

УДК 547.311.2; 547.402; 547.914.1

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВ НА СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. П. Юрьева

В статье дан обзор литературных данных по реакциям циклоолигомеризации и полимеризации ацетиленов на соединениях переходных металлов. Рассмотрены как каталитические реакции, приводящие к синтезу производных бензола, циклооктатетраена и линейных полимеров, так и реакции циклоолигомеризации, приводящие к образованию металлоорганических соединений. Подробно обсуждены современные представления о механизме реакций циклоолигомеризации и полимеризации ацетиленов.

Библиография — 362 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение
II. Каталитические реакции олигомеризации ацетиленов
II. Получение металлоорганических комплексов в результате циклоолигомеризации ацетиленов
IV. Механизмы реакций циклоолигомеризации и полимеризации ацетиленов на соединениях переходных металлов

I. ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные неорганические и металлоорганические соединения (MOC) переходных металлов вызывают реакции циклоолигомеризации и полимеризации ацетиленов. В результате каталитических реакций образуются производные бензола, циклооктатетраена, а также линейные полимеры. В ряде случаев продукты циклоолигомеризации образуются в виде π -комплексов с переходным металлом. Таким образом получаются ареновые и циклобутадиеновые комплексы. Реакция ацетиленов с карбонилами металлов часто сопровождается внедрением карбонильной группы, что приводит к образованию циклопентадиенона, тропонов, хинонов и их π -комплексов. При взаимодействии ацетиленов с σ -производными переходных металлов наряду с образованием продуктов простой циклотримеризации возможно образование продуктов с участием σ -группы. Атом металла также может участвовать в образовании гетероцикла со связями Э—С.

II. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНОВ

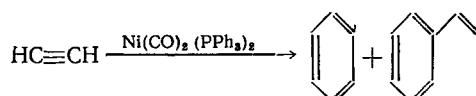
Со времени открытия Реппе в 1940 г. циклоолигомеризации ацетиленов в присутствии соединений никеля эта реакция стала удобным методом синтеза ранее трудно доступных органических соединений, таких, как циклооктатетраен, тривинилбензол и другие производные бензола. Реакциям циклоолигомеризации и полимеризации ацетиленов под действием соединений переходных металлов посвящено огромное количество оригинальных работ и много обзоров, из которых можно рекомендовать¹⁻⁶. В настоящей статье наибольшее внимание удалено работам последних лет.

Реакция циклической тримеризации ацетиленов катализируется соединениями переходных металлов различных типов, из которых наиболее часто используют чистые и смешанные карбонилы и катализаторы типа Циглера — Натта. Каталитическим действием обладают также некоторые МОС, соли и др. Циклотримеризация ацетиленов сопровождается линейной полимеризацией, которая в определенных условиях становится главным направлением реакции.

Циклическая тетramerизация ацетиленов протекает почти исключительно на никелевых катализаторах. Соли одновалентной меди катализируют линейную олигомеризацию ацетиленов.

1. Катализ карбонилами металлов

Первыми катализаторами реакции циклотримеризации ацетиленов явились карбонилфосфиновые комплексы никеля⁷⁻⁹. При взаимодействии ацетиlena с бис(трифенилфосфин)дикарбонилникелем в ацетонитриле образуются бензол и стирол (выходы 88 и 12% соответственно):



Детальные исследования показали, что монозамещенные ацетилены образуют смесь 1, 2, 4- и 1, 3, 5-тризамещенных бензолов¹⁰⁻¹⁵. Большинство дизамещенных ацетиленов (за исключением бутин-2-диола-1,4 и его эфиров¹⁶), а также монозамещенные, содержащие такие заместители, как *трет*-Ви, -COOH, -CN, Hal, не вступают в реакцию.

Наряду с реакцией циклотримеризации имеет место линейная полимеризация ацетиленов. Преимущественное образование производных бензола или линейных полимеров определяется в основном характером заместителей при тройной связи. Более реакционноспособные мономеры образуют главным образом ароматические продукты, тогда как в случае менее реакционноспособных ацетиленов увеличивается выход линейных полимеров.

Катализическая активность атома никеля и характер образующихся продуктов зависят также от природы связанных с металлом лигандов. Так, например, $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ является хорошим катализатором полимеризации и циклотримеризации ацетиленов, в то же время $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ неактивны в этих реакциях^{7, 17, 18}. Имеются сообщения о катализе тетракарбонилом никеля¹⁹⁻²¹. $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ благоприятствует ароматизации ацетиленов, тогда как в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3]_2$ происходит преимущественно линейная полимеризация¹⁷.

Изучена циклотримеризация толана под действием карбонилов железа, кобальта, марганца, никеля, молибдена и вольфрама²⁰. Как будет показано ниже (см. раздел III), карбонилы этих металлов реагируют с ацетиленами, образуя МОС различных типов. В более жестких условиях получаются органические продукты. Так, например, толан реагирует с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ при 260—280° с образованием гексафенилбензола (выход до 75%)²⁰; при более низких температурах выделен ряд железоорганических комплексов^{22, 23}. Циклооктин циклотримеризуется в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ уже при комнатной температуре²⁴.

Очень высокую каталитическую активность в реакции ароматизации ацетиленов проявляют карбонильные производные кобальта — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ и $\text{RC}_2\text{R}'\text{Co}_2(\text{CO})_6$. В реакцию вступают как

моно-, так и дизамещенные ацетилены. В случае ацетиленов с различными заместителями образуются преимущественно или исключительно несимметрично замещенные бензолы^{20, 25}. Замещенные бутадиены под действием $Hg[Co(CO)_4]_2$ превращаются в смесь 1, 2, 4- и 1, 3, 5-трист-(алкинил-1)бензолов²⁶. Несопряженные терминальные диацетилены образуют наряду с полимерами также димеры, содержащие одно ароматическое кольцо и одну тройную связь²⁷. Описана циклотримеризация ферроценилзамещенных ацетиленов в присутствии $Co_2(CO)_8$ ²⁸⁻³⁰. В качестве катализатора предложено использовать также $Co(CO)_3NO$ ^{18, 31}.

Проведено сравнение карбонилов Co и Rh $\mathcal{E}_4(CO)_{12}$ в реакции циклотримеризации фенилацетиlena³². При катализе карбонилом кобальта 1, 2, 4-трифенилбензола образуется в 7–9 раз больше, чем симметричного изомера; в случае родия соотношение изомеров равно 2:1.

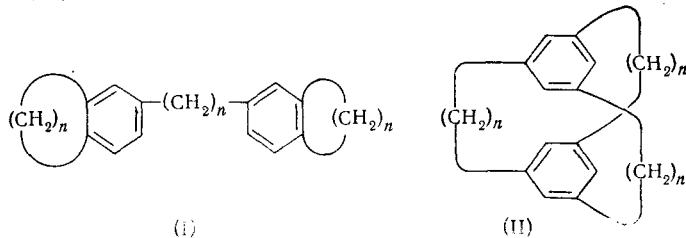
Для циклотримеризации толана использовался $[RhCl(CO)_2]_2$ ³³.

Циклотримеризация протекает также в присутствии гексакарбонилов молибдена и вольфрама²⁰, трист-(ацетонитрил)трикарбонилов³⁴ и арен-трикарбонилов хрома и молибдена³⁵.

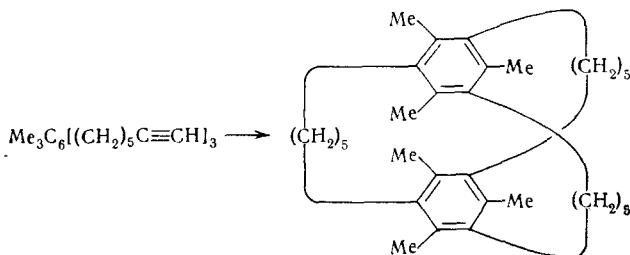
2. Катализаторы Циглера — Натта

Ацетилены линейно полимеризуются^{36–38} и циклотримеризуются^{39–47} в присутствии каталитической системы, состоящей из галогенидов или алкоголятов титана и алкильных производных алюминия. Для получения бензолов обычно используют системы $R_3Al-TiCl_4$ ($R=Et, t-Bu$). Выходы соответствующих производных бензола и линейных полимеров сильно зависят от соотношения Ti/Al ^{48, 49}. Монозамещенные ацетилены не разрушают катализатор, но циклотримеризуются с образованием смеси 1, 2, 4- и 1, 3, 5-тризамещенных бензолов^{28, 50}.

Изучены реакции сопряженных и несопряженных диацетиленовых и триацетиленовых соединений^{27, 51–55}. Гексадиин-2, 4 дает наряду с полимерами trimетилтрипропиленбензол (5%). Несопряженные алкадины $HC\equiv C(CH_2)_nC\equiv CH$ образуют, помимо полимеров, два типа тримеров: (I) (выход до 13% при $n=2$) и следы (менее 1%) соединения, содержащего два бензольных ядра, соединенных тремя полиметиленовыми цепочками (II):



Клеточные соединения с выходом до 50% получены из ароматических триинов⁵¹:



В присутствии триалкиалюминия и производных ванадия^{39, 56–60} или кобальта^{61, 62} происходит тримеризация и полимеризация ацетиленов. Системы $i\text{-Bu}_3\text{Al}-\text{NiX}_2$ ^{63–65} и $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ -нафтенат железа(III)⁶⁶ полимеризуют ацетилен. $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{Cr}(\text{OBu-трет.})_3$ вызывает димеризацию монозамещенных ацетиленов в производные винилацетиленов⁶⁷. Замена диэтилцинка на триэтилалюминий приводит к образованию алкилбензолов.

На примере каталитических систем $R_3\text{Al}-\text{VOCl}_3$ и $i\text{-Bu}_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$ показано, что активность катализатора связана с образованием восстановленной формы металла^{56, 68}.

3. Катализ металлоорганическими соединениями

Дициклопентадиенильные производные титана⁶⁹ и ванадия⁷⁰ полимеризуют ацетилен. Ряд монозамещенных ацетиленов образуют соответствующие производные бензола в присутствии ванадоцена, фенилацетилен дает линейный олигомер. Имеется упоминание о каталитическом эффекте трициклопентадиениллантанидов в реакции циклотримеризации некоторых ацетиленов⁷¹.

Ацетилены циклотримеризуются и сополимеризуются с олефинами в присутствии *бис*-(циклооктатетраен)железа^{72–73}. Линейная полимеризация и циклотримеризация ацетиленов катализируются 1,5-циклооктадиенникельгалогенидами⁷⁵ π-аллильными комплексами палладия и никеля^{76–79}.

В присутствии *бис*-(акрилонитрил)никеля протекают как каталитические, так и стехиометрические реакции циклизации и полимеризации ацетиленов. Так, ацетилен образует гептатриенитрил, бензол и циклооктатетраен (ЦОТ)^{80, 81}. Трифенилfosфин подавляет образование ЦОТ, реакция синтеза бензола становится каталитической. В присутствии избытка акрилонитрила главным продуктом реакции становится гептатриенитрил (см. также⁸²). Из дизамещенных ацетиленов наряду с гексазамещенными бензолами образуются тетразамещенные бензонитрилы^{80, 83}. Аналогично из толана и *бис*-(акролеин)никеля получены гексафенилбензол и тетрафенилбензальдегид.

Бутин-2²⁰ и гексафторбутил-2 (ГФБ)⁸⁴ под действием *бис*-(акрилонитрил)никеля претерпевают наряду с циклотримеризацией реакцию линейной полимеризации. Пропаргиловый спирт, фенилпропиоловый альдегид, эфиры пропиоловой и ацетилендикарбоновой кислот, фенилакетилен образуют полимеры⁸⁰.

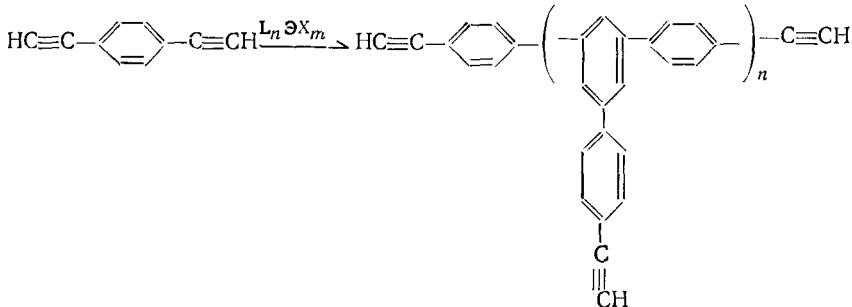
Катализатором тримеризации бутина-2 является димезитилкобальт⁸⁵. Циклизация ацетиленов в присутствии σ-арильных и σ-алкильных производных других металлов является стехиометрической реакцией и будет рассмотрена ниже (см. раздел III). σ-Ацетилениды платины и никеля ($\text{Ph}_3\text{P}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$) полимеризуют фенилацетилен^{86, 87}.

4. Катализ фосфиновыми и фосфитными комплексами металлов подгруппы кобальта

Катализаторами циклотримеризации и полимеризации ацетиленов являются некоторые комплексы родия и иридия⁸⁸. Так, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ вызывает полимеризацию ГФБ⁸⁹. В случае этинилдиалкилкарбинолов получены димеры⁹⁰. Фенилацетилен наряду с димером образует полимер^{90–92}. Некоторые дизамещенные ацетилены образуют соответствующие производные бензола⁹³. Катализаторами циклотримеризации алки-

нов-1 являются комплексы родия и ирида $RhH(CO)(PPh_3)_3$, $IrH(CO)_2(PPh_3)_2$ ⁹⁴ и некоторые другие^{89, 90}.

Комплексы кобальта, например $CoBr [P(OEt)_3]_4$, были использованы для полициклотримеризации ароматических диацетиленовых соединений⁹⁵⁻⁹⁸:



Комплексы нульвалентного никеля с фосфинами и некоторыми другими лигандами подобного типа активны в реакции сополимеризации ацетиленов с бутадиеном⁹⁹.

5. Катализ солями переходных металлов и их комплексами

Хлористый палладий и его бензонитрильный комплекс $(PhCN)_2PdCl_2$ (БНП)¹⁰⁰⁻¹⁰³, соединения никеля $(R_3P)_2NiX_2$ ^{60, 87, 104}, $K_4Ni_2(CN)_6$ ¹⁰⁵, пентагалогениды рения, ниobia и тантала и их аддукты с NaX , KX , $POCl_3$, и аминами¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ катализируют циклотримеризацию дизамещенных ацетиленов.

Соли одновалентной меди катализируют линейную полимеризацию ацетиленов. При пропускании ацетиlena в кислый раствор $CuCl$ в присутствии NH_4Cl образуются винилацетилен, дивинилацетилен и полимеры^{109, 110}. Подробный обзор этих реакций содержится в монографиях¹¹¹⁻¹¹³.

6. Прочие катализаторы

Для реакций циклотримеризации и линейной полимеризации ацетиленов предложен ряд каталитических систем, состоящих из соли переходного металла VIII группы и гидридного восстановителя, например, $(Ph_3P)_2NiCl_2 - NaBH_4$ ^{18, 92, 114-118}.

Ацетилены циклотримеризуются на различных окисно-металлических катализаторах (хромалюмосиликатном, алюмоникельмолибденовом и др.)¹¹⁹. Различные ацетилены превращаются в димеры, производные бензола и высшие полимеры в присутствии палладия на угле¹²⁰.

7. Циклотетramerизация ацетиленов

Реакция циклотетрамеризации ацетиленов катализируются почти исключительно соединениями никеля. Из соединений других металлов известен $Zn[Co(CO)_4]_2$: из ацетиlena наряду с бензолом образуется ~3% ЦОТ¹²¹.

Взаимодействие ацетиlena с соединениями двухвалентного никеля (цианидом, ацетилацетонатом) протекает при температурах 80—120° и давлении 15—25 atm.^{8, 122}. Выходы ЦОТ составляют 70—90%, кроме того, получается до 15% бензола, а также полимеры и никель-содержащий продукт, подобный купрену. В незначительных количествах обра-

зуются стирол, 1-фенилбутадиен-1,3, винилциклооктатетраен и следы азулены и нафталина¹²³⁻¹²⁸.

Замещенные ацетилены в аналогичных условиях образуют линейные полимеры и производные бензола¹²⁹. При смешанной циклотетрамеризации ацетиlena с моно- и дизамещенными ацетиленами получен ряд моно- и дизамещенных циклооктатетраенов¹³⁰⁻¹³⁴.

Ацетиленовые спирты, например, 2-метилбутин-3-ол-2, образуют соответствующие изомерные тетразамещенные циклооктатетраены в присутствии следующих катализитических систем: тетракарбонила и *бис*- (циклооктадиен) никеля; цианида, ацетилацетоната и этилата никеля; $\text{NiCl}_2 - \text{NaBH}_4$ ¹³⁵. Пропаргиловый спирт и 2-метилбутин-3-ол-2 под действием *бис*-(π -аллил) никеля превращаются в линейные димеры и производные циклооктатетраена¹³⁶. Добавка фосфина подавляет образование последних. Образование небольших количеств тетразамещенных циклооктатетраенов наблюдалось также при действии $\text{Ni}(\text{PX}_3)_4$ ($X = \text{Cl}, \text{F}$) на эфиры пропиоловой кислоты¹³⁷; главными продуктами реакции в этом случае являются производные бензола.

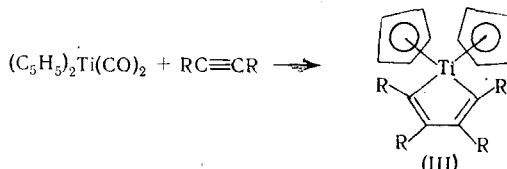
III. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЦИКЛООЛИГОМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНОВ

При взаимодействии ацетиленов с различными соединениями переходных металлов в результате циклоолигомеризации получены практически все известные в настоящее время типы π -комплексов, а также соединения с σ -связью Э—С. Синтез МОС из ацетиленов освещен в ряде обзоров (см., например,^{2, 4, 5, 138-142}).

1. Реакции ацетиленов с карбонилами металлов

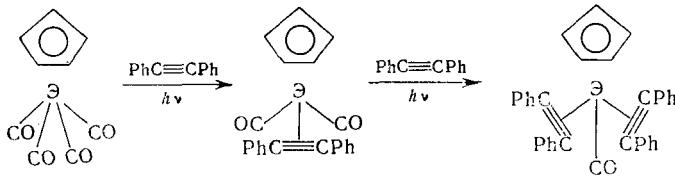
Реакции ацетиленов с карбонилами некоторых металлов (железа, никеля) впервые изучил Реппе^{6, 143}, который выделил ряд металлоорганических и органических продуктов циклоолигомеризации и карбонилирования.

Ацетилены циклоолигомеризуются на цикlopентадиенилкарбонилах металлов IVA и VA групп. Две карбонильные группы дициклопентадиенилдикарбонилтитана вытесняются фенилацетиленом и толаном, при этом наблюдается димеризация ацетиленов с включением атома металла в цикл¹⁴⁴:

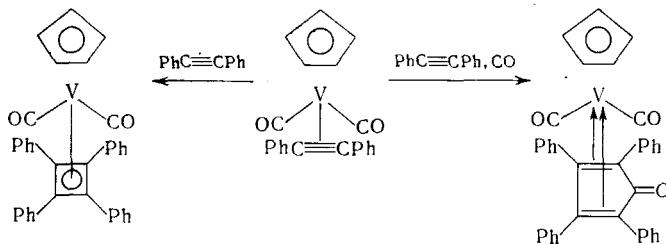


Из толана и цикlopентадиенилтетракарбонилов ванадия¹⁴⁵, ниobia¹⁴⁶ и тантала¹⁴⁷ получены ацетиленовые π -комpleксы, а также π -комpleксы с другими органическими лигандами и производные бензола и цикlopентадиенона. На примере этих реакций удалось проследить возникновение циклобутадиеновых, цикlopentадиеновых и бензольных структур.

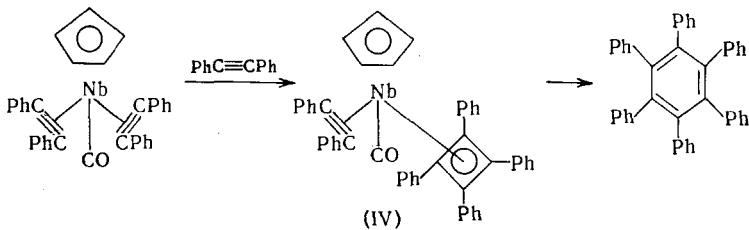
В молекулу цикlopентадиенилтетракарбонила металла VA группы можно последовательно ввести две молекулы ацетилена:



Дитолановый комплекс ванадия довольно легко распадается с выделением тетрациклона. Монотолановый комплекс при нагревании присоединяет следующую молекулу толана с образованием циклобутадиенового комплекса. В присутствии окиси углерода наряду с циклобутадиеновым образуется тетрациклический комплекс¹⁴⁸:



Дитолановый комплекс ниobia присоединяет третью молекулу толана, при этом образуется смешанный дифенилацетилен-тетрафенилциклобутадиеновый комплекс (IV)¹⁴⁹. При нагревании комплекс распадается с выделением гексафенилбензола:



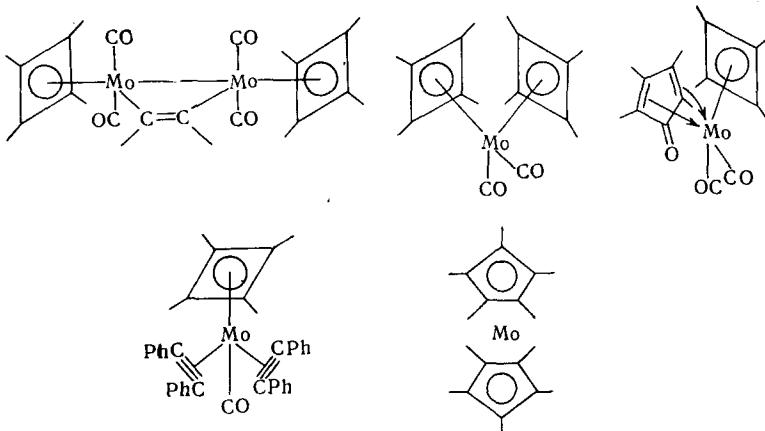
Аналогичные превращения претерпевает дитолановый комплекс тантала¹⁴⁷.

Строение комплексов ниobia^{149–153} и ванадия¹⁵⁴ подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Таким образом, возникновению циклических структур предшествует вступление в ацетиленовый комплекс второй и третьей молекулы ацетиlena. Образование цикlopентадиенононого фрагмента происходит за счет внедрения связанный с металлом карбонильной группы или за счет введенной окиси углерода, которая, вероятно, также предварительно координируется с металлом. Гексафенилбензол образуется, по-видимому, в результате внутримолекулярного взаимодействия координированных ацетиленов и циклобутадиена. Параллельность тройной связи ацетиленового лиганда одной из сторон циклобутадиеного лиганда в комплексе

(IV), установленная на основании данных рентгеноструктурного анализа, позволила высказать предположение, что образование гексафенилбензола протекает через промежуточный комплекс с дьюаровским бензолом.

Из толана и карбонилов молибдена ($\text{Mo}(\text{CO})_6$ или (диглим) $\text{Mo}(\text{CO})_3$) получены следующие комплексы:



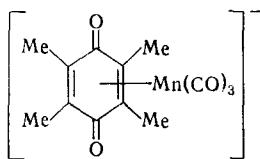
а также тетрациклон и гексафенилбензол¹⁵⁵.

Tris-(ацетонитрил)хромтрикарбонил с толаном образует циклопентадиеноноовый комплекс хрома, который быстро разлагается с выделением тетрациклиона³⁴.

Карбонильные производные марганца $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ или $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ реагируют с ацетиленом при повышенных давлениях и температуре с об-

разованием 156–158

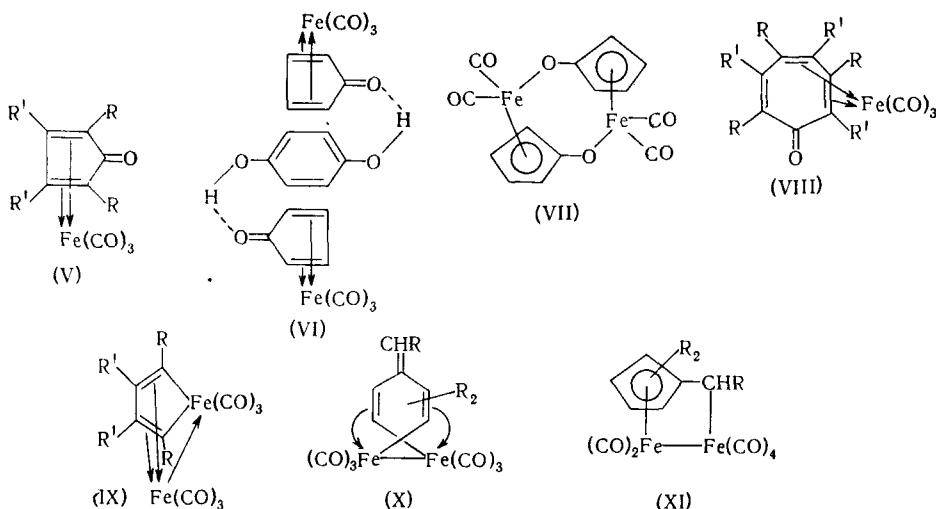
Реакция бутина-2 с $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ на солнечном свете приводит к образованию смеси продуктов, одним из которых является дурохинон¹⁵⁹. По-видимому, он образуется из промежуточного дурохинонового комплекса



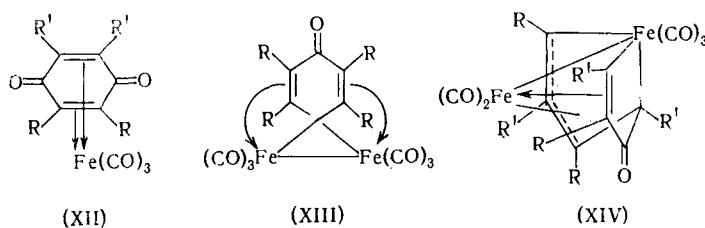
Наиболее характерными продуктами реакций ацетиленов с карбонилами железа являются металлоорганические комплексы с новыми лигандами, образованными в результате циклоолигомеризации ацетиленов с участием карбонильной группы и/или атома железа. Некоторые типы комплексов образуются только из ацетилена или его монозамещенных, другие — из дизамещенных ацетиленов.

При взаимодействии ацетиlena с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^{8, 143} или $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ^{158, 160–164} получены комплексы (см. схему 1) с циклопентадиеноноовым (V—VII), тропоновым (VIII) лигандами и металлоциклические продукты (IX—XI) ($R, R' = \text{H}$).

Схема 1

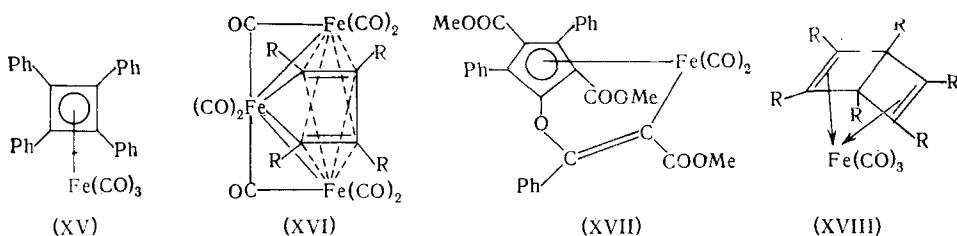


Для диалкилацетиленов характерно образование комплексов хинонов (XII)^{24, 185}, а также комплексов типа (XIII)^{22, 186} и (XIV)¹³⁸:



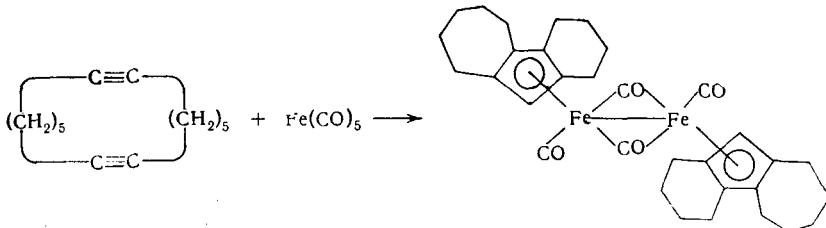
Из диарилацетиленов получены циклобутадиеновые (XV) и циклопентадиеноевые (V) комплексы, а также ди- и трехъядерные металлоциклические комплексы (IX), (XIII) и (XVI)^{22, 23, 187-173}. Из диферроценилацетиленов получены комплексы типов (V), (IX), (XIII), (XVI)³⁰.

Из метилового эфира фенилпропиоловой кислоты и нонакарбонила железа синтезирован комплекс (XVII)¹⁷⁴. Продукту реакции диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, приписана структура комплекса с гексазамещенным дьюаровским бензолом в качестве лиганда (XVIII)¹⁷⁵:

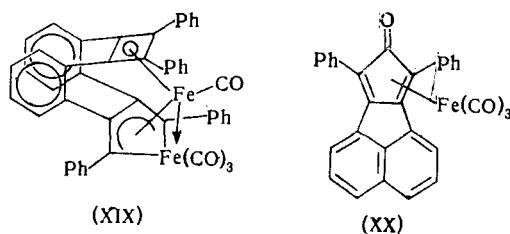


Фторацетилены образуют комплексы, аналогичные **V** и **IX**^{84, 176-178}. В реакции дифенилбутадиена с карбонилами железа принимает участие

только одна из двух тройных связей, при этом образуются изомерные комплексы типов V, IX и др. с фенил- и фенилэтинилзамещенными лигандами²⁶. В случае несопряженных ацетиленов в реакции участвуют обе тройные связи, например¹⁷⁹:



При реакции *o*-бис-(фенилэтинил)бензола с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ образуется ряд комплексов¹⁸⁰, один из них имеет структуру (XIX)¹⁸¹. Из 1,8-бис-(фенилэтинил)нафталина и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ получен ацециклоценжелезо-трикарбонил (XX)¹⁸²:

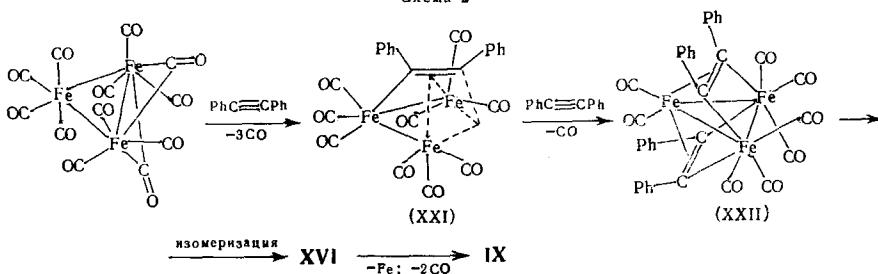


Многие из описанных выше железоорганических продуктов могут быть получены при взаимодействии ацетиленовых π-комплексов железа $\text{RC}_2\text{RFe}(\text{CO})_4$ и $\text{RC}_2\text{RFe}_2(\text{CO})_7$ с ацетиленами¹⁸³.

Структуры комплексов железа устанавливались на основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии, химических свойств, а в ряде случаев также встречным синтезом. Рентгеноструктурные исследования проведены для следующих комплексов: (V)¹⁸³, (VIII)^{184, 185}, (IX)¹⁸⁶, (X)^{187, 188}, (XI)^{188, 189}, (XIII)^{190, 191}, (XIV)¹⁹², (XV)¹⁹³, (XVI)¹⁹⁴, (XVII)¹⁷⁴, (XIX)¹⁸¹.

На примере реакции толана с трижелезододекакарбонилом удалось проследить образование феррацикlopентадиеновой структуры. Из продуктов реакции в мягких условиях выделены с низким выходом трехъядерные комплексы, содержащие один¹⁹⁵ и два^{22, 194} ацетиленовых лиганда. Установление структур этих промежуточных комплексов рентгеноструктурным анализом позволило восстановить картину постепенного превращения ацетиленового лиганда в металлоцикл (см. схему 2). В первой стадии реакции происходит замещение карбонильных групп в $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ на молекулу ацетиленла (XXI). В результате дальнейшего замещения CO образуется фиолетовый комплекс (XXII), содержащий два независимо координированных ацетиленовых лиганда. Затем фиолетовый комплекс перегруппированывается в черный изомер (XVI), содержащий феррацикlopentадиеновый фрагмент. В последней стадии происходит отрыв одного из атомов железа и образование устойчивого металлокиклического биядерного комплекса (IX).

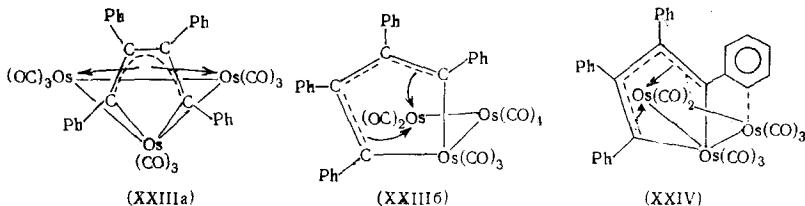
Схема 2



При взаимодействии фенилацетиленов с карбонилами железа получены комплексы (V), (VII), (IX), (XI), (XIV), из *p*-бромфенилацетиленов и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ — комплекс (X)^{23, 138, 198}.

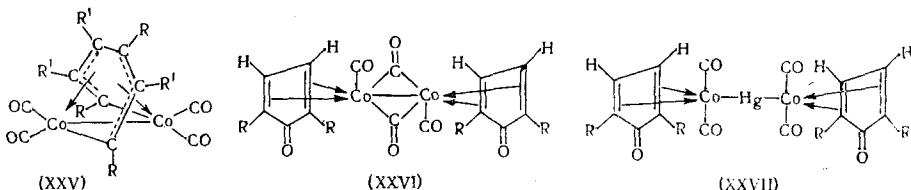
Характерной особенностью поведения додекакарбонилов рутения и осмия по сравнению с соответствующим карбонилом железа в реакции с ацетиленами является большая устойчивость металлического кластера. При кипячении толана с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в петролейном эфире выделены комплексы, аналогичные соответствующим комплексам железа (V), (IX) и (XVI)^{197–202}. Диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты в условиях реакции количественно тримеризуется в $\text{C}_6(\text{COOCCH}_3)_6$.

Реакция $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ с бутином-2 протекает с образованием осмievых аналогов (V) и (IX)²⁰³. В случае толана образуется $(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2\text{Os}_3(\text{CO})_9$ (XXIII), который может быть изображен с помощью альтернативных структур (XXIII α) и (XXIII β)²⁰⁴, и комплекс $(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2\text{Os}_3(\text{CO})_8$ ^{204, 205}, который по данным рентгеноструктурного анализа имеет структуру (XXIV)²⁰⁶.



При действии окиси углерода на **XXIII** образуется аналог **IX**.

Карбонили кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ реагируют с ацетиленами с образованием ацетиленовых π -комплексов $\text{RC}_2\text{R}'\text{CO}_2(\text{CO})_6$ и $\text{RC}_2\text{R}'\text{CO}_4(\text{CO})_{10}$ и продуктов их циклоолигомеризации — комплексов (XXV) и (XXVI), а также соответствующих цикlopентадиенононов, бензолов^{25, 178, 207–211}. Структура (XXV) установлена рентгеноструктурным анализом²¹².

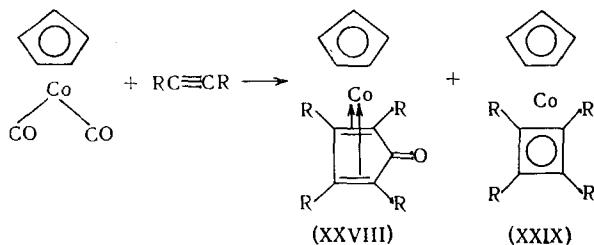


Тетракарбонилкобальтат ртути с дизамещенными ацетиленами образует ацетиленовые комплексы, в то время как в случае монозамещенных ацетиленов реакция протекает без отщепления ртути с образованием цикlopентадиеноных комплексов (XXVII)^{25, 138, 213}. Для некоторых мо-

нозамещенных ацетиленов получены комплексы $R_2C_4H_2Co_4Hg_2(CO)_{12}$, содержащие, по-видимому, циклобутадиеновый лиганд.

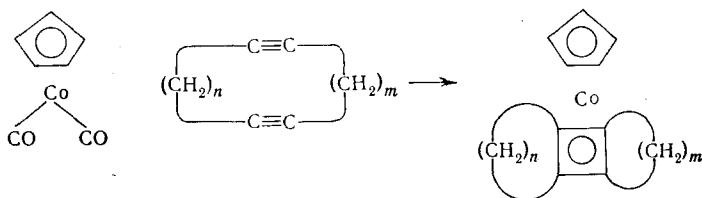
При взаимодействии ацетилендикобальтгексакарбонилов с ацетиленами, отличными от координированных с атомом металла, образуются изомеры замещенных бензолов и цикlopентадиенононов, частично с включением первоначального комплексносвязанного ацетиlena^{25, 214-217}.

Дизамещенные ацетилены димеризуются на π -цикlopентадиенилкобальтдикарбониле с образованием цикlopентадиенононов (XXVIII) и циклобутадиенононов (XXIX) комплексов, а также гексазамещенных бензолов и тетразамещенных цикlopентадиенононов^{218, 219}:

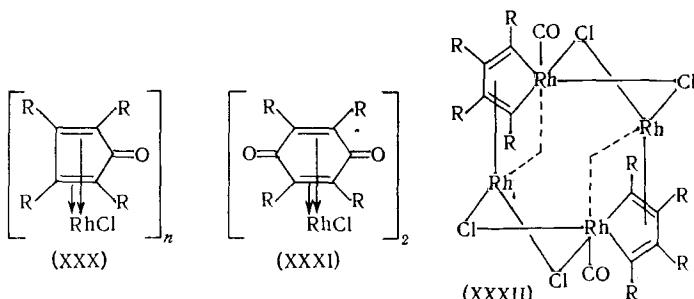


Проведен рентгеноструктурный анализ XXVIII^{220, 221}.

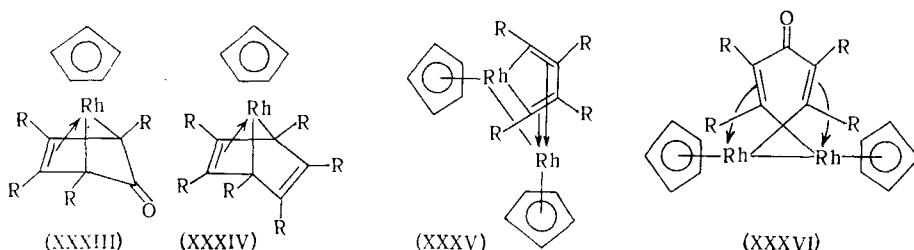
В зависимости от R реакция протекает с образованием только комплексов (XXVIII)^{84, 159, 222, 223} или (XXIX)²²⁴. Макроциклические алкадины претерпевают трансаннулярную циклизацию^{225, 226}:



Реакция дизамещенных ацетиленов с хлородикарбонилродием приводит к образованию, в зависимости от ацетиленов, цикlopентадиенононов и хинонов и их π -комплексов (XXX) и (XXXI), а также комплексов, содержащих металлоциклический фрагмент (XXXII)^{33, 222, 227-229} (структура XXXII установлена рентгеноструктурным анализом²³⁰), и гексазамещенных бензолов:



При реакции π -цикlopентадиенилкарбонилродия с ГФБ образуются комплексы (XXXIII) и (XXXIV)²²², а также металлоциклические комплексы (XXXV) и (XXXVI)²³¹. Структура (XXXIV) установлена рентгеноструктурным анализом²³²:



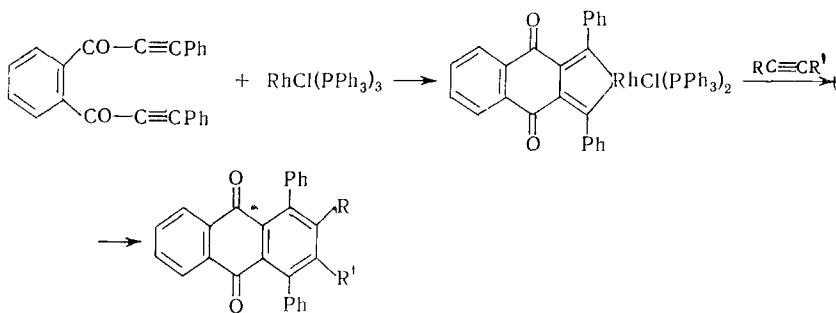
Комплексы (XXXIII), (XXXIV) и (XXXVI) получены также при действии ГФБ на ацетиленовый комплекс $[C_5H_5Rh(CO)]_2(CF_3C_2CF_3)$.

В случае бис-(пентафторфенил)ацетиlena получены пентафторфенильные аналоги (XXXIII) и (XXXV) и гексакис-(пентафторфенил)бензол^{223, 233, 234}. Комpleксы (XXXIV) получены также из $Me_5C_5\bar{E}(OAc)_2H_2O$ ($\bar{E}=Rh, Ir$) и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты в отсутствии водорода²³⁵.

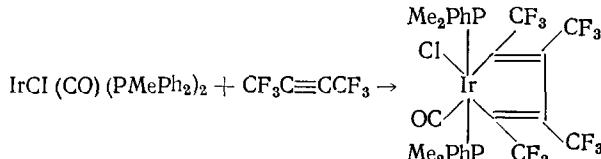
При реакции $Ni(CO)_4$ с толаном¹⁹ или циклооктином¹²⁹ образуются соответствующие циклопентадиеноны и их комплексы с никелем.

2. Реакции ацетиленов с фосфиновыми, арсиновыми и стибиновыми комплексами металлов

Как и в случае карбонилов, замещение фосфинового и других подобных лигандов при действии ацетилена часто сопровождается образованием продуктов циклоолигомеризации. Родий и иридий при этом образуют металлоциклические продукты. Так, например, из $RhCl(EPh_3)_3$ ($E=Sb, As$) и ГФБ^{236–238}, $RhCl(PPh_3)_3$ и о-бис-(арилпропионил)бензола и 2,3-бис-(фенилпропиноил)нафтилина^{239–243} получены родиациклогептадиеновые комплексы, которые могут далее реагировать с ацетиленами, превращаясь в производные бензола:



Аналогичные превращения осуществлены для комплексов иридия²⁴⁴:



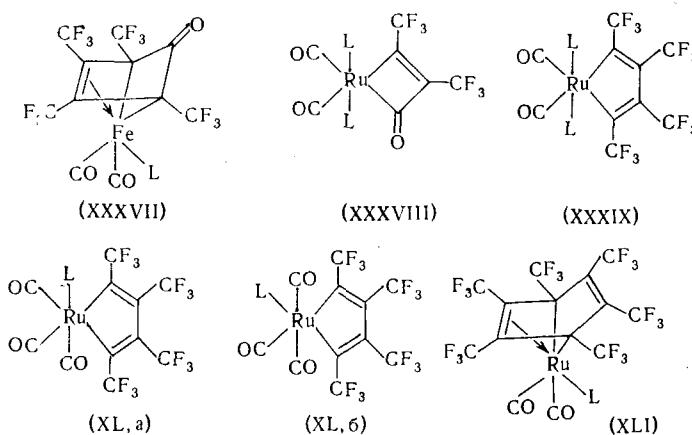
Реакции протекают через промежуточно образующиеся ацетиленовые π-комpleксы, которые были выделены при проведении реакции в более мягких условиях.

Описана циклотримеризация ГФБ в присутствии тетракис-(диметилфениларсин)никеля с образованием $(PhMe_2As)_2NiC_6(CF_3)_6$ ²⁴⁵.

3. Реакции ацетиленов с карбонилфосфиновыми и карбонилфосфитными комплексами металлов VIII группы

Изучена фотохимическая реакция ГФБ с комплексами металлов триады железа типа *транс*- $\mathcal{E}(\text{CO})_3\text{L}_2$, где L =*трет.*-фосфин или фосфит²⁴⁶. Характер продуктов реакции зависит прежде всего от металла и в меньшей степени от условий реакции. В случае железа с избытком ГФБ получены комплексы (XXXVII). Комплексы рутения реагируют по-разному в зависимости от условий реакции. Из эквимольных количеств $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ и ГФБ получен комплекс (XXXVIII). В присутствии избытка ГФБ образуются комплексы (XXXIX) и (XL, а, б). Если реакцию проводить при более длительном облучении, образуется комплекс (XL1) см. схему 3.

Схема 3



Комплексы осмия не вызывают циклоолигомеризацию ГФБ.

4. Реакции ацетиленов с некоторыми π -комплексами переходных металлов

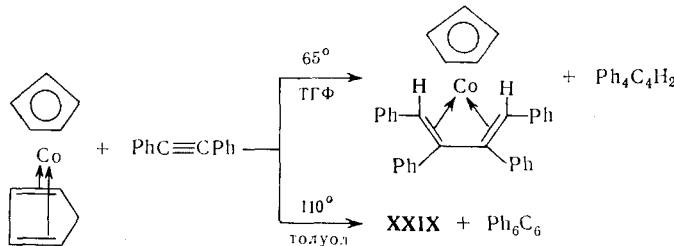
Дициклопентадиенилтитан в момент образования реагирует с толаном²⁴⁷ или пропином²⁴⁸ с образованием III. Этот же комплекс наряду с небольшим количеством гексафенилбензола образуется при термо-распаде *бис*-(π -цикlopентадиенил)- σ -дифенилтитана в присутствии толана²⁴⁹.

Комплекс родия с норборнадиеном (NBD) реагирует с избытком бутина-2 с образованием аренового комплекса²⁵⁰.



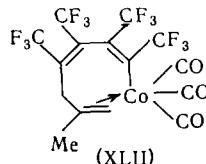
В ряде случаев ацетилен замещает органический π -лиганд, при этом две или три молекулы ацетиленов образуют новый лиганд. Так, из кобальтоцена и дизамещенных ацетиленов²⁵¹, в том числе макроциклических алкадинов²²⁵, получены комплексы (XXIX). Комплексы (XXIX) образуются также из цикlopентадиенилкобальтциклооктатетраена^{252, 253} или цикlopентадиенилкобальтциклооктадиена-1,5^{251, 252}.

Толан с π -цикlopентадиенилкобальт- π -цикlopентадиеном реагирует по схеме ²⁵³:

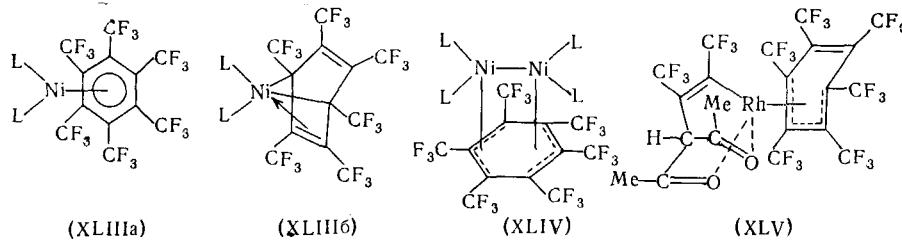


α с циклооктатетраенжелезотрикарбонилом образует комплексы (IX) и (XV) ²⁵³⁻²⁵⁵.

При взаимодействии (π -2-метиаллил)трикарбонилкобальта с ГФБ наряду с полимеризацией имеет место образование продукта внедрения двух молекул ацетиlena по связи кобальт — аллил (XLII) ²⁵⁶.

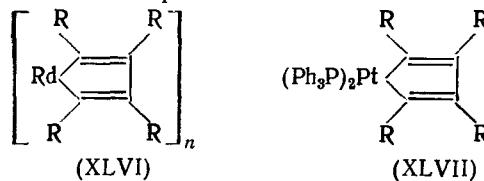


Бис-(циклооктадиен-1,5)-никель реагирует с ГФБ с образованием моноядерного комплекса (XLIIIa) или (XLIIIb) и биядерного комплекса (XLIV) ($L_2 = 1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}$) ²⁴⁵:



Описано вытеснение циклооктадиена-1,5 гексафторбутином-2 из ацетилацетоната(циклооктадиен)родия ²⁵⁷. По данным рентгеноструктурного анализа, продукт реакции имеет структуру (XLV) ²⁵⁸.

Изучено действие некоторых ацетиленов на дibenзальакетоновые комплексы $\mathcal{E}(\text{DBA})_2$ ($\mathcal{E} = \text{Pd, Pt}$) и $\text{Pt}(\text{DBA})_3$ ^{259, 260*}. Продуктом реакции палладиевого комплекса с диметиловым эфирем ацетилендикарбоновой кислоты является палладиацикlopентадиен (XLVI), который при нагревании с ацетиленами $\text{R}'\text{S}\equiv\text{CR}'$ образует гексазамещенные бензолы. В случае $\text{R}'=\text{COOMe}$ реакция становится катализитической.



* В комплексах этого типа связь металл — лиганд осуществляется за счет π -системы карбонильной группы.

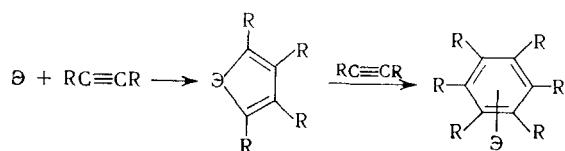
Структура (XLVI) установлена на основании химического поведения, а также спектральных данных. Ассоциация индивидуальных молекул обусловлена участием сложно-эфирной группировки в координации с металлом по типу: $\text{--C}(\text{OME})=\text{O}\text{--Pd}$. Платиновые комплексы реагируют с диметиловым эфиrom ацетилендикарбоновой кислоты медленнее, чем палладиевый аналог. Образующийся металлоциклический продукт выделен в виде трифенилфосфинового производного (XLVII). Из продуктов реакции выделен также гексаметилмеллитат, что свидетельствует о более легком превращении металлоцикlopентадиена в бензол в случае платины.

5. Реакции циклоолигомеризации ацетиленов с участием σ -производных переходных металлов

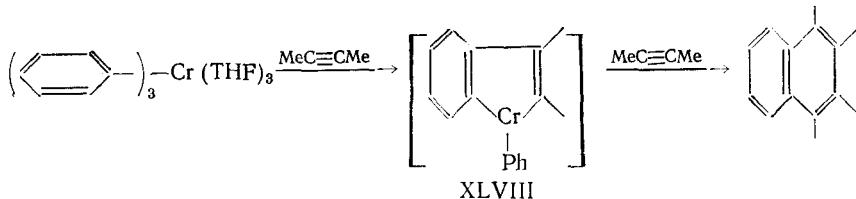
При взаимодействии *tris*-тетрагидроураната трифенилхрома с бутином-2 образуется ряд органических и хроморганических продуктов²⁶¹⁻²⁶⁴. Направление реакции определяется соотношением реагентов. Так, при использовании менее 4 молей бутина на 1 моль Ph_3Cr образуется 1,2,3,4-тетраметилнафталин и его π -комплекс. Избыток ацетиlena способствует образованию гексаметилбензола. При соотношении $\text{Ph}_3\text{Cr} : \text{C}_4\text{H}_6 = 1 : 6$ образуется 40% тетраметилнафталина и 55% гексаметилбензола и небольшие количества соответствующих π -комплексов.

По мнению авторов, механизм реакции заключается в замещении молекул ТГФ в $\text{Ph}_3\text{Cr}(\text{THF})_3$ на ацетилен. Координированные молекулы ацетиlena циклизуются с образованием ароматических систем и соответствующих π -комплексов. Влияние соотношения реагентов на состав продуктов реакции свидетельствует о том, что вытеснение молекул ТГФ ацетиленом происходит ступенчато. σ -Связанная с хромом фенильная группа также может участвовать во внутримолекулярной реакции, в результате образуется тетраметилнафталин.

Высказано предположение о возможном образовании пятичленного металлоцикла, который далее присоединяет третью молекулу ацетиlena, превращаясь в π -связанное бензольное кольцо²⁶⁵:

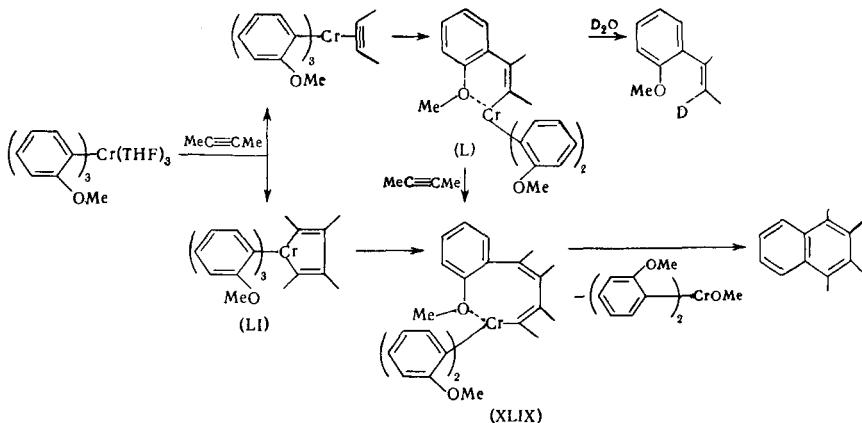


Для объяснения образования тетраметилнафталина предложена схема, включающая стадии внедрения бутина по σ -связи фенил—хром с образованием стирилхрома, циклизации его в «бензхромол» (XLVIII) и взаимодействии бензхромола со второй молекулой бутина²⁶⁶:



Однако предположение об образовании **XLVIII** в качестве предшественника тетраметилнафталина встречает возражения²⁸⁷. При взаимодействии бутина-2 с *трис*-(2-метоксифенил)хромом образуется 1,2,3,4-тетраметилнафталин наряду с *цикло*-2-(2-метоксифенил)бутином-2 и 2,3-бис-(2-метоксифенил)бутеном-2. Так как отщепление метоксигруппы из *o*-анизильного радикала наблюдается только при образовании тетраметилнафталина, авторы считают более вероятным его предшественником *o*-анизилбутадиенхромовый продукт (**XLIX**). Последний, в свою очередь, может образоваться в результате взаимодействия σ -винильного производного хрома (*L*) со второй молекулой бутина, либо в результате переноса арильной группы внутри металлоцикла, образованного из двух молекул ацетиленов (*LI*), см. схему 4.

Схема 4



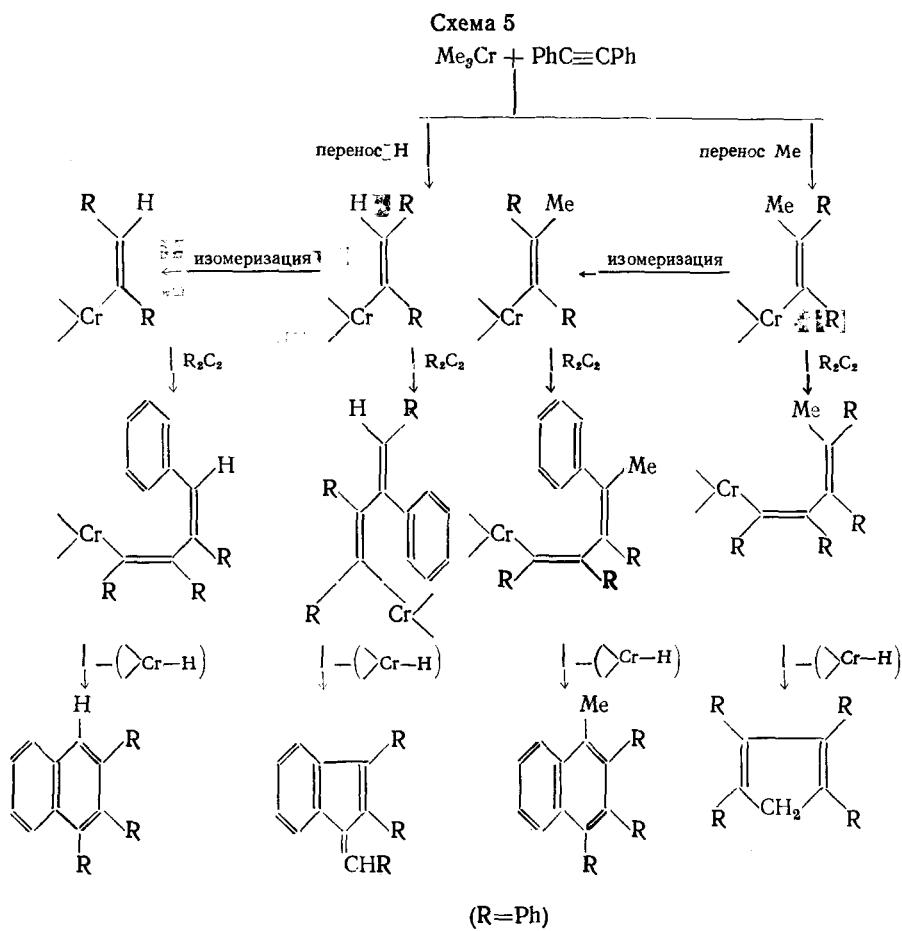
Толан с трифенилхромом не образует ареновых комплексов, а только гексафенилбензол, тетрафенилнафталин, 9,10-дифенилфенантрен, терфенил и тетрафенилэтилен^{262, 288}. Ацетилен и монозамещенные ацетилены полимеризуются. При -70° из ацетиlena получены *транс*-изомеры 1,6-дифенилбутадиена-1,3, а также бифенил и сопряженный *транс*-

полиен $(\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2)_n$ ²⁸⁹. ГФБ образует линейный полимер⁸⁴.

В качестве циклизующих агентов могут быть использованы различные арильные производные хрома^{262, 270, 271}. Если *ортого*-положения блокированы, например, в случае тримезитилхрома, то единственным продуктом реакции является гексазамещенный бензол.

Подобно фенильной, алкильная группа, σ -связанная с хромом, также может принимать участие в образовании нового цикла^{263, 265, 272}. Так, реакция толана с тетрагидрофуранатом триэтилхрома приводит к образованию помимо гексафенилбензала также 1,2,3,4-тетрафенилбензола, при этом роль атома хрома заключается не только в отрыве атома водорода от Me-группы этильного радикала, но и в дегидрировании образующегося дигидротетрафенилбензола в ароматический продукт. В случае триметилхрома образуются фенильные производные циклопентадиена, бензола и нафталина^{265, 269, 272-275}.

Образование некоторых продуктов реакции может быть интерпретировано в терминах металлгидридного элиминирования в изомерных σ -бутадиенильных производных хрома в соответствии со схемой 5²⁷⁸:



Три-*n*-бутилхром с октином-4 и бутином-2 образуют сложную смесь продуктов, из которой выделены соответствующие гексаалкилбензолы²⁷⁰. Тривинил-²⁷¹ и триаллихром²⁷⁸ с бутином-2 наряду с гексаметилбензолом образуют продукты конденсации с участием σ -группировок. В случае три- β -стирилхрома образуются только гексазамещенные бензолы²⁷⁹.

Описана циклизация бутина в *бис*-(гексаметилбензол)хром при взаимодействии со смесью хлористого хромила и триэтилалюминия^{280, 281}. Метильное производное хрома Li_3CrMe_6 не реагирует с фенилацетиленом²⁷³.

Описана циклотримеризация дизамещенных ацетиленов в присутствии σ -производных двухвалентного хрома^{273, 278, 282}.

σ -Производные двухвалентных марганца и кобальта — дифенилмарганец и димезитилкобальт — циклотримеризуют бутин-2 с образованием гексаметилбензола и ареновых π -комплексов^{283, 284}. Производные нафтилина в этом случае не образуются. π -Комплекс, полученный из Ph_2Mn и бутина-2, имеет структуру бензол(гексаметилбензол)марганца(I)²⁸⁵. Гексаметилбензол образуется при циклотримеризации бутина, тогда как второй σ -связанный лиганд (бензол) образуется из σ -фенильной группы в результате σ - π -перегруппировки.

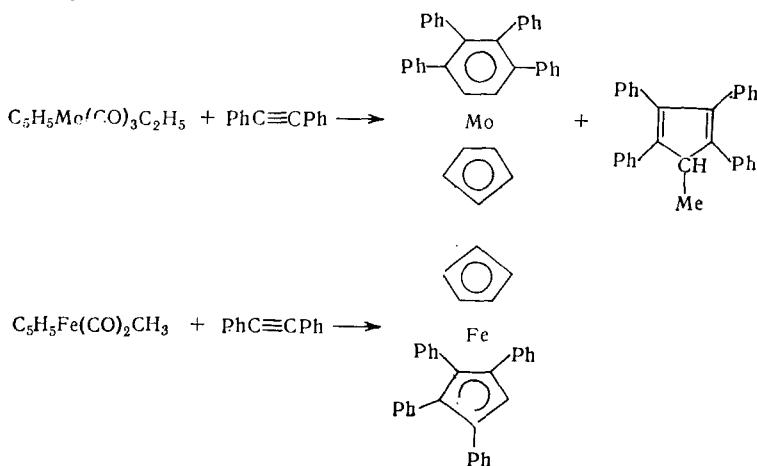
Как правило, реакции циклизации ацетиленов на рассмотренных МОС являются стехиометрическими. Исключение составляет димезитилкобальт, который в реакции с бутином действует как катализатор. При этом всегда образуется постоянное (до 20%) количество соответствующего π -комплекса. Димезитилкобальт реагирует также с ацетиленом: стехиометрическая реакция тримеризации в бензол сопровождается каталитической реакцией образования твердого полимера. В результате реакции образуется также некоторое количество дибензокобальта²⁸⁶.

При реакции толана с димезитилникелем(II) образуется гексафенилбензол и комплекс состава $[(Ph_2C_2)_4Ni]_n$ ^{263, 282, 287}. Диэтилникель также вызывает циклизацию толана в гексафенилбензол и предоставляет этильную группу для смешанной циклизации. Однако никель, являясь более слабым акцептором водорода, чем хром, не способен отщепить водород от дигидробензольного соединения — 1,2,3,4-тетрафенилциклогексадиена-1,3, который и является конечным продуктом этой реакции²⁷². ГФБ полимеризуется под действием диэтилникеля⁸⁴.

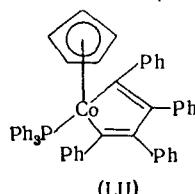
Толан циклизуется также в присутствии димезитилжелеза^{263, 282}.

Метильные производные ряда металлов Э(Me)_n (Э=Ti, Zr, V, Nb, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Pd) реагируют с толаном, образуя гексафенилбензол, тетрафенилцикlopентадиен и 1,2,3-трифенилнафталин^{265, 273}. При взаимодействии толана с (Ph₃P)₃RhMe получены: трифенилнафталин, тетрафенилбутадиен и продукт циклизации с включением σ -метильной группы — тетрафенилцикlopентадиен²⁸⁸.

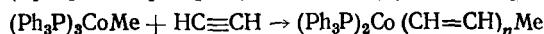
Толан с σ -алкил- π -цикlopентадиенилкарбонилами молибдена и железа циклоолигомеризуется с внедрением σ -связанной с металлом алкильной группы^{254, 289}:



Реакция толана с π -цикlopентадиенилтрифенилфосфинкобальт(III) иодидом в присутствии изопропилмагнийбромида приводит к образованию металлоциклического комплекса (LII)^{290, 291}:

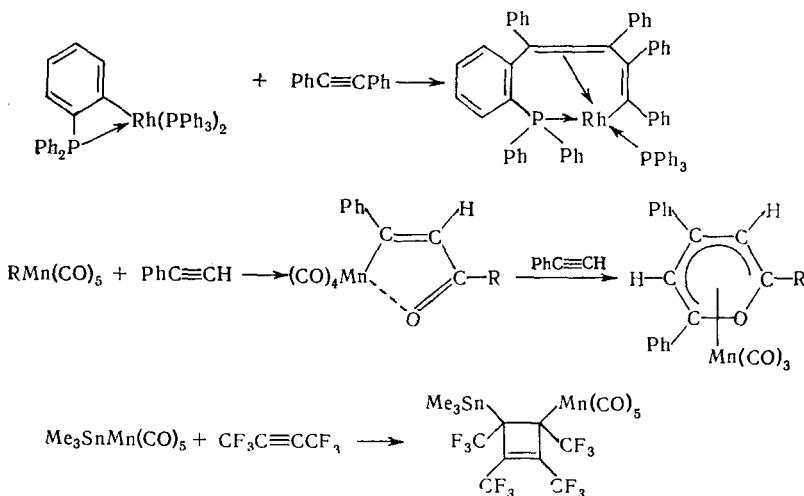


Ацетилен и фенилацетилен претерпевают линейную олигомеризацию на σ -метил-тристрифенилфосфин кобальта(І) ²⁹². Например:



Описано внедрение двух молекул производных ацетилена по σ -связям $\text{Rh}-\text{C}$ ²⁹³ (структура продукта подтверждена рентгеноструктурным анализом ²⁹⁴), $\text{Mn}-\text{C}$ ²⁹⁵, и $\text{Mn}-\text{Sn}$ ²⁹⁶ (см. схему 6).

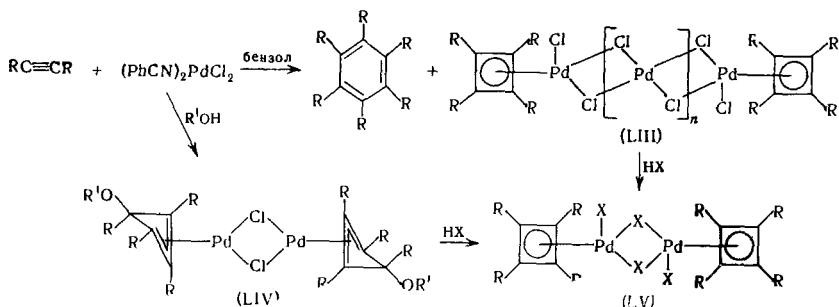
Схема 6



При взаимодействии бутина-2 с σ -трифторметильным производным платины получен циклобутадиеновый комплекс ²⁹⁷.

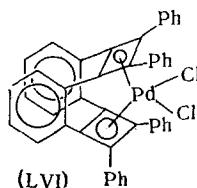
6. Реакции ацетиленов с солями переходных металлов

Наиболее подробно изучено превращение ацетиленов с соединениями двухвалентного палладия. Реакция протекает по разным направлениям в зависимости от характера заместителей, условий и т. д. Из диарилацетиленов под действием хлористого палладия или его бензонитрильного комплекса $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ (БНП) в бензоле наряду с гексазамещенными бензолами образуются также π -циклобутадиеновые комплексы (LIII) ^{100–103}. При проведении реакции в спирте ^{100, 103, 298–303} получаются эндо-этоксицикlobутенильные комплексы (LIV) ¹⁰³ (структура LIV установлена рентгеноструктурным анализом ³⁰⁴), которые под влиянием галоидоводородных кислот превращаются в циклобутадиеновые комплексы (LV).

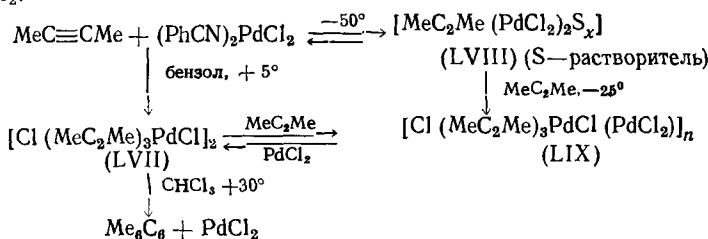


Циклобутадиеновые комплексы не являются промежуточными продуктами при синтезе бензолов^{100, 260, 305}. Так, например, реакция LIII с трибутилфосфином в присутствии толана приводит к образованию соответствующего циклооктатетраена с выходом 92%; при этом не образуется даже следов гексафенилбензола.

Из трет.-бутилфенилацетилена и БНП получены комплексы (LV); образования продуктов циклотримеризации при этом не наблюдается^{178, 306}. Структура циклобутадиенового комплекса (LVI) присуща также комплексу, полученному из *o*-бис-(фенилэтинил)бензола и $PdCl_2$ ^{307, 308}:

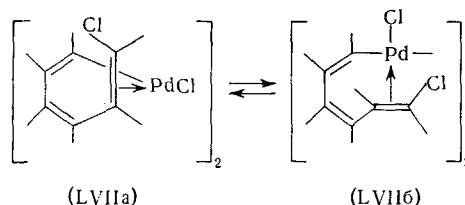


Ацетилены, содержащие менее объемистые заместители, ведут себя отлично от рассмотренных выше. Бутин-2 реагирует с $PdCl_2$ в бензоле с образованием комплекса **LVII**^{260, 309, 310}. При проведении реакции в хлороформе обнаружены два промежуточных продукта — ацетиленовый- π -комплекс (**LVIII**) и комплекс(**LIX**), отличающийся от **LVII** содержанием $PdCl_3$:

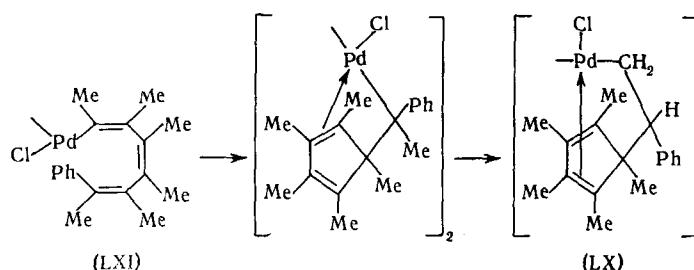


LVII при нагревании разлагается с образованием гексаметилбензола; при обработке трифенилfosфином, -арсином или -стибином на холода образуется 5-винилпентаметилцикlopентадиен с небольшим количеством гексаметилбензола.

На основании физико-химических данных и характера химических превращений комплексу приписана структура продукта внедрения трех молекул ацетилена по связи $Pd - Cl$ ^{260, 310, 311}. В этом комплексе лиганд может существовать в виде двух конформеров (LVIIa) и (LVIIb):



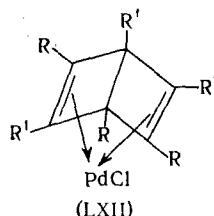
При реакции бутина-2 с «фенилпалладийхлоридом» образуется комплекс, имеющий структуру (LX), по-видимому, в результате циклизации LXI с последующим 1,2-гидридным перемещением³¹²:



В результате реакции метилфенилацетиена с БНП в бензоле паряду с ожидаемыми 1,2,4- и 1,3,5-изомерами триметилтрифенилбензола (выходы 58 и 39%) образуется небольшое количество (3%) 1,2,3-изомера^{102, 280, 310}.

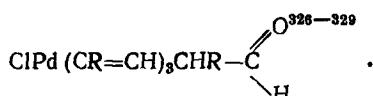
Имеется сообщение об образовании из метил- и этилфенилацетиленов с PdCl_2 паряду с гексазамещенными бензолами также комплексов, содержащих тетрамеры ацетиленов, состава $(\text{PhC}_2\text{R})_4\text{PdCl}$ и $(\text{PhC}_2\text{R})_4\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ ^{280, 310}.

Продукту реакции диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты с БНП приписана структура комплекса дьюаровского бензола (LXII, $\text{R}=\text{R}'=\text{COOMe}$)¹⁷⁵:

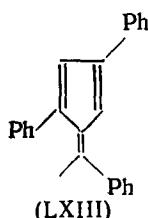


Ацетилен и его монозамещенные производные линейно олигомеризуются под влиянием солей палладия. Так, при обработке ацетиленов PdCl_2 в качестве главного продукта реакции образуется *транс*-алкаполиен-1,3,5,7...³¹⁴. В случае ацетиlena, винил- и фенилацетиленов выделены устойчивые σ -металлоорганические полиеновые продукты общей формулы $\text{ClPd}(\text{CR}=\text{CR}')_n\text{X}$ ³¹⁵⁻³²¹. Аналогичные превращения претерпевают ацетиленовые соединения в растворах хлорида родия(III)³²¹.

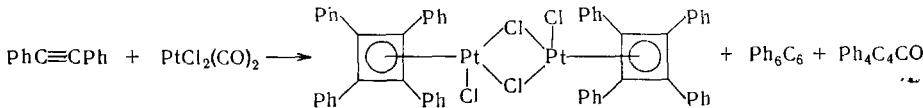
Изучено взаимодействие диалкилэтинилкарбинолов с PdCl_2 в водных растворах³²²⁻³²⁵. На основании данных ИК-спектров для комплексов предложена структура



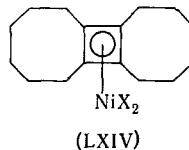
При реакции фенилацетиленов с БНП получены фульвен (LXIII) и тетрамеры неизвестного строения, предположительно дигидропенталены²⁸⁰. О взаимодействии БНП с другими монозамещенными ацетиленами см.^{310, 330-332}.



В отличие от солей палладия, производные двухвалентной платины образуют с ацетиленами главным образом ацетиленовые π -комpleксы. Реакция циклоолигомеризации описана лишь на одном примере³³³:



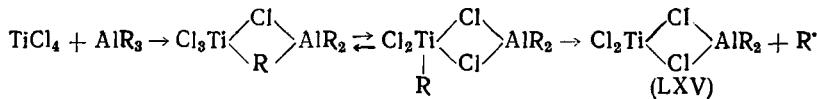
Соли никеля реагируют с циклооктином с образованием комплекса, которому приписана циклобутадиеновая структура (LXIV)¹²⁹. Другим продуктом реакции является соответствующее производное бензола.



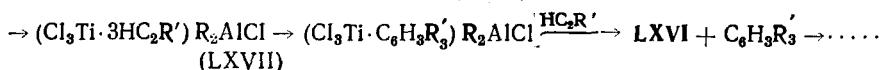
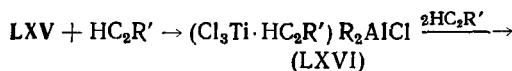
Высказано предположение о возможности образования циклобутадиенового комплекса золота $[(C_4H_4)AuCl_2]^+$ ³³⁴ при пропускании ацетиlena в растворы $AuCl_3$ ³³⁵.

IV. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИИ ЦИКЛООЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНОВ НА СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вопрос о механизме реакций циклоолигомеризации и полимеризации ацетиленов в настоящее время является объектом пристального внимания многих химиков. Проведение кинетических исследований встречает большие трудности вследствие высокой скорости и большого теплового эффекта этих процессов¹⁷. Такие исследования осуществлены на примере реакции циклотримеризации гексина-1 в присутствии катализической системы $i\text{-Bu}_3Al$ — $VOCl_3$, которая протекает со сравнительно невысокой скоростью. Реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка по алкину⁵⁷. Показано, что в присутствии $i\text{-Bu}_3Al$ — $TiCl_4$ ⁶⁸ каталитической активностью обладает трехвалентная форма титана. Образование катализического комплекса (LXV) протекает по схеме:



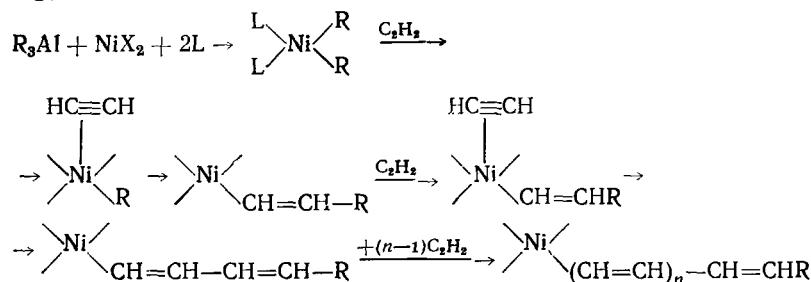
Молекула ацетиlena взаимодействует с атомом титана, входящим в катализический комплекс, с образованием моноацетиленового комплекса (LXVI), который далее в стадии, определяющей скорость процесса, присоединяет две молекулы ацетиlena. В октаэдрическом комплексе (LXVII) три молекулы ацетиlena циклизуются с образованием производного бензола, который вытесняется из комплекса новой молекулой ацетиlena, и т. д.:



Для реакции полимеризации фенилацетиlena в присутствии катализической системы Et_3Al — $TiCl_3$ установлен первый порядок по мономеру³³⁶. Авторы полагают, что механизм образования циклических про-

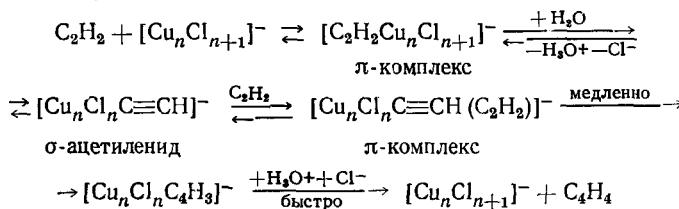
дуктов определяется не одновременным актом взаимодействия трех мономерных единиц, а отрывом линейного тримера от катализического центра с замыканием в цикл.

Изучена кинетика полимеризации ацетилена в присутствии $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ — $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ³³⁷. Реакция инициирования имеет первый порядок по мономеру, а реакция роста — близкий к нулевому. Предложена следующая схема реакции, включающая стадии образования ацетиленового π -комплекса с последующим внедрением координированного ацетилена по σ -связи $\text{Ni}—\text{C}$:



При взаимодействии ацетилена с $i\text{-Bu}_3\text{Al-Ni}(\text{acac})_2$ в гептане в присутствии стабилизирующих лигандов (трифенилfosfina или бипиридила) удалось выделить промежуточные комплексы с участием мономера состава $i\text{-Bu}_2\text{Ni}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{Bipy}$ и $i\text{-Bu}_2\text{Ni}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot(\text{PPh}_3)_2$. Эти комплексы полимеризуют ацетилен при -10° .

На основании изучения кинетики процесса димеризации ацетилена в винилацетилен в присутствии комплексов меди(I) для этой реакции предложен механизм, включающий стадии образования ацетиленового π-комплекса, его превращения в σ -ацетиленид с последующим внедрением второй молекулы ацетилена по σ -связи $\text{Cu}-\text{C}$.³³⁸⁻³⁴⁰



В ряде работ изучено влияние полярности растворителя и различных добавок на реакцию циклоолигомеризации. Найдено, что циклотримеризация ацетиленов, катализируемая карбонилами металлов, катализаторами типа Циглера — Натта, нечувствительна к изменению полярности растворителя. Это позволило ряду авторов^{20, 44, 83} высказать гипотезу о том, что протекание этих реакций по ионному механизму маловероятно. Однако в последнее время представления об ионном механизме получают все большее признание. Эти представления будут рассмотрены ниже.

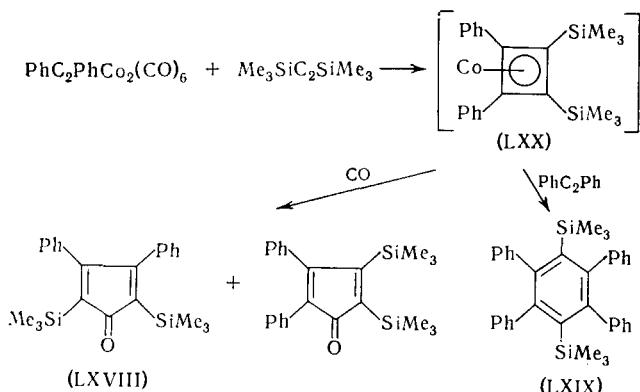
В большинстве работ суждения о механизме взаимодействия ацетиленов с соединениями переходных металлов основываются, как правило, на характере конечных продуктов реакции и структуре промежуточных продуктов.

В настоящее время общепризнано, что первой стадией реакции является координация ацетилена на металле по типу π -комплекса. Выше неоднократно указывалось на образование ацетиленовых π -комплексов в определенных условиях и возможность получения из них продуктов циклоолигомеризации ацетиленов.

По вопросу о путях дальнейшего превращения координированного ацетилена в конечный продукт реакции существуют две основные точки зрения. Первая заключается в том, что координированные молекулы ацетилена реагируют между собой с образованием новых C—C-связей и замыканием углеродного цикла. При этом образование шести- или восьмичленного цикла может происходить либо путем одновременного замыкания трех (соответственно четырех) связей C—C, либо через промежуточное образование циклобутадиенового кольца. Вторая точка зрения предполагает превращение ацетиленового π-комплекса в σ-соединение (металлоцикл, σ-этинильное или σ-винильное производное) с последующим внедрением ацетилена по связи металл—углерод.

Гипотеза о промежуточном образовании циклобутадиеновых комплексов неоднократно высказывалась рядом авторов^{142, 334, 341}. Доводом в пользу этой гипотезы служит превращение ацетиленового комплекса ниobia в диацетиленовый и далее в смешанный циклобутадиен-ацетиленовый, который при нагревании выделяет гексафенилбензол^{146, 149} (см. выше).

При нагревании дифенилацетилендикобальтгексакарбонила с *бис*-(trimетилсилил) ацетиленом наряду с другими продуктами реакции неожиданно образуются 3,4-дифенил-2,5-*бис*-(trimетилсилил) циклопентадиенон (LXVIII) и 2,3,5,6-тетрафенил-1,4-*бис*-(trimетилсилил) бензол (LXIX)^{25, 138, 168}. Наиболее вероятный механизм синтеза этих продуктов, по мнению авторов, заключается в промежуточном образовании циклобутадиенового комплекса (LXX), который затем может расширять цикл в любом направлении:



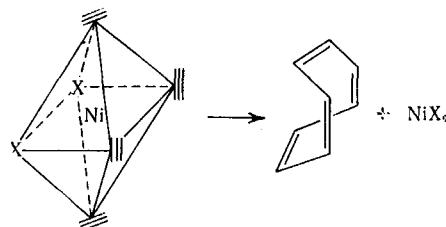
Вопрос о возможности промежуточного образования циклобутадиеновых комплексов при циклотримеризации ацетиленов изучен на примере 1,1,1-тридейтеробутина-2^{266, 342, 343}. В случае протекания реакции через циклобутадиеновый комплекс следовало ожидать образования всех трех возможных изомерных бензолов. Изомер 1,2,3-(CD₃)₃-4,5,6-Me₃C₆H₃ отсутствует в продуктах реакции с участием трифенилхрома димезитилкобальта, дикобальтотактарбонила, бис-(акрилонитрил)никеля и *i*-Bu₃Al-TiCl₄. В присутствии AlCl₃ 1,2,3-изомер образуется количественно, исходя из предположения о промежуточном образовании циклобутадиеновой структуры *, под действием же БНП его выход является промежуточным между двумя крайними значениями. Как уже упоминалось, аналогичные результаты получены при циклизации фенилметил-

* Бутин-2 реагирует с AlCl_3 в более мягких условиях с образованием дьюаровского гексаметилбензола³⁴⁴. Этот результат также согласуется с предположением о промежуточном образовании циклобутадиеновой структуры с последующим присоединением молекулы ацетилена по типу реакции диенового синтеза.

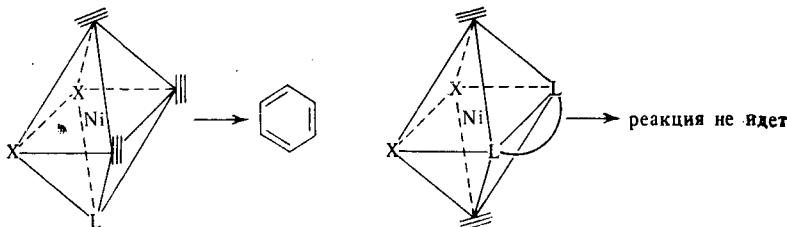
ацетилена в присутствии БНП^{102, 310}, что не противоречит циклобутадиеновой гипотезе. Однако, как было показано^{100, 305}, циклобутадиеновые комплексы палладия не являются промежуточными продуктами при синтезе бензолов. Полагают, что за образование «неожиданных» изомеров ответственны динамические процессы в промежуточном комплексе (LVII), сопровождающиеся миграцией заместителей²⁶⁰.

Гипотезу об одновременной координации нескольких молекул ацетилена вокруг атома металла впервые высказал Реппе¹²², она получила дальнейшее развитие в работах^{80, 83, 345–348} (см. также^{349, 350}). Реакция циклоолигомеризации ацетиленов протекает по типу многоцентрового процесса с одновременным замыканием связей С—С. Эти представления были подробно развиты на примере реакции циклотетramerизации ацетилена под действием соединений никеля.

Катализически активными в синтезе ЦОТ являются парамагнитные (по крайней мере в растворе) комплексы никеля(II) с лигандами слабого поля — *бис*-(салцилальдегид)-, *бис*-(ацетилацетонат)-, *бис*-(N-алкилсалцилальдимин)- и цианистый никель. Эти комплексы обладают октаэдрической структурой или легко ее достигают. Планарные комплексы Ni^{II} с лигандами сильного поля — фталоцианин или диметилгиоксим никеля — неактивны. Выход ЦОТ пропорционален скорости обмена лигандов в комплексе. Под влиянием ацетилена происходит разрыв координационных связей, в образовавшемся промежуточном комплексе четыре молекулы ацетилена расположены благоприятно для замыкания восьмичленного цикла:



При добавлении трифенилfosфина, который блокирует одно координационное место в комплексе, ЦОТ не образуется, продуктом реакции является исключительно бензол. Добавка веществ, способных блокировать сразу два координационных положения [$\alpha\alpha'$ -дипиридил, *o*-фенантролин, 1,2-бис(дифенилфосфино)этан], полностью дезактивирует катализатор в реакции циклоолигомеризации:

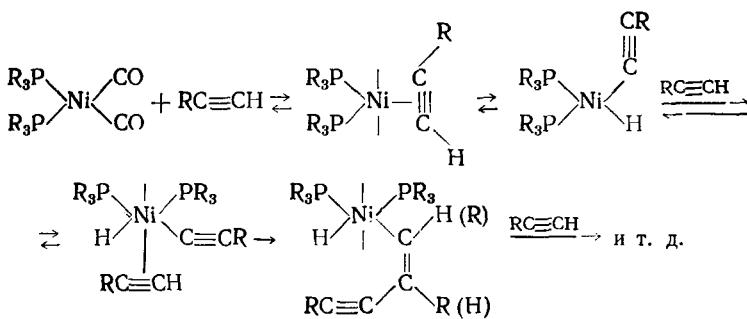


Образование ЦОТ в присутствии Zn[Co(CO)₄]₂ объясняется биядерным катализом. Вокруг каждого из двух атомов кобальта координируются по две молекулы ацетилена, новые связи С—С образуются одновременно^{121, 351}.

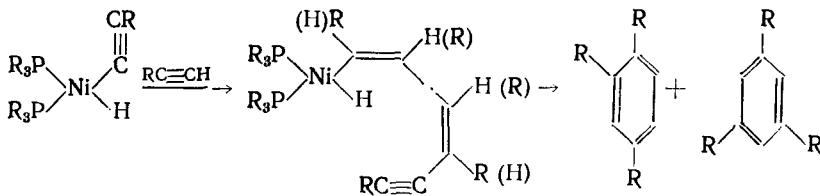
Эта гипотеза вызывает ряд возражений. В частности, она не объясняет преимущественного образования 1,2,4-изомерных замещенных бензолов при циклотримеризации несимметричных ацетиленов.

Суть рассматриваемых ниже представлений о механизме реакции циклизации и полимеризации ацетиленов сводится к предположению о промежуточном образовании из ацетиленового π -комплекса МОС с σ -связями металл — углерод; наращивание цепи происходит за счет внедрения π -координированного ацетиlena по связи Э—С.

Предложенный механизм¹⁷ хорошо объясняет образование линейных полимеров при взаимодействии терминальных ацетиленов с карбонилами металлов. Исходя из того факта, что дейтерированный гептин-1 реагирует с бис-(трифенилfosфин)дикарбонилникелем гораздо медленнее, чем недейтерированный аналог, авторы предложили схему, основанную на окислительном присоединении ацетиlena к металлу с образованием ацетиленид-гидридного комплекса. Внедрение ацетиlena по связи Э—С приводит к образованию σ -винильного производного:

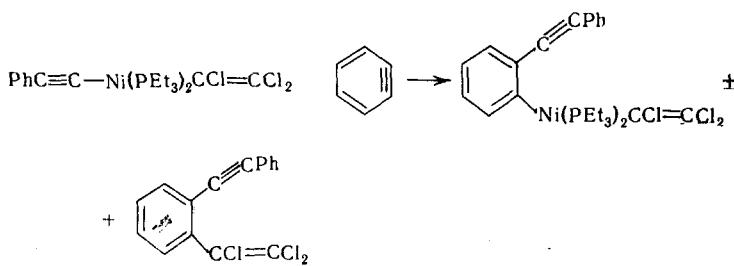


При наличии благоприятной конформации может происходить замыкание цикла с образованием производных бензола:

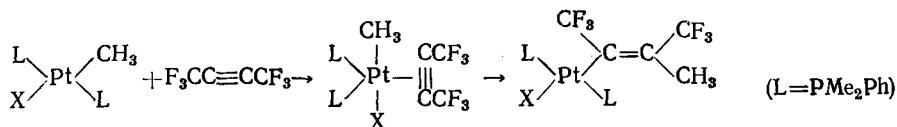


Аналогичный механизм предложен для реакций полимеризации алкинов-1 в присутствии катализаторов на основе Rh^I и Ig^I ^{90, 91, 94}.

Осуществление некоторых стадий реакции получило экспериментальное подтверждение. Так, образование гидrido-ацетиленидных соединений наблюдается в результате присоединения некоторых терминальных ацетиленов к координационно-ненасыщенному комплексу иридия $IgCl(CO)(PPh_3)_2$ ⁹⁵². Внедрение ацетиlena по связи металл—алкинил описано на примере взаимодействия ацетиленода никеля с дегидробензolem⁹⁵³:



На примере платины осуществлено внедрение координированного ацетилена по связи Pt—CH₃^{354–356}:

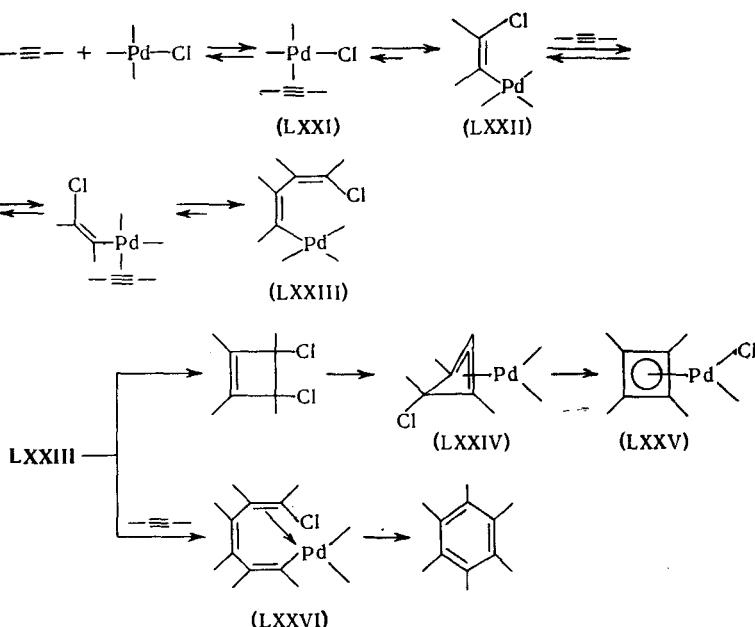


Доводом в пользу предложенного механизма может служить также получение комплексов иридия, содержащих как σ -ванильную группу, так и π -ацетиленовый лиганд $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CR}=\text{CHR})(\text{RC}_2\text{R})(\text{CO})$ ($\text{R}=\text{CF}_3, \text{COOCH}_3$)³⁵⁷.

Наконец, была осуществлена линейная полимеризация фенилацетиlena с участием ацетиленидных комплексов платины и никеля³⁵⁸.

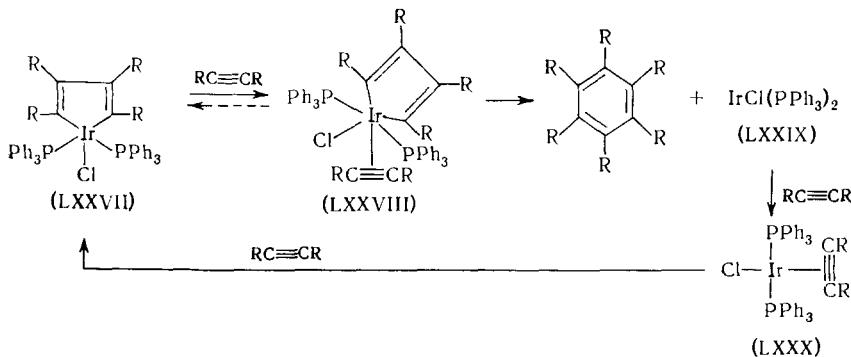
При полимеризации алкинов на галогенидах переходных металлов типа $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ ¹⁰⁴, БНП^{100, 309}, PdCl_2 и RhCl_3 ³²¹ σ -ванильное производное может образоваться в результате внедрения ацетилена по связи Э—Hal. Так, для циклоолигомеризации ацетиленов в присутствии БНП предложена схема 7^{280, 309, 310, 312}. Первоначально образующийся ацетиленовый π -комплекс $(\text{RC}_2\text{R})(\text{PdCl}_2)_2\text{S}_x$ (LXXI) в стадии, определяющей скорость процесса, превращается в σ -ванильный промежуточный продукт (LXXII), который координирует далее вторую молекулу ацетилена и превращается в LXXIII. Пути превращения последнего зависят от размера заместителей в ацетилене. В случае объемистых заместителей (Ph, трет.-Bu) наблюдается циклизация в неактивные циклобутеновые или циклобутадиеновые комплексы (LXXIV) или (LXXV). В случае маленьких заместителей (Me) происходит внедрение третьей молекулы ацетилена с образованием (LXXVI), который циклизуется в гексаметилбензол.

Схема 7

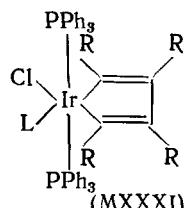


Полимеризация ацетилена на катализаторах Циглера—Натта объясняется аналогично внедрением ацетилена по связи Э—R³⁵⁹.

Для объяснения образования производных бензола из дизамещенных ацетиленов на никелевых катализаторах была высказана гипотеза о промежуточном образовании металлоцикла¹⁷. Дальнейшее развитие гипотезы получила в работах^{5, 32, 100, 290, 352, 360}. На примере иридия схема реакции выглядит следующим образом³⁶¹:



Обратимое присоединение ацетилена к координационно-ненасыщенному иридиациклу (LXXVII) приводит к образованию промежуточного комплекса (LXXVIII), который затем разлагается с выделением гексазамещенного бензола и фрагмента (LXXIX). Последний присоединяет молекулу ацетилена с образованием ацетиленового комплекса (LXXX), который, в свою очередь, превращается в иридиацикл (LXXVII) и т. д. Стадии превращения LXXX в LXXVII и LXXVII в производное бензола осуществлены экспериментально. А способность координационно-ненасыщенного комплекса (LXXVII) реагировать с CO и третичными фосфинами с образованием шестикоординационного комплекса (LXXXI) делает



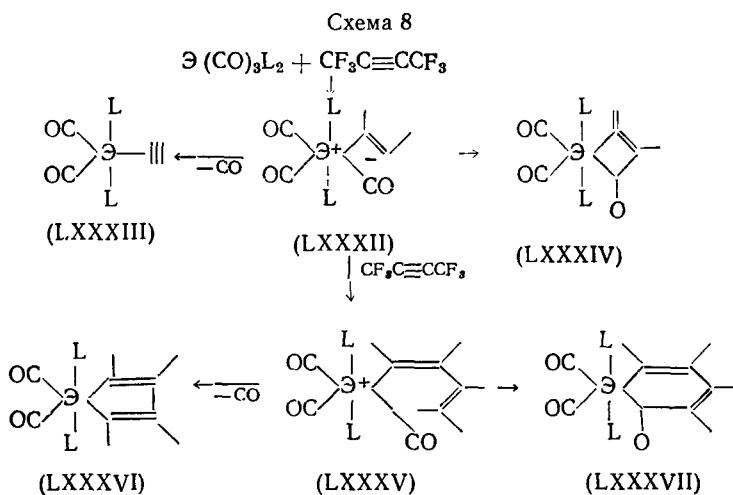
вероятной и стадию образования LXXVIII. Аналогичная серия превращений осуществлена для комплексов родия^{236, 239–243}.

Об использовании металлоциклической гипотезы применительно к нестехиометрическим реакциям циклизации ацетиленов на σ -алкильных и σ -арильных производных металлов см. выше (раздел III).

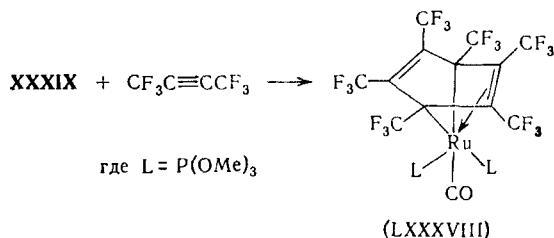
Попытки применить металлоциклическую гипотезу в описанном варианте для объяснения реакции ГФБ с карбонилфосфиновыми (карбонилфосфитными) комплексами железа, рутения и осмия типа $\mathcal{E}(\text{CO})_3\text{L}_2$ [$\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ или $\text{P}(\text{OMe})_3$] встретили ряд возражений²⁴⁶. В частности, в терминах «реакции внедрения» окиси углерода (вернее — миграции алкильной группы) не удается объяснить образование, например, комплекса (LXXXIV), так как известно, что электроотрицательные заместители в σ -связанных алкильных группах сильно затрудняют внедрение CO по связи $\mathcal{E}-\text{C}$.

В качестве альтернативы «реакции внедрения» предлагается схема 8, предполагающая образование промежуточного продукта ионного типа (LXXXII). Этот продукт либо превращается в ацетиленовый π -комплекс (LXXXIII) с выбросом CO, либо в результате внутримолекулярной ата-

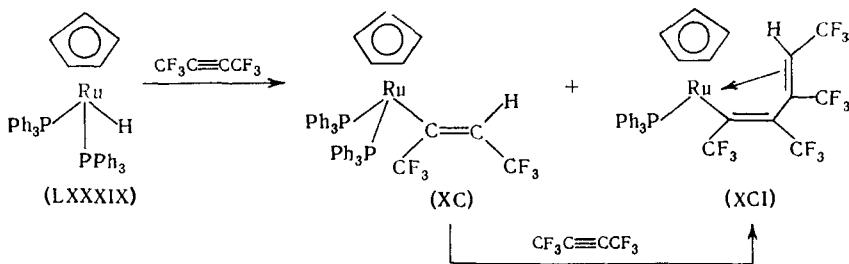
ки карбаниона по координированной карбонильной группе образует металлоцикlobутенон (LXXXIV). LXXXII может реагировать также со второй молекулой ацетилена, образуя ионный промежуточный продукт (LXXXV), который в результате аналогичных превращений дает либо металлоцикlopентадиен (LXXXVI), либо комплекс (LXXXVII), являющийся предшественником цикlopентадиенона.



Получение комплекса (LXXXVIII) из XXXIX при облучении согласуется с предположением о том, что бензольное кольцо образуется из металлоцикlopентадиена:

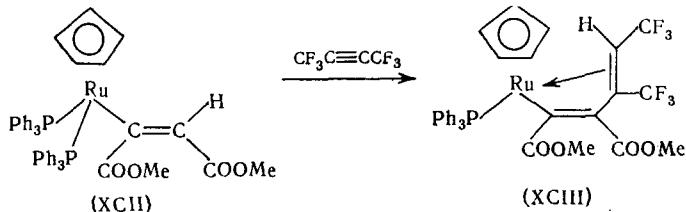


Механизм, предполагающий образование промежуточных продуктов ионного типа, получил подтверждение в работах других авторов. При взаимодействии π -цикlopентадиенилгидридобис(трифенилfosфин)рутения (LXXXIX) с ГФБ образуются комплексы (XC) и (XCI)³⁸²:



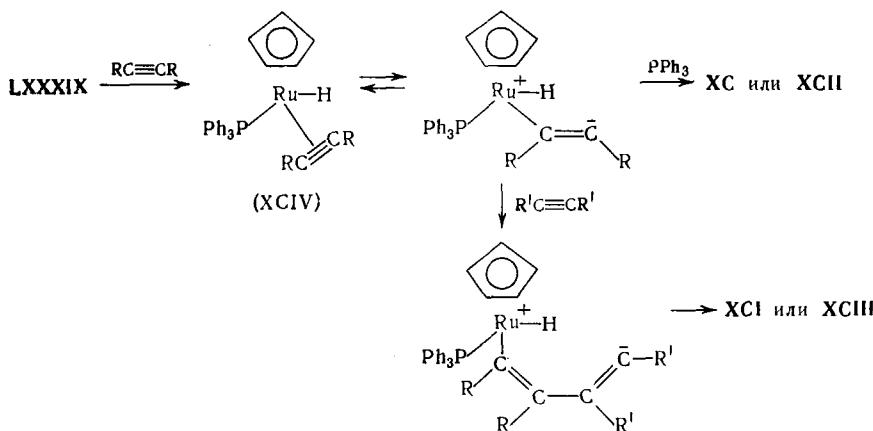
Аналогично из LXXXIX и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты получен XCII. При реакции последнего с ГФБ образуется ком-

плекс, который по данным рентгеноструктурного анализа имеет структуру (ХСIII):



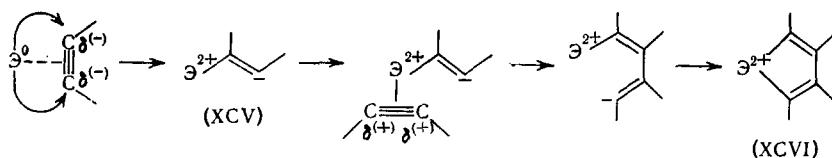
Получение **XCIII** не может быть объяснено с точки зрения реакции внедрения ацетилена по связи Э—С, так как в этом случае следовало ожидать образования изомерного продукта $C_5H_5Ru(PPh_3)[C(CF_3)=C(CF_3)-C(COOMe)=CH(COOMe)]$. Очевидно, **XCIII** образуется в результате внедрения ГФБ по связи С—Н в **XCII**. На основании полученных данных для реакции предложена схема 9, в которой, как и в рассмотренной ранее схеме 8, предполагается образование промежуточных продуктов ионного типа:

Схема 9



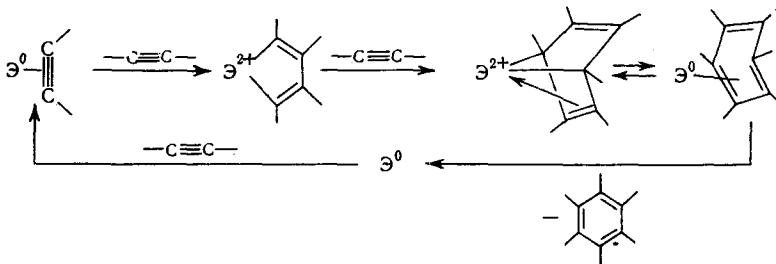
Сходный механизм предложен для реакции циклоолигомеризации ацетиленов с участием комплексов нульвалентных палладия и платины (схема 10)²⁸⁰. Предположение об образовании биполярных промежуточных продуктов (ХСV) основано на наблюдении об ускорении реакций в полярных растворителях. Вторая молекула ацетиlena координируется с металлом, находящимся уже в состоянии окисления +2, вследствие чего ацетилен активируется по отношению к нуклеофилу и подвергается внутримолекулярной атаке винильным анионом:

Схема 10



Относительно дальнейшего пути превращения металлоциклического продукта (ХCVI) в производное бензола высказано предположение, что

реакция протекает через образование π -комплекса с тетрагалтобензолом:



Таким образом, обязательной стадией всех реакций циклоолигомеризации и полимеризации ацетиленов на соединениях переходных металлов является образование ацетиленовых π -комплексов. Пути дальнейшего превращения π -комплексов в конечные продукты, по-видимому, могут быть различными в зависимости от характера металла и ацетиlena.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Усп. химии, **35**, 1204 (1966).
2. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, «Наука», М., 1968.
3. К. Хогзанд, В. Хюбель, в кн. Органические синтезы через карбонилы металлов, «Мир», М., 1970, стр. 266.
4. C. W. Bird, Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis, Logos Press, Academic Press, 1967.
5. J. P. Collman, Transition Metal Chemistry, **2**, 1 (1966).
6. T. E. Rutledge, Acetylenes and allens. Additions, cyclisation and polymerisation reactions, N.-Y., Reinhold, 1969.
7. W. Reppe, M. J. Schreckenbach, Lieb. Ann., **560**, 104 (1948).
8. W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylenes und Kohlenmonoxyds, Springer, Berlin, 1949.
9. W. Reppe, N. Kuteppov, A. Magin, Angew. Chem., Int. Ed., **8**, 727 (1969).
10. J. D. Rose, F. S. Statham, J. Chem. Soc., **1950**, 69.
11. A. C. Cope, C. T. Handy, Ам. пат. 2950334 (1960); C. A., **55**, 1527b (1961).
12. K. Yamamoto, M. Oku, Японск. пат. 5360 (1952); C. A., **47**, 11217f (1953).
13. L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, R. N. Reusch, J. Org. Chem., **26**, 5155 (1961).
14. L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, Там же, **26**, 5163 (1961).
15. E. C. Colthup, L. S. Meriwether, Там же, **26**, 5196 (1961).
16. R. F. Kleinschmidt, Ам. пат. 2542417 (1951); C. A., **45**, 7594i (1951).
17. L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, J. Org. Chem., **27**, 3930 (1962).
18. P. Chini, A. Santambrogio, N. Palladino, J. Chem. Soc. (C), **1967**, 830.
19. C. W. Bird, J. Hudec, Chem. a. Ind., **1959**, 570.
20. W. Hübel, C. Hoog sand, Chem. Ber., **93**, 103 (1960).
21. S. Isaoka, K. Kogami, J. Kumamoto, Makromol. Chem., **135**, 1 (1970).
22. W. Hübel, E. H. Braye, J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 204 (1959).
23. W. Hübel, E. H. Braye, Там же, **10**, 250 (1959).
24. H. Kolshorn, H. Meier, E. Müller, Tetrahedron Letters, **1971**, 1469.
25. U. Krüerke, W. Hübel, Chem. Ber., **94**, 2829 (1961).
26. W. Hübel, R. Merenyi, Там же, **96**, 930 (1963).
27. A. J. Hubert, J. Dahl, J. Chem. Soc., **1965**, 3160.
28. K. Schlögl, H. Soukup, Tetrahedron Letters, **1967**, 1181.
29. K. Schlögl, H. Soukup, Monatsh. Chem., **99**, 8927 (1968).
30. M. Rosenblum, N. Brown, B. King, Tetrahedron Letters, **1967**, 442.
31. SNAM, Бельг. пат. 648530 (28.5.1964); цит. по ³.
32. Y. Iwashita, F. Tamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1517 (1970).
33. P. M. Maitlis, S. McVey, J. Organometal. Chem., **4**, 254 (1965).

34. D. P. Tate, J. M. Augl, W. M. Ritchey, B. L. Ross, J. G. Grasselli, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3261 (1964).
35. W. Strohmeier, C. Barbeau, *Naturforsch.*, **19b**, 262 (1964).
36. G. Natta, P. Pino, G. Mazzani, Итал. пат. 530753 (1955); *C. A.*, **52**, 15128b (1958).
37. G. Natta, *Angew. Chem.*, **69**, 685 (1957).
38. G. Natta, G. Mazzani, G. Pregaglia, M. Peraldo, *Gazz. chim. ital.*, **89**, 465 (1959).
39. W. R. Smith, Англ. пат. 802510 (1958); *C. A.*, **53**, 8070i (1959).
40. B. Franzus, P. I. Canterino, R. A. Wickliffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1514 (1959).
41. E. F. Lutz, Там же, **83**, 2551 (1961).
42. E. W. Hoover, O. W. Webster, C. T. Handy, *J. Org. Chem.*, **26**, 2234 (1961).
43. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, *ЖОХ*, **32**, 653 (1962).
44. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, *ДАН*, **155**, 414 (1964).
45. К. Л. Маковецкий, В. О. Рейхсфельд, Л. Л. Ерохина, *ЖОХ*, **34**, 1968 (1964).
46. К. Л. Маковецкий, В. О. Рейхсфельд, Л. Л. Ерохина, *ЖОХ*, **2**, 753 (1966).
47. К. Л. Маковецкий, В. О. Рейхсфельд, Л. Л. Ерохина, Там же, **2**, 759 (1966).
48. A. Furlani Donda, E. Cervone, A. Biancifiori, *Rec. trav. chim.*, **81**, 585 (1962).
49. C. Dreifahl, H.-H. Högnhold, H. Breitschneider, *J. prakt. Chem.*, **25**, 113 (1964).
50. К. Л. Маковецкий, Б. И. Лейн, В. О. Рейхсфельд, *ЖОХ*, **34**, 3505 (1964).
51. A. J. Hubert, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 6.
52. A. J. Hubert, Там же, **1967**, 11.
53. A. J. Hubert, Там же, **1967**, 13.
54. A. J. Hubert, Там же, **1967**, 1984.
55. A. J. Hubert, M. Hubert, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 5779.
56. Т. Ю. Гиндорф, В. О. Рейхсфельд, *ЖОХ*, **2**, 1345 (1966).
57. В. О. Рейхсфельд, Т. Ю. Гиндорф, С. Вырбанов, Там же, **3**, 270 (1967).
58. Ф. М. Насиров, Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1697.
59. G. Sartory, A. Furlani, G. Varioli, *Chim. e. Ind.*, **49**, 357 (1967).
60. T. Lixandru, I. Negulescu, I. Mazilu, L. Tătagu, Cr. Simionescu, V Междунар. конгресс по металлоорганической химии, Москва, 16—21 августа 1971 г., Тезисы докладов, т. II, № 301.
61. M. I. Rginsse, K. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **2**, 251 (1964).
62. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, М. Ш. Григорян, Высокомол. соед., **10A**, 2012 (1968).
63. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Арм. хим. ж., **23**, 608 (1970).
64. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, А. В. Аветисян, Там же, **23**, 860 (1970).
65. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Д. А. Аветисян, см. ⁶⁰, т. II № 294.
66. W. J. Trepka, R. J. Sonnenfeld, *J. Polymer. Sci.*, **8**, Р. A-1, 2721 (1970).
67. N. Nagihara, M. Tamura, H. Yamazaki, M. Fujwara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 892 (1961).
68. Т. Ю. Синева, В. О. Рейхсфельд, *ЖОХ*, **5**, 2090 (1969).
69. K. Yokokawa, K. Azuma, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 859 (1965).
70. R. Tsumura, N. Nagihara, Там же, **37**, 1889 (1964).
71. H. Gysling, M. Tsutsui, *Adv. Organometal. Chem.*, **9**, 361 (1970).
72. A. Carborano, A. Greco, G. Dall'Asta, *J. Organometal. Chem.*, **20**, 177 (1969).
73. A. Carborano, A. Greco, G. Dall'Asta, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 5129.
74. A. Carborano, A. Greco, G. Dall'Asta, *J. Org. Chem.*, **33**, 3948 (1968).
75. L. Porri, M. C. Gallazzi, G. Vitulli, *Polymer Letters*, **5B**, 629 (1967).
76. В. О. Рейхсфельд, Б. И. Лейн, К. Л. Маковецкий, см. ⁶⁰, т. II № 298.
77. M. Dubini, G. P. Chiusoli, F. Montino, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1591.
78. В. О. Рейхсфельд, Б. И. Лейн, К. Л. Маковецкий, *ДАН*, **190**, 125 (1970).
79. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Е. Л. Маркозян, Л. М. Давтян, Г. А. Геворкян, Арм. хим. ж., **22**, 1039 (1969).
80. G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, **94**, 1403 (1961).

81. G. N. Schrauzer, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5310 (1959).
82. T. L. Cairns, V. A. Engelhardt, H. L. J. Jackson, G. H. Kalb, J. C. Sauer, Там же, **74**, 5636 (1952).
83. G. N. Schrauzer, Adv. Organometal. Chem., **2**, 1 (1964).
84. J. L. Boston, D. W. A. Sharp, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1962**, 3488.
85. M. Tsutsui, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **83**, 825 (1961).
86. A. Furlani, I. Collamati, G. Sartory, J. Organometal. Chem., **17**, 463 (1969).
87. D. Cordischi, A. Furlani, P. Bicev, M. V. Russo, P. Carusi, Gazz. chim. ital., **101**, 526 (1971).
88. B. R. James, Coord. Chem. Revs., **1**, 505 (1966).
89. M. J. Mays, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1965**, 6629.
90. H. Singer, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 849.
91. R. J. Kern, Chem. Commun., **1968**, 706.
92. R. J. Kern, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 621 (1969).
93. E. Müller, R. Thomas, M. Sauerbier, E. Langer, D. Streichfuss, Tetrahedron Letters, **1971**, 521.
94. C. K. Brown, D. Georgiou, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), **1971**, 3120.
95. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, М. Е. Вольпин, В. К. Шитиков, Л. И. Довина, И. С. Коломников, см. ⁶⁰, т. II, № 392.
96. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, ДАН, **201**, 112 (1971).
97. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Высокомол. соед., **13Б**, 873 (1971).
98. V. V. Korshak, M. E. Vol'pin, V. A. Sergeev, V. K. Shitikov, I. S. Kolomnikov, Пат. ФРГ 2058250 (1972); С. А., **77**, 89098y (1972).
99. W. Brenner, P. Heimbach, G. Wilke, Lieb. Ann., **727**, 194 (1969).
100. A. T. Blomquist, P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2329 (1962).
101. P. M. Maitlis, D. Pollock, M. L. Games, M. J. Pride, Canad. J. Chem., **43**, 470 (1965).
102. H. Dietl, P. M. Maitlis, Chem. Commun., **1968**, 481.
103. D. F. Pollock, P. M. Maitlis, J. Organometal. Chem., **26**, 407 (1971).
104. W. E. Daniels, J. Org. Chem., **29**, 2936 (1964).
105. J. P. Martella, W. C. Kaska, Tetrahedron Letters, **1968**, 4889.
106. J. Tsuji, M. Morikawa, T. Nogi, Chem. a. Ind., **1964**, 543.
107. CIBA Ltd. Fr. Addn. 81915 (Nov. 29, 1963); С. А., **60**, 14427g (1964).
108. CIBA Ltd. Brit. 973934 (Nov. 4, 1964); С. А., **62**, 11734b (1965).
109. A. Nieuwland, W. L. Foohey, Proc. Indiana Acad. Sci., **38**, 196 (1929); С. А., **25**, 2683 (1931).
110. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc., **53**, 4197 (1931).
111. Ю. Ньюланд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947.
112. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айнетрат, Ереван, 1963.
113. С. А. Вартанян, Химия винилацетилена и его производных, Изд-во АН Арм. ССР, Ереван, 1966.
114. L. B. Luttinger, Chem. a. Ind., **1960**, 1135.
115. L. B. Luttinger, J. Org. Chem., **27**, 1591 (1962).
116. L. B. Luttinger, E. C. Colthup, Там же, **27**, 3752 (1962).
117. M. L. H. Green, N. Nehme, G. Wilkinson, Chem. a. Ind., **1960**, 1136.
118. A. Furlani Donda, G. Moretti, J. Org. Chem., **31**, 985 (1966).
119. X. A. Арсланов, Л. И. Громова, Кинетика и катализ, **10**, 813 (1969).
120. D. Brice-Smith, Chem. a. Ind., **1964**, 239.
121. G. N. Schrauzer, B. N. Bastian, G. A. Fosselins, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4890 (1966).
122. W. Reppe, O. Schlichtung, K. Klager, T. Toepe, Lieb. Ann., **560**, 1 (1948).
123. W. Reppe, O. Schlichtung, H. Meister, Там же, **560**, 93 (1948).
124. L. E. Craig, C. Larrabee, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1191 (1951).
125. A. C. Cope, S. W. Fenton, Там же, **73**, 1195 (1951).
126. E. C. Herrick, J. C. Sauer, Am. pat. 2667520 (1954); С. А., **48**, 6162f (1954).
127. N. Nagihara, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **73**, 323 (1952).
128. T. Fujisaki, T. Ogawara, Японск. пат. 5077 (1956); С. А., **52**, 11886a (1958).
129. G. Wittig, P. Fritze, Lieb. Ann., **712**, 79 (1968).
130. A. C. Cope, H. Campbell, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3536 (1951).
131. A. C. Cope, H. Campbell, Там же, **74**, 179 (1952).
132. A. C. Cope, D. S. Smith, Там же, **74**, 5136 (1952).
133. A. C. Cope, D. F. Rugen, Там же, **75**, 3215 (1953).
134. A. C. Cope, P. M. Pike, Там же, **75**, 3220 (1953).
135. P. Chini, N. Palladino, A. Santambrogio, J. Chem. Soc. (C), **1967**, 836.

136. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Л. М. Давтян, И. М. Ростомян, см. ⁶⁰, т. II № 292.
137. J. R. Leto, M. F. Leto, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2944 (1961).
138. В. Хюбель, в кн. Органические синтезы через карбонилы металлов, «Мир», М., 1970, стр. 212.
139. Э. Фишер, Г. Вернер, π-Комплексы металлов, «Мир», М., 1968.
140. P. Maitlis, Adv. Organometal. Chem., **4**, 95 (1966).
141. Дж. Чатт, П. Л. Посон, Л. М. Венанци, в кн. Химия металлоорганических соединений, под ред. Г. Цейса, «Мир», М., 1964, стр. 538.
142. Г. Цейс, Там же, стр. 440.
143. W. Reppe, H. Vetter, Lieb. Ann., **582**, 133 (1953).
144. K. Sonogashira, N. Nagihara, Bull. Soc. Chem. Japan, **39**, 1178 (1966).
145. А. Н. Несмиянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. А. Пасынский, ДАН, **182**, 112 (1968).
146. А. Н. Несмиянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. А. Пасынский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 100.
147. А. А. Пасынский, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмиянов, Там же, **1969**, 183.
148. А. А. Пасынский, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмиянов, ДАН, **185**, 610 (1969).
149. A. N. Nesmeyanov, A. I. Gusev, A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, Chem. Commun., **1969**, 739.
150. A. N. Nesmeyanov, A. I. Gusev, A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, Там же, **1968**, 1365.
151. A. N. Nesmeyanov, A. I. Gusev, A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, Там же, **1969**, 277.
152. А. И. Гусев, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, **10**, 107, 294, 515 (1969).
153. А. И. Гусев, Ю. Т. Стручков, Там же, **11**, 368 (1970).
154. А. И. Гусев, Г. Г. Александров, Ю. Т. Стручков, Там же, **10**, 655 (1969).
155. W. Hübel, R. Merenyi, J. Organometal. Chem., **2**, 213 (1964).
156. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, W. Burns, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1251 (1960).
157. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, W. Burns, Там же, **82**, 4209 (1960).
158. T. H. Coffield, Ам. пат. 3100211—3100214 (1963); C. A., **60**, 549g (1964).
159. R. Markby, H. W. Sternberg, I. Wender, Chem. a. Ind., **1959**, 1381.
160. W. Hübel, E. Weiss, Там же, **1959**, 703.
161. E. Weiss, R. Merenyi, W. Hübel, Там же, **1960**, 407.
162. E. Weiss, W. Hübel, R. Merenyi, Chem. Ber., **95**, 1155 (1962).
163. E. Weiss, R. Merenyi, W. Hübel, Там же, **95**, 1170 (1962).
164. E. Weiss, W. Hübel, Там же, **95**, 1179 (1962).
165. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1009 (1958).
166. J. Piron, P. Piret, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, Bull. soc. chim. Belg., **78**, 121 (1969).
167. E. H. Braye, W. Hübel, J. Organometal. Chem., **3**, 38 (1965).
168. E. H. Braye, C. Hoog sand, W. Hübel, U. Krüerke, R. Merenyi, E. Weiss, Adv. in the Chemistry of Coord. Compounds, ed. by S. Kirschner, N. Y., 1961, стр. 190.
169. G. N. Schrauzer, Chem. a. Ind., **1958**, 1403.
170. G. N. Schrauzer, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5307 (1959).
171. G. N. Schrauzer, Angew. Chem., **71**, 57 (1959).
172. C. W. Bird, E. M. Briggs, J. Hudec, J. Chem. Soc. (C), **1967**, 1862.
173. M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Mateescu, E. Avram, C. D. Nenitzescu, Rev. Roumaine de Chimie, **14**, 1181 (1969).
174. L. F. Dahl, R. J. Doedens, W. Hübel, J. Nielsen, J. Am. Chem. Soc., **88**, 446 (1966).
175. M. Avram, I. G. Dinulescu, Gh. D. Mateescu, C. D. Nenitzescu, Rev. Roumaine de Chimie, **14**, 1191 (1969).
176. R. S. Dickson, D. B. W. Yawney, Austr. J. Chem., **20**, 77 (1967).
177. R. S. Dickson, D. B. W. Yawney, Там же, **21**, 97 (1968).
178. J. M. Birchall, F. L. Bowden, R. N. Haszeldine, A. B. P. Lever, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 747.
179. R. B. King, C. W. Eavenson, J. Organometal. Chem., **16**, P75 (1969).
180. H. W. Whitlock, P. E. Sandwick, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4525 (1966).
181. E. F. Epstein, L. F. Dahl, Там же, **92**, 493 (1970).
182. B. Bossenbroek, H. Shechter, Там же, **89**, 7111 (1967).
183. N. A. Bailey, R. Mason, Acta Cryst., **21**, 652 (1966).
184. R. P. Dodge, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5429 (1964).
185. D. L. Smith, L. F. Dahl, Там же, **84**, 1743 (1962).
186. A. A. Hock, O. S. Mills, Acta Cryst., **14**, 139 (1961).

187. P. Piret, J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche, G. S. D. King, Там же, **19**, 78 (1965).
188. M. Van Meerssche, P. Piret, J. Meunier-Piret, Y. Degreve, Bull. Soc. Chim. Belg., **73**, 824 (1964).
189. J. Meunier-Piret, P. Piret, M. Van Meerssche, Acta Cryst., **19**, 85 (1965).
190. J. Piron, P. Piret, J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche, Bull. Soc. Chim. Belg., **78**, 121 (1969).
191. R. Greatrex, N. N. Greenwood, P. L. Pauson, J. Organometal. Chem., **13**, 533 (1968).
192. G. S. D. King, Acta Cryst., **15**, 243 (1962).
193. R. P. Dodge, V. Schomaker, Там же, **18**, 614 (1965).
194. R. P. Dodge, V. Schomaker, J. Organometal. Chem., **3**, 274 (1965).
195. J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand, W. Hübel, J. Am. Chem. Soc., **88**, 292 (1966).
196. E. H. Braye, W. Hübel, J. Organometal. Chem., **3**, 25 (1965).
197. C. T. Sears, F. G. A. Stone, Там же, **11**, 644 (1968).
198. G. Cetini, O. Gambino, E. Sappa, N. Valle, Там же, **17**, 437 (1969).
199. O. Gambino, G. Cetini, E. Sappa, N. Valle, Там же, **20**, 195 (1969).
200. G. Cetini, O. Gambino, E. Sappa, M. Valle, Atti Accad. Sci. Torino, **101**, 813 (1967).
201. M. I. Bruce, F. G. A. Stone, Angew. Chem., **80**, 460 (1968).
202. M. I. Bruce, J. R. Knight, J. Organometal. Chem., **12**, 411 (1968).
203. M. I. Bruce, M. Cooke, M. Green, G. J. Westlake, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 987.
204. O. Gambino, G. A. Vaglio, R. P. Ferrari, G. Cetini, J. Organometal. Chem., **30**, 381 (1971).
205. R. P. Ferrari, G. A. Vaglio, O. Gambino, M. Valle, G. Cetini, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 1998.
206. G. Ferraris, G. Gervasio, Там же, **1972**, 1057.
207. U. Krüerke, C. Hoogzand, W. Hübel, Chem. Ber., **94**, 2817 (1961).
208. D. A. Harbourne, D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 247 (1966).
209. D. A. Harbourne, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 1765.
210. R. S. Dickson, D. B. W. Yawney, Austr. J. Chem., **22**, 533 (1969).
211. R. S. Dickson, P. J. Fraser, Там же, **25**, 1179 (1972).
212. O. S. Mills, G. Robinson, Proc. Chem. Soc., **1964**, 187.
213. A. Ragni, E. F. Trogu, G. Peyronel, Gazz. chim. ital., **96**, 1609 (1966).
214. K. W. Hübel, E. H. Braye, Ам. пат. 3149138; C. A., **61**, P16018f (1964).
215. C. Hoogzand, W. Hübel, Tetrahedron Letters, **1961**, 637.
216. C. Hoogzand, W. Hübel, Angew. Chem., **73**, 680 (1961).
217. E. M. Arnett, M. E. Strem, Chem. a. Ind., **1961**, 2008.
218. M. D. Rausch, R. A. Genetti, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5502 (1967).
219. M. D. Rausch, R. A. Genetti, J. Org. Chem., **35**, 3888 (1970).
220. M. R. Churchill, M. Gerloch, R. Mason, Proc. Chem. Soc., **1963**, 107.
221. M. Gerloch, R. Mason, Proc. Royal Soc., **279**, 170 (1964).
222. R. S. Dickson, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1964**, 2699.
223. R. S. Dickson, G. R. Tailby, Austr. J. Chem., **23**, 1531 (1970).
224. G. Illuminati, G. Ortaggi, Progress in Coord. Chem., Proc. of the II Intern. Conf. on Coord. Chem., Haifa/Jerusalem, Sept. 1968, ed. by M. Cais, E37, p. 439.
225. R. B. King, A. Efraty, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6071 (1970).
226. R. B. King, A. Efraty, Там же, **94**, 3021 (1972).
227. S. McVey, P. M. Maitlis, Canad. J. Chem., **44**, 2429 (1966).
228. J. W. Kang, S. McVey, P. M. Maitlis, Там же, **46**, 3189 (1968).
229. S. McVey, P. M. Maitlis, J. Organometal. Chem., **19**, 169 (1969).
230. L. R. Bateman, P. M. Maitlis, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7292 (1969).
231. R. S. Dickson, H. P. Kirsch, Austr. J. Chem., **25**, 2535 (1972).
232. M. R. Churchill, R. Mason, Proc. Royal Soc., Ser. A, **292**, 61 (1966).
233. М. Д. Рауш, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **17**, 413 (1972).
234. M. D. Rausch, P. S. Andrews, A. A. Gardner, A. Siegel, Organometal. Chem. Syn., **1**, 289 (1971).
235. J. W. Kang, R. F. Childs, P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., **92**, 720 (1970).
236. J. T. Maguire, G. Wilkinson, Inorg. Chem., **7**, 542 (1968).
237. J. T. Maguire, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3983 (1969).
238. J. T. Maguire, Inorg. Chem., **9**, 1610 (1970).
239. E. Müller, E. Langer, Tetrahedron Letters, **1970**, 731.
240. E. Müller, E. Langer, Там же, **1970**, 735.
241. E. Müller, E. Langer, Там же, **1970**, 993.

242. E. Müller, E. Langer, H. Jäkle, H. Muham, Там же, 1970, 5271.
243. E. Müller, E. Langer, H. Jäkle, H. Muham, W. Hoppe, R. Graziani, A. Gieren, F. Brandl, *Naturforsch.*, **26b**, 305 (1971).
244. B. Clarke, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 951.
245. J. Browning, C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, Там же, (A), 1971, 448.
246. R. Burt, M. Cooke, M. Green, Там же, (A), 1970, 2981.
247. М. Е. Вольгин, В. А. Дубовицкий, О. В. Ногина, Д. Н. Курсанов, *ДАН*, **151**, 1100 (1963).
248. Y. Takegami, T. Ueno, T. Suzuki, Y. Fuchizaki, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **41**, 2637 (1968).
249. Г. А. Рязанова, В. Н. Латяева, Г. А. Кислякова, А. П. Баталов, *ДАН*, **185**, 369 (1969).
250. R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3089 (1971).
251. J. F. Hellings, S. C. Rennison, A. Megijan, Там же, **89**, 7140 (1967).
252. A. Nakamura, N. Nagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 452 (1961).
253. A. Nakamura, N. Nagihara, *Nippon Kagaku Zasshi*, **84**, 339 (1963); *C. A.*, **59**, 14869h (1963).
254. A. Nakamura, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.*, **19**, 81 (1962); *C. A.*, **59**, 8786e (1963).
255. U. Krüerke, *Angew. Chem.*, **79**, 55 (1967).
256. A. Greco, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 3476.
257. D. M. Barlex, J. A. Evans, R. D. V. Kemmitt, D. R. Russel, *Chem. Commun.*, 1971, 331.
258. D. M. Barlex, A. C. Jarvis, R. D. Kemmitt, B. Y. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2549.
259. K. Moseley, R. M. Maitlis, *Chem. Commun.*, 1971, 1604.
260. П. М. Мейтлис, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **17**, 403 (1972).
261. H. Zeiss, W. Herwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2913 (1958).
262. W. Herwig, W. Metlesics, H. Zeiss, Там же, **81**, 6203 (1959).
263. H. H. Zeiss, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 1500.
264. H. H. Zeiss, W. Herwig, Ам. пат. 2953610; РЖХим., **1961**, 21Л96.
265. J. R. C. Light, H. H. Zeiss, *J. Organometal. Chem.*, **21**, 517 (1970).
266. G. M. Whitesides, W. J. Ehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5625 (1970).
267. R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, *J. Organometal. Chem.*, **29**, C31 (1971).
268. Y. Huang, H. Tai, S. Chen, K. Hou, T. Ni, *Acta Chim. Sinica*, **31**, 149 (1965); *C. A.*, **63**, 5543 (1965).
269. J. Hashimoto, M. Ryang, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.*, **33**, 3955 (1968).
270. R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, *J. Organometal. Chem.*, **20**, 153 (1969).
271. H. H. Zeiss, R. P. A. Sneeden, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **6**, 435 (1967).
272. M. Tsutsui, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6090 (1959).
273. M. M. Michman, H. H. Zeiss, *J. Organometal. Chem.*, **13**, P23 (1968).
274. M. M. Michman, H. H. Zeiss, Там же, **15**, 139 (1968).
275. M. M. Michman, H. H. Zeiss, Там же, **25**, 161 (1970).
276. R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, Там же, **40**, 163 (1972).
277. H. P. Thronsdene, W. Metlesics, H. H. Zeiss, Там же, **5**, 176 (1966).
278. R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, Там же, **28**, 259 (1971).
279. M. Sato, Y. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 730 (1968).
280. G. Wilke, M. Kröner, *Angew. Chem.*, **71**, 574 (1959).
281. G. Wilke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2**, 105 (1963).
282. M. Tsutsui, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6255 (1960).
283. H. Zeiss, M. Tsutsui, Ам. пат. 3122567 (1964); *C. A.*, **60**, 13270h (1964).
284. H. Zeiss, M. Tsutsui, Ам. пат. 3187013 (1965); *C. A.*, **63**, 9992b (1965).
285. E. O. Fischer, W. Schmidt, *Chem. Ber.*, **100**, 3782 (1967).
286. P. Mauret, A. Gaset, *C. r.* **264C**, 983 (1967).
287. H. H. Zeiss, M. Tsutsui, Ам. пат. 2980741 (1961); *C. A.*, **55**, 17583b (1961).
288. M. Michman, M. Balog, *J. Organometal. Chem.*, **31**, 395 (1971).
289. A. Nakamura, N. Nagihara, *Nippon Kagaku Zasshi*, **84**, 344, A24 (1963); *C. A.*, **59**, 14021d (1963).
290. H. Yamazaki, N. Nagihara, *J. Organometal. Chem.*, **7**, P22 (1967).
291. H. Yamazaki, N. Nagihara, Там же, **21**, 431 (1970).
292. Ф. С. Дьячковский, Н. Е. Хрущ, А. Е. Шилов, *ЖОХ*, **40**, 1726 (1970).
293. W. Keim, *J. Organometal. Chem.*, **16**, 191 (1969).
294. J. S. Ricci, J. A. Ibers, Там же, **27**, 261 (1971).
295. B. L. Booth, R. G. Hargreaves, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 308.
296. R. E. J. Bichler, M. R. Booth, H. C. Clark, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 71 (1967).
297. M. H. Chisholm, H. C. Clark, *Chem. Commun.*, 1971, 1484.

298. L. Malatesta, L. Vallarino, G. Santarella, F. Zingales, Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., **27**, 230 (1959).
299. L. Malatesta, G. Santarella, L. Vallarino, F. Zingales, Angew. Chem., **72**, 34 (1960).
300. R. Hütte, H. J. Neugebauer, Tetrahedron Letters, **1964**, 3541.
301. L. M. Vallarino, G. Santarella, Gazz. chim. ital., **94**, 252 (1964).
302. R. C. Cookson, D. W. Jones, J. Chem. Soc., **1965**, 1881.
303. P. M. Maitlis, M. L. Games, Canad. J. Chem., **42**, 183 (1964).
304. L. F. Dahl, W. E. Oberholzli, Inorg. Chem., **4**, 629 (1965).
305. D. F. Pollock, P. M. Maitlis, Canad. J. Chem., **44**, 2673 (1966).
306. T. Hosokawa, I. Moritani, Tetrahedron Letters, **1969**, 3021.
307. E. Müller, K. Munk, P. Ziemek, M. Sauvobier, Naturwiss., **54**, 563 (1967).
308. E. Müller, K. Munk, P. Ziemek, M. Sauvobier, Lieb. Ann., **713**, 40 (1968).
309. H. Reinheimer, H. Dietl, J. Moffat, D. Wolff, P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5321 (1968).
310. H. Dietl, H. Reinheimer, J. Moffat, P. M. Maitlis, Там же, **92**, 2276 (1970).
311. H. Reinheimer, J. Moffat, P. M. Maitlis, Там же, **92**, 2285 (1970).
312. C. Calvo, T. Hosokawa, H. Reinheimer, P. M. Maitlis, Там же, **94**, 3237 (1972).
313. F. Zingales, Ann. Chim. (Italy), **52**, 1174 (1962); C. A., **59**, 3794a (1963).
314. Y. Odaira, M. Hara, S. Tsutsumi, Technol. Rept. Osaka Univ., **16**, 325 (1965); C. A., **65**, 10670f (1966).
315. H. Erdmann, P. Köthner, Ztschr. anorg. Chem., **18**, 153 (1898).
316. H. Erdmann, O. Makowka, Chem. Ber., **37**, 2694 (1904).
317. H. Erdmann, O. Makowka, Ztschr. analyt. Chem., **46**, 141 (1907).
318. M. Ziegler, O. Gleimser, Там же, 153, 246 (1956).
319. O. Makowka, Chem. Ber., **41**, 824 (1908).
320. О. Н. Темкин, С. М. Брайловский, Р. М. Флид, М. П. Струкова, В. Б. Белянин, М. Г. Зайцева, Кинетика и катализ, **5**, 192 (1964).
321. С. М. Брайловский, О. Л. Каляя, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Там же, **9**, 177 (1968).
322. А. В. Бабаева, Т. И. Береснева, Ж. неорг. химии, **11**, 1966 (1966).
323. А. В. Бабаева, Т. И. Береснева, Там же, **11**, 2671 (1966).
324. А. В. Бабаева, Т. И. Береснева, Там же, **12**, 2520 (1967).
325. А. В. Бабаева, Т. И. Береснева, Там же, **12**, 2600 (1967).
326. А. В. Бабаева, Т. И. Береснева, Ю. Я. Харитонов, ДАН, **175**, 591 (1967).
327. Ю. Я. Харитонов, А. В. Бабаева, Т. И. Береснева, Г. Я. Мазо, Там же, **13**, 796 (1968).
328. Ю. Я. Харитонов, Т. И. Береснева, Г. Я. Мазо, А. В. Бабаева, Там же, **13**, 2184 (1968).
329. Ю. Я. Харитонов, Т. И. Береснева, Г. Я. Мазо, А. В. Бабаева, Там же, **13**, 2458 (1968).
330. M. Avram, E. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu, C. D. Nenitzescu, Chern. Ber., **102**, 3996 (1969).
331. K. L. Kaiser, P. M. Maitlis, Chem. Commun., **1970**, 942.
332. M. Avram, E. Avram, M. Elian, F. Chiraleu, I. G. Dinulescu, C. D. Nenitzescu, Chem. Ber., **104**, 3486 (1971).
333. F. Canziani, P. Chini, A. Qarta, A. di Martino, J. Organometal. Chem., **26**, 285 (1971).
334. H. C. Lonquet-Higgins, L. E. Orgel, J. Chem. Soc., **1956**, 1969.
335. H. Erdmann, P. Köthner, Ztschr. anorg. Chem., **18**, 48 (1898).
336. Г. И. Банзырев, М. И. Черкашин, И. Д. Калихман, А. А. Берлин, сб. Химия ацетилена, «Наука», М., 1972, стр. 326.
337. Ж. И. Абрамян, Г. А. Чухаджян, Высокомол. соед., **14**, Б, 489 (1972).
338. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кинетика и катализ, **8**, 520 (1967).
339. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Т. Г. Сухова, Е. Г. Чапалкин, сб. Химия ацетилена, «Наука», Новосибирск, 1968, стр. 451.
340. О. Н. Темкин, Т. Г. Сухова, Г. К. Шестаков, Г. Ф. Тихонов, Р. М. Флид, Е. Г. Чепайкин, Г. М. Новикова, Н. Я. Борщ, Кинетика и катализ, **10**, 1004 (1969).
341. T. I. Vieberg, Chem. a. Ind., **1957**, 1126.
342. G. M. Whitesides, W. J. Ehmann, J. Am. Chem. Soc., **90**, 804 (1968).
343. G. M. Whitesides, W. J. Ehmann, Там же, **91**, 3800 (1969).
344. W. Schäfer, H. Hellmann, Angew. Chem., **79**, 566 (1967).
345. C. McKinley, Ind. Eng. Chem., **44**, 995 (1952).
346. G. N. Schrauzer, S. Eichler, Chem. Ber., **95**, 550 (1962).

347. G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.*, **75**, 250 (1963).
348. G. N. Schrauzer, P. Glockner, S. Eichler, Там же, **76**, 28 (1964).
349. E.-A. Reinsch, *Theoret. chim. Acta*, **11**, 296 (1968).
350. E.-A. Reinsch, Там же, **17**, 309 (1970).
351. G. N. Schrauzer, *Adv. Catalysis*, **18**, 373 (1968).
352. J. P. Collman, J. W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 844 (1967).
353. R. G. Miller, D. P. Kuhlman, *J. Organometal. Chem.*, **26**, 401 (1971).
354. H. C. Clark, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.*, **1970**, 92.
355. H. C. Clark, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **10**, 18 (1971).
356. H. C. Clark, R. J. Puddephatt, Там же, **9**, 2670 (1970).
357. W. H. Baddley, M. S. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3661 (1969).
358. A. Furlani, P. Bicev, M. V. Russo, P. Carusi, *J. Organometal. Chem.*, **29**, 321 (1971).
359. S. Ikeda, A. Tamaki, *J. Polymer Sci., B, Polymer Letters*, **4**, 605 (1966).
360. J. P. Collman, *Accounts of Chemical Research*, **1**, 136 (1968).
361. J. P. Collman, W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg. Chem.*, **7**, 1298 (1968).
362. T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, R. E. Davis, A. Garza, *Chem. Commun.*, **1971**, 852.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва