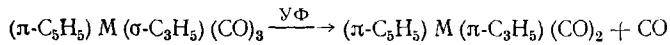
Трис-( $\pi$ -аллил)-хром получен Куррасом<sup>62</sup> и Оберкирхом<sup>63</sup> при взаимодействии безводного  $CrCl_3$  с аллилмагнийгалогенидами в эфирной среде при температуре не выше  $-18^\circ$ . Вещество представляет собой черно-красные пластинки, которые плавятся с разложением при  $77-79^\circ$ . Согласно криоскопическим измерениям, соединение имеет мономерную структуру. Твердый трис-( $\pi$ -аллил)-хром весьма неустойчив и разлагается при  $-16^\circ$ , однако соединение можно хранить в твердом виде и в растворах в течение некоторого времени при  $-80^\circ$ . В продуктах разложения был обнаружен бис-( $\sigma$ -аллил)-хром (III), который является димерным со связью металл — металл<sup>64</sup>. Взаимодействие  $(C_3H_5)_3Cr$  с галоидоводородами приводит к образованию бис-( $\pi$ -аллил)-хромгалогенидов<sup>63, 65</sup>. Последние могут быть получены также в результате действия на  $(C_3H_5)_3Cr$  галоидов, причем на ход реакции существенно влияет полярность растворителя<sup>63</sup>. Если, например, из  $(C_3H_5)_3Cr$  и иода в эфире получается бис-( $\pi$ -аллил)хромиодид, то проведение реакции в толуоле приводит только к галогенидам  $Cr^{II}$ .

При облучении УФ лучами в течение 6 часов смеси  $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$  и бутадиена в присутствии небольших количеств металлической ртути образуется  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -кротилхромдикарбонил<sup>66, 67</sup>. В этом комплексе  $\pi$ -кротильный лиганд находится в *син*-форме, а CO-группы в *цис*-положении<sup>35</sup>.

Сходное по структуре соединение с  $\pi$ -цикlopентенильным лигандом получается с небольшим выходом при взаимодействии бис-( $\pi$ -цикlopентадиенил)-хрома, окси углерода и водорода при  $65-68^\circ$ <sup>54, 55</sup>. Комплекс устойчив на воздухе, хорошо растворяется в органических полярных растворителях. ЯМР спектр его имеет четыре сигнала с соотношением интенсивностей 5:1:2:4, что соответствует  $\pi$ -аллильной структуре комплекса. Наличие в ИК спектре двух близких полос поглощения при 1894 и  $1818\text{ cm}^{-1}$  указывает на *цис*-положение CO-групп.

### 3. Комплексы молибдена, вольфрама

УФ облучение в вакууме  $\sigma$ -аллильных комплексов молибдена и вольфрама, полученных с высокими выходами реакцией натриевой соли  $\text{Na}^+[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]^-$  с избытком аллилхлорида, приводит к образованию  $\pi$ -аллильных комплексов этих металлов<sup>19, 20</sup>:

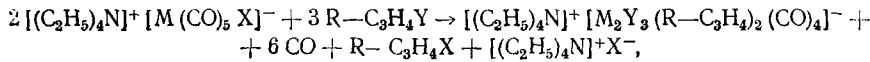


$\pi$ -Аллил- $\pi$ -цикlopентадиенилмolibден(вольфрам)дикарбонилы отличаются от исходных комплексов с  $\sigma$ -аллильными лигандами значительно большей термической устойчивостью, а также большей стабильностью к окислению кислородом.

Согласно данным Кинга<sup>68</sup>, в комплексе  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_7\text{H}_7(\text{CO})_2$ , полученном из  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2]\text{I}$  и цикlopентадиенилнатрия, связь молибдена с циклогептатриенильным лигандом имеет  $\pi$ -аллильный характер. К этому выводу автор пришел в результате сравнения спектров ЯМР указанного соединения и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)$ <sup>69</sup>.

Кингу также удалось из инденилмolibдентрикарбонила и аллилхлорида синтезировать комплекс  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_9\text{H}_7$ <sup>70</sup>.

Новые  $\pi$ -аллильные комплексы молибдена и вольфрама, не содержащие  $\pi$ -цикlopентадиенильных групп, были получены с хорошим выходом Мурдохом<sup>71</sup> из тетраэтиламмониевых солей пентакарбонилгалогенидов этих металлов и аллилгалогенидов:



где  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{I}$ ,  $\text{Y}=\text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ,  $\text{R}=\text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ,  $\text{M}=\text{Mo}$  или  $\text{W}$ .

Эти комплексы являются желтыми кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в полярных растворителях. На воздухе во всех случаях вольфрамовые комплексы менее стабильны, чем молибденовые.

Комплексные анионы имеют димерное строение с галоидными мостиками между атомами металлов. Взаимодействие комплексных солей молибдена с пиридином,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридилом и этилендиамином приводит к образованию мономерных комплексов, например,  $\text{R-C}_3\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Y}$ <sup>72</sup>. В последней работе описаны также реакции замещения галоидных мостиков  $\text{Y}$  на группы:  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_5$  и  $\text{OH}$ .

Имеются указания на возможность получения димерного бис-( $\pi$ -аллил)-молибдена и тетракис-( $\pi$ -аллил)-молибдена и вольфрама взаимодействием аллилмагнийхлорида с  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WBr}_5$ <sup>63, 73, 74</sup>.

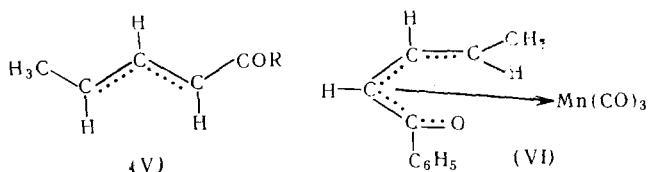
### 4. Комплексы марганца

Известны два основных метода получения  $\pi$ -аллильных комплексов марганца: а) из щелочных солей пентакарбонилмарганца и аллилгалогенидов<sup>10, 75, 76</sup>; б) путем присоединения  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  к диенам<sup>10</sup>.

В обоих случаях на первой стадии реакций образуются комплексы общей формулы аллил- $\text{Mn}(\text{CO})_5$ , содержащие  $\sigma$ -аллильные лиганды. Нагревание этих соединений приводит к потере одной молекулы окиси углерода и образованию  $\pi$ -аллилмарганецтетракарбонилов. По данным ИК спектроскопии  $\pi$ -аллильные комплексы в отличие от  $\sigma$ -аллильных характеризуются наличием полосы поглощения при  $1505 \text{ cm}^{-1}$  и отсутствием интенсивной полосы поглощения  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , приписываемой валентным колебаниям некоординированной двойной связи<sup>10</sup>.

Указанными методами были синтезированы  $\pi$ -аллилмарганецтеткарбонильные комплексы со следующими лигандами: аллил-, кротил-, металлил-, 1-хлораллил- и 1,1-диметилаллил<sup>10</sup>.

Недавно Баннистер с сотрудниками<sup>77, 78</sup> сообщили о другом пути получения  $\pi$ -аллильных комплексов марганца. Они нашли, что фенил- или метилмарганецпентакарбонил легко реагирует с бутадиеном, образуя аддукт 1:1 с лигандом, имеющим структуру (V, R=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):



Механизм этих процессов изучен Грином и Ханкоком<sup>79</sup>.

Интересная реакция происходила при нагревании фенильного комплекса до температуры плавления (~108°). При медленном выделении молекулы окиси углерода получался новый комплекс (VI), в котором лиганд представлял собой, по мнению авторов, пятиэлектронную систему, аналогичную описываемой ниже трехэлектронной системе в  $\pi$ -оксапропенилкобальттрикарбониле<sup>80</sup>.

## 5. Комплексы железа

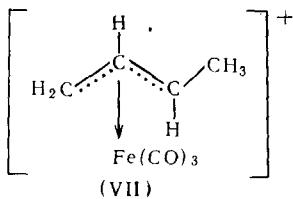
$\pi$ -Аллильные комплексы железа могут быть получены различными путями, из которых следует выделить два наиболее общих метода: действие сильных кислот на  $\pi$ -диен-(1,3)-карбонильные комплексы железа и реакция аллилгалогенидов с карбонилами железа—Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> и Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>.

### а. Действие сильных кислот на $\pi$ -диен-(1,3)-карбонильные комплексы железа

Импастато и Ирман<sup>81</sup> нашли, что бутадиенжелезотрикарбонил реагирует при комнатной температуре с безводным хлористым водородом, давая с выходом до 45% аддукт (1:1) бутадиенжелезотрикарбонила и HCl. Исследование ИК спектров, проведенное авторами, показало, что это соединение является 1-метил- $\pi$ -аллилжелезотрикарбонилхлоридом. Соединение было также получено взаимодействием бутадиенжелезотетракарбонила с хлористым водородом<sup>82</sup>. На первой стадии этой реакции образуется промежуточный катионный карбонильный комплекс [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, который, отщепляя CO, легко переходит в 1-метил- $\pi$ -аллилжелезотрикарбонилхлорид. Относительно геометрической конфигурации этого комплекса в литературе нет единого мнения. Импастато<sup>81</sup> и Хек<sup>83</sup> приписывают  $\pi$ -кротильному лиганду анти-конфигурацию, в то время как Мурдох<sup>82</sup> считает правильной син-форму.

При кипячении бензольного раствора комплекса или нагревании кристаллического продукта выше температуры плавления (58–60°) происходит его разложение на C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> и FeCl<sub>2</sub> с одновременным выделением CO и смеси бутенов. Плохая растворимость комплексов в воде и хорошая в органических растворителях говорит о ковалентном характере связи галоида с металлом.

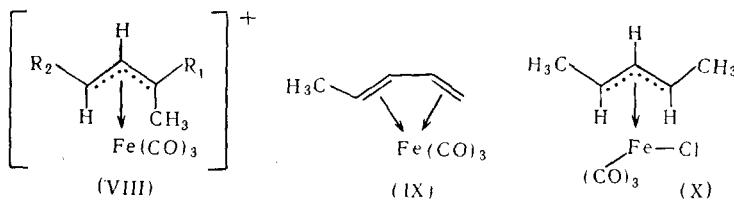
π-Аллилжелезотрикарбонилгалогениды могут быть превращены в соли, содержащие соответствующие катионы, при обработке  $\text{AgClO}_4$  или  $\text{AgBF}_4$ <sup>84</sup> (например VII). Образование катионов происходит без



изменения конфигурации аллильного лиганда. π-Аллилжелезотрикарбонильные катионные комплексы могут также быть получены при обработке диенжелезотрикарбонилов в растворе нитрометана такими кислотами, как  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HSbCl}_6$ <sup>84, 85</sup>.

Следует отметить, что при протонировании бутадиенжелезотрикарбонила, например  $\text{HBF}_4$ , образуется 1-метил-π-аллилжелезотрикарбонильный катион (VIII,  $R_1=R_2=\text{H}$ ), имеющий противоположную геометрическую конфигурацию по сравнению с катионом (VII).

Такое же явление наблюдалось при синтезе π-аллильных комплексов из 1,3-пентадиенжелезотрикарбонила (IX).



Изучение ЯМР спектра хлорида (X), возникающего при обработке IX хлористым водородом, показало, что в метильных группах имеется только один тип протонов. Соль, полученная из X реакцией с  $\text{AgClO}_4$ , имела аналогичный ЯМР спектр. В противоположность этому в комплексе, синтезированном взаимодействием IX с хлорной кислотой, протоны метильных групп характеризовались наличием двух дублетов (7,86 и 8,35 τ)<sup>85</sup>. Это обстоятельство говорит о том, что в данном случае образуется комплекс другой конфигурации (VIII,  $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=\text{CH}_3$ ).

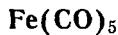
Подобным образом были получены борфториды 1,1-диметил-π-аллил- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -катиона (VIII,  $R_1=\text{CH}_3$ ,  $R_2=\text{H}$ ) и 1-метил-3-фенил-π-аллил- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -катиона (VIII,  $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=\text{C}_6\text{H}_5$ ) из 2-метилбутадиен- и 1-фенилбутадиенжелезотрикарбонилов соответственно.

Обработка соли 1-метил-π-аллилжелезотрикарбонила водой дает заметные количества 2-бутиона, в то время как из 1,3-диметил-π-аллилжелезотрикарбонильной соли получался 2-пентанон.

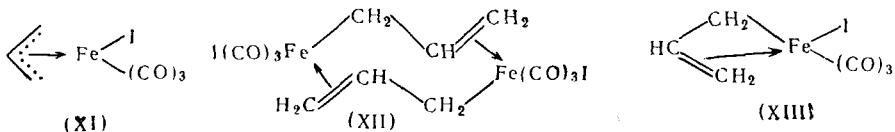
Катионный комплекс, аналогичный VII, но с π-цикlobутенильной группой, был недавно выделен Фитцпатриком с сотрудниками<sup>86</sup> при взаимодействии циклобутадиенжелезотрикарбонила с электрофильными реагентами:



### б. Реакция аллилгалогенидов с карбонилами железа

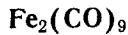


Взаимодействие пентакарбонила железа с иодистым аллилом при нагревании приводит к образованию  $\pi$ -аллилжелезотрикарбонилиодида<sup>87</sup>. Аналогичную реакцию с хлористым и бромистым аллилом осуществить не удалось<sup>12, 87</sup>. Позднее Хек<sup>88</sup> нашел удобный путь получения  $\pi$ -аллилжелезотрикарбонилов, облучая УФ светом пентановые растворы аллилгалогенидов и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Йодные комплексы можно также получать обменной реакцией соответствующего хлорного комплекса с  $\text{NaI}$  или  $\text{LiI}$  в растворе ацетона<sup>82, 83</sup>. В свою очередь бромный и хлорный комплексы были получены обменной реакцией из иодида и соответствующих тетраалкиламмониевых солей в среде хлороформа<sup>88</sup>. Плаумен и Стоун<sup>87</sup> предположили, что иодный комплекс в растворе состоит из смеси мономер — димер, причем на основе спектральных исследований они приписали мономеру формулу (XI), а димеру — (XII) с мостиковыми аллильными группами.

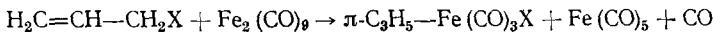


Однако Несмиянов с сотрудниками<sup>88</sup> считают, что отличия, наблюдавшиеся в спектрах протонного магнитного резонанса  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}$  от обычных  $\pi$ -аллильных комплексов, могут быть объяснены не наличием димеров, а некоторым искажением делокализации и приближением к структуре (XIII).

Все  $\pi$ -аллилжелезотрикарбонильные комплексы легко реагируют с трифенилfosфином с замещением одной молекулы CO на  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ <sup>83, 88</sup>, однако в случае  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Cl}$  полученное производное крайне нестабильно, в отличие от Вг- и I-аналогов. Согласно данным Мурдоха и Лункена<sup>89</sup>, отрыв галоида от аллилжелезотрикарбонилиода в присутствии таких комплексных анионов как  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  и  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ , а также электролитическое восстановление идут с образованием димера аллилжелезотрикарбонила, который легко расщепляется по связи Fe—Fe, давая парамагнитную частицу  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Несмиянов с сотрудниками<sup>88</sup> отщепили иод от  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}$ , действуя на него в инертной атмосфере  $\text{AgNO}_3$  в растворе нитрометана с примесью минимального количества метилового спирта, получив при этом нитрат аллилжелезотрикарбонила с выходом 50%.



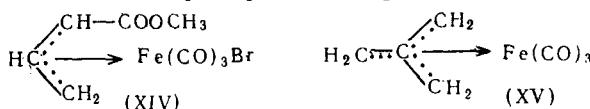
Аллил- и кротилгалогениды при умеренных температурах реагируют с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ <sup>90</sup> согласно уравнению:



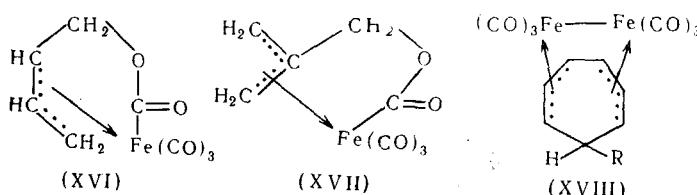
Таким же образом из метилового эфира  $\gamma$ -бромкротоновой кислоты был получен 1-карбметокси- $\pi$ -аллилжелезотрикарбонилбромид (XIV), а из 1,3- и 2,3-дигромпропена-1 — оба изомерных 1- и 2-бром- $\pi$ -аллилжелезотрикарбонилбромида.

Взаимодействие 3-хлор-(2-хлорметил)-пропена с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  в течение 12 часов при комнатной температуре приводит к триметиленметанжелезотрикарбонилу (XV)<sup>91</sup>. Протонирование комплекса сильными кислотами, например, 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дает  $\pi$ -металлилжелезотрикарбонильный

катион, из которого при дальнейшей обработке HCl получается ковалентный π-металлил железотрикарбонилхлорид.



Новый тип соединений был открыт Мурдохом<sup>92</sup>, который обнаружил, что в продукте взаимодействия 4-хлорбутил-2-ола-1 и ионакарбонила железа не содержится ни спиртовых, ни хлорных групп. Тот же продукт, но с большим выходом, был получен из бутен-2-диола-1,4 и  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . На основании химических, аналитических и спектроскопических исследований ему была присдана структура (XVI):

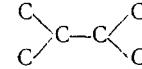


Изомерный (XVI) комплекс (XVII) был получен из  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  и 2-оксиметилпропен-1-ола-3. Аналогичные реакции 2,3-диметилбутен-2-диола-1,4 и гексен-3-диола-2,4 с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  привели к соответствующим диметильным производным комплекса (XVI). Взаимодействие (XVI) с трифенилfosфином дает комплекс, в котором одна CO-группа замещается на группу  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ .

Петтит с сотрудниками реакцией  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  с циклогептатриеном, 7-метоксициклогептатриеном-1,3,5<sup>93</sup> и циклооктатетраеном<sup>93-95</sup> во всех случаях получили оранжево-красные кристаллические комплексы, в которых группировка  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  присоединялась к соответствующему циклическому диену. Исследования ЯМР и спектров ядерного γ-резонанса указали на эквивалентность двух групп  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , и поэтому было предположено, что эти соединения являются новыми *бис*-( $\pi$ -аллиленжелезокарбонильными) комплексами. Формула (XVIII) иллюстрирует структуру циклогептатриен- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  ( $\text{R}=\text{H}$ ) и его метоксипроизводного ( $\text{R}=\text{OCH}_3$ ).

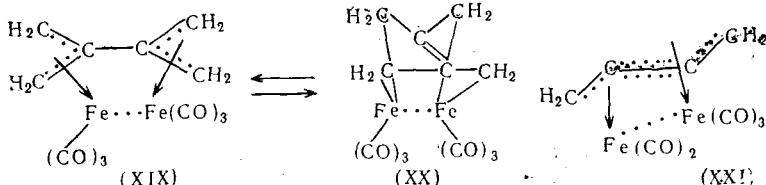


При реакции аллена с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  Накамура с сотрудниками<sup>96</sup> получили соединение состава  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ . На основе химических исследований, а также изучения ИК и ЯМР спектров было установлено<sup>97</sup>, что это соединение имело скелет



и являлось вторым примером *бис*- $\pi$ -аллиленового соединения.

Исследование ЯМР спектра (2,2'-*бис*- $\pi$ -аллилен)-(*гексакарбонил*)-дижелеза (XIX) показало<sup>97</sup>, что комплекс находится в таутомерном равновесии с новым комплексом неаллильного типа (XX), которое устанавливается довольно быстро даже при температуре  $-10^\circ$  в растворе  $\text{CCl}_4$ :

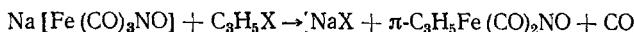


При взаимодействии 1,4-дигалогенобутина-2, а также 1,4-дихлорбутина-2 или 1,4-диацетоксибутина-2 с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в присутствии Zn-порошка при  $60^\circ$  было получено красное кристаллическое вещество состава  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ <sup>96, 98</sup>. Наиболее вероятной структурой для этого соединения является структура (XXI) с двумя  $\pi$ -аллильными группировками, расположеннымими под углом друг к другу.

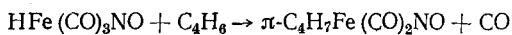
#### в. Специальные методы получения $\pi$ -аллильных комплексов железа

$\sigma$ -Аллилжелезные комплексы  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ - $\sigma\text{-C}_3\text{H}_5$  и  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ - $\sigma\text{-C}_4\text{H}_7$ , как и аналогичные молибденовые соединения, при действии УФ-лучей, выделяя одну молекулу окиси углерода, переходят с высокими выходами в соответствующие  $\pi$ -аллильные комплексы<sup>18</sup>.

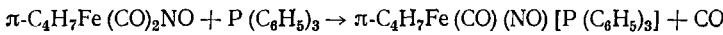
Недавно были получены<sup>99, 100</sup>  $\pi$ -аллильные комплексы железа, в которых наряду с карбонильными группами, связанными с металлом, была одна нитрозильная группа. Аллилдикарбонилнитрозильные комплексы железа легко получаются из соответствующих натриевых солей:



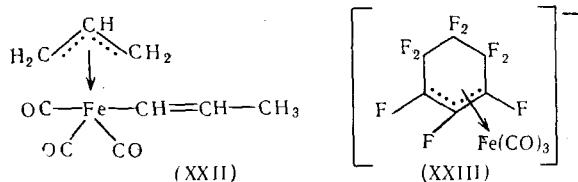
Комплексы этого типа могут быть получены добавлением гидрида  $\text{HFe}(\text{CO})_3\text{NO}$  к сопряженным диенам, например:



Предложен также метод, основанный на реакции  $\pi$ -аллилжелезотрикарбонилгалогенидов или их фосфиновых комплексов с NO. Трифенилфосфиновый комплекс с нитрозильной группой можно получить непосредственно из  $C_6H_7Fe(CO)_2NO$ :



*Трис-( $\pi$ -аллил)-железо было получено с выходом 10—35% реакцией аллилмагнийхлорида с хлоридом или ацетилацетонатом окисного железа при  $-80^\circ$  73, 74, 101. При взаимодействии *трис*-аллилжелеза с окисью углерода при  $+10^\circ$  образуется соединение, которому на основании ИК-спектров приписана структура (XXII) 23, 101:*



Сообщается также<sup>102</sup> о том, что перфторциклогексадиенжелезотрикарбонил при обработке его фторидом цезия дает цезиевую соль с π-перфторциклогексенилжелезотрикарбонильным анионом (XXIII).

## 6. Комплексы кобальта

Существуют два основных метода синтеза  $\pi$ -аллильных комплексов кобальта.

а. Присоединение гидрокарбоната к диеновым углеводородам

1-метил- $\pi$ -аллилкобальттрикарбонил  $C_4H_7Co(CO)_3$ , полученный Причардом<sup>4</sup> взаимодействием гидрокарбонила кобальта с бутадиеном в изопропиловом спирте, как уже отмечалось выше, был первым  $\pi$ -аллильным

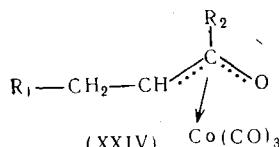
соединением. Если в качестве реакционной среды использовать ледяную уксусную кислоту, то вместо гидрокарбонила кобальта можно применять  $KCo(CO)_4$ <sup>5</sup> и  $Co_2(CO)_8$ <sup>10</sup>. Олдридж с сотрудниками<sup>6</sup> показал, что  $C_4H_7Co(CO)_3$  образуется в виде смеси *син-* и *анти-*форм в соотношении 6:4. Промежуточным продуктом в этих реакциях является комплекс  $C_4H_7Co(CO)_4$ , который легко теряет молекулу окиси углерода и переходит в  $\pi$ -кротилкобальттрикарбонил<sup>10</sup>.

Подобным же образом протекает реакция  $HCo(CO)_4$  с 2-метил-бутадиеном-1,3, пентадиеном-1,3 и 2,3-диметилбутадиеном<sup>32</sup>. Реакция пентадиена-1,4 сопровождается перегруппировкой диолефина и приводит к образованию *син-* и *анти-*изомерных форм 1-этил- $\pi$ -аллилкобальттрикарбонила и 1,3-диметильного комплекса. Выход последнего не превышает 10—15%<sup>103</sup>.

При проведении реакции под давлением CO наряду с 1-этил- $\pi$ -аллилкобальттрикарбонилом образуется некоторое количество продуктов окисления, таких как гексеналь-5 и 2-метилцикlopентанон<sup>104, 105</sup>, причем выход комплекса уменьшается с увеличением давления.

При присоединении бутадиена к иону  $[Co(CN)_5H]^{3-}$  был получен  $\pi$ -кротилкобальттетрацианидный анион  $[Co(CN)_4C_4H_7]^{2-}$ <sup>106, 107</sup>. Этот процесс, как и в случае гидрокарбонила кобальта, проходит через стадию образования  $\sigma$ -аллильного комплекса  $[Co(CN)_5C_4H_7]^{3-}$ .

В условиях реакции гидроформилирования при взаимодействии ненасыщенных альдегидов и кетонов с гидрокарбонилом кобальта, механизм которой предложен Гоетцом и Орхиним<sup>80</sup>, образуются, по мнению авторов, так называемые  $\pi$ -оксапропенильные комплексы типа (XXIV). Этим способом из бутеналя-2 был получен комплекс (XXIV,  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=H$ ), а из бутенона — более стабильный комплекс (XXIV,  $R_1=H$ ,  $R_2=CH_3$ ).

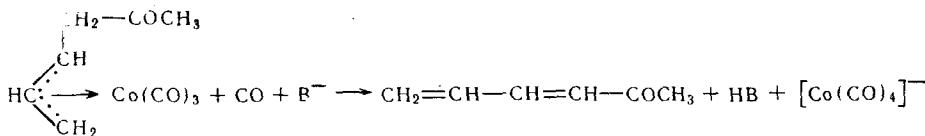


Хек<sup>108, 109</sup> нашел способ получения замещенных  $\pi$ -аллильных комплексов с ацильной группой в боковой цепи. Эти продукты образуются в результате взаимодействия бугадиена,  $NaCo(CO)_4$  и алкил- или ацилгалогенидов в эфирном растворе. Скорость процесса зависит от активности галогенида. На первой стадии данной реакции образуются алкил- и ацилкобальттетракарбонилы, которые до того, как вступать в реакцию с бутадиеном, переходят в активные ацилкобальттрикарбонилы.

1-замещенные- $\pi$ -аллилкобальттрикарбонилы, получающиеся при реакции диенов с алкил- или ацил-кобальттетракарбонилами, существуют в *син-* или *анти-*формах. Так, например, комплекс из метилкобальттетракарбонила и *цис*-пентадиена-1,3 находится в *син-*, а из 2,3-диметилбутадиена — в *анти*-конфигурации.  $\pi$ -Аллильные комплексы были получены также реакциями с 2-метилбутадиеном, 4-метилпентадиеном-1,3, *транс*-1-метоксибутадиеном и метиловым эфиром сорбиновой кислоты<sup>108</sup>.

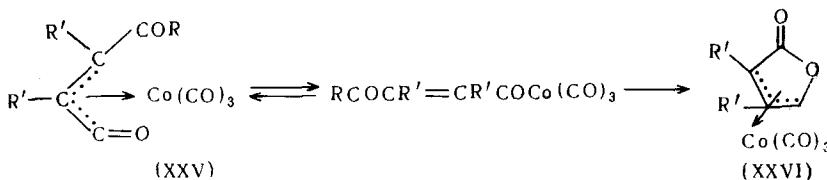
Для изучения структуры образующихся комплексов была использована их реакция с основаниями (дициклогексилэтиламином, метилатом натрия или *трет*-бутилатом калия) в присутствии CO<sup>110</sup>. Основание, по-видимому, отрывает протон от  $\alpha$ -метиленовой группы (по отношению к карбонилу), что приводит к выделению кобальттрикарбонильной группы,

которая присоединяет CO и образует стабильный кобальттетракарбонильный анион, например:



*Цис*-пентадиен-1,3 при реакции с  $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$  и основанием дает  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , а *транс*- $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ .

Если вместо диена в реакции с ацилкобальткарбонилом используется двузамещенный ацетилен, то из промежуточного комплекса  $\text{R}-\text{CO}-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{COCo}(\text{CO})_3$ , существующего, главным образом, в виде  $\pi$ -акрилильного комплекса (XXV), в результате реакции циклизации получается 2,3-диалкил- $\pi$ -(2,4-пентено-4-лактонил)-кобальттрикарбонил (XXVI)<sup>111</sup>:



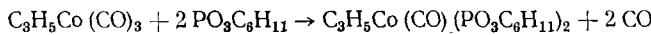
Присоединение ацил- или алкилкобальттетракарбонилов к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным альдегидам и кетонам, как показал Хек<sup>112</sup>, приводит к 1-ацилокси- $\pi$ -аллилкобальттрикарбонилам, для которых были охарактеризованы трифенилфосфиновые производные.

$\pi$ -Аллилкарбонильные комплексы кобальта обычно характеризуются в виде их трифенилфосфиновых производных, которые обладают большей стабильностью. Взаимодействие  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  сопровождается образованием желтого кристаллического  $\pi$ -аллилкобальтдикарбонилтрифенилфосфина и выделением окиси углерода<sup>113–115</sup>. Кинетические исследования показали, что скорость этой реакции не зависит от концентрации фосфина, если последняя превышает 0,06 M<sup>114</sup>. Замещение атома водорода у центрального атома углерода  $\pi$ -аллильной группы электронодонорными или электроноакцепторными группами увеличивает скорость реакции. В то же время замещение атома водорода у первого или третьего атомов углерода  $\pi$ -аллильной группы электроноакцепторными заместителями уменьшает скорость реакции почти в 30 раз<sup>112</sup>.

Иначе реагирует с трифенилфосфином  $\sigma$ -аллилкобальттетракарбонил<sup>113–115</sup>. При этом выделения CO не наблюдается, а образуется ацильный комплекс  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  – бутеноилкобальттрикарбонилтрифенилфосфин, который также может быть получен при реакции аллилбромида с  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  и CO в присутствии трифенилфосфина.

В реакции с трифенилфосфином ясно виден необычный тип металлоорганической связи в  $\pi$ -аллилкобальттрикарбонилах, так как соединения с  $\sigma$ -связью (алкилкобальттетракарбонилы) дают с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  ацилкобальтевые производные<sup>115</sup>, а из  $\pi$ -комплекса – циклооктатетраеновый лиганд<sup>116</sup>.

Взаимодействие  $\pi$ -аллилкобальттрикарбонилов с триметилолпропанфосфитом, как показал Хек<sup>117</sup>, происходит с замещением двух молекул окиси углерода:

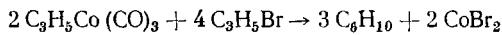


*Бис-*-(тристирилпропанфосфитные) производные были получены также из 2-хлор-*п*-аллил-, 1-ацетил-*п*-аллил- и 1-бензоилметил-3-метокси-*п*-аллилкобальттрикарбонилов. Все эти соединения — кристаллические вещества от желтого до оранжевого цвета, достаточно стабильные на воздухе.

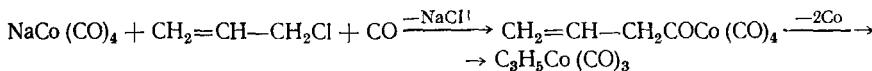
#### б. Реакция аниона $[\text{Co}(\text{Co})_4]^-$ с аллилгалогенидами

Этим методом были приготовлены  $\pi$ -аллилкобальттрикарбонил <sup>9, 10, 113, 114</sup>, 1-метил- <sup>9, 10, 113</sup>, 1- и 2-хлор- <sup>10</sup>, 2-метил-, 2-бром-, 2-фенил- и 1-карбометокси- $\pi$ -аллилкобальттрикарбонили <sup>114</sup> из аллил- и кротилгалогенидов, 2,3- и 1,3-дихлорпропена, 2-фенилаллилбромида и метил-3-бромкротона-та соответственно. Реакции проводятся при небольшом избытке K- или NaCo(CO)<sub>4</sub>.

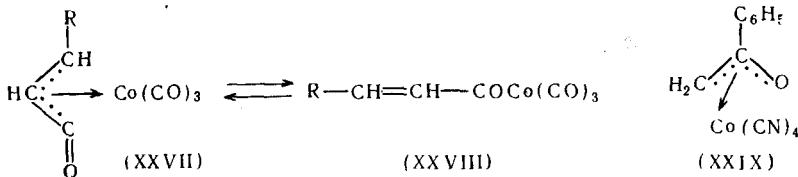
В случае избытка аллилгалогенида, например  $C_3H_5Br$ , реакция идет в другом направлении:



$\pi$ -Аллилкобальттрикарбонильные комплексы также легко получаются разложением ацилкобальттетракарбонилов, образующихся при взаимодействии  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  с аллилгалогенидами в присутствии  $\text{CO}$ <sup>9, 113, 118</sup>.



При использовании вместо аллилгалогенидов винилацетилхлорида реакция протекает в отсутствие CO<sup>9, 113</sup>. Взаимодействие NaCo(CO)<sub>4</sub> с акрилил-, кротонил- или сорбилихлоридом в присутствии CO приводит к образованию равновесной смеси  $\pi$ -акриильных комплексов (XXVII) и ацильных комплексов (XXVIII)<sup>113, 119, 120</sup>. При добавлении трифенилфосфина был выделен комплекс (XXVIII) с одной молекулой (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P:

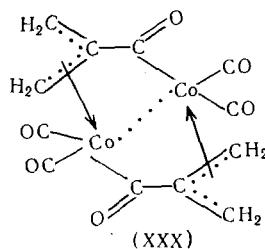


$\pi$ -Аллильные анионы с цианидными группами, о которых упоминалось выше, могут быть получены также взаимодействием аллилгалогенидов с пентацианокобальтатным анионом  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ <sup>106, 107</sup>. Реакция пентацианокобальтата с фенацилбромидом приводила к комплексу, которому приписывали структуру  $\pi$ -оксапропенильного типа (XXIX).

Кроме этих двух общих методов получения π-аллильных комплексов кобальта, следует отметить несколько других путей синтеза.

$\pi$ -Аллил- $\pi$ -цикlopентадиенилкобальткарбонилбромид был синтезирован при реакции аллилбромида с  $C_5H_5Co(CO)_2$ <sup>121</sup>. Хек<sup>122</sup> показал, что в этой реакции, наряду с  $[C_3H_5CoC_5H_5(CO)]Br$ , образуется небольшое количество ковалентного  $\pi$ -аллил- $\pi$ -цикlopентадиенилкобальтбромида. С иодистым аллилом основным продуктом также был ионный комплекс, но ковалентного  $\pi$ - $C_3H_5Co(C_5H_5)I$  было несколько больше (10%). С хлористым аллилом образуется только  $\pi$ -аллил- $\pi$ -цикlopентадиенилкобальткарбонилхлорид. Обработка бензольного раствора октакарбонила кобальта алленом при 40° приводит к  $\pi$ -аллилацилкобальткарбонильному

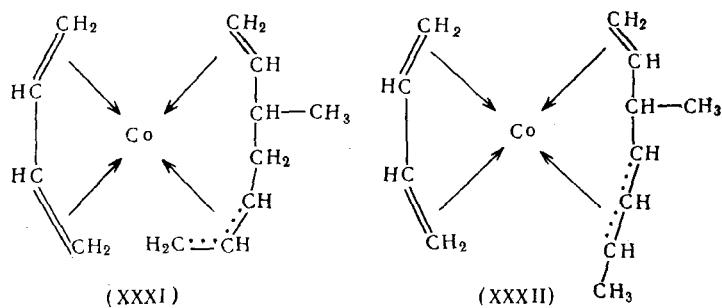
комплексу (XXX)<sup>123</sup>, структура которого была установлена на основе ЯМР, ИК спектров и реакции бромирования.



*Tris-( $\pi$ -аллил)-кобальт*  $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$  получался реакцией эфирного раствора аллилмагнийхлорида и ацетилацетоната кобальта при  $-80^\circ$ ; выходом 45—50%<sup>73, 74</sup>. С хлористым кобальтом выход не превышал 20%. Соединение термически нестабильно и быстро разлагается даже при 0.

Имеется указание на то, что взаимодействие  $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$  с галоидово-дородами приводит к образованию *бис-( $\pi$ -аллил)-кобальтгалогенидов*<sup>65</sup>. Продукт реакции  $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$  с CO при  $-35^\circ$  является  $\pi$ -аллилкобальттрикарбонилом<sup>23</sup>.

При реакции этанольного раствора  $\text{CoCl}_2$  с боргидридом натрия в присутствии бутадиена Натта с сотрудниками<sup>124</sup> получили комплекс состава  $\text{CoC}_{12}\text{H}_{19}$ , которому авторы приписали одну из следующих структур:



Соединение плавится при температуре  $\sim 37^\circ$ , растворяется в углеводородах с образованием окрашенных в красный цвет растворов и не растворяется в воде. При реакции с окисью углерода было выделено два  $\pi$ -аллилтрикарбонильных комплекса:  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$  и  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Co}(\text{CO})_3$ . Последний, в свою очередь, был синтезирован из  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и 3-метилгептатриена-1,4,6 в растворе уксусной кислоты.

## 7. Комплексы никеля

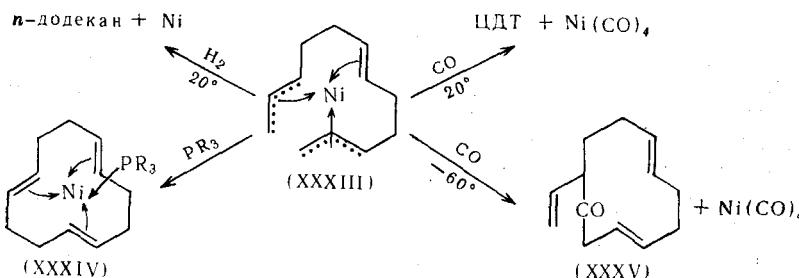
Известны следующие типы  $\pi$ -аллильных комплексов никеля: *бис-( $\pi$ -аллильные)*, *бис-( $\pi$ -аллилникельгалогенидные)*,  $\pi$ -аллил- $\pi$ -циклоопентадиенильные, а также комплексы с циклическими  $\pi$ -аллильными лигандами.

### a. *Бис-( $\pi$ -аллильные) комплексы*

Простейшее соединение этого класса *бис-( $\pi$ -аллил)-никель*  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  было впервые получено Вилке<sup>23, 29, 125-128</sup> реакцией эфирного раствора аллилмагнийхлорида с безводным бромидом никеля при  $-10^\circ$ . Анало-

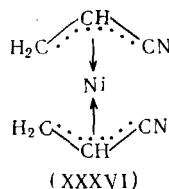
гично получались кротильный, металлильный и фенилаллильные комплексы<sup>73, 74, 129, 130</sup>.  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  хорошо растворяется в углеводородах и стабилен по отношению к воде. На воздухе он воспламеняется. При восстановлении водородом выделяются пропан и металлический никель. Реакция  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  с соединениями, обладающими электронодонорными свойствами, сопровождается образованием диаллила. Кроме диаллила, в присутствии CO или  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  образуются карбонил никеля и  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ <sup>125, 126, 128</sup>. В определенных условиях и при соотношениях реагентов 1:1 для бис-( $\pi$ -кротил)- и бис-( $\pi$ -металлил)-никеля могут быть выделены их аддукты с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  состава  $\pi\text{-C}_4\text{H}_7(\sigma\text{-C}_4\text{H}_7)\cdot\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ <sup>23, 129</sup>.

Соединение общей формулы  $\text{NiC}_{12}\text{H}_{18}$  было выделено Вилке с сотрудниками<sup>128, 131</sup> как промежуточный продукт при синтезе циклододекатриена из бутадиена. На основании изучения ИК спектров этому комплексу была приписана структура (XXXIII), в которой три молекулы бутадиена образуют цепочку из 12 атомов углерода с транс-двойной связью и двумя  $\pi$ -аллильными группировками:



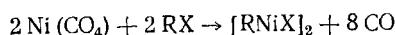
Взаимодействие XXXIII с донорами электронов (CO, фосфин, бутадиен) приводит к замыканию кольца, причем с фосфином не происходит отщепления циклододекатриена (XXXIV). Совсем иначе протекает реакция с окисью углерода при температуре  $-60^\circ$ . Наряду с карбонилом никеля образуется винилциклоундекадиенон (XXXV). При действии водорода на (XXXIII) образуется *n*-додекан<sup>125, 128, 131</sup>.

По мнению Шраузера<sup>132</sup>, к комплексам  $\pi$ -аллильного типа можно отнести комплексы никеля с акрилонитрилом (XXXVI), акролеином, нитрилами коричной и фумаровой кислот, которые получаются реакцией карбонила никеля с соответствующими ненасыщенными соединениями:



#### 6. Бис-( $\pi$ -аллилникельгалогениды)

Бис-( $\pi$ -аллилникельгалогениды) получаются реакцией карбонила никеля и аллилгалогенидов<sup>12, 52, 57</sup>:



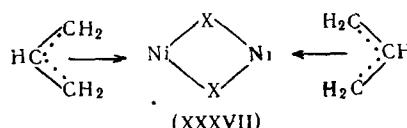
Наиболее подходящим растворителем для этой реакции является бензол<sup>12</sup>.

Реакция карбонила никеля с аллилгалогенидами в спиртовой среде приводит к димеризации аллильных остатков<sup>133</sup>. Так, из аллилгалогенидов получается гексадиен-1,5, а из смеси хлористого кротила и 3-хлорбутина-1 — октадиен-2,6 (7,8%) и 3-метилгептадиен-1,5 (22%).

Как при димеризации, так и при образовании  $\pi$ -аллильного комплекса реакция, по-видимому, проходит через стадию образования промежуточного соединения  $R-C_3H_4Ni(CO)_X$ <sup>35, 134</sup>.

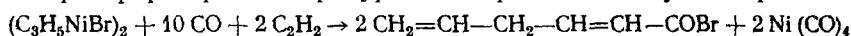
*Бис-( $\pi$ -аллилниельгалогениды)* могут быть также получены реакцией аллилгалогенидов с другими комплексами нульвалентного никеля, такими как *бис-(циклооктадиен)-никель*, циклододекатриен-никель<sup>135</sup>, или реакцией *бис-( $\pi$ -аллильных)* комплексов никеля с галоидоводородами в эфирном растворе при  $-80^\circ$ <sup>65, 129</sup>.

По данным Фишера и Бюргера<sup>12, 52, 57</sup>, *бис-( $\pi$ -аллилниельгалогениды)* имеют структуру (XXXVII) с галоидными мостиками. Они хорошо

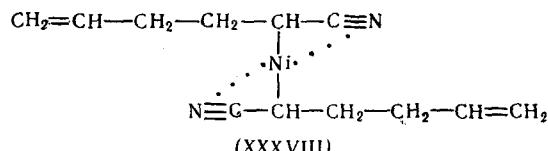
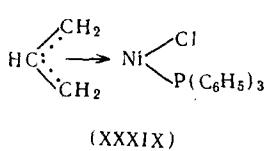


растворяются в органических растворителях с образованием растворов темно-красного цвета. В насыщенной азотом воде *бис-( $\pi$ -аллилниельгалогениды)* образуют устойчивые в течение короткого времени оранжево-красные растворы, которые при длительном стоянии разлагаются с выделением металлического никеля.

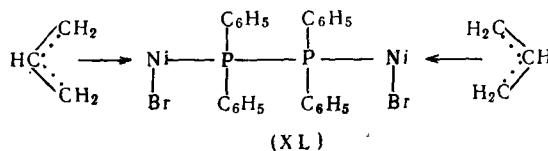
Кьюзоли с сотрудниками<sup>136</sup> нашли, что при карбонилировании метанольных растворов  $(C_3H_5NiBr)_2$  образуется метиловый эфир винилуксусной кислоты. Смесь ацетилена и окси углерода при действии на  $(C_3H_5NiX)_2$  дают, наряду с карбонилом никеля, в зависимости от природы растворителя, производные 2,5-гексадиеновой кислоты, например, в растворе эфира при температуре  $\sim 0^\circ$  проходит следующая реакция<sup>137</sup>:



Реакция *бис-( $\pi$ -аллилниельбромида)* с метиловым эфиrom акриловой кислоты в растворе бензола при комнатной температуре приводит к образованию метиловых эфиров 2,5-гексадиеновой и 5-гексеновой кислот<sup>138, 139</sup>. Акрилонитрил реагирует с  $(C_3H_5NiBr)_2$  с выделением комплекса, которому приписывается структура (XXXVIII):



Взаимодействие *бис-( $\pi$ -аллилниельгалогенидов)* с трифенилfosфином приводит к расщеплению галоидных мостиков<sup>23, 29, 140</sup>. Образующиеся при этом комплексы (XXXIX) получались также взаимодействием хлористого аллила с  $[(C_6H_5)_3P]Ni(CO)_3$ <sup>141</sup>. Реакция тетрафенилдиfosфиндиниельгексакарбонила с бромистым аллилом приводит к  $\pi$ -аллильному комплексу (XL) с дифосфиновым мостиком<sup>142</sup>:

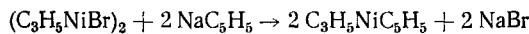


Взаимодействием  $(C_3H_5NiBr)_2$  с метилмагнийхлоридом в эфире ( $-78^\circ$ ) Богданович и другие<sup>140</sup> получили  $\pi$ -аллилметилникель. Это соединение чрезвычайно нестабильно и уже при  $-60^\circ$  превращается в бис-( $\pi$ -аллил)-никель. Подобным же образом из комплекса (XXXIX) был синтезирован  $\pi$ -аллилметилникельтрифенилфосфин.

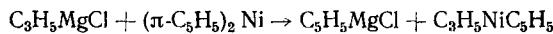
Вилке с сотрудниками<sup>28</sup> получили в метаноле бис-( $\pi$ -аллилникельцианид), исходя из  $(C_3H_5)_2Ni$  и HCN или  $(C_3H_5NiBr)_2$  и KCN.

### в. $\pi$ -Аллил- $\pi$ -циклопентадиенильные комплексы никеля

$\pi$ -Аллил-, а также  $\pi$ -кротил- $\pi$ -циклопентадиенильные комплексы никеля получаются из соответствующих бис-( $\pi$ -аллилникельгалогенидов) и циклопентадиенилнатрия<sup>12, 52</sup>:



Кроме того, к тем же продуктам приводит реакция бис-( $\pi$ -циклопентадиенилникеля) с соответствующими аллилмагнийгалогенидами<sup>10, 143</sup>, например:



$\pi$ -Кротил- $\pi$ -циклопентадиенилникель получался также при взаимодействии  $Ni(C_5H_5)_2$  с бутадиеном и состоял из смеси *син-* и *анти-*изомеров<sup>144</sup>. Реакция хлористого кротила с калиевой солью карбонил- $\pi$ -циклопентадиенилникеля приводит к образованию того же комплекса<sup>144</sup>:

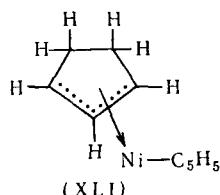


Все  $\pi$ -аллил- $\pi$ -циклопентадиенильные комплексы никеля хорошо растворимы в большинстве органических растворителей. На воздухе эти соединения быстро разлагаются. Криоскопические измерения в бензole указывают на мономерную структуру комплексов.

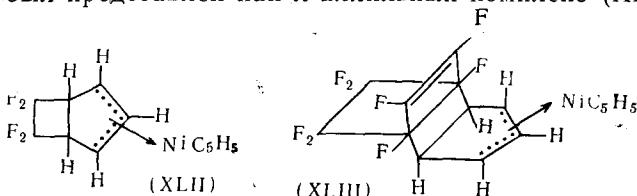
### г. Комpleксы с циклическими $\pi$ -аллильными лигандами

Впервые  $\pi$ -аллильный комплекс никеля с циклическим лигандом был получен Фишером и Вернером<sup>53, 145</sup> при реакции карбонила никеля с циклопентадиеном в растворе *n*-гексана. Однако ему была неверно присуждена структура бис-(циклопентадиен)-никеля,  $Ni(C_5H_6)_2$ <sup>53</sup>. Позднее на основе исследования ИК и ЯМР спектров было установлено, что это соединение является  $\pi$ -циклопентадиенил- $\pi$ -циклопентенильным комплексом (XLI)<sup>1, 17, 146-150</sup>.

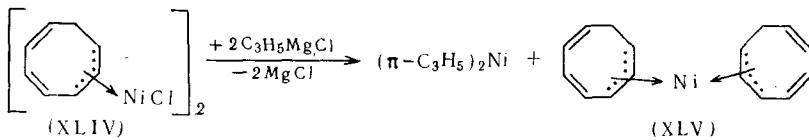
Дюбек с сотрудниками<sup>149</sup> синтезировали это вещество восстановлением  $Ni(C_5H_5)_2$  амальгамой натрия в метанольном растворе, а также реакцией циклопентенилмагнийбромида  $NaC_5H_5$  и безводного  $NiBr_2$  при  $-10^\circ$ .



Из бис-( $\pi$ -цикlopентадиенил)-никеля при его взаимодействии с тетрафторэтиленом был получен  $\pi$ -аллильный комплекс структуры (XLII), предложенной на основе изучения  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектров<sup>151</sup>. Комплексы, аналогичные XLII, получались также реакцией  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  с трифторметилхлорэтиленом и гексафторметилом-2<sup>149, 151</sup>. Продукт взаимодействия  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  с октафторметилом-1,3 на основе спектроскопических данных был представлен как  $\pi$ -аллильный комплекс (XLIII)<sup>152</sup>:

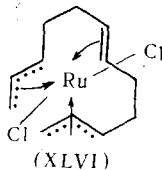


К комплексам  $\pi$ -аллильного типа следует отнести также соединения никеля с циклобутенильными<sup>39, 49, 153-157</sup> и циклопропенильными<sup>158, 159</sup> лигандами. В лаборатории Вилке<sup>23, 129</sup> был выделен ряд циклических  $\pi$ -аллильных комплексов никеля — бис-( $\pi$ -циклогексенил)-никель, бис-( $\pi$ -циклогептенил)-никель, бис-( $\pi$ -циклооктенил)-никель и образующиеся из них при обработке HCl соответствующие  $\pi$ -енилникельхлориды. При реакции циклооктатетраенникеля с HCl при  $-80^\circ$  в толуоле были выделены красные кристаллы бис-( $\pi$ -циклооктатриенилникельхлорида) (XLIV)<sup>23</sup>, из которого при обработке его аллилмагнийхлоридом, вместо ожидаемого  $\pi$ -циклооктатриенил- $\pi$ -аллилникеля, были получены бис-( $\pi$ -циклооктатриенил)-никель (XLV) и бис-( $\pi$ -аллил)-никель:



### 8. Комpleксы рутения, родия, иридия

В настоящее время известны два  $\pi$ -аллильных комплекса рутения. Комплекс (XLVI) получался реакцией треххлористого рутения и бутадиена в растворе 2-метоксиэтанола при  $100^\circ$ <sup>160, 161</sup>. В бензоле он является мономерным. Таким же путем были получены комплексы родия и иридия с бутадиеном.



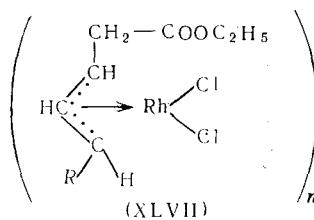
Взаимодействие  $\text{RuCl}_3$  в спиртовом растворе с 2-метилбутадиеном-1,3 приводит к образованию димерного дихлор-(2,7-диметилоктадиен-2,6-диен-1,8)-рутения, которому Порри с сотрудниками<sup>162</sup> приписали  $\pi$ -аллильную структуру.

Дiamагнитный циклододекадиенил-1,5-родийдихлорид, первый  $\pi$ -аллильный комплекс  $\text{Rh}^{\text{III}}$  был получен Пайро с сотрудниками<sup>163, 164</sup> из  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и транс, транс-циклододекатриена-1,5,9 в кипящем этаноле. На полимерный характер вещества указывает его нерастворимость в обычных органических растворителях, способность растворяться в разбавленном аммиаке и реагировать с основаниями Льюиса ( $\text{CO}_2$ ,

амины, олефины) с образованием мономерных комплексов  $C_{12}H_{19}RhCl_2B$  ( $B$  — основание).

Димерный *бис*-( $\pi$ -аллил)-родийхлорид был синтезирован Шоу с сотрудниками<sup>165</sup> взаимодействием  $[RhCl(CO)_2]_2$  с хлористым аллилом в метаноле, содержащем небольшие количества воды. Реакция комплекса с пиридином, ацетилацетонатом таллия и циклопентадисилталлием приводила к соответствующим мономерным соединениям. Обработка  $[(\pi-C_3H_5)_2RhCl]_2$  аллилмагнийхлоридом дает трисаллийродий<sup>166</sup>, который был также получен реакцией безводного  $RhCl_3$  с  $C_3H_5MgCl$  при  $0^\circ$ <sup>167</sup>. В последней работе приведены данные по изучению температурной зависимости ЯМР спектра  $Rh(C_3H_5)_3$ .

Реакция треххлористого родия с бутадиеном в этаноле приводит к комплексу  $[C_4H_7RhCl_2(C_4H_6)Cl_2RhC_4H_7]^{168}$ .  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  реагирует также с диеновыми кислотами (сорбиновой, винилакриловой) с образованием комплексов (XLVII), где  $R=H, CH_3$ <sup>168</sup>. С  $\alpha,\alpha'$ -дипиридилом, этилендиамином и окисью углерода из XLVII были получены соответствующие мономерные комплексы.



$\pi$ -Аллил- $\pi$ -циклооктадиен-1,5-родий был синтезирован взаимодействием  $[C_8H_{12}RhI]_2$  с избытком аллилмагнийбромида при  $0^\circ$ <sup>169</sup>.

Вилкинсон с сотрудниками<sup>170</sup> сообщили недавно о получении комплексов  $R-C_3H_4RhCl_2[PC_6H_5]_3$ , ЯМР спектр которых был изучен Фолгером<sup>30</sup>.

## 9. Комплексы палладия

### A. Получение

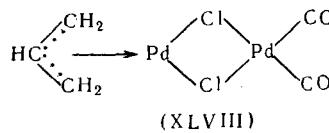
#### a. Реакция с аллилгалогенидами

При нагревании губчатого палладия и бромистого аллила получается желтый *бис*-( $\pi$ -аллилпалладийбромид)<sup>12,56</sup>. Однако в опытах с хлористым и иодистым аллилами, а также с бромистым кротилом  $\pi$ -аллильные соединения палладия получить не удалось.

Взаимодействие раствора хлористого аллила в 50%-ной уксусной кислоте с хлористым палладием при  $30^\circ$  приводит к образованию *бис*-( $\pi$ -аллилпалладийхлорида)<sup>171,172</sup>. При комнатной температуре из металлихлорида получается труднорастворимый в органических растворителях красный комплекс состава  $(C_4H_8PdCl_2)_2$ , который при кипячении в воде распадается на металлический палладий и *бис*-( $\pi$ -металлилпалладийхлорид).

Дент с сотрудниками<sup>33</sup> нашли, что эти комплексы могут быть получены почти с количественными выходами действием окиси углерода на смесь  $Na_2PdCl_4$  и аллилхлоридов в метаноле при атмосферном давлении и комнатной температуре. В присутствии хлоридов палладия и кальция наряду с  $\pi$ -аллилхлоридными комплексами палладия, удалось выделить соединение, нерастворимое в обычных органических растворителях, ко-

торому авторы на основании ИК спектров приписывают строение (XLVIII).



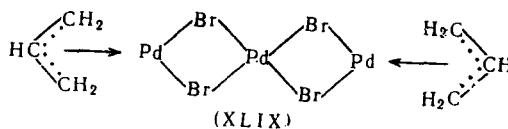
Позднее Шоу с сотрудниками<sup>173</sup> показали, что синтез аллилпалладийхлорида по способу Дента не идет в отсутствие CO и H<sub>2</sub>O.

#### б. Реакция с аллиловым спиртом, олефинами и ацетиленами

*Бис-( $\pi$ -аллилпалладийхлорид)* впервые был получен независимо друг от друга Сыркиным с сотрудниками<sup>7</sup> и Смидтом и Хафнером<sup>8, 174</sup> реакцией хлорида палладия с аллиловым спиртом в кислой среде при комнатной температуре.

Димерный ( $C_3H_5PdCl_2$ )<sub>2</sub> — желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в полярных растворителях, а также в разбавленных водных кислотах и щелочах. Сообщение Сыркина с сотрудниками<sup>7</sup> о получении при температуре ниже 10° второй темно-зеленой формы ( $C_3H_5PdCl_2$ )<sub>2</sub> в работах других исследователей<sup>175</sup> не подтверждилось.

Если в тех же условиях провести реакцию аллилового спирта с  $PdBr_2$  в растворе бромистоводородной кислоты, то образуется *бис-( $\pi$ -аллилпалладийбромид)*<sup>176</sup>. При повышении концентрации  $PdBr_2$  образуется также комплекс состава  $C_6H_{10}Pd_3Br_4$ , для которого предложена структура (XLIX):



Реакция олефинов с различными соединениями палладия, например,  $PdCl_2$ ,  $Na_2PdCl_4$ ,  $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$  и т. д., является наиболее общим и удобным методом получения  $\pi$ -аллильных комплексов палладия.

Для большинства олефинов реакция с хлористым палладием проходит через стадию образования  $\pi$ -комплексов типа  $[(\text{олефин})PdCl_2]_2$ , которые при более высокой температуре теряют HCl, переходя в  $\pi$ -аллильные комплексы. Повышение температуры реакции до 50—100° позволяет получать сразу  $\pi$ -аллильные комплексы.

В таблице представлены комплексы, синтезированные из соответствующих олефинов.

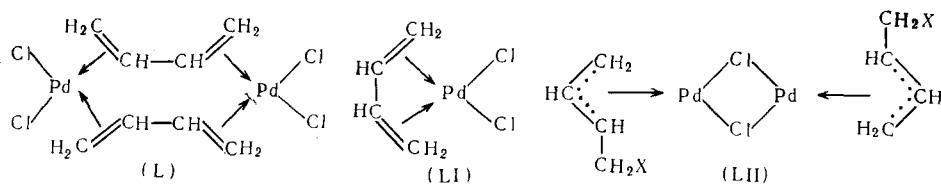
При реакции пропилена с уксуснокислым раствором  $PdCl_2$ , насыщенным ацетатом натрия, образуется желтый комплекс состава  $C_6H_{11}PdCl$ <sup>180</sup>. Изучение химических свойств, ИК и ЯМР спектров продукта показало, что это соединение является *бис-(1-син-метил-3-син-этил- $\pi$ -аллилпалладийхлоридом)*<sup>181</sup>. Этот же комплекс возникает при реакции гексена-1 с  $PdCl_2$ .

Некоторые  $\pi$ -аллильные комплексы могут быть получены обработкой *бис-(бензонитрил)-палладийхлорида* диенами. Продукту взаимодействия с бутадиеном ранее были приписаны структуры (L, LI)<sup>182—184</sup>. Однако Шоу<sup>185</sup> показал, что бутадиенпалладийхлорид является  $\pi$ -аллильным комплексом с галоидными мостиками (LI, X=Cl). Недавно Донати<sup>186</sup>

ТАБЛИЦА  
*Bis-( $\pi$ -аллилпалладийхлориды)*

Исходный моноолефин	Органический остаток π-аллильного комплекса	Ссылки на литературу
Изобутен	2-метил- $\pi$ -аллил	172, 177
2-Метилен-1 }		
2-Метилен-2 }	1,2-диметил- $\pi$ -аллил	177, 178
2-Метилпентен-1 }		
2-Метилпентен-2 }	1-этил-2-метил- $\pi$ -аллил	177, 178
3-Метилпентен-2	1,2,3-триметил- $\pi$ -аллил	177
2,3-Диметилен-1 }	1,1,2-триметил- $\pi$ -аллил	177, 178
2,3-Диметилен-2 }		
2-Метилгексен-2	1-пропил-2-метил- $\pi$ -аллил	177
3-Этилпентен-2	1,3-диметил-2-этил- $\pi$ -аллил	177
2,4-Диметилпентен-2	1-изопропил-2-метил- $\pi$ -аллил	177
2,5-Диметилгексен-2	1-изобутил-2-метил- $\pi$ -аллил	177
2,4,4-Триметилпентен-1 (диизобутен)	2-неопентил- $\pi$ -аллил	172, 1
2,4,4-Триметилпентен-2 (диизобутен)	1- <i>трем.</i> -бутил-2-метил- $\pi$ -аллил	177,
Триизобутен (смесь изомеров)	Смесь изомеров состава $(C_{12}H_{23}PdCl)_2$	172
α-Метилстирол	2-фенил- $\pi$ -аллил	172, 179
β-Метилстирол	1-фенил- $\pi$ -аллил	172
α,β-Диметилстирол	1-фенил-1-метил- $\pi$ -аллил или 1-метил-2-фенил- $\pi$ -аллил	172
Метилстильбен	1,2-дифенил- $\pi$ -аллил	172

реакцией бутадиена с  $(n-C_5H_{10}PdCl_2)_2$  при  $-40^\circ$  получил  $\pi$ -комплекс  $(C_4H_6PdCl_2)_2$ , который при температуре выше  $-20^\circ$  переходил в  $\pi$ -аллильный комплекс (LII,  $X=Cl$ ).



Обработка (LII) метанолом переводит его в менее стабильное метокси-производное (LII,  $X=OMe$ ). Метокси-, а также этокси- $\pi$ -кротилпалладиевые комплексы лучше всего получать пропусканием бутадиена в спиртовую суспензию  $Na_2PdCl_4$ . Таким методом возможно получение комплексов из большого числа 1,3-диенов, таких как 2-метиленбутадиен, 4-метилпентадиен, 2,3-диметиленбутадиен, 2,4-диметиленбутадиен-1,3, 1,1,4,4-тетраметиленбутадиен, сорбиновая кислота, метиловый эфир сорбиновой кислоты и т. д.<sup>36, 185, 187</sup>. Установлено также<sup>36</sup>, что метокси- $\pi$ -кротилпалладийхлорид при обработке этанольным раствором хлористого водорода легко образует соответствующее этоксильное производное. Авторы предполагают возникновение промежуточного карбониевого

иона типа  $\begin{array}{c} \cdot C \cdot \\ | \\ C-Pd \\ | \\ CH_2^+ \end{array}$ , значительная устойчивость которого по ана-

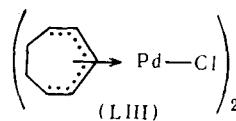
логии с устойчивостью  $\alpha$ -ферроценилкарбониевых ионов была объяснена участием атома палладия в стабилизации соседнего катионного центра.

В реакцию с солями палладия вступают и циклические олефины: циклогексен<sup>172, 188</sup>, циклогептен<sup>188</sup>, циклододецен<sup>189</sup> и их метильные производные, а также метилциклооктен<sup>189</sup>. Выходы комплексов повышаются с

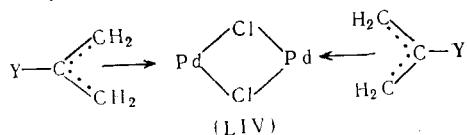
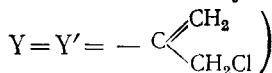
увеличением числа атомов углерода в кольце; и в этом случае сначала образуются  $\pi$ -олефиновые комплексы, которые с разной степенью легкости превращаются в  $\pi$ -аллильные. Отмечено<sup>188</sup>, однако, что циклооктен дает устойчивый олефиновый комплекс, который не превращается в  $\pi$ -аллильное соединение. Значительно легче  $\pi$ -аллильные комплексы образуются при реакции солей палладия с циклическими 1,3-диенами<sup>190-192</sup>.

Робинсон и Шоу<sup>37</sup> из циклогексадиена-1,3 при комнатной температуре выделили димерный метокси- $\pi$ -циклогексенилпалладийхлорид, стабильность которого была значительно меньшей, чем у соответствующего ациклического комплекса<sup>36</sup>.

С циклогептадиеном-1,3 был синтезирован комплекс состава  $(C_7H_9PdCl)_2$ , которому Робинсон и Шоу<sup>37</sup> на основании данных ИК спектров приписали формулу (LIII), где атом палладия ассоциируется с пятью атомами циклогептадиенильного лиганда, как это имеет место в  $\pi$ -цикlopентадиенильных комплексах.



$\pi$ -Аллильные комплексы получались также при пропускании аллена, метил-, диметил- и тетраметилалленов через метанольную суспензию  $Na_2PdCl_4$ <sup>14, 187</sup>. В этом случае были выделены  $\pi$ -аллильные комплексы с заместителями у среднего атома углерода  $\pi$ -аллильной группы (LIV,



Однако, если аллен вводить в метанольный раствор дихлор-бис-(бензонитрил)-палладия, то наряду с этим продуктом образуется примерно равное количество метоксипроизводного (LIV,  $Y=Y'= - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array} \right)$ )<sup>193</sup>;

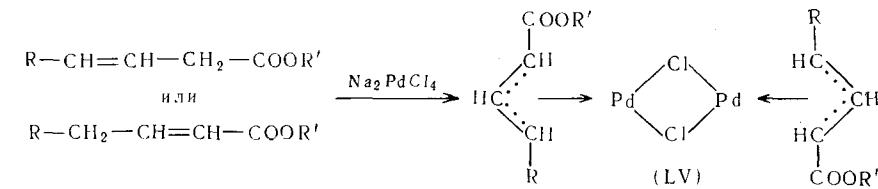
2-метоксипроизводное при этом не образуется. Реакцию  $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$  с алленами можно проводить также в растворах бензола и бензонитрила<sup>194</sup>. Природа образующихся продуктов зависит от методики синтеза. Если аллен вводить в бензольный раствор дихлор-бис-(бензонитрил)-палладия, то получается бис-(2-хлор- $\pi$ -аллилпалладийхлорид) (LIV,  $Y=Y'=Cl$ ). В растворе бензонитрила возникает вышеупомянутый комплекс с двумя 3-хлоризопропенильными заместителями у среднего атома углерода  $\pi$ -аллильной группы. При добавлении твердого  $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$  в бензольный раствор аллена был выделен смешанный комплекс (LIV,

$Y=Cl$ ,  $Y'= - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right)$ ). Механизм описанных реакций алленовых

углеводородов обсуждается в работах Хека<sup>195</sup> и Шульца<sup>193</sup>.

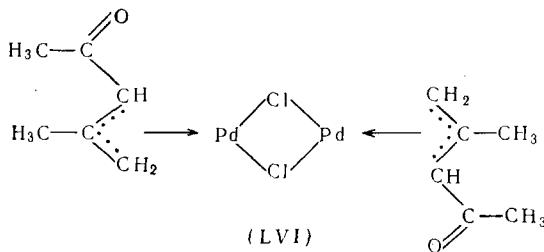
$\pi$ -Аллильный комплекс с карбалкоксигруппой у крайнего атома углерода аллильной группы был получен при реакции  $\alpha$ ,  $\beta$ - или  $\gamma$ -ненасы-

щенных карбоксилсодержащих эфиров со спиртовым раствором  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ <sup>196</sup>:

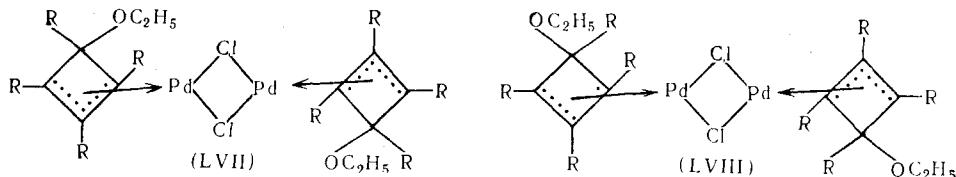


Соединение типа (LV) может быть также синтезировано нагреванием эфиров в присутствии хлорида палладия или добавлением эфиров в бензольный раствор дихлор-бис-(бензонитрил)-палладия.

Комплекс с карбонильной группой был впервые обнаружен Сыркиным с сотрудниками<sup>7</sup> в результате реакции хлористого палладия с окисью мезитила. Паршалл и Вилкинсон<sup>197</sup> показали, что комплекс имеет структуру (LVI) и его лучше получать из  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ :



Следует также остановиться на комплексах палладия с четырехчленными циклическими π-аллильными лигандами. Такие комплексы могут быть получены при взаимодействии дифенилацетилена со спиртовыми растворами  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  или  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ <sup>198-203</sup>. При этом во всех случаях образуется оранжево-красный комплекс состава  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{OPdCl}$ . Гей и Шоу<sup>204</sup> предложили для него π-цикlobутенильную структуру (LVII):



При обработке комплекса соляной кислотой получается тетрафенилцикlobутадиеновый комплекс  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4\text{PdCl}_2$ <sup>199, 200, 202, 204</sup>, из которого под действием этилового спирта образовывалось нерастворимое желтое вещество того же состава, что и комплекс (LVII), но с несколько отличающимися химическими и физическими свойствами. Рентгеноструктурные исследования, проведенные Далем и Оберхансли<sup>39, 40, 205</sup>, подтвердили предложенную Геем и Шоу структуру (LVII) и показали, что оба комплекса являются геометрическими изомерами (экзо- и эндо-) по расположению этоксильной группы в циклобутенильном кольце. Комплекс, получающийся из тетрафенилцикlobутадиенпалладийдихлорида, является димерным 1-экзо-этокси-1,2,3,4-тетрафенилциклобутенилпалладийхлоридом (LVIII,  $R=\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Вещество с гидроксильными группами было получено при обработке водой диметилформамидного раствора  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4\text{PdCl}_2$ <sup>206</sup>.

Кроме дифенилацетилена, в реакцию с соединениями палладия, например с  $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ , вступают дихлортолан и метилфенилацетилен<sup>204, 207</sup>.

Описано также получение  $\pi$ -цикlopентадиенилэтокси- $\pi$ -тетрафенилцикlobутенилпалладия<sup>157, 208</sup> и комплекса с трифенилцикlopропенильным лигандом<sup>209</sup>.

### в. Взаимодействие с аллильными соединениями Гриньяра

При сливании бензольного раствора *бис*-(бензонитрил)-палладийхлорида с полуторным избытком эфирного раствора аллилмагнийхлорида образуется ярко-желтое вещество состава  $C_3H_5PdCl(C_6H_5CN)$ , стабильное на воздухе при комнатной температуре, но разлагающееся при нагревании до  $115^\circ$  и выше<sup>210</sup>.

*Бис*-( $\pi$ -аллил)-палладий и *бис*-( $\pi$ -металлил)-палладий получаются реакцией безводного хлористого палладия с аллил- и металлилмагнийхлоридом соответственно в эфирном растворе при  $-40^\circ$ <sup>73, 74, 129</sup>.

*Бис*-( $\pi$ -аллил)-палладий — желтое кристаллическое вещество с т. пл.  $31^\circ$ , хорошо растворимое в органических растворителях и не взаимодействующее со спиртом и водой. При пропускании в эфирный раствор *бис*-( $\pi$ -аллил)палладия хлористого водорода ( $-80^\circ$ ) с количественным выходом образуется  $\pi$ -аллилпалладийхлорид. Последний образуется также и при взаимодействии *бис*-( $\pi$ -аллил)палладия с  $PdCl_2$ <sup>129</sup>.

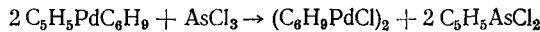
### Б. Химические свойства

#### а. Реакции, приводящие к расщеплению галоидных мостиков

*Бис*-( $\pi$ -аллилпалладийхлорид) при обработке цикlopентадиенилнатрием давал устойчивое на воздухе в течение длительного времени при низкой температуре диамагнитное вещество состава  $C_3H_5PdC_5H_5$ <sup>10, 211</sup>, химические свойства которого подробно были изучены Несмеяновым с сотрудниками<sup>212</sup>. Реакции  $\pi$ -аллил- $\pi$ -цикlopентадиенилпалладия со многими электрофильными и нуклеофильными реагентами в кислой, нейтральной или щелочной средах приводили к быстрому отщеплению цикlopентадиенильного лиганда. В присутствии галогенида щелочного металла основным продуктом реакции являлся *бис*-( $\pi$ -аллилпалладий-галогенид).

Аналогичным образом протекала реакция  $NaC_5H_5$  с димерными алко- $\kappa$ - $\pi$ -аллилпалладийхлоридами<sup>36, 185</sup> и комплексами с циклическими аллильными лигандами<sup>37, 146–148, 150, 157, 190</sup>.

$C_3H_5PdC_5H_5$ , так же как и  $C_6H_9PdC_5H_5$ , при реакции с изопропил- или циклогексилизонитрилом образует  $Pd(\text{изо}-C_3H_7NC)_2$  и  $Pd(C_6H_{11}NC)_2$  соответственно<sup>213</sup>. Взаимодействие  $C_5H_5PdC_6H_9$  с  $AsCl_3$  или  $SbCl_3$  проходит по реакции:

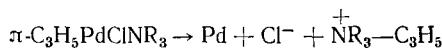


с образованием *бис*-( $\pi$ -циклогексенилпалладийхлорида)<sup>213</sup>.

Характерной реакцией  $\pi$ -аллильных комплексов с хлорными мостиками является реакция расщепления мостика аминами<sup>36, 37, 187</sup>. При этом образуются комплексы общей формулы [аллил- $PdCl$ (амин)]. В большинстве случаев эти соединения легко теряют амин, давая исходные комплексы. Криоскопические измерения указали на мономерную структуру соединений с аминами. В ИК спектрах продуктов присоединения пиридина к  $(C_3H_5PdCl)_2$  и  $(C_6H_{11}PdCl)_2$  имелись полосы при  $517$  и  $520\text{ см}^{-1}$  соответственно, свидетельствующие о сохранении в них  $\pi$ -аллильной группировки<sup>181</sup>. С увеличением основности амина возрастает

склонность комплексов к распаду с выделением металлического палладия.

Моисеев с сотрудниками<sup>181</sup> считают, что этот распад является результатом алкилирования амина аллильной группировкой, связанной с атомом палладия:



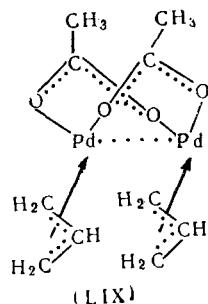
Однако, возможно, что реакции алкилирования предшествует изомеризация комплекса, при которой  $\pi$ -аллильная группировка превращается в  $\sigma$ -связанный лиганд. Подобный  $\pi$ — $\sigma$ -переход аллильного лиганда наблюдается при взаимодействии  $\pi$ -аллильных комплексов с трифенилfosфином<sup>23–26</sup> и диметилсульфоксидом<sup>25–27, 175</sup>. Было показано<sup>24–26</sup>, что этому переходу предшествует образование промежуточного соединения, в котором присутствуют одна  $\pi$ - и одна  $\sigma$ -связь.

Во всех описанных в этом разделе мономерных комплексах связь  $\text{Pd}-\text{Cl}$  является ковалентной.

Соединения с ионной связью  $\text{Pd}-\text{Cl}$  были получены при использовании таких бидентатных аминов, как этилендиамин и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил ( $dpy$ )<sup>214</sup>. При взаимодействии бис-( $\pi$ -аллил- или  $\pi$ -кротилпалладийхлоридов) с этими аминами, взятыми в двухкратном молярном избытке, образуются комплексы, легко растворимые в метаноле и воде. Если взять стехиометрическое количество  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила, то получается соединение типа  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Pd } dpy]^+[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2]^-$ , в котором  $\pi$ -аллильный лиганд присутствует и в катионе и в анионе. Синтез других солей с анионом  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2]^-$  описан в работе<sup>215</sup>.

### *б. Реакции замещения галоидных мостиков*

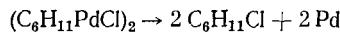
Реакции замещения мостиковых атомов хлора в  $\pi$ -аллильных комплексах палладия на бром- или тиоцианатные группы легко протекают при обработке соответствующей солью щелочного металла в полярном растворителе (ацетон, спирт и т. д.)<sup>8, 36, 37, 187, 200</sup>. Комплексы с мостиковыми карбоксилатными группами (ацетатная, пропионатная, бензоатная и триметилацетатная) были синтезированы обработкой ацетоновых растворов  $\pi$ -аллилпалладийхлоридных комплексов соответствующей солью серебра<sup>46, 187, 215</sup>. Криоскопические и эбулиоскопические измерения в бензole показали, что все комплексы димерны. Стабильность их несколько меньше, чем у соответствующих хлорных комплексов. Рентгеноструктурные исследования бис-( $\pi$ -аллилпалладийацетата) показали<sup>46</sup>, что он имеет структуру (LIX) со слабой связью между атомами палладия. Карбоксилатные мостики легко замещаются другими группами. Например, при обработке ацетатного комплекса сухим HCl получался бис-( $\pi$ -аллилпалладийхлорид), а трифторуксусной кислотой — трифторацетатный комплекс  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2]$ .



С ацетилацетоном и карбонатом натрия образуются мономерные  $\pi$ -аллилпалладийацетилацетонаты, которые ранее были получены при обработке  $\pi$ -аллилпалладийхлоридов ацетилацетонатом таллия<sup>36, 187</sup>, а также ацетилацетонатом натрия. Получающиеся при этом  $\pi$ -аллилпалладийацетилацетонаты имеют четкие температуры плавления и могут применяться для идентификации  $\pi$ -аллильных комплексов. Кроме того, показано<sup>217</sup>, что  $\gamma$ -водород ацетилацетонатного лиганда способен замещаться на бром при действии N-бромускциниума. Действие других электрофильных и нуклеофильных агентов приводит к отщеплению ацетилацетонатного лиганда.

#### *в. Реакции, приводящие к разрушению связи палладия с аллильным лигандром*

$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$  при нагревании до 145° бурно разлагается с образованием главным образом аллилхлорида и металлического палладия<sup>8, 172</sup>. Аналогичным образом происходило разложение бис-(1-метил-3-этил- $\pi$ -аллилпалладийхлорида)<sup>181</sup>:



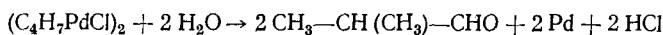
и некоторых других комплексов<sup>172</sup>. Однако, если комплексы с 4 и более атомами углерода в аллильном лигандре нагревать без растворителя в высоком вакууме, то получаются конъюгированные диены<sup>218</sup>.

Реакции  $\pi$ -аллилпалладийхлоридных комплексов с метанольными растворами калиевой щелочи, как было показано Христом и Хюттелем<sup>219</sup>, приводят к образованию металлического палладия и олефина, имеющего то же число атомов углерода, что и  $\pi$ -аллильный лигандр. При восстановлении метанольным раствором метилата Na комплексов  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$  и  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PdCl})_2$  были получены пропилен и гексен соответственно<sup>181</sup>.

Сматни<sup>220</sup> изучил продукты разложения метокси-замещенных  $\pi$ -аллилпалладийхлоридов при кипячении в спиртовой среде с ацетатом натрия или водородом при комнатной температуре.

При бромировании  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$  и других  $\pi$ -аллильных комплексов палладия происходит ступенчатое поглощение двух молекул брома на каждую группировку аллил-PdCl<sup>181, 221</sup>. На первой стадии происходит окисление  $\pi$ -аллилпалладийхлорида с образованием ацидокомплекса палладия и бромистого аллила. На второй, более медленной стадии происходит бромирование  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ , на что расходуется еще одна молекула брома.

Продолжительное кипячение  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$  с водой в присутствии кислорода приводит к образованию пропиленена и акролеина<sup>172</sup>. Окисление бис-( $\sigma$ -металлилпалладийхлорида) идет только до  $\alpha$ -метилакролеина<sup>172, 177</sup>. Небольшое количество изомасляного альдегида, по-видимому, возникает при реакции:



$\pi$ -Аллильные комплексы с замещенными аллильными лигандами окисляются в кислых растворах в присутствии  $\text{PdCl}_2$ , хромовой кислоты или двуокиси марганца до  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений<sup>177</sup>. Изучено также полярографическое восстановление  $\pi$ -аллилпалладийгалогенидов<sup>222</sup>.

Карбонилирование  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$  так же, как и аналогичного никелевого комплекса, приводит к образованию в качестве главного продукта

та 3-бутиеноилхлорида, если реакция проводится в бензole. В метанольных растворах происходит непосредственное превращение хлорида в метиловый эфир винилуксусной кислоты<sup>223</sup>. Подобным же образом из  $\pi$ -металлильного и  $\pi$ -кротильного комплексов получались метиловые эфиры 2-метилбутен-1-овой и пентен-2-овой кислот<sup>224</sup>.

При карбонилировании комплекса (LII) в бензольном растворе наряду с дихлорбутеном, получается хлорангидрид 1-хлорпентен-2-овой кислоты, из которого в метаноле и этаноле образуются соответствующие эфиры этой кислоты<sup>225, 226</sup>.

$\pi$ -Аллильный комплекс с карбометоксигруппой у крайнего углеродного атома органического лиганда ( $LV, R' = CH_3, R = H$ ) при взаимодействии с окисью углерода в метаноле дает диметиловый эфир пентен-2-диовой кислоты.

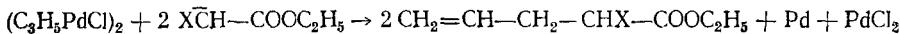
Из всех приведенных примеров видно, что атака окиси углерода происходит на конечный менее замещенный атом углерода  $\pi$ -аллильной группы комплекса. Имеется также сообщение о карбонилировании  $\pi$ -аллильных комплексов (LIV)<sup>227</sup>.

Недавно были описаны две интересные реакции, в результате которых также происходит разрушение связи палладия с аллильным лигандом. Взаимодействие  $(C_3H_5PdCl)_2$  с  $Fe_2(CO)_9$  в результате перехода аллильного лиганда с палладия на железо ( $\pi \rightarrow \pi$ -переход) приводит к образованию  $\pi$ -аллилжелезотрикарбонилхлорида<sup>228</sup>:



Обработка *бис*-( $\pi$ -аллилпалладийхлорида) металлической ртутью дает количественный выход аллилмеркурхлорида ( $\pi \rightarrow \sigma$ -переход)<sup>229</sup>. Этот метод был использован авторами для синтеза ряда замещенных аллилмеркургалогенидов. В этой реакции, как и в случае взаимодействия с окисью углерода, атака атомом ртути происходит на незамещенный конечный атом углерода  $\pi$ -аллильной группы.

Цуи с сотрудниками<sup>230, 231</sup> показали, что взаимодействие  $\pi$ -аллилпалладийхлорида с нуклеофильными реагентами (этилмалонат, этилацетат и др.) приводит также к расщеплению  $\pi$ -аллильного комплекса:



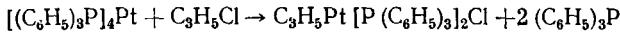
где  $X = -COOC_2H_5, -COCH_3$ .

Реакция разложения этилдиазоацетата в присутствии  $\pi$ -аллилпалладийхлорида описана Армстронгом<sup>232</sup>.

## 10. Комплексы платины

О  $\pi$ -аллильных соединениях платины в литературе имеются ограниченные данные. *Бис*-( $\pi$ -аллил)-платина получена взаимодействием  $PtCl_2$  с аллилмагнийхлоридом в эфире при  $0^\circ$ <sup>73, 74, 129</sup>. Это бесцветное кристаллическое соединение с т. пл.  $41^\circ$ , обладающее очень неприятным запахом. Обработка  $(C_3H_5)_2Pt$  в пентане хлористым водородом при  $-80^\circ$  приводит к образованию  $(C_3H_5PtCl)_2$ , строение которого доказано реакцией с  $C_5H_5Na$ <sup>129</sup>. При этом получается комплекс  $\pi-C_3H_5Pt(\pi-C_5H_5)$ , синтезированный ранее<sup>148</sup> взаимодействием пропиленплатинахлорида со смесью аллилмагнийхлорида и циклопентадиенилнатрия. Соединение имеет лимонно-желтый цвет и стабильно на воздухе.

Недавно<sup>30</sup> был описан еще один  $\pi$ -аллильный комплекс платины  $C_3H_5Pt[P(C_6H_5)_3]_2Cl$ , полученный следующим образом:

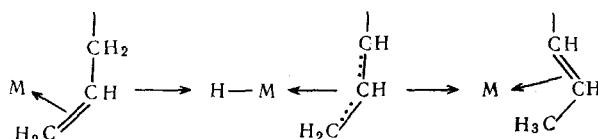


#### IV. π-АЛЛИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В РЕАКЦИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В настоящем разделе рассматриваются работы, указывающие на участие π-аллильных комплексов переходных металлов в качестве промежуточных продуктов в реакциях изомеризации, окисления, гидрирования, карбонилирования и полимеризации ненасыщенных соединений.

## 1. Изомеризация олефинов

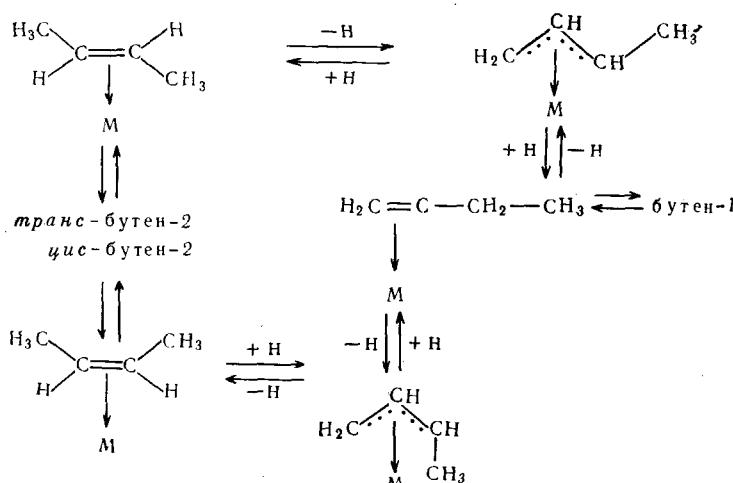
$\alpha$ -Олефины при обработке карбонилами железа<sup>233, 234</sup> или гидрокарбонилами железа<sup>235, 236</sup> и кобальта<sup>237</sup> изомеризуются в олефины с внутренними двойными связями. Для этих реакций был предложен возможный механизм изомеризации с участием промежуточных гидридных  $\pi$ -аддитивных комплексов<sup>233, 234, 238, 239</sup>.



Подобная схема была предложена для реакции изомеризации октенов<sup>240</sup> и циклооктадиена-1,3 соединениями иридия, палладия и платины<sup>241–244</sup>, а также аллилового спирта в пропионовый альдегид под влиянием  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>85</sup>.

По-видимому, аналогично с образованием промежуточных  $\pi$ -аллильных комплексов происходит изомеризация олефинов под влиянием солей палладия<sup>245–247</sup>.

С позиций  $\pi$ -аллильного механизма Руни и Вебб<sup>248</sup> объясняют цис-транс-изомеризациюmonoолефинов. На примере бутенов общую картину изомеризации олефинов с участием  $\pi$ -аллильных промежуточных комплексов можно представить следующим образом:



Геометрическая конфигурация образующегося олефина определяется структурой промежуточного  $\pi$ -аллильного комплекса. Син-изомер приводит к транс-бутену-2, а анти-изомер дает цис-бутен-2.

Необходимо отметить, что в исследованиях Девиса<sup>149</sup>, Харрода<sup>250</sup> и Крамера<sup>251</sup> критикуется универсальность приведенных выше схем. На-

пример, Крамер считает, что образование  $\pi$ -аллильных структур должно приводить в некоторых случаях даже к ингибираванию процесса изомеризации.

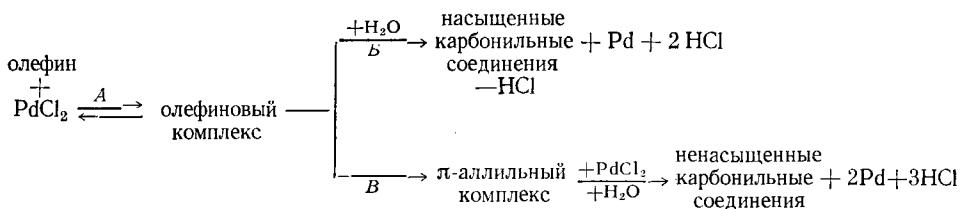
Азингер<sup>252</sup> и другие предлагаю методику, по которой можно в отдельных случаях подтвердить  $\pi$ -аллильный механизм изомеризации олефинов. Если изомеризацию проводить в смеси с олефином, меченым тритием, то, по их мнению, перенос трития будет говорить о межмолекулярном гидридном механизме, а отсутствие переноса — о внутримолекулярном  $\pi$ -аллильном механизме.

## 2. Окисление олефинов

В работе по каталитическому превращению олефинов на соединениях металлов платиновой группы Смидт с сотрудниками<sup>253</sup> показали, что из аллилгалогенидов образуется метилглиоксаль.

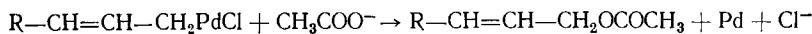
Хюттель с сотрудниками<sup>172</sup> получили тот же продукт при окислении бис-( $\pi$ -аллилпалладийхлорида). В пользу  $\pi$ -аллильного механизма говорит идентичность продуктов, полученных при окислении большинства олефинов и соответствующих им  $\pi$ -аллильных комплексов, представленных в таблице (см. стр. 1181).

Хюттель и Христ<sup>177</sup> предложили следующую общую схему, по которой происходят эти реакции:



Эта схема в зависимости от того, образуются ли насыщенные или ненасыщенные карбонильные соединения, дает ответ о природе промежуточных комплексов. Течение реакции по направлению *B* или *B*' определяется в основном природой исходного олефина и, в первую очередь, его разветвленностью. Так, например, из линейных алифатических  $\alpha$ -олефинов образуются только насыщенные кетоны<sup>253</sup>, а из разветвленных олефинов, представленных в таблице — ненасыщенные карбонильные соединения<sup>177</sup>.

При окислении высших  $\alpha$ -олефинов хлористым палладием в безводной уксусной кислоте, содержащей ацетат натрия или калия, на первой стадии происходит образование  $\pi$ -аллильных комплексов, которые, как полагают Варгафтик и другие<sup>254</sup>, находятся в равновесии с  $\sigma$ -аллильным комплексом, реакции которого с ацетат-ионом дают замещенные аллиловые эфиры уксусной кислоты:

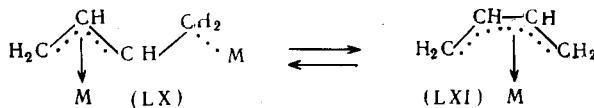


## 3. Гидрирование олефиновых соединений

Квиатек с сотрудниками, применившие пентацианидкобальтатный анион в водном растворе для гидрирования ряда органических соединений<sup>255</sup>, показали позднее<sup>107</sup>, что в качестве промежуточных продуктов в этих синтезах образовывались аллилкобальтцианидные комплексы;  $\pi$ - или  $\sigma$ -природа промежуточного комплекса в основном определялась

соотношением цианид-кобальт. При гидрировании бутадиена катализаторами с низким соотношением  $\text{CN}:\text{Co}$  в основном образовывался транс-бутен-2, а при больших соотношениях получался бутен-1. Авторы объясняют эти данные образованием промежуточного метилаллилцианокобальтата, в котором при высоком соотношении  $\text{CN}:\text{Co}$  аллильный лиганд связан с атомом кобальта  $\sigma$ -связью, а при низком —  $\pi$ -аллильной связью. Из этих комплексов при взаимодействии их с гидридом  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$  выделялись соответствующие бутены.

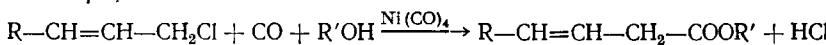
Реакции гидрирования бутадиена-1,3 соединениями переходных металлов в общем случае могут проходить через промежуточные комплексы двух типов<sup>248</sup>:



При присоединении к ним водорода будут образовываться син- и анти-формы метил- $\pi$ -аллильных комплексов, которые, в соответствии с вышеприведенной схемой, для изомеризации олефинов будут давать все три изомерных бутена.

#### 4. Карбонилирование аллилгалогенидов

Карбонилирование аллилгалогенидов в присутствии карбонила никеля впервые описал Кьюзоли<sup>256–258</sup>. При проведении реакции в водной или спиртовой среде выделялись соответствующие кислоты или их сложные эфиры:



Из хлористого аллила получена в качестве основного продукта винилуксусная кислота, из кротилхлорида — 3-пентеновая кислота и т. д.

В более поздних работах Кьюзоли с сотрудниками<sup>259–262</sup> указано на возможность участия в качестве промежуточных продуктов в этих реакциях  $\pi$ -аллильных комплексов  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{X}$ , где X — галоид.

Важными реакциями для синтеза органических веществ являются реакции карбонилирования аллилгалогенидов в присутствии ацетилена<sup>127, 258–267</sup>. В этих случаях образовавшиеся в результате взаимодействия  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  с аллилгалогенидами  $\pi$ -аллильные комплексы реагируют с окисью углерода в присутствии ацетилена, причем молекула ацетилена внедряется между аллильным остатком и окисью углерода. Под давлением CO выделяется хлорангидрид 2,5-гексадиеновой кислоты. В водной среде, наряду с 2,5-гексадиеновой кислотой, получалось небольшое количество фенола, что свидетельствовало о наличии реакций циклизации<sup>263</sup>.

При проведении реакции карбонилирования аллилгалогенидов в присутствии замещенных ацетиленов в водно-ацетоновом растворе наблюдалась главным образом циклизация с образованием карбоксильных производных циклопентенона и циклогексенона<sup>268, 269</sup>.

Аналогично аллилгалогенидам в реакции карбонилирования вступают также их некоторые производные. Так, из 1-хлор-4-цианобутена-2 образовывался мононитрил дигидромуконовой кислоты, из которого гидрированием может быть получен капролактам, а в присутствии ацетилена — каприловая кислота<sup>258</sup>. Из 1,8-дихлороктадиена-2,6 в присутствии ацетилена была получена 2,5,9,12-тетрадекатетраен-1,14-дикислота.

Пропаргилхлорид также вступает в реакцию карбонилирования в

присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и воды<sup>270</sup>. Главными продуктами являются 2,3-бутадиеновая и итаконовая кислоты.

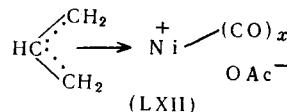
Идентичность продуктов, полученных из аллилхлорида или аллилового спирта<sup>271</sup> и *бис*-( $\pi$ -аллилпалладийхлорида)<sup>223</sup>, также говорит в пользу  $\pi$ -аллильного механизма карбонилирования аллильных соединений палладиевыми катализаторами ( $\text{PdCl}_2$ ) при повышенных температурах. При комнатной температуре из аллилхлорида вместо 3-бутиеноилхлорида получается 3,4-дихлорбутеноилхлорид.

Было показано<sup>272, 273</sup>, что *бис*-( $\pi$ -аллилпалладийхлорид) является активным катализатором реакции карбонилирования аллилгалогенидов, давая в качестве основных продуктов с высокими выходами алкеноилхлориды.

Из других катализаторов карбонилирования аллильных производных следует упомянуть соединения родия<sup>271</sup> и платины<sup>274</sup>.

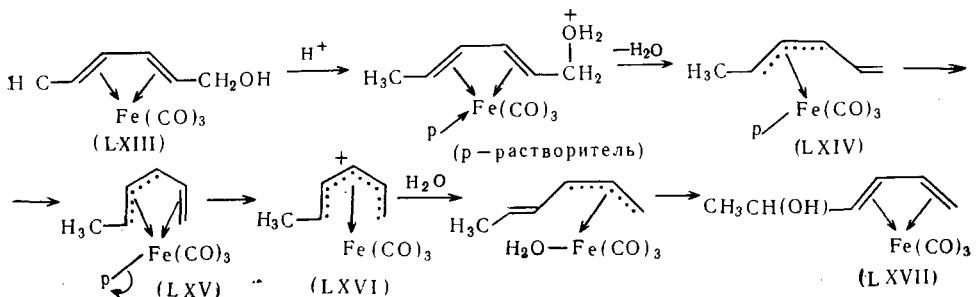
### 5. Некоторые другие реакции с участием $\pi$ -аллильных промежуточных комплексов

При реакции гидроформилирования конъюгированных и неконъюгированных диолефинов в присутствии гидрокарбоната кобальта получаются  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные альдегиды и кетоны. Эти вещества в условиях реакции легко восстанавливаются гидрокарбонатом кобальта через промежуточный  $\pi$ -оксапропенильный комплекс типа (XXIV) в насыщенные альдегиды и кетоны<sup>80</sup>. Этот же комплекс, по-видимому, участвует в реакции образования 1,2-дibenзоилоксистильбена из бензоилхлорида или бромида и карбоната никеля в растворе тетрагидрофурана или гексана<sup>275</sup>. Взаимодействие аллилацетата с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , как показал Болд<sup>276</sup>, проходит через стадию комплекса (LXII), структура которого аналогична комплексу (XXXIX), и приводит к диаллилу.



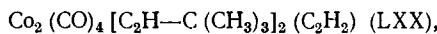
Таким же образом из циннамилацетата получался дициннамил.

Малер с сотрудниками<sup>277, 278</sup> показали, что некоторые реакции диенов с железотрикарбонильными комплексами могут быть удовлетворительно объяснены, исходя из образования  $\pi$ -аллильных комплексов. Так, например, действием сильных кислот на *транс*-, *транс*-2,4-гексадиен-1-олжелезотрикарбонил (LXIII) через промежуточные  $\pi$ -аллильные комплексы (LXIV, LXV) получался *син*-1-метилпентадиенилжелезотрикарбонильный катион (LXVI), который в результате гидролиза переходит в *транс*-3,5-гексадиен-2-олжелезотрикарбонил (LXVII)<sup>274</sup>:

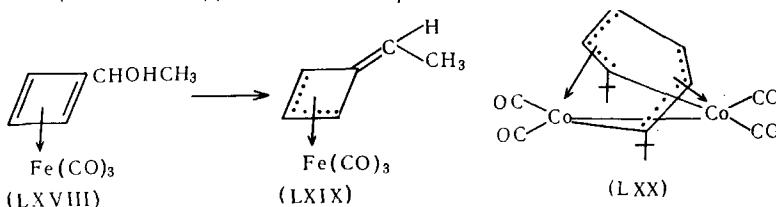


Петтит с сотрудниками<sup>279</sup> для промежуточного продукта, образующегося в результате обработки соляной кислотой комплекса (LXVIII) с последующим сольволизом его в метаноле, предложили  $\pi$ -аллильную структуру (LXIX).

Миллс и Робинсон<sup>280</sup> на основе данных рентгеноструктурного анализа и ЯМР спектров доказали  $\pi$ -аллильную природу промежуточного продукта



получающегося при синтезе 1,2-ди-*трет*-бутилбензола из 3,3-диметилбутина и ацетилена под влиянием карбонила кобальта.



## 6. Полимеризация и олигомеризация олефинов и диолефинов

Наиболее подробно изучены катализаторы на основе  $\pi$ -аллильных комплексов никеля.

Вильке установил, что *бис*-( $\pi$ -аллил)-никель вызывает циклическую тримеризацию бутадиена в 1,5,9-циклогодекатриен<sup>23, 125, 127</sup>. Таким же образом ведет себя *бис*-( $\pi$ -металлил)- и *бис*-( $\pi$ -кротил)-никель<sup>129, 281</sup>.

$\pi$ -Аллилникельгалогениды инициируют стереоспецифическую полимеризацию бутадиена<sup>130, 282–285</sup>. Микроструктура образующегося полимера определяется природой галоида в  $\pi$ -аллильном комплексе: соединения, содержащие хлор, приводят к *цис*-1,4-полимерам, в то время как иодные комплексы способствуют образованию *транс*-1,4-полибутадиенов. Радиохимическим методом было показано, что  $\pi$ -аллильные лиганты исходных комплексов входили в состав полимера<sup>286</sup>.

Продукты взаимодействия  $\pi$ -аллилникельгалогенидов с кислотами Льюиса (галогенидами B, Al, Ti, Sn, V, Mo, W) обладают высокой активностью в процессе полимеризации бутадиена<sup>130, 282, 283, 285, 287</sup>. При этом независимо от природы галоида в  $\pi$ -аллильном комплексе или в кислоте Льюиса образуются полибутадиены с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев<sup>283</sup>.

Активные катализаторы полимеризации бутадиена образуются и при реакции *бис*-( $\pi$ -кротил)-никеля с галогенидами различных металлов<sup>130, 281, 282, 287</sup>. Содержание звеньев различных конфигураций в полимерах, полученных под влиянием этих систем, определяется природой галоида в галогениде металла<sup>281, 282</sup>.

Аналогичным катализитическим действием обладают продукты взаимодействия  $\pi$ -цикlopентенил —  $\pi$ -цикlopентадиенилникеля с кислотами Льюиса<sup>288, 289</sup>.

Пропилен и этилен димеризуются с большой скоростью в присутствии катализитических систем, состоящих из *бис*-( $\pi$ -аллил)никеля или *бис*-( $\pi$ -аллилникельгалогенидов), галогенидов или алкилгалогенидов алюминия и триалкилфосфинов<sup>23, 29, 290, 291</sup>. Показано<sup>23, 29</sup>, что основность триалкилфосфинов оказывает влияние на строение образующихся димеров.

*Бис-( $\pi$ -аллилникельбромид)* полимеризует циклобутен с раскрытием двойной связи; при этом образуется полициклогексиленамер<sup>284</sup>. Имеются также сообщения о полимеризации ацетилена в присутствии *бис-( $\pi$ -аллилникельбромида)*<sup>138, 139</sup>. Кристаллический 1,2-полиаллен был получен в присутствии  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ ,  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$  и  $(\pi\text{-CH}_2\text{CHCN})_2\text{Ni}$ <sup>292</sup>.

*Бис-( $\pi$ -аллил)-кобальтиодид* полимеризует бутадиен до *цис*-1,4-полимера<sup>23, 29, 128, 290</sup>.

Описанный Натта с сотрудниками<sup>124</sup>  $\pi$ -аллильный комплекс кобальта состава  $\text{CoC}_{12}\text{H}_{19}$  является катализатором линейной димеризации бутадиена в 3-метилгептатриен-1,4,6. Этот же димер образуется и при действии *трис-( $\pi$ -аллил)-кобальта*<sup>23, 29, 290, 293</sup>.

В присутствии *трис-( $\pi$ -аллил)-хрома* образуется 1,2-полибутадиен<sup>23, 29, 63, 128, 281, 290</sup>. Продукты взаимодействия  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$  с  $\text{NiCl}_2$  или  $\text{TiI}_4$  вызывают образование *цис*-1,4-полибутадиена, а с  $\text{NiBr}_2$  получается *транс*-1,4-полимер<sup>281</sup>.

*Бис-( $\pi$ -аллил)-хромиодид*, так же как и *бис-( $\pi$ -аллил)-никель* катализитически тримеризует бутадиен в 1,5,9-циклогексадекатриен<sup>23, 29, 63, 128</sup>. В присутствии же  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{CrCl}$  бутадиен превращается в полимер<sup>63</sup>. Кроме того, следует отметить, что  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$  при комнатной температуре и небольшом давлении (15 атм) полимеризует этилен в линейный высокомолекулярный полиэтилен, аналогичный полиэтилену, полученному с циглеровскими катализаторами<sup>63</sup>.

*Бис-( $\pi$ -аллил)-палладий* превращает бутадиен только в линейные олигомеры, в то время как его аддукты с донорами электронов дают циклические димеры<sup>23, 129</sup>.

*Трис-( $\pi$ -аллил)-железо* дает смесь циклических и алифатических олигомеров, а также полимеризует бутин-2 в гексаметилензол<sup>101</sup>.

Рассмотрение механизма полимеризации диеновых углеводородов с участием  $\pi$ -аллильных комплексов позволило выдвинуть принципиально новые представления о формировании звеньев полимерной цепи в зависимости от направления атаки активного центра молекулой мономера<sup>283, 294–296</sup>. С позиций  $\pi$ -аллильного механизма рассмотрена полимеризация бутадиена в водной среде под влиянием соединений родия<sup>297–299</sup>.

За время подготовки рукописи к печати в литературе появился ряд новых работ, относящихся к теме данного обзора.

С помощью ЯМР и ИК спектров исследованы процессы взаимодействия  $\pi$ -аллил-пallадийхлоридов с донорами электронов<sup>300–302</sup>. Статья Хегэрги<sup>303</sup> посвящена расшифровке УФ спектров  $\pi$ -аллильных комплексов палладия в различных растворителях. В работах<sup>304–307</sup> описан синтез  $\pi$ -аллильных комплексов палладия. Моисеев с сотрудниками<sup>308</sup> исследовал процесс термического разложения шести  $\pi$ -аллильных комплексов палладия.

Вилкинсон и другие<sup>309</sup> синтезировали новые аллильные комплексы родия. В сообщении<sup>310</sup> приведены данные рентгеноструктурного анализа *бис-( $\pi$ -аллил)-родийхлорида*.

Несмиянов с сотрудниками<sup>311</sup> изучили продукты распада  $\pi$ -аллилкарбонильных комплексов железа. Работы Кинга<sup>312–313</sup> относятся к  $\pi$ -аллильным комплексам молибдена и вольфрама.

Участие  $\pi$ -аллильных комплексов переходных металлов в качестве промежуточных продуктов в реакциях изомеризации рассматривается в статьях<sup>314–317</sup>. Патент<sup>318</sup> посвящен полимеризации и сополимеризации олефинов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов Cr, Mo, W и Zr.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. P. Fritz, Chem. Ber., **94**, 1217 (1961).
2. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, Adv. Organomet. Chem., **2**, 325 (1964).
3. S. F. A. Kettle, R. Mason, J. Organomet. Chem., **5**, 573 (1966).
4. W. W. Prichard, Am. pat. 2600571 (1952); C. A., **46**, 10188 (1952).
5. H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttämäa, D. W. Moore, A. G. Whittaker, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2586 (1958).

6. C. L. Aldridge, H. B. Jonassen, E. Pulkkinen, Chem. a. Ind., **1960**, 374.
7. И. И. Мойсеев, Э. А. Федоровская, Я. К. Сыркин, Ж. неорг. химии, **4**, 2641 (1959).
8. J. Schmidt, W. Hafner, Angew. Chem., **71**, 284 (1959).
9. R. F. Heck, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 750 (1960).
10. W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties, B. W. Howk, Там же, **83**, 1601 (1961).
11. H. C. Dehm, J. C. W. Chien, Там же, **82**, 4429 (1960).
12. G. Burger, Dissertation, Universität München, 1962.
13. H. S. Gutowsky, M. Karplus, D. M. Grant, J. Chem. Phys., **31**, 1278 (1959).
14. M. S. Lupin, B. L. Shaw, Tetrahedron Letters, **1964**, 883.
15. R. Hüttel, H. Christ, K. Herzog, Chem. Ber., **97**, 2710 (1964).
16. D. W. Moore, H. B. Jonassen, T. B. Joyner, A. J. Bertrand, Chem. a. Ind., **1960**, 1304.
17. I. R. Miller, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **4**, 133 (1962).
18. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, J. Chem. Soc., **1963**, 189.
19. M. L. H. Green, A. N. Stearn, J. Organomet. Chem., **1**, 230 (1964).
20. M. Cousins, M. L. H. Green, J. Chem. Soc., **1963**, 889.
21. Д. Попл, В. Найдер, Г. Бернстайн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962, стр. 290.
22. J. E. Nieldander, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1769 (1959).
23. G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, Angew. Chem., **78**, 157 (1966).
24. J. Powell, S. D. Robinson, B. L. Shaw, Chem. Comm., **1965**, 78.
25. G. L. Statton, K. C. Ramey, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1327 (1966).
26. K. C. Ramey, G. L. Statton, Там же, **88**, 4387 (1966).
27. J. Becconsall, S. O'Brien, Chem. Comm., **1966**, 302.
28. D. Walter, G. Wilke, Angew. Chem., **78**, 941 (1966).
29. G. Wilke, Proc. of the Robert A. Welch Foundation Confer. on Chemical Research. IX. Organometallic Compounds, Houston, Texas, 1965, p. 165.
30. H. C. Volger, K. Vrieze, J. Organomet. Chem., **6**, 297 (1966).
31. E. J. Lanpher, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5578 (1957).
32. J. A. Bertrand, H. B. Jonassen, D. W. Moore, Inorg. Chem., **2**, 601 (1963).
33. W. T. Dent, R. Long, A. J. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1964**, 1585.
34. M. S. Lupin, J. Powell, B. L. Shaw, Там же, **1966**, р. А, 1410.
35. E. O. Fischer, H. Werner, Ztschr. Chem., **2**, 174 (1962).
36. S. D. Robinson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1963**, 4806.
37. S. D. Robinson, B. L. Shaw, Там же, **1964**, 5002.
38. В. Ф. Левдик, М. А. Порай-Кошиц, Ж. структ. химии, **3**, 472 (1962).
39. L. F. Dahl, W. E. Oberhansli, Proc. 8 International Conference on Coordination Chemistry, Vienna, **1964**, 242.
40. W. E. Oberhansli, Diss. Abs., **25**, 2257 (1964).
41. W. E. Oberhansli, L. F. Dahl, J. Organomet. Chem., **3**, 43 (1965).
42. A. E. Smith, Acta Cryst., **18**, 331 (1965).
43. I. M. Rowe, Proc. Chem. Soc., **1962**, 66.
44. H. Dietrich, R. Uttech, Naturwiss., **50**, 613 (1963).
45. O. S. Mills, E. F. Paulus, Chem. Comm., **1966**, 738.
46. M. R. Churchill, R. Mason, Nature, **204**, 777 (1964).
47. M. R. Churchill, Chem. Comm., **1965**, 625.
48. M. R. Churchill, Inorg. Chem., **5**, 1608 (1966).
49. R. Mason, D. R. Russell, Chem. Comm., **1966**, 26.
50. М. Х. Минасян, С. П. Губин, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, **7**, 906 (1966).
51. М. Х. Минасян, Ю. Т. Стручков, И. И. Крицкая, Р. А. Аваян, Там же, **7**, 903 (1966).
52. E. O. Fischer, G. Bürgeler, Chem. Ber., **94**, 2409 (1961).
53. E. O. Fischer, H. Werner, Там же, **92**, 1423 (1959).
54. E. O. Fischer, K. Ullm, Naturforsch., **15b**, 59 (1960).
55. E. O. Fischer, K. Ullm, Chem. Ber., **94**, 2413 (1961).
56. E. O. Fischer, G. Bürgeler, Naturforsch., **16b**, 702 (1961).
57. E. O. Fischer, G. Bürgeler, Там же, **16**, 77 (1961).
58. P. Corradini, G. Maglio, A. Musko, G. Pajaro, Chem. Comm., **1966**, 618.
59. H. A. Martin, F. Jellinek, см.<sup>39</sup>, стр. 227.
60. H. A. Martin, F. Jellinek, Angew. Chem., **76**, 274 (1964).
61. H. A. Martin, F. Jellinek, J. Organomet. Chem., **6**, 293 (1966).
62. E. Kurras, P. Klinsch, Monats. Deutsch. Akad. Wiss., **6**, 736 (1964).
63. W. Oberkirch, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.

64. E. Kurras, P. Klimsch, Monatsh. Deutsch. Akad. Wiss., **6**, 735 (1964).  
 65. Голл. пат. 6409180 (1965); C. A., **63**, 11617 (1965).  
 66. E. O. Fischer, H. P. Kögler, P. Kuzel, Chem. Ber., **93**, 3006 (1960).  
 67. H. P. Fritz, H. Keller, E. O. Fischer, Naturwiss., **48**, 518 (1961).  
 68. R. B. King, M. B. Bisnette, Tetrahedron Letters, **1963**, 1137.  
 69. T. S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., **3**, 104 (1956).  
 70. R. B. King, M. B. Bisnette, Inorg. Chem., **4**, 475 (1965).  
 71. H. D. Murdoch, J. Organomet. Chem., **4**, 119 (1965).  
 72. H. D. Murdoch, Там же, **5**, 552 (1966).  
 73. Бельг. пат. 631172 (1963); C. A., **61**, 690 (1964).  
 74. Франц. пат. 1358714 (1964); Bull. off Propri. Ind., **1964**, 4656.  
 75. Ам. пат. 2990418 (1961); C. A., **56**, 1480 (1962).  
 76. H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, Naturforsch., **15b**, 682 (1960).  
 77. W. D. Bannister, M. Green, R. N. Haszeldine, Proc. Chem. Soc., **1964**, 370.  
 78. W. D. Bannister, M. Green, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1966**, p. A, 194.  
 79. M. Green, P. I. Hancock, Chem. Comm., **1966**, 572.  
 80. R. W. Goetz, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2782 (1963).  
 81. F. J. Impastato, K. G. Ihrman, Там же, **83**, 3726 (1961).  
 82. H. D. Murdoch, E. Weiss, Helv. Chim. Acta, **45**, 1156 (1962).  
 83. R. F. Heck, C. R. Boss, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2580 (1964).  
 84. G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit, Chem. a. Ind., **1964**, 836.  
 85. G. F. Emerson, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4591 (1962).  
 86. J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson, R. Pettit, Там же, **87**, 3204 (1965).  
 87. R. A. Plowman, F. G. A. Stone, Naturforsch., **17b**, 575 (1962).  
 88. А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Э. И. Федин, ДАН, **164**, 1058 (1965).  
 89. H. D. Murdoch, A. E. C. Luncsen, Helv. Chim. Acta, **47**, 1517 (1964).  
 90. H. D. Murdoch, E. Weiss, Там же, **45**, 1927 (1962).  
 91. G. F. Emerson, K. Ehrlich, W. P. Giering, P. C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3172 (1966).  
 92. H. D. Murdoch, Helv. Chim. Acta, **47**, 936 (1964).  
 93. G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit, R. Collins, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3590 (1964).  
 94. C. E. Keller, G. F. Emerson, R. Pettit, Там же, **87**, 1388 (1965).  
 95. E. B. Fleischer, A. L. Stone, R. B. K. Dewar, J. D. Wright, C. E. Keller, R. Pettit, Там же, **88**, 3158 (1966).  
 96. A. Nakamura, P. J. Kim, N. Nagihara, J. Organomet. Chem., **3**, 7 (1965).  
 97. A. Nakamura, N. Nagihara, Там же, **3**, 480 (1965).  
 98. N. Nagihara, Ann. N. Y. Acad. Sci., **125**, 98 (1965).  
 99. R. Bruce, F. M. Chaudhary, G. R. Knox, P. L. Pauson, Naturforsch., **20b**, 72 (1965).  
 100. H. D. Murdoch, Там же, **20b**, 179 (1965).  
 101. P. Hardt, Dissertation, Technische Hochschule, Aachen, 1964.  
 102. G. W. Parshall, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1962**, 1132.  
 103. S. Husebye, H. B. Jonassen, D. W. Moore, Acta Chem. Scand., **18**, 1581 (1964).  
 104. S. Husebye, H. B. Jonassen, Там же, **18**, 1547 (1964).  
 105. J. A. Bertrand, C. L. Aldridge, S. Husebye, H. B. Jonassen, J. Org. Chem., **29**, 790 (1964).  
 106. J. Kwiatek, J. K. Seyler, J. Organomet. Chem., **3**, 421 (1965).  
 107. J. Kwiatek, J. K. Seyler, см.º, стр. 308.  
 108. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3381 (1963).  
 109. Ам. пат. 3137715 (1964); РЖХим., 1966, IIH154.  
 110. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3383 (1963).  
 111. R. F. Heck, Там же, **86**, 2819 (1964).  
 112. R. F. Heck, Там же, **87**, 4727 (1965).  
 113. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **83**, 1097 (1961).  
 114. R. F. Heck, Там же, **85**, 655 (1963).  
 115. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **82**, 4438 (1960).  
 116. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, Там же, **82**, 366 (1960).  
 117. R. F. Heck, Там же, **87**, 2572 (1965).  
 118. R. F. Heck, Там же, **85**, 3116 (1963).  
 119. R. F. Heck, Там же, **85**, 651 (1963).  
 120. R. F. Heck, Там же, **85**, 3387 (1963).  
 121. E. O. Fischer, R. D. Fischer, Naturforsch., **16b**, 475 (1961).  
 122. R. F. Heck, J. Org. Chem., **28**, 604 (1963).  
 123. A. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 543 (1966).

124. G. Natta, U. Giannini, P. Pino, A. Cassata, *Chim. e Ind.*, **47**, 524 (1965).  
 125. G. Wilke, *Angew. Chem.*, **75**, 10 (1963).  
 126. G. Wilke, B. Bogdanović, Там же, **73**, 756 (1961).  
 127. B. Bogdanović, *Dissertation, Technische Hochschule Aachen*, 1962.  
 128. B. Bogdanović, F. Heimbach, K. Tanaka, G. Wilke, *Magyar Kem. Lapja*, **21**, 237 (1966).  
 129. W. Keim, *Dissertation, Technische Hochschule Aachen*, 1963.  
 130. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, *ДАН*, **161**, 583 (1965).  
 131. G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.*, **73**, 755 (1961).  
 132. G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, **94**, 642 (1961).  
 133. I. D. Webb, G. T. Borcherdt, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2654 (1951).  
 134. G. P. Chiusoli, G. Cometti, *Chim. e Ind.*, **45**, 401 (1963).  
 135. Пат. ФРГ 1194417 (1965); *organomet. Comp.*, **7**, 410 (1965).  
 136. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, *Naturforsch.*, **17b**, 850 (1962).  
 137. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2013 (1963).  
 138. M. Dubini, *Chim. e Ind.*, **47**, 772 (1965).  
 139. M. Dubini, F. Montino, G. P. Chiusoli, Там же, **47**, 839 (1965).  
 140. B. Bogdanović, H. Bonemann, G. Wilke, *Angew. Chem.*, **78**, 591 (1966).  
 141. R. F. Heck, J. C. W. Chien, D. S. Breslow, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 986.  
 142. R. G. Hayter, *Inorg. Chem.*, **3**, 711 (1964).  
 143. Ам. пат. 3086984 (1963); *C. A.*, **59**, 10126 (1963).  
 144. D. W. McBride, E. Dudek, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1752.  
 145. Ам. пат. 3121729 (1964).  
 146. E. O. Fischer, H. Werner, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 17.  
 147. D. Jones, G. W. Parschall, L. Pratt, G. Wilkinson, Там же, **1961**, 48.  
 148. B. L. Shaw, N. Sheppard, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 517.  
 149. M. Dubeck, A. H. Filbey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1257 (1961).  
 150. E. O. Fischer, H. Werner, *Chem. Ber.*, **95**, 695 (1962).  
 151. D. W. McBride, R. L. Pruitt, E. Pitcher, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 497 (1962).  
 152. R. L. Hunt, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.*, **4**, 1270 (1965).  
 153. R. Griegee, P. Ludwig, *Chem. Ber.*, **94**, 2038 (1961).  
 154. R. B. King, *Inorg. Chem.*, **2**, 528 (1963).  
 155. W. E. Oberhansli, L. F. Dahl, Там же, **4**, 150 (1965).  
 156. R. Griegee, F. Förög, H. A. Brune, D. Schönleber, *Chem. Ber.*, **97**, 3461 (1964).  
 157. P. M. Maitlis, A. Efraty, M. L. Games, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 719 (1965).  
 158. E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.*, **3**, 604 (1964).  
 159. E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, см.<sup>39</sup>, стр. 226.  
 160. J. E. Lydon, J. K. Nicholson, B. L. Shaw, M. L. Truter, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 421.  
 161. J. K. Nicholson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1966**, p. A, 807.  
 162. L. Porri, M. C. Gallazzi, A. Colombo, G. Allegra, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 4187.  
 163. G. Paiaro, R. Palumbo, *Angew. Chem.*, **75**, 861 (1963).  
 164. G. Paiaro, A. Musco, G. Diana, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 461 (1965).  
 165. J. Powell, B. L. Shaw, *Chem. Comm.*, **1966**, 236.  
 166. J. Powell, B. L. Shaw, Там же, **1966**, 323.  
 167. J. K. Becconsall, S. O'Brien, Там же, **1966**, 720.  
 168. A. Musco, G. Paiaro, *Chim. e Ind.*, **47**, 1239 (1965).  
 169. A. Kasahara, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 634 (1966).  
 170. M. C. Baird, D. N. Lawson, J. T. Maguire, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, **1966**, 129.  
 171. R. Hüttel, J. Kratzer, *Angew. Chem.*, **71**, 456 (1959).  
 172. R. Hüttel, J. Kratzer, *Chem. Ber.*, **94**, 766 (1961).  
 173. J. K. Nicholson, J. Powell, B. L. Shaw, *Chem. Comm.*, **1966**, 174.  
 174. W. Hafner, H. Prigge, J. Schmidt, *Ann.*, **693**, 109 (1966).  
 175. J. C. W. Chien, H. C. Dehm, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 745.  
 176. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 775.  
 177. R. Hüttel, H. Christ, *Chem. Ber.*, **97**, 1439 (1964).  
 178. R. Hüttel, H. Christ, Там же, **96**, 3101 (1963).  
 179. R. Hüttel, M. Bechter, *Angew. Chem.*, **71**, 456 (1959).  
 180. И. И. Моисеев, А. П. Белов, Я. К. Сыркин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 1527.  
 181. И. И. Моисеев, А. П. Белов, Г. Ю. Пек, *Ж. неорг. химии*, **10**, 336, 1965.  
 182. P. E. Slade, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1277 (1957).

183. P. J. Hendra, D. B. Powell, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1195 (1962).  
184. G. E. Coates, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, **1960**, 339.  
185. B. L. Shaw, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1190.  
186. M. Donati, F. Conti, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1219.  
187. M. S. Lupin, S. D. Robinson, B. L. Shaw, См.<sup>39</sup>, стр. 223.  
188. R. Hütte, H. Dietl, H. Christ, *Chem. Ber.*, **97**, 2037 (1964).  
189. R. Hütte, H. Dietl, Там же, **98**, 1753 (1965).  
190. E. O. Fischer, H. Werner, Там же, **98**, 2075 (1960).  
191. Пат. ФРГ, 1132923 (1963); РЖХим., **1964**, 6 Н135.  
192. Пат. ФРГ, 1214232 (1966); С. А., **64**, 19683 б (1966).  
193. R. G. Schultz, *Tetrahedron*, **20**, 2809 (1964).  
194. R. G. Schultz, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 301.  
195. R. F. Heck, Summer Symposium on the Mechanism of inorg. Reaction, Amer. Chem. Soc., Division of inorg. chem., **1964**, preprint, 180.  
196. J. Tsuji, S. Imamura, J. Kiji, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4491 (1964).  
197. G. W. Parshall, G. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 261.  
198. L. Malatesta, G. Santarella, L. M. Vallarino, F. Zingales, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. cl. sci. fis. mat. nat.*, **27**, 230 (1959).  
199. L. Malatesta, G. Santarella, L. M. Vallarino, F. Zingales, *Angew. Chem.*, **72**, 34 (1960).  
200. L. M. Vallarino, G. Santarella, *Gazz. Chim. Ital.*, **94**, 252 (1964).  
201. P. M. Maitlis, M. L. Games, *Canad. J. Chem.*, **42**, 183 (1964).  
202. A. T. Blomquist, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2329 (1962).  
203. R. C. Cookson, D. W. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1881.  
204. R. G. Guy, B. L. Shaw, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **4**, 77 (1962).  
205. L. F. Dahl, W. E. Oberhansli, *Inorg. Chem.*, **4**, 629 (1965).  
206. R. Hütte, H. J. Neugebauer, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3541.  
207. P. M. Maitlis, D. Pollock, M. L. Games, W. J. Pryde, *Canad. J. Chem.*, **43**, 470 (1965).  
208. P. M. Maitlis, M. L. Games, A. Efraty, см.<sup>39</sup>, стр. 218.  
209. И. И. Моисеев, М. Н. Варгатик, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 775.  
210. Н. М. Клименко, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1355.  
211. B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 247.  
212. S. P. Gubin, A. Z. Rugezhov, B. L. Winch, A. N. Nesmeyanov, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2881.  
213. E. O. Fischer, H. Werner, *Chem. Ber.*, **95**, 703 (1962).  
214. G. Paiaro, A. Musco, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1583.  
215. R. Goodfellow, L. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1966**, p. A, 784.  
216. S. D. Robinson, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 367 (1965).  
217. А. Н. Несмеянов, А. З. Рубежов, С. П. Губин, З. Б. Митрошина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 739.  
218. M. Donati, F. Conti, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4953.  
219. H. Christ, R. Hütte, *Angew. Chem.*, **75**, 921 (1963).  
220. E. J. Smutny, См.<sup>39</sup>, стр. 145.  
221. А. П. Белов, М. Н. Варгатик, И. И. Моисеев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1551.  
222. С. П. Губин, Л. И. Денисович, Там же, **1966**, 149.  
223. J. Tsuji, J. Kiji, M. Morikawa, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1811.  
224. R. Long, G. H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1852.  
225. J. Tsuji, J. Kiji, S. Hosaka, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 605.  
226. J. Tsuji, S. Hosaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4075 (1965).  
227. J. Tsuji, T. Susuki, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3027.  
228. А. Н. Несмеянов, А. З. Рубежов, С. П. Губин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 194.  
229. С. П. Губин, А. З. Рубежов, Л. И. Денисович, А. Н. Несмеянов, Там же, **1966**, 1680.  
230. J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 4387.  
231. J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 920 (1966).  
232. R. K. Armstrong, *J. Org. Chem.*, **31**, 618 (1966).  
233. T. A. Manuel, Там же, **27**, 3941 (1962).  
234. T. A. Manuel, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **26**, 442 (1964).  
235. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5704 (1956).  
236. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, Там же, **79**, 6116 (1957).  
237. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **83**, 4023 (1961).

238. R. Pettit, G. F. Emerson, *Adv. Organomet. Chem.*, **1**, 17 (1964).
239. R. Pettit, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **125**, 89 (1965).
240. R. S. Coffey, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3809.
241. R. E. Rinehart, J. S. Lasky, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2516 (1964).
242. J. K. Nicholson, B. L. Shaw, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3533.
243. H. Frye, E. Kuljian, *J. Viebrock, Inorg. Chem.*, **4**, 1499 (1965).
244. E. Kuljian, *Diss. Abstr.*, **25**, 6215 (1965).
245. G. C. Bond, M. Hellier, *J. Catal.*, **4**, 1 (1965).
246. С. В. Пестриков, И. И. Моисеев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 349.
247. M. B. Sparke, L. Turner, A. J. M. Wenham, *J. Catal.*, **4**, 332 (1965).
248. J. J. Rooney, G. Webb, Там же, **3**, 488 (1964).
249. N. R. Davies, *Austral. J. Chem.*, **17**, 212 (1964).
250. J. F. Harrod, A. D. Chalk, *Nature*, **205**, 280 (1964).
251. R. Cramer, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3534 (1966).
252. F. Asinger, B. Fell, P. Krings, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 633.
253. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttlinger, H. Kojer, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959).
254. М. Н. Варгатик, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, В. В. Якшин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 930.
255. J. Kwiatek, I. L. Mador, J. K. Seyler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 304 (1962).
256. G. P. Chiusoli, *Gazz. Chim. Ital.*, **89**, 1332 (1959).
257. G. P. Chiusoli, *Chim. e Ind.*, **41**, 503 (1959).
258. G. P. Chiusoli, *Angew. Chem.*, **72**, 74 (1960).
259. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, *Chim. e Ind.*, **43**, 259 (1961).
260. G. P. Chiusoli, Там же, **43**, 638 (1961).
261. M. Dubini, G. P. Chiusoli, F. Montino, Там же, **45**, 1237 (1963).
262. M. Dubini, G. P. Chiusoli, F. Montino, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1591.
263. G. P. Chiusoli, *Chim. e Ind.*, **41**, 506 (1959).
264. G. P. Chiusoli, Там же, **41**, 762 (1959).
265. G. P. Chiusoli, G. Bottaccio, A. Gameron, Там же, **44**, 131 (1962).
266. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, Там же, **45**, 6 (1963).
267. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, G. Mondelli, Там же, **46**, 743 (1964).
268. G. P. Chiusoli, G. Bottaccio, Там же, **47**, 165 (1965).
269. G. P. Chiusoli, G. Bottaccio, C. Venturello, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2876.
270. G. P. Chiusoli, *Chim. e Ind.*, **41**, 513 (1959).
271. J. Tsuji, J. Kiji, S. Imamura, M. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4350 (1964).
272. W. T. Dent, R. Long, G. H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1588.
273. Англ. пат. 987274 (1965); C. A., **62**, 16065h (1965).
274. G. W. Marshall, *Naturforsch.*, **18b**, 772 (1963).
275. N. L. Bauld, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1841.
276. N. L. Bauld, Там же, **1962**, 859.
277. J. E. Mahler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3955 (1963).
278. J. E. Mahler, D. H. Gibson, R. Pettit, Там же, **85**, 3959 (1963).
279. J. D. Fitzpatrick, L. Watts, R. Pettit, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1299.
280. O. S. Mills, G. Robinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 187.
281. E. I. Tinyakova, A. V. Alferov, T. G. Golenko, B. A. Dolgoplosk, I. A. Oreshkin, O. K. Sharayev, G. M. Chernyenko, V. A. Yakovlev, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965; preprint 313.
282. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1507.
283. В. А. Когтег, В. Д. Бабицкий, М. И. Лобач, Н. Н. Чеснокова, см.<sup>281</sup>, preprint 413.
284. L. Porrà, G. Natta, M. C. Gallazzi, *Chim. e Ind.*, **46**, 428 (1964).
285. L. Porrà, G. Natta, M. C. Gallazzi, см.<sup>28</sup>, preprint, 494.
286. Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, М. И. Лобач, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Высокомол. соед., **9Б**, 6 (1967).
287. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, Н. Н. Чеснокова, В. А. Яковлев, Там же, **6**, 2202 (1964).
288. Б. Д. Бабицкий, Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, В. И. Скобликова, Е. И. Тинякова, *ДАН*, **161**, 836 (1965).
289. B. D. Babickii, V. A. Kogtieg, I. M. Laruk, V. I. Skoblikova, см.<sup>281</sup>, preprint 409.
290. Голл. пат. 6409179 (1965); C. A., **63**, 5770 (1965).
291. J. Ewers, *Angew. Chem.*, **78**, 593 (1966).
292. S. Otsuka, K. Mori, F. Imaizumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3017 (1965).

293. S. Otsuka, K. Takeuchi, *Europ. Pol. J.*, **2**, 289 (1966).  
294. Б. А. Долгопольский, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, *ДАН*, **164**, 1300 (1965).  
295. S. Otsuka, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 776 (1965).  
296. S. Otsuka, M. Kawakami, *Tam же*, **68**, 874 (1965).  
297. Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Н. Н. Чеснокова, *ДАН*, **167**, 1295 (1966).  
298. V. N. Sokolov, B. D. Babickii, I. P. Bezhann, V. A. Kormer, I. Ya. Poddubnyi, N. N. Chesnokova, см.<sup>281</sup>, preprint 411.  
299. C. E. H. Bawn, D. G. T. Cooper, A. M. North, *Polym.*, **7**, 113 (1966).  
300. K. Vrieze, C. Maclean, P. Cossee, C. W. Hilbers, *Rec. trav. chim.*, **85**, 1077 (1966).  
301. K. Vrieze, C. Maclean, P. Cossee, C. W. Hilbers, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 672 (1966).  
302. F. A. Cotton, J. W. Faller, A. Musco, *Inorg. Chem.*, **6**, 179 (1967).  
303. B. F. Hegarty, W. Kitching, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 578 (1966).  
304. M. Donati, F. Conti, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 343 (1966).  
305. M. S. Lipin, J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., part A*, **1966**, 1687.  
306. J. Tsuji, N. Iwamoto, *Chem. Comm.*, **1966**, 828.  
307. Голл. пат. 6503362 (1966); *Organomet. Comp.*, **9**, 2012 (1966).  
308. Л. М. Зайцев, А. П. Белов, М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, *Ж. неорг. химии*, **12**, 396 (1967).  
309. D. N. Lawson, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., part. A*, **1966**, 1733.  
310. M. Mc Partlin, K. Mason, *Chem. Comm.*, **1967**, 16.  
311. А. Н. Несмиянов, И. И. Крицкая, Р. В. Кудрявцев, Ю. И. Ляховецкий, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 418.  
312. R. B. King, *Inorg. Chem.*, **5**, 2242 (1966).  
313. R. B. King, A. Fronzaglia, *Tam же*, **5**, 1837 (1966).  
314. P. B. Well, G. R. Wilson, *Disc. Faraday Soc.*, **1966**, 237.  
315. G. C. Bond, *Tam же*, **1966**, 200.  
316. J. C. Trebellas, J. R. Olechowski, H. B. Jonassen, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 412 (1966).  
317. B. Fell, P. Krings, F. Asinger, *Chem. Ber.*, **99**, 3688 (1966).  
318. Голл. пат. 6602863 (1966); *Organomet. Comp.*, **9**, 1780 (1966).

Всесоюзный  
научно-исследовательский институт  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева,  
Ленинград