

←—————→

электроположительные более реакционноспособные органические	электроотрицательные менее реакционноспособные производные
---	--

Органические соединения более электроположительных элементов — кальция, стронция и бария — довольно схожи с соединениями лития и натрия по их способности присоединения к этиленовым связям и в реакциях металлизирования, хотя в общем они несколько менее реакционноспособны. Бериллий, подобно магнию, образует органические соединения, которые существенно ковалентны по структуре и относительно реакционноспособны, хотя и уступают магниорганическим соединениям.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Формально химия бериллийорганических соединений имеет право отметить столетие своего существования, так как первые публикации относятся к 1860—1861 годам. Однако эти работы впоследствии не получили полного подтверждения и вряд ли можно сомневаться, что пионеры органической химии бериллия не имели в руках достаточно индивидуальных соединений.

Особенно возрос интерес к химии бериллия за последние 10—15 лет. Это объясняется как общими успехами в развитии химии металлоорганических соединений, так и тем значением, которое бериллий получил в современной технике; общеизвестно его применение в виде особо жаростойких бериллиевых бронз, и его использование в производстве атомной энергии⁵ в качестве радио-бериллиевых источников нейтронов, а также замедлителей в ядерных реакторах⁶. Температурная и коррозионная устойчивость бериллия — существенное свойство при конструировании ядерных реакторов. Однако хрупкость металлического бериллия и его окиси ограничивает их применение.

Известно, что современная техника в ряде случаев нуждается в особо чистых металлах. В этом отношении органическая химия бериллия может представлять интерес и для металлургов, поскольку перевод металла в его органическое соединение может явиться методом его очистки.

Соединения бериллия токсичны и вызывают отравления, известные под названием «бериллиоза». При острой форме симптомы подобны отравлению хлором. Описаны замедленные формы бериллиевого отравления, когда характерные признаки заболевания появляются через несколько лет⁶.

Число известных на сегодня органических соединений бериллия невелико. Все они могут быть отнесены к одному из двух классов соединений — симметричные бериллийдиалкилы или диарилы R_2Be , или же смешанные бериллийорганические соединения $RBeX$, где X галоид или аминогруппа; несимметричные соединения $RBeR'$ пока еще не описаны.

По-видимому, первым упоминанием об образовании бериллийорганического соединения следует считать наблюдение Каура⁷ — реакция бериллия при нагревании в запаянной трубке с иодистым этилом. В этих условиях образуется твердый продукт, который при перегонке дал жидкость, энергично разлагающуюся водой с выделением воспламеняющегося газа. Франкланд⁸ в своем обзоре указывает на аналогию между этой реакцией и действием алюминия на иодистый этил, подчеркивая, однако, что образование диэтилбериллия не было подтверждено анализом.

Значительно позже было показано, что реакция металлического бериллия с галоидными алкилами приводит не к бериллийдиалкилам, а к смешанным бериллийорганическим соединениям, $RBeHal$ ⁹.

В настоящее время можно указать следующие способы получения бериллийорганических соединений:

1. Реакция металлического бериллия с диалкильными^{10–12} или диарильными¹³ производными ртути в запаянной трубке при нагревании

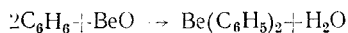
до 130—150° (для диалкилов) или 225° (для диариллов). Для получения более чистого продукта рекомендуется улавливать выделяющуюся металлическую ртуть золотой фольгой¹⁴. При синтезе диариллов бериллия катализатором служат следы сулемы¹³.

2. Бериллийдиалкилы легко получают реакцией Гриньяра — взаимодействием безводного хлористого или бромистого бериллия с соответствующим галоидным алкилмагнием^{13, 15}. Синтезы надо проводить в абсолютном эфире, в атмосфере сухого азота или водорода. Недостатком этого метода является то, что вещества выделяются в виде эффира-тов, из которых эфир удаляется с большим трудом. Поэтому все авторы, применявшие этот метод, подробно останавливаются на способах получения наиболее чистых препаратов; применяемые ими способы отмечены при описании синтеза отдельных диалкилов бериллия.

К этому методу примыкает синтез дифенилбериллия реакцией хлористого бериллия с фениллитием в эфирном растворе¹⁶.

Помимо этих двух основных способов синтеза отмечено образование диалкилбериллиевых соединений при осторожном нагревании галоидных алкилбериллиев⁹, а также при взаимодействии свободных метильных или этильных радикалов с металлическим бериллием¹⁷.

В начале 30-х годов был запатентован¹⁸ метод получения бериллийорганических соединений сплавлением окиси бериллия с углеродистыми соединениями, не содержащими кислорода (насыщенные и ненасыщенные, а также циклические и алициклические углеводороды, нитросоединения, первичные и вторичные амины и другие). Реакция может быть проведена в инертном органическом растворителе; в качестве катализаторов могут применяться окислы металлов или соли неорганических кислот. В случае взаимодействия с бензолом автор дает следующую схему реакции:



Следует указать, что в последующие годы не появилось никаких материалов, подтверждающих этот патент, и нельзя не согласиться с Новоселовой³, которая подчеркивает, что этот путь синтеза кажется весьма мало вероятным вследствие крайней чувствительности бериллийорганических соединений к влаге.

Сравнительно недавно запатентовано получение бериллийорганических соединений общей формулы BeR_2 присоединением олефинов к BeH_2 . Образующиеся при этом соединения, содержащие связь углерод — бериллий, могут быть использованы как катализаторы полимеризации олефинов и как полупродукты. Так, диэтилбериллий при 100° за 82 часа присоединяется к 2-метилпентену-1 $\text{C}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ с образованием диалкилбериллия $\text{C}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CCl}_2\text{BeC}_2\text{H}_5$ ¹⁹.

Получение бериллиевых аналогов реактива Гриньяра — галогенидов алкилбериллия — представляет некоторые трудности. Все эти соединения, также как и их магниевые аналоги, весьма реакционноспособны и не выделены в виде индивидуальных веществ, так что доказательства их образования могут быть только косвенные, основанные на тех или иных реакциях.

По методу Гелмана и Шульце⁹ алкилбериллийгалогениды получают при продолжительном нагревании (150°) в запаянной трубке тонкорастертого металлического бериллия с соответствующим галоидным алкилом или арилом в присутствии эфира и катализатора (HgCl_2 , свободный бром, BeCl_2).

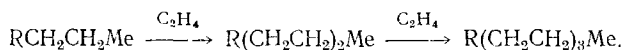
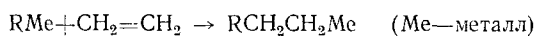
Диметилбериллий при комнатной температуре представляет собой твердое вещество, остальные бериллийдиалкилы — жидкости, перегоняющиеся в вакууме. Они растворимы в большинстве органических рас-

творителей и в растворах ассоциированы, причем степень ассоциации зависит от характера растворителя и времени стояния раствора²⁰.

Органические соединения бериллия являются достаточно высоко реакционноспособными соединениями, причем в ряде реакций они приближаются к литиевым, а в некоторых случаях — к магниевым производным.

Бериллийдиалкилы весьма чувствительны к влаге и некоторые реагируют с водой весьма энергично, со взрывом; гидролиз приводит к образованию соответствующих углеводородов. С перекисью водорода в эфирном растворе бериллийдиалкилы реагируют с образованием перекиси бериллия²¹. Реакция с фенилкарбамидом в эфирном растворе приводит к образованию соответствующих анилидов¹³.

По характеру своего взаимодействия с этиленом^{22, 23} бериллийдиалкилы стоят ближе к соединениям лития и алюминия, чем к соединениям магния, так как для последних не наблюдается ступенчатого присоединения олефина, характерного для алкильных производных лития, бериллия и алюминия и идущего по схеме:



В своем обзоре Циглер²² указывает, что бериллийдиалкилы реагируют с высшими олефинами, но эти реакции не исследовались более детально.

Довольно полно изучены реакции бериллиевых производных, приводящие к образованию гидридных соединений; гидрид бериллия получается, в частности, при пиролизе бериллийдиалкилов.

Значительная электронная ненасыщенность диалкилов бериллия приводит к легкому образованию координационных соединений с электронодонорными веществами²⁴. Этот дефицит электронов, вызванный тем, что общее число электронов меньше удвоенного количества наличных ковалентных связей²⁵, объясняет также сильную ассоциацию бериллийорганических соединений и легкость образования веществ спирального типа, подобно комплексам, описанным Бэром и Тиле²⁶.

Бериллийдиалкилы дают немедленную положительную реакцию с кетоном Михлера¹³; применение этой цветной реакции к диарильным производным удовлетворительных результатов не дает²⁷.

Смешанные соединения $RBeX$ в общем менее реакционноспособны, чем соответствующие R_2Be ⁹. Водой они разлагаются с образованием соответствующих углеводородов. Эфирные растворы их не дымят на воздухе, но если удалить эфир и нагревать жидкий остаток, то выделяется белый дым, по-видимому, окись бериллия. Осторожное нагревание превращает галогениды алкилбериллия в бериллийдиалкилы. В отличие от последних, сразу дающих цветную пробу с кетоном Михлера, галогениды алкилбериллия дают положительный результат лишь спустя 10—15 мин.⁹

В связи с особенностями физико-химических и химических свойств бериллийорганических соединений элементарный анализ их на углерод и водород труден и требует некоторых специальных приемов²⁸.

О практическом использовании органических производных бериллия имеется очень мало сведений. Согласно патентным данным^{29–31}, бериллийорганические соединения R_2Be , где R = алкил или арил, могут быть использованы в качестве инициаторов процесса димеризации и полимеризации отдельных олефинов и их смесей. В частности, указывается на возможность использования диэтилбериллия, дифенилбериллия и три-

этилбериллнатрия для активирования процесса димеризации пропилена³². Патентуется применение для полимеризации пропилена смешанных катализаторов $(C_2H_5)_2Be$ с $TiCl_4$. Молярные отношения этих соединений определяют время индукционного периода полимеризации³³.

В 1931 г. был запатентован метод получения металлического бериллия из его органических соединений¹⁸, а в 1957 г. Вуд и Бреннер¹⁶ опубликовали работу, посвященную электроосаждению бериллия и его сплавов из растворов неорганических и органических соединений бериллия в различных растворителях. Наилучшие результаты (содержание Be до 95%) авторы получили при электролизе смеси диметилбериллия с хлористым бериллием в эфирном растворе. Растворы дифенилбериллия проводят электрический ток, но, в отличие от диметилбериллия, электроосаждение бериллия из них не удается.

Диметилбериллий $(CH_3)_2Be$ впервые получен Лавровым^{11, 12} в 1884 г. реакцией диметилртути с металлическим бериллием. Согласно последним данным¹⁴, этот метод позволяет получать продукт с количественным выходом и высокой степени чистоты (97%). Этот метод был использован для синтеза радиоактивного диметилбериллия, содержавшего Be^7 ³⁴. Шульце³⁵ приготовил диметилбериллий реакцией бериллия и диметилртути, содержащей следы иодистой ртути. Кроме того, диметилбериллий был синтезирован реакцией Гриньяра^{13, 35}. Для получения соединения, свободного от эфира, перегнанный продукт реакции нагревали при 100—125°, при этом большая часть эфира удаляется и весь раствор внезапно превращается в массу белых игл, содержащую некоторое количество эфира, который может быть удален нагреванием до 200°. При этой предельной температуре вещество начинает быстро возгоняться; выход диметилбериллия 85—90%¹³. Для лучшего удаления эфира рекомендуется пропускать ток сухого азота³⁵. Изменения условий реакции Гриньяра не влияют существенным образом на выход диметилбериллия¹⁶.

При комнатной температуре диметилбериллий — твердое вещество. Он кристаллизуется из горячего эфирного раствора в виде белоснежных игл и образует такие же кристаллы при возгонке¹³.

На основании рентгеноструктурного анализа диметилбериллия^{37, 38} последнему приписывают цепочечную структуру, в которой CH_3 -группы тетраэдрически расположены вокруг бериллия. Угол $C-Be-C$ несколько больше тетраэдрического и равен 114°, угол $Be-C-Be$ равен 66°. Расстояние $Be-C$ в электроно-недостаточной связи 1,93 Å. Эта структура находится в соответствии с правилом возникновения электроно-недостаточных связей за счет того, что металлы, имеющие число валентных электронов меньше числа орбит с низкой энергией, используют орбиты с низкой энергией для образования связей.

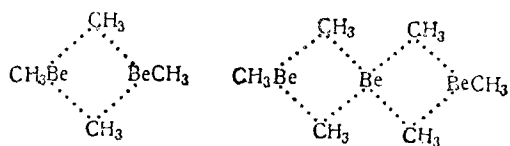
Кристаллическая, объемноцентрированная орторомбическая ячейка диметилбериллия характеризуется следующими параметрами: $a_0=6,13$, $b_0=11,53$ и $c_0=4,18$ Å, тип SiS_2 ^{37, 39}.

Котс, Глокинг и Хюк⁴⁰, путем измерения давления и плотности паров диметилбериллия определили степень его ассоциации и ряд физических констант. При температурах выше 200° диметилбериллий показывает признаки термического разложения. Давление паров может быть выражено уравнением $\lg p(мм) = 12,530 - 4771/T$ в интервале 100—155° и уравнением $\lg p(мм) = 13,292 - 5100/T$ в интервале 155—180°. В парах диметилбериллия имеет место равновесие между мономером и димером; присутствует также некоторое количество тримера. При 180° насыщенные пары имеют состав: 41% мономера, 44% димера и 14% тримера; при 160° состав соответственно 27, 50 и 23%.

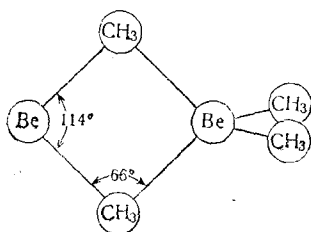
Теплота возгонки диметилбериллия из твердого состояния 23,5 ккал/моль, экстраполированная температура возгонки 217°. Теплота образования димера из мономера равна 24 ккал/моль, а тримера

45 ккал/моль. Изменения энтропии при образовании димера и тримера составляют соответственно 50 и 93 энтропийные единицы⁴⁰.

Предложена следующая структура димера и тримера в парах ¹⁰:



Диметилбериллий плохо растворим в бензоле и легко полимеризуется в растворе. Полимеризация носит, по-видимому, цепной характер и ее ход может быть представлен следующим образом²⁰: димер диметилбериллия, имеющий структуру

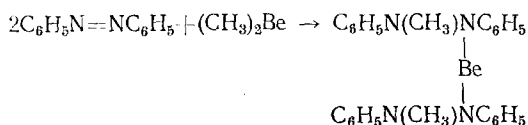


должен присоединять еще молекулу $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ к атому бериллия, не обладающему законченным электронным октетом. Образующийся тример присоединяет следующую молекулу диметилбериллия и таким образом идет процесс полимеризации. Тот факт, что здесь имеет место истинная полимеризация, следует из независимости молекулярного веса от концентрации диалкилбериллия в растворе.

По величине суммарного заряда метильной группы ($-0,250$) диметилбериллий занимает промежуточное место между метильными производными магния и алюминия⁴¹.

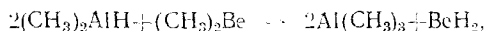
Диметилбериллий самопроизвольно воспламеняется на воздухе, особенно во влажной атмосфере. Он реагирует с CO_2 в эфирном растворе, образуя (после гидролиза) уксусную кислоту¹³; с фенилкарбамидом образуется соответствующий анид, с α -нафтилкарбамидом — ацето- α -нафталид, с бензофеноном — дифенилметилкарбинол и с бензоилхлоридом — фенилдиметилкарбинол. Диметилбериллий энергично реагирует с иодом, образуя, по-видимому, иодистый метилбериллий¹³.

Подобно реактивам Гриньяра, диметилбериллий не реагирует с дифенилэтиленом или дифенилсульфоном, но реагирует с азобензолом⁴². Реакция была проведена в эфирном растворе, в запаянной трубке, при комнатной температуре. После стояния в течение 7 дней анализ реакционной смеси показал, что в реакцию вступают две молекулы азобензола на одну молекулу диметилбериллия. Авторы предлагают следующую схему реакции:

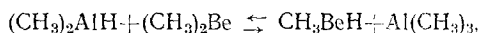


Реакция диметилбериллия с алюмогидридом лития в эфирном растворе может быть использована для получения гидрида бериллия³⁶, однако получаемый продукт загрязнен эфиром. Пытаясь получить BeH_2 ,

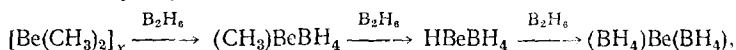
свободный от эфира, авторы проводили реакцию с жидким $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$ в отсутствие растворителя. Хотя образовывался триметилалюминий, как следует по уравнению:



продукт, свободный от метильных групп, не был получен, что, возможно, связано с промежуточной обратимой реакцией:



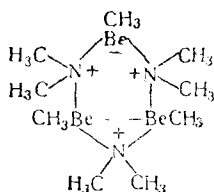
Бург и Шлезингер⁴³ показали, что диметилбериллий реагирует с дибораном, причем реакция идет в несколько стадий. Первоначально образуется стекловидная масса, содержащая большой процент метильных групп и переходящая далее в подвижную, нелетучую жидкость. Дальнейшая обработка ее дибораном приводит к нестабильному, легко возгоняющемуся твердому веществу, которое по анализу отвечает формуле CH_3BeBN_4 . Это вещество энергично реагирует с дибораном, давая конечный продукт — летучий боргидрид бериллия BeB_2H_3 и некоторое количество нелетучего вещества, по-видимому, $(\text{BeBN}_4)_x$. Кроме того, образуется триметилбор и метильное производное диборана. Авторы изображают общую реакцию схемой:



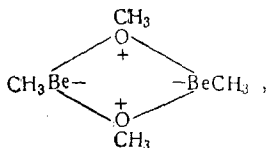
оговаривая, что эта схема не претендует на описание механизма реакции или строения образующихся продуктов.

Значительная электронная ненасыщенность диметилбериллия приводит к тому, что он легко образует координационные комплексы, как было показано Котсом и Хюком²⁴, с триметиламином, триметилфосфитом и с диметилowym и диэтиловым эфирами. Устойчивость этих комплексов уменьшается в ряду $\text{N} > \text{P} > \text{O}$. Сродство триметилamina к диметилбериллию достаточно велико, чтобы нарушить полимерную структуру последнего и поэтому он дает летучее вещество, которому можно приписать строение $(\text{CH}_3)_2\text{Be}^- \text{---} \text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ в то время, как слабые донорные свойства триметилфосфита обуславливают образование ряда координационных соединений с различным соотношением $\text{Be}:\text{P}$. Показано также образование нестойкого соединения $\{(\text{CH}_3)_2\text{Be}\}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3$ ²⁴. С триметилфосфином и диметилсульфидом диметилбериллий координационных комплексов не образует²⁴.

Диметилбериллий реагирует с метиламином, диметиламином, диметилфосфином, метанолом, метилмеркаптаном, а также HCl , давая метан и ди-, три- или полимерные продукты. Диметиламин приводит к тримерному соединению $[\text{CH}_3\text{BeN}(\text{CH}_3)_2]_3$, которому можно приписать циклическую структуру:



Метиловый спирт дает димер $(\text{CH}_3\text{Be} \cdot \text{OCH}_3)_2$,

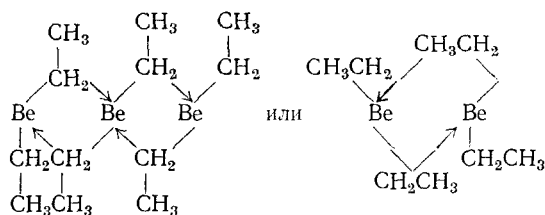


который легко диспропорционируется на диметилбериллий и диметоксидбериллий. Остальные перечисленные вещества приводят к нелетучим или мало летучим продуктам несомненно полимерного строения⁴⁴.

При реакции деметилбериллия с эфирным раствором перекиси водорода в виде желатинообразного осадка выпадает перекись бериллия²¹.

Диэтилбериллий $(C_2H_5)_2Be$. В 1873 г. Каур¹⁰ опубликовал синтез диэтилбериллия через ртутноорганическое соединение; образовавшийся продукт перегонялся в атмосфере углекислоты. Однако позднее Гильман и Шульце¹³ не смогли повторить этот синтез и получили диэтилбериллий реакцией Гриньяра. Полученный ими продукт — бесцветная жидкость, т. кип. $93-94^\circ$ при 4 мм и 110° при 15 мм; при атмосферном давлении она перегоняется между 180 и 240° со значительным разложением. Часть наиболее чистого вещества затвердевает в смеси сухого льда и эфира в белые кристаллы, плавящиеся при температуре от -13 до -12° ¹³. Губо⁴⁵ получал диэтилбериллий, проводя реакцию с избытком бромистого этилмагния в атмосфере азота. Наиболее чистый продукт, содержащий только 2% эфира, был получен при оставлении диэтилбериллия, после отделения главной массы эфира, на 6 дней и последующей перегонке при 0,3—0,5 мм; выход продукта 80—90%.

Диэтилбериллий, содержащий ~2% эфира, кипит при $63^\circ/0,3$ мм и застывает со стеклованием при -80° ⁴⁵. Более высокая температура кипения его по сравнению с диэтилцинком и диэтилртутью, а также более высокая температура кипения чистого вещества по сравнению с его эфиром, указывают на сильную ассоциацию. Этим объясняется стеклование при застывании и прочная связь с эфиром. Губо предлагает для ассоциатов следующие структуры:



и указывает, что так как на конце подобных ассоциатов находится атом бериллия с координационным числом 3, т. е. координационно ненасыщенный, он может присоединять эфир, причем соотношение эфира и диэтилбериллия зависит от различной длины цепи полимеризата и может колебаться от 1:2 до 1:50.

Диэтилбериллий в диоксане мономерен, а в циклогексане и бензоле ассоциирован²⁰, причем молекулярный вес его через два дня после приготовления раствора равен 160 в циклогексане и 140 в бензоле, а через 240 дней соответственно 212 и 224 при молекулярном весе мономера 67,1.

По величине дипольного момента в различных растворителях диэтилбериллий занимает промежуточное место между соответствующими производными магния и цинка — его момент равен в гептане 1,0 (не находится в мономерной форме), в бензоле 1,69 и в диоксане 4,3 D^{46, 47}.

Диэтилбериллий является очень реакционноспособным соединением⁴⁵. С водой он реагирует весьма бурно, в некоторых случаях даже со взрывом. Метиловый и изопропиловый спирты реагируют с ним при -80° весьма энергично, с образованием тумана; реакция с этиловым спиртом протекает более спокойно. HCl при температуре жидкого воз-

духа реагирует с образованием хлористого бериллия, но реакция не проходит до конца, так как образующийся BeCl_2 обволакивает частицы диэтилбериллия, препятствуя дальнейшей реакции. С диэтиламином идет спокойная реакция с выделением этана; это замещение протекает на 75% и только при нагревании с трудом заканчивается. С триэтиламином не наблюдается ни разогревания, ни выделения газа, но, по-видимому, часть триэтиламина вступает в реакцию, так как не весь амин может быть получен обратно. Реакция диэтилбериллия в эфирном растворе с CO_2 приводит к триэтилкарбинолу, с фенилкарбамидом — к анилиду, а с бензофеноном — к бензгидролу¹³. Предполагается, что последняя реакция идет через промежуточное образование свободных радикалов. Диэтилбериллий энергично реагирует с иодом, а также с избытком эфирного раствора хлористого бериллия с образованием, по-видимому, соответствующих галогенидов этилбериллия¹³.

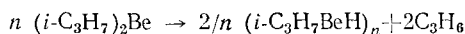
При пиролизе диэтилбериллия⁴⁵ при 190—200° выделены этилен, этан и бутен-2 в отношении 1:2:1,5 и эфир; по данным раман-спектра установлено также наличие гексена-3, циклогексана-1,3 и бензола. На один моль диэтилбериллия на образование газообразных продуктов расходуется ~0,9 этильных групп; остаток представляет смесь вязкого масла, кипящего при 95—100°/0,1—0,2 мм и отвечающего составу $(\text{HBeCH}_2\text{CH}_2\text{BeH})_x$ и кристаллического осадка $[\text{HBe}_2(\text{CH}_2)_3]_x$ или $[\text{Be}_2(\text{CH}_2)_3]_x$.

Диэтилбериллий легко реагирует с дифениламином в бензоле с выделением этана и образованием бериллий-бис-(дифенил-амида), $\text{Be}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ⁴⁸.

Добавление перекиси водорода к эфирному раствору диэтилбериллия вызывает вначале появление коричневого окрашивания, а затем выпадение твердого осадка перекиси бериллия²¹.

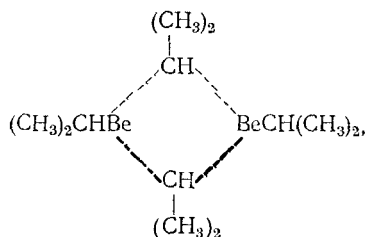
Дипропилбериллий $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Be}$. Указание на синтез этого соединения имеется лишь в работе Каура¹⁰, который, нагревая металлический бериллий с дипропилртутью в запаянной трубке при 130—150° наблюдал быстрое исчезновение металла и появление металлической ртути. После двухкратной перегонки в атмосфере углекислоты (?) была получена бесцветная жидкость, кипящая при 244—246°. На воздухе интенсивно дымит, но не воспламеняется. При охлаждении до —17° принимает вид густой маслянистой жидкости, но не затвердевает. Водой бурно разлагается с большим выделением газа и с образованием на стенках сосуда осадка гидрата окиси бериллия.

Диизопропилбериллий $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Be}$ получен по методу Гриньяра⁴⁹. Вещество очень прочно удерживает эфир — двухкратная перегонка и отдувка в вакууме в течение двух дней дает продукт, содержащий 16% эфира; для полного его удаления необходимо двухдневное кипячение с обратным холодильником при непрерывной отдувке эфира в вакууме. Продукт плавится при —9,5° и имеет т. кип. 280° (экстраполяция). Давление пара 0,17 мм при 20° и 0,53 мм при 40°; оно может быть выражено уравнением $\lg p = 7,01 - 2280/T$. Теплота испарения ΔH равна 10,45 ккал/моль. При перегонке диизопропилбериллия в вакууме уже при 40° наблюдается медленное разложение с выделением пропилена; при 200° быстро проходит пиролиз по уравнению:



Гидрид изопропилбериллия — это бесцветное, нелетучее, вязкое масло, гидролизующееся до бериллия, пропана и водорода и, очевидно, полимерное. Дальнейший пиролиз этого гидрида при 220—250° не дает гидрида бериллия — вещество распадается на металлический бериллий, водород, пропан, пропилен и органический остаток.

Диизопропилбериллий хорошо растворим в бензоле, где он димерен, причем степень ассоциации не изменяется от концентрации. Структуру димера авторы⁴⁹ представляют себе как



т. е. аналогично структуре диметилбериллия в парах. Связь Be—C—Be образована sp^2 -орбитами бериллия и sp^3 -орбитами углерода, так что каждая мостиковая связь Be—C может рассматриваться как полусвязь. Уменьшение степени ассоциации при переходе от метильного к изопропильному производному бериллия связано, по-видимому, не только со стерическим эффектом, но главным образом с уменьшением электроотрицательного характера алкильной группы.

Подобно диметилбериллию, диизопропилбериллий образует аддукт 1:1 с триметиламином, который несколько более летуч и термически стабилен, чем сам диалкил; аддукт мономерен в бензоле и термически разлагается при 100°.

Хотя неконтролируемый гидролиз диизопропилбериллия идет со взрывом, при реакции с метанолом гладко выделяется один моль пропилена и образуется метоксид изопропилбериллия — кристаллы, т. пл. 133°. При реакции с диметиламином выделяется пропан и образуется диметиламиноизопропилбериллий — бесцветная жидкость, теряющая при 100° пропилен с образованием стеклообразного полимерного гидрида диметиламинобериллия. С избытком диметиламина диизопропилбериллий реагирует с образованием кристаллического бисдиметиламинобериллия и двух молей пропана.

Дибутилбериллий ($n\text{-C}_4\text{H}_9$)₂Be. Гилман и Шульце¹³ не смогли получить это соединение через дибутиртуть и синтезировали его по реакции Гриньяра в атмосфере сухого азота. Дибутилбериллий — бесцветная жидкость с меркаптаноподобным запахом, перегоняется в вакууме, т. кип. 170° при 25 мм. На воздухе не воспламеняется, но быстро окисляется с выделением тепла. Энергично реагирует в эфирном растворе с фенилкарбамидом, давая соответствующий анид.

Ди-трет.-бутилбериллий (трет- C_4H_9)₂Be впервые получен Котсом и Глокингом⁵⁰ по реакции Гриньяра. Однако полученный ими продукт содержит большое количество эфира (до 30%) и поэтому в дальнейшем был специально разработан метод получения чистого ди-трет.-бутилбериллия из его эфира, обработкой последнего безводным хлористым бериллием⁵¹; в качестве побочного продукта образуется, видимо, эфират хлористого трет.-бутилбериллия.

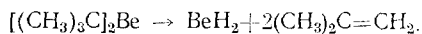
Эфират ди-трет.-бутилбериллия, содержащий 51—52 мол.% бериллийдиалкила — прозрачная, бесцветная жидкость, плотностью 0,78 г/см³. Вещество устойчиво при хранении⁵¹.

Свободный от эфира ди-трет.-бутилбериллий — прозрачная, бесцветная, подвижная жидкость, плотностью 0,65 г/см³, замерзающая при —16°. Давление пара свежеприготовленного препарата ~35 мм при 25°. При комнатной температуре вещество медленно разлагается с выделением изобутана и, по-видимому, с полимеризацией оставшейся жидкости⁵¹.

При гидролизе ди-трет.-бутилбериллия образуется с общим выходом 101% изобутан и изобутен в молярном соотношении 60:1, а при гидро-

лизе эфира получается 36,1% эфира и изобутан и изобутен в молярном соотношении 4:1⁵¹.

В противоположность диизопропилбериллию при термическом распаде ди-трет.-бутилбериллия не образуется полугидрида $(\text{CH}_3)_3\text{CBeH}$, но гладко образуется изобутилен и гидрид бериллия, в котором, однако, остается некоторое количество бутильных групп, так как при гидролизе этого гидрида образуется немного изобутилена⁵⁰.



Соотношение трет.-бутильных групп и атомов водорода в продукте уменьшается по мере возрастания температуры пиролиза: при пиролизе при 150° продукт содержит 89 мол.% гидрида бериллия, а при 210° — 96 мол.%.

Пиролиз в вакууме ди-трет.-бутилбериллия, не содержащего эфира, дал гидрид бериллия с выходом до 80%⁵¹.

Триметиламин замещает эфир из эфира ди-трет.-бутилбериллия⁵⁰ с образованием легко летучего кристаллического соединения, которое представляет собой, по-видимому, высокосимметричный ди-трет.-бутилбериллий — триметиламин.

Дифенилбериллий $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Be}$ синтезирован нагреванием металлического бериллия с эквивалентным количеством дифенилртути в запаянной трубке при 225°, в присутствии следов сулемы как катализатора¹³. Вуд и Бреннер предложили метод получения этого соединения реакцией хлористого бериллия с фениллитием в эфирном растворе¹⁶.

Дифенилбериллий обладает дипольным моментом, равным в бензоле 1,64 и в диоксане 4,33 D⁴⁶. Здесь дифенилбериллий, равно как и диэтилбериллий, выступает в качестве акцептора электронов в межмолекулярном обменном взаимодействии с растворителями, действующими как электронодоноры. В гептане, который не обладает электронодонорными свойствами, дипольный момент дифенилбериллия равен нулю⁴⁷.

Опубликованы данные по ИК-спектру дифенилбериллия⁵².

В реакциях присоединения к бензальацетону и к *p*-диметилбензальацетофенону дифенилбериллий, аналогично соединениям магния, алюминия, цинка и марганца, показывает почти исключительно 1,4-присоединение, давая соответственно β-дифенилпропиофенон (выход 90%) или β-диметиламинофенил-β-фенилпропиофенон (выход 71%)⁵³. С азобензолом дифенилбериллий реагирует симметрично, присоединяя металл по азо-связи, с образованием в конечном итоге гидразобензола с выходом 55,4%⁵⁴. Присутствие дифенилбериллия изменяет течение реакции тритилнатрия и изопрена — преобладает не 1,2-, а 1,4-присоединение с образованием 1,1-трифенил-3-метилпентена-3⁵⁵.

Как было показано Виттигом^{56, 57}, дифенилбериллий реагирует в эфирном растворе с фениллитием, давая трифенилбериллийлитий $[\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Li}$. Это твердое вещество, которое кристаллизуется из диоксана с 4 молекулами растворителя, а из ксилола без растворителя и в этом случае является термически довольно устойчивым, не изменяясь до 200°, в то время как дифенилбериллий начинает разлагаться уже при 160°⁵⁷. В свете этих данных представляется сомнительной возможность получения чистого дифенилбериллия методом Вуда и Бреннера. Трифенилбериллийлитий не находится в состоянии равновесия со своими аддендами, так как он не образует с флуореном комплекс флуоренлития и не дает после карбонизации фенилуксусной кислоты^{56, 57}. Он менее устойчив, чем его алюминиевый аналог, и медленно реагирует с бензофеноном, давая трифенилкарбинол с выходом 31%⁵⁷. В реакции аддукта с бензальацетофеноном выход дифенилпропиофенона составил 41%, в то время как сам дифенилбериллий дает выход 58%⁵⁷. Стабиль-

ность комплексов уменьшается в ряду $[(C_6H_5)_4Al]Li$, $[(C_6H_5)_4B]Li$, $[(C_6H_5)_3Zn]Li$ и $[(C_6H_5)_3Be]Li$ ⁵⁸.

Описано расщепление циклических эфиров действием пар антагонистов оснований и кислот Льюиса: тритилнатрия с трифенилбором, дифенилбериллием, или с трифенилалюминием⁵⁹. При действии на кумаран пары тритилнатрий — дифенилбериллий выход 1-(*o*-оксифенил)-3,3-трифенилпропана составил 83%. Реакционная способность комплексов падает в ряду $[(C_6H_5)_3AlCl(C_6H_5)_3]Na$, $[(C_6H_5)_3BC(C_6H_5)_3]Na$, $[(C_6H_5)_2BeC(C_6H_5)_3]Na$. Этот ряд не совпадает ни с рядом электрофильности комплексов, ни с рядом их активности в качестве инициаторов полимеризации.

Сплавлением дифенилбериллия с литийгидридом получен гидрид литийдифенилбериллия, $Li[BeH(C_6H_5)_2]$ ⁶⁰; он может быть перекристаллизован из эфира. С водой этот гидрид энергично реагирует, выделяя водород, и поэтому был использован как восстановитель для фенил-нонатетраеноилкарбазола, причем был получен 9-фенилнонатетраеналь с выходом 37%.

Ди-*p*-толилбериллий $(p-CH_3C_6H_4)_2Be$ легко получается реакцией металлического бериллия с ди-*p*-толилртутью¹³.

Дициклопентадиенилбериллий $(C_5H_5)_2Be$ синтезирован в 1959 г. реакцией хлористого бериллия с циклопентадиенилнатрием в эфире⁶¹; выход 74%. Первоначально авторы пытались получить дициклопентадиенильное производное, пропуская циклопентадиен над металлическим бериллием в различных условиях (150—550°, при атмосферном давлении и в вакууме), но не достигли успеха. С очень малым выходом дициклопентадиенилбериллий образуется при реакции хлористого бериллия и циклопентадиенилкалия в условиях практически полностью гетерогенной реакции.

Дициклопентадиенилбериллий представляет собой бесцветные кристаллы, возгоняющиеся в глубоком вакууме при 25—60°⁶¹. Он растворяется в бензоле, эфире и в петролейном эфире, из которого может быть перекристаллизован при охлаждении до —60°. В таких растворителях, как сероуглерод, четыреххлористый углерод, хлористый метилен и тетрагидрофуран наступает медленное разложение с образованием желтых растворов. Если раствор $(C_5H_5)_2Be$ в тетрагидрофуране стоял не более 15 минут, то после удаления растворителя и сублимации остатка можно получить с хорошим выходом неизмененный дициклопентадиенилбериллий, но если раствор оставить на длительный срок, то образуется желтоватый гель, из которого не удается выделить вещество. Этим обстоятельством объясняются предыдущие неудачные попытки синтеза дициклопентадиенилбериллия в тетрагидрофуране. $(C_5H_5)_2Be$ чрезвычайно чувствителен к присутствию кислорода; водой быстро разлагается с образованием гидроокиси бериллия.

Подробно изучены физические свойства дициклопентадиенилбериллия⁶¹. В атмосфере азота или в высоком вакууме он плавится при 59—60°; экстраполированная т. кип. 233°. Упругость пара в интервале 110—190° следует уравнению $\lg p = 8,2242 - 2671/T$. Криоскопические измерения в бензоле указывают на отсутствие ассоциации молекул $(C_5H_5)_2Be$.

Были измерены магнитные свойства дициклопентадиенилбериллия и получены следующие значения магнитной восприимчивости⁶¹:

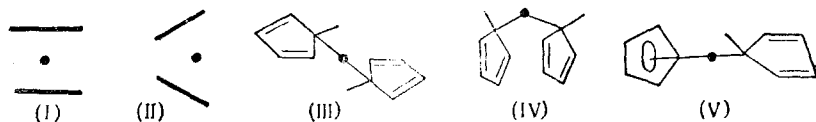
$$\chi_{\text{мол}}^{291^\circ K} = (-107 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\chi_{\text{мол}}^{190^\circ K} = (-99 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\chi_{\text{мол}}^{77^\circ} = (-86 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$$

В отличие от аналогичных соединений магния и железа, не обладающих дипольным моментом, молекула $(C_5H_5)_2Be$ несимметрична, ее дипольный момент при 25° равен $2,46 \pm 0,06 D$ в бензоле и $2,24 \pm 0,09 D$ в циклогексане⁶². ИК-спектры твердого $(C_5H_5)_2Be$ содержат много интенсивных полос в области C—C связи: 1524, 1610, 1669, 1715 и 1773 см^{-1} ; спектры существенно отличаются от спектров ферроцена и дициклопентадиенилмагния⁶¹. Таким образом, чисто металлоорганическая структура дициклопентадиенилбериллия, по-видимому, исключается. Авторы⁶¹ высказывают предположение о связи бериллия с циклопентадиенильными кольцами за счет π -электронов, но подчеркивают, что не может быть исключена и структура с непараллельными кольцами, аналогичная структуре, принятой для $(C_5H_5)_2Pb$ и $(C_5H_5)_2Sn$. Последнее предположение нашло подтверждение в данных по спектрам ядерного магнитного резонанса дициклопентадиенилбериллия, в которых имеется только одна протонная линия⁶³.

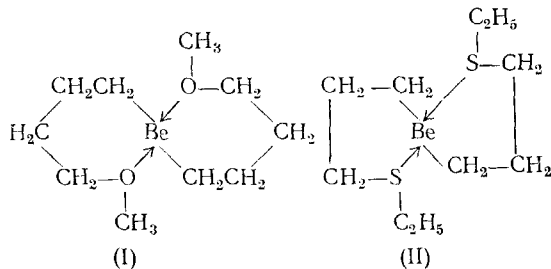
Исследуя спектры дициклопентадиенильных соединений в области длинноволновой ИК-части спектра, Фритц и Шнайдер⁶⁴ нашли для $(C_5H_5)_2Be$ слабую полосу 662, очень слабую полосу 587 и полосу средней интенсивности при 414 см^{-1} . Рассматривая спектры и найденные значения силовых постоянных дициклопентадиенильных производных металлов с точки зрения их соответствия возможным различным положениям циклопентадиенильных колец по отношению к атому металла, эти авторы также приходят к выводу, что из возможных структур (I)—(V) для дициклопентадиенилбериллия наиболее вероятна структура (II), причем угол между кольцами составляет $\sim 90^\circ$.



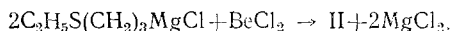
При реакции $(C_5H_5)_2Be$ с хлористым железом в тетрагидрофуране получен ферроцен с выходом 19%; если проводить реакцию с хлорным железом и в присутствии порошка железа, то выход ферроцена составляет 76%⁶¹.

Имеется упоминание о существовании диметилциклопентадиенилбериллия $(CH_3 \cdot C_5H_4)_2Be$, который при комнатной температуре является жидкостью⁶¹.

Спиросоединения бериллия. Бэр и Тиле²⁶ синтезировали бис(δ -метоксибутил)бериллий (I) и бис(γ -этилмеркаптопропил)бериллий (II):



Первое соединение может быть получено с 45%-ным выходом, реакцией хлористого бериллия с $CH_3O(CH_2)_4MgCl$ в эфире; можно также провести реакцию хлористого бериллия с $Cl(CH_2)_4OSCH_3$ (процесс сильно экзотермичен) и затем подействовать магнием на промежуточный комплекс, но выход продукта при этом значительно меньше — 22%. Второе вещество получено методом Гриньяра по уравнению:



Реакция может быть проведена в диметилсульфиде или в эфире, при этом выход составляет 35% в первом случае и 60% во втором.

Бис(δ -метоксибутил)бериллий и бис(γ -этилмеркаптопропил)бериллий — жидкости, неограниченно растворимые в изооктане, эфире или бензоле и обладающие сравнительно низкими температурами кипения: первого вещества 108° при 4 мм и $222\text{--}224^\circ$ при 765 мм, а второго — $122\text{--}123^\circ$ при 2 мм и $220\text{--}225^\circ$ при 760 мм, причем оно настолько термически устойчиво, что в атмосфере азота кипит без заметного разложения²⁶. Для сравнения укажем, что диэтилбериллий кипит при $93\text{--}95^\circ/4$ мм²⁶. При охлаждении до -60 или -80° вышеуказанные вещества застывают сначала в стеклообразную массу, но при повышении температуры до -40 или -30° переходят в кристаллическое состояние. Первое вещество плавится при $7,5\text{--}7,8^\circ$, второе при $7\text{--}8^\circ$. Соединения дымят на воздухе и даже воспламеняются. При соприкосновении с водой сильно вспыхивают. Однако они менее реакционноспособны, чем низшие диалкилы бериллия. В бензоле они мономерны²⁶.

Галогениды алкил- и арилбериллия $RBeHal$. Как уже было сказано выше, эти соединения известны только в реакционной смеси, и их образование доказывалось анализом продуктов распада и участием в тех или иных реакциях, в частности пробой с кетоном Михлера.

В 1923 г. Гилман сообщил о безуспешной попытке получить галогениды алкилбериллия взаимодействием металлического бериллия с йодистым метилом и этилом, бромистым и хлористым фенилом, бромистым толилом и, наконец, α -бромнафталином⁶⁵. Реакция была проведена в различных растворителях, при температурах до $245\text{--}250^\circ$, причем время нагрева варьировалось от 12 часов до 2 недель. Образование $RBeHal$ контролировалось цветной пробой с кетоном Михлера, но ни в одном опыте не было получено доказательства реакции между бериллием и галогидным алкилом и арилом. В этой же статье Гилман, ссылаясь на частные сообщения, перечисляет ряд столь же безуспешных попыток других авторов (Гриньяр и другие) синтеза соединений $RBeHal$. Не принесло успеха и применение в качестве катализаторов свободного брома, йода, диметиланилина или же свежеприготовленного реактива Гриньяра⁶⁵.

В 1926 г. Дюран⁶⁶ сообщил о синтезе иодистого метилбериллия нагреванием металлического бериллия с иодистым метилом в присутствии сулемы; образуется серая масса, нерастворимая в эфире, которая при обработке HCl выделяла газ, сгоравший в кислороде до углекислоты. Однако данные Дюрана были вскоре опровергнуты Гилманом и Шульце⁹; последние получили ряд галогенидов алкил- и арилбериллия (CN_3BeI , C_2H_5BeI , $n\text{-}C_4H_9BeBr$ и C_6H_5BeI) нагреванием в запаянной трубке металлического бериллия с соответствующим галогидным алкилом или арилом в присутствии катализатора и эфира. Особенно легко образуется иодистый фенилбериллий при нагревании до $150\text{--}170^\circ$ в присутствии сулемы или хлористого бериллия в качестве катализаторов. Хлористый и бромистый трет.-бутил, по-видимому, реагирует с металлическим бериллием при нагревании ($80\text{--}90^\circ$) в течение 15 часов, но реакционная смесь не дает цветной пробы с кетоном Михлера⁶⁷. В аналогичных условиях бромистый бензил и хлористый n -бутил не показывали признаков реакции⁹. Применение эфира в качестве растворителя, по-видимому, не обязательно, так как иодистый метилбериллий успешно был получен нагреванием смеси бериллия, сулемы и большого избытка иодистого метила в запаянной трубке^{35*}.

* Недавно было показано, что галогениды алкилбериллия действительно могут быть получены при кипячении галогидных алкилов с металлическим бериллием при полном отсутствии катализаторов (Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Б. Н. Струнин, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2254).

В отличие от магния металлический бериллий не реагирует с галоидными алкилами при воздействии ультразвука⁶⁸.

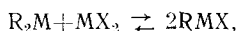
Эфират хлористого трет.-бутилбериллия был, по-видимому, получен Хедом с соавторами⁵¹ при обработке эфирата ди-трет.-бутилбериллия хлористым бериллием; это летучее белое твердое вещество, которое плавится при 50° и возгоняется в вакууме при температуре значительно ниже 50°.

Имеются указания на получения из хлористого бериллия и хлороформа CCl_3CBeCl при 25° и $(\text{CCl}_3)_2\text{Be}$ при более высокой температуре, но ни одно из этих соединений не было изолировано. С бромформом хлористый бериллий дает Br_3CBeCl ⁶⁹.

На основании фактов образования бериллийдиалкилов при осторожном нагревании галогенидов алкилбериллия и образования последних при обработке бериллийдиалкилов галоидными солями бериллия, было предположено существование равновесия^{9, 34}:

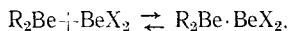


Алкилгалоидным соединениям бериллия до самого последнего времени приписывали строение RBeHal , но в 1960 г. Десси⁷⁰ при помощи Be^7Br_2 показал, что в системе $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Be}-\text{BeBr}_2$ нет изотопного обмена и, следовательно, отсутствует равновесие шленковского типа:

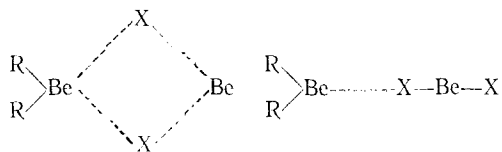


где M = металл, X = галоид.

Таким образом, истинных смешанных бериллийорганических соединений не существует; таким соединениям следует приписать комплексное строение $\text{R}_2\text{Be} \cdot \text{BeX}_2$ и принять существование равновесия:



В случае, исследованном Десси, наличие комплекса $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Be} \cdot \text{BeBr}_2$ вытекает также из того факта, что бромистый бериллий в эфире дает двухфазную систему, которая превращается в однофазную при добавлении дифенилбериллия. Структура этого комплекса еще не определена, но предположительно ее можно изобразить⁷⁰ как:



Вода разлагает галогениды алкилбериллия с образованием соответствующих углеводородов³⁵; реакция их с кетоном Михлера идет при комнатной температуре медленно и при нагревании быстро; эти соединения не реагируют с углекислотой, но с фенилизотиоцианатом дают соответствующие анилиды³⁵. В целом сделан вывод³⁵, что галогениды алкилбериллия менее реакционноспособны, чем бериллийдиалкилы или соответствующие магнийорганические соединения.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

Органические соединения кальция еще менее доступны и известны, чем органические соединения бериллия, причем большая часть работ в этой области относится к получению кальциевых аналогов реактива Гриньяра; известно лишь несколько представителей симметричных соединений R_2Ca . Методы синтеза диалкильных и диарильных производных бериллия, по-видимому, мало пригодны для получения аналогичных соединений кальция. Так, например, Шульце³⁵ не получил доказа-

тельств образования кальцевых соединений при нагревании металлического кальция в запаянной трубке с диэтил-, ди-*n*-бутил, дифенил- и ди-*p*-толилртутью. Однако можно предполагать, что поиски методов синтеза кальцийорганических соединений будут продолжаться, так как эти соединения представляют несомненный интерес для целей препаративного синтеза, вследствие необычной ориентации заместителя в реакциях присоединения^{53, 71}.

Диметилкальций $(\text{CH}_3)_2\text{Ca}$. В своем обзоре Джонс и Гилман², ссылаясь на книгу Райса⁷², сообщают, что свободные метильные радикалы легко реагируют с металлами, в том числе и с кальцием, с образованием соответствующего метильного производного. В 1958 г. диметилкальций был синтезирован реакцией, металлического кальция с иодистым метилом в пиридине, в атмосфере гелия⁷³. Вначале выпадает темный нерастворимый осадок, из которого непрерывной экстракцией свежим пиридином удаляют иод, а затем пиридин в вакууме при 20°. Получают бледно-желтый осадок, содержащий до 95% диметилкальция. Этот осадок остается неизменным при нагревании в вакууме до 400°; водой быстро разлагается.

Диэтилкальций $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ca}$ получен действием кальция на диэтилцинк в бензоле, с выходом 52,8%⁷⁴. Ранее упоминалось, что раствор диэтилкальция, полученный действием кальция на диэтилцинк при нагревании, оказался полностью неэлектропроводным⁷⁵.

Диэтилкальций не дает цветной пробы с бензиламином или дибензиламином в петролейном эфире, в то время как диэтилстронций, диэтилбарий и дифенилбарий дают такую реакцию⁷⁶.

Ацетиленид кальция может быть получен либо при пропускании ацетилена в раствор кальция в аммиаке, либо при добавлении раствора кальция к аммиачному раствору ацетилена⁷⁷; второй способ дает еще более удовлетворительные результаты.

Диэтилсульфат энергично реагирует с ацетиленидом кальция в жидком аммиаке, давая теоретический выход чистого 1-бутена; также хорошо реагируют хлористый и бромистый амил, а также бромистый бутыл, давая соответствующие ацетилены с выходом 56, 31 и 45% соответственно⁷⁷.

Дициклопентадиенилкальций $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}$. Циглер с сотрудниками^{78, 79} сообщил о реакции суспензии хлористого кальция в декалине с раствором циклопентадиена в жидком аммиаке, приводящей к $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca} \cdot 2\text{NH}_3$. Очень прочно связанный аммиак может быть удален нагреванием в высоком вакууме до 170°, или длительным кипячением с обратным холодильником в декалине. Свободный от аммиака дициклопентадиенилкальций реагирует с углекислотой, давая дициклопентадиендикарбоновую кислоту. В присутствии аммиака образующаяся вначале карбаминовая кислота разлагает $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}$ и поэтому образуются циклопентадиен и карбамат кальция. Вместо аммиака при синтезе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}$ могут быть использованы диэтиламин и этилендиамин; в последнем случае можно осуществить также реакцию дициклопентадиена при 160° с карбидом кальция⁷⁸. Полученный этим путем дициклопентадиенилкальций представляет собой желтовато-черный порошок, загрязненный примесями CaC_2 , CaO и другими; на воздухе он тлеет. Растворимость его ничтожна.

Циглером запатентовано также⁷⁹ получение в указанных выше условиях циклопентадиенилкальция в виде бледно-желтого порошка, тлеющего на воздухе. В самое последнее время описано получение дициклопентадиенилкальция с выходом ~17% действием металлического кальция на циклопентадиен в тетрагидрофуране при нагревании в атмосфере азота⁸⁰. Вначале образуется красноватый диэфир состава $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, который малоустойчив и в высоком вакууме при 110° теряет тетрагидрофуран. При 265° продукт сублимируется с ча-

стичным разложением и образованием бесцветных кристаллов чистого $(C_5H_5)_2Ca$. Метод получения дициклопентадиенилкальция из гидрида кальция и циклопентадиена при 400° ⁸⁰ уступает по своему препаративному значению предыдущему методу, так как дает выход только 9,3%.

Исследование строения дициклопентадиенилкальция при помощи ИК-спектров (в дальней области)⁶⁴ подтверждает ферроценоподобную структуру (I) (см. выше) и обнаруживает электростатические связи колец с центральным атомом металла. В отличие от дициклопентадиенилбериллия и магния гомосолярности связей в кальциевом производном не обнаруживается и наблюдается усиление солеобразного характера соединения⁸⁰.

Галогениды алкил- и арилкальция $RCaHal$. Бекман⁸¹ наблюдал образование белого аморфного осадка при нагревании металлического кальция с иодистым этилом в эфире и на основании анализа приписал ему строение эфирата иодистого этилкальция $(C_2H_5)_2O \cdot C_2H_5CaI$. Однако в дальнейшем Гилман и Шульце²⁷, используя цветную пробу с кетоном Михлера показали, что при реакции Бекмана в растворе образуются только следы иодистого этилкальция, а выпадающий осадок представляет собой эфират иодистого кальция.

Гилман и Шульце²⁷ получили иодистый бутилкальций взаимодействием металлического кальция с иодистым бутилом в эфире; реакция начинается спустя 10 часов, причем в процессе реакции образуется значительное количество нерастворимого осадка. Через двое суток реакционная смесь была гидролизована разбавленной HCl и из эфирного слоя был выделен *n*-октан в количестве, указывающем, что кальций-органическое соединение образовалось с выходом 59%.

Эти же авторы наблюдали реакцию эквимолекулярных количеств кальция и иодистого октила в эфире. Через 24 часа образовался тяжелый белый осадок, а жидкость над ним давала положительную цветную пробу на присутствие иодистого октилкальция; гидролиз эфирного слоя дал гексадекан с выходом 17,8%²⁷.

Течение реакции иодистых алкилов с металлическим кальцием очень зависит от сорта кальция и степени его измельчения, а также от того, соприкасался ли кальций с воздухом и следами влаги. Для катализа реакции необходимо применять большие количества иода, чем в случае получения соответствующих реактивов Гриньяра²⁷.

Методика получения иодистых соединений была затем улучшена⁸² путем введения затравки, в качестве которой использовался $RMgHal$ или предварительно приготовленный $RCaHal$. Кроме того, холодильник закрывался трубкой, погруженной в ртуть, что позволяло несколько повысить температуру кипения и ускорить реакцию. В этих условиях с металлическим кальцием (рекомендуется применение стружки размером 0,2—0,5 мм) легко реагируют CH_3I , C_2H_5I , C_3H_7I , C_4H_9I , C_6H_5I , $CH_2=CHCH_2I$, *i*- $C_5H_{11}I$, *n*- $C_8H_{17}I$ и *m*- $CH_3C_6H_4I$. Плохо реагируют $CH_3CH_2CH_2I$ и $CH_3CH_2CH_2I$ и совсем не реагируют $C_2H_5C(CH_3)_2I$ и $(CH_3)_3CI$.

Брайс-Смит и Скиллер⁸³, исследуя реакцию между металлическим кальцием и галогидными алкилами, показали, что следующие факторы облегчают образование галогидных алкилов кальция: активация кальция нагреванием (предпочтительно в аргоне) при 150° с несколькими атомными процентами ртути, присутствие в кальции нескольких атомных процентов магния, применение эфирной среды (в частности тетрагидрофурана) и, наконец, выбор надлежащей температуры, которая различна для различных синтезов и, в частности, может быть значительно ниже 0° . Каталитический эффект магния авторы⁸³ объясняют образованием следов реактива Гриньяра. Так, если проводить реакцию между иодистым *n*-бутилом и кальцием, не содержащем примеси магния (которая обычно бывает в продажном кальции), то следы иодисто-

го *n*-бутилмагния катализируют эту реакцию. Присутствие в кальции следов натрия нежелательно, так как приводит к уменьшению выхода кальцийорганических соединений.

Попытка синтеза галогенидов алкилкальция действием ультразвука на смесь металлического кальция и галондного алкила была безуспешна⁶⁸.

Для синтеза иодистого фенилкальция нагревают иодбензол с металлическим кальцием в абсолютном эфире, добавляя в качестве катализатора следы иода⁶¹. Иодистый фенилкальций, а также кальцийдиалкилы дают положительную пробу с кетоном Михлера^{27, 67}.

Оценивая перспективы применения кальцийорганических соединений в препаративных целях, Гилман и Шульце²⁷ считали, что попытки использовать эти соединения аналогично реактивам Гриньяра обречены на неудачу. Главнейшими недостатками веществ типа RCaHal авторы считают следующие: а) образование RCaHal , по-видимому, ограничено только иодистыми производными, б) с кальцием реагируют только первичные иодистые алкилы, причем далеко не все — так, например, иодистый бензил не реагирует; в) реакция между иодистыми алкилами и кальцием идет весьма медленно и сопровождается многочисленными побочными реакциями, что приводит к незначительному выходу кальцийорганического производного, г) галогениды алкилкальция в общем менее реакционноспособны, чем соответствующие магниевые соединения.

Однако дальнейшая работа заставила изменить это мнение и признать, что иодистый фенилкальций более реакционноспособен, чем галоидный фенилмагний. Это утверждение основано на следующих трех реакциях⁸⁴: иодистый фенилкальций быстрее, чем бромистый фенилмагний, реагирует с бензонитрилом, он металлирует дибензофуран подобно органическим соединениям лития, натрия и калия, в то время, как реактив Гриньяра не реагирует, и, наконец, иодистый фенилкальций, подобно фениллитию и в отличие от бромистого фенилмагния, присоединяется к некоторым двойным связям — например, с бензофеноном образуется трифенилметиланилин.

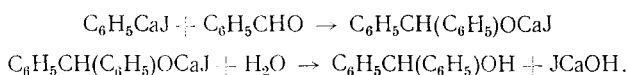
Для целей препаративного синтеза соединения типа RCaI более удобны, чем соответствующие бромиды или хлориды, так как последние реагируют значительно медленнее⁸³. Хотя препаративные реакции проходят быстрее в тетрагидрофуране, чем в диэтиловом эфире, раствор, полученный в тетрагидрофуране, менее стоек вследствие большей скорости расщепления. По своей реакционной способности кальцийорганические соединения ближе стоят к литий-, чем к магнийорганическим соединениям. Это сходство проявляется, например, в расщеплении эфиров и в реакциях с пиридином или CO_2 ⁸³. Иодистый фенилкальций реагирует легко с пиридином при 5° и выше, давая α -фенилпиридин. С углекислотой галоидный *n*-бутилкальций дает главным образом ди-*n*-бутилкетон и три-*n*-бутилкарбинол; *n*-валериановой кислоты образуется очень мало, даже при высокой скорости карбонизации. С другой стороны, иодистый и бромистый фенилкальций дают главным образом бензойную кислоту, аналогично магнийорганическим соединениям^{81, 83}. Подобно соответствующим соединениям магния иодистые *n*-бутилкальций и фенилкальций не дают цветной реакции с бензиламином или дибензиламином в петролейном эфире⁷⁶.

При реакции бензальдегида с иодистым метил-, этил-, *n*-пропил- и *i*-амилкальцием были получены соответствующие фенилалкилкарбинолы с выходом 30—40%⁸².

Иодистый этилкальций реагирует с нитрилами, давая с бензонитрилом фенилэтилкетон (выход 30%) и с ацетонитрилом метилэтилкетон⁸². С этиловыми эфирами муравьиной и уксусной кислоты иодистый

этилкальций образует с выходом 20% соответствующие спирты — пентанол-3 и диэтилметилкарбинол⁸².

Реакция иодистого бутилкальция с метилэтилкетонем дает с выходом 40% метилэтилбутилкарбинол⁸². Иодистый бутилкальций реагирует с α -нафтилизотиоанатом, давая валерил- α -нафталид²⁷. Аналогично реакция иодистого фенилкальция с фенилизотиоанатом приводит к бензанилиду²⁷. Попытка синтеза иминоэфира $C_6H_5N=C(OC_2H_5)_2$ обработкой иодистого фенилкальция фенилизотиоанатом с последующим добавлением избытка диэтилсульфата не удалась²⁷. Иодистый фенилкальций энергично реагирует с хлористым бензонилем, но различные авторы указывают резко различный выход трифенилкарбинола — от 1%²⁷ до 94%⁸³. Трифенилкарбинол образуется также при взаимодействии иодистого фенилкальция с бензофеноном (выход 16%), и с этиловым эфиром бензойной кислоты (выход 26%)⁸². Добавление бензальдегида к эфирному раствору иодистого фенилкальция приводит к бензгидролу по реакции⁸¹.

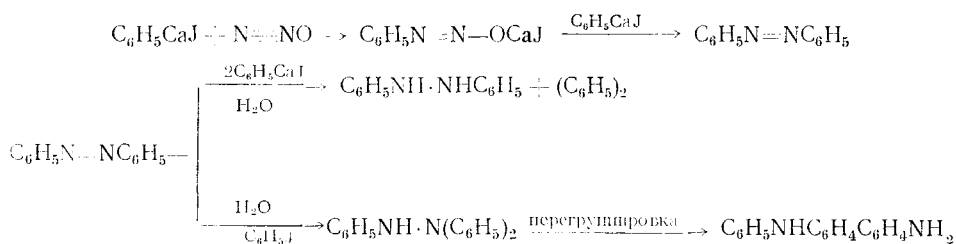


При реакции иодистого фенилкальция с дибензофураном, из образовавшегося кальциевого производного действием уголекислоты получена дибензофуран-4-карбоновая кислота⁸⁴.

Применение кальцийорганического соединения в качестве металлирующего агента в некоторых случаях приводит к необычной ориентации заместителя. В то время как дибензотиофен металлируется диэтилкальцием⁸⁵, подобно бутиллитию и калию⁸⁶, в положение 4, с иодистым фенилкальцием металлирование идет в 3-положение, приводя при последующей карбонизации к дибензотиофен-3-карбоновой кислоте^{71, 85}. К бензальацетофенону иодистый фенилкальций присоединяется в положение 1,2-с образованием дифенилстирилкарбинола⁸⁷. Выход этого карбинола достигает 45%⁵³, а при реакции C_6H_5CaI с *p*-диметиламинобензальацетофеноном образуется 64% β -диметиламиностирилдифенилкарбинола, то есть в обоих случаях имеет место 1,2-присоединение⁵³.

В отличие от бромистого фенилмagnия иодистый фенилкальций не восстанавливает азобензол⁸⁷; как и в случае фенилкалия, идет реакция несимметричного присоединения, в результате которой образуется трифенилгидразин с выходом 18,5%, причем 64,4% азобензола возвращается неизменным⁵⁴.

Иодистый фенилкальций реагирует с закисью азота⁸⁸; из реакционной смеси при помощи хроматографии выделены дифенил, азобензол, *N*-фенилбензидин и бензидин, что позволяет предложить следующую схему реакций:



Даффорд, Найтингаль и Кальвет⁸⁹ наблюдали слабую хемилюминесценцию при окислении иодистого фенилкальция кислородом; при этом продукт окисления также показывал слабую флуоресценцию.

В заключение укажем на образование кальцийорганических соединений при действии металлического кальция на некоторые фенилированные олефины в жидком аммиаке⁹⁰. Так, кальций присоединяется к этиленовой связи 1,1-дифенилэтилена — раствор окрашивается в красный цвет; после аммонолиза из реакционной смеси выделен 1,1-дифенилэтан (70%) и 1,1,4,4-тетрафенилбутан (14%). Присоединение кальция к 1,1,2-трифенилэтилену дает после аммонолиза 1,1,2-трифенилэтан (40%).

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ

Первые попытки получения диалкильных и диарильных соединений бария и стронция были предприняты еще в 1933 г. Однако получить эти соединения реакцией металла с соответствующими ртутьорганическими соединениями не удалось³⁵. Образование металлоорганических соединений при действии стронция и бария на 1,1-дифенилэтилен в жидком аммиаке было отмечено Гилманом и Бейли⁹⁰, так как из реакционной смеси после аммонолиза выделен 1,1-дифенилэтан и 1,1,4,4-тетрафенилбутан. Аналогичное присоединение стронция и бария к 1,1,2-трифенилэтилену приводит к 1,1,2-трифенилэтану; барий реагирует также с трифенилметаном с образованием следов трифенилметилбария⁹⁰.

Диметилбарий и диметилстронций были получены только в 1958 г., аналогично диметилкальцию, реакцией металла с иодистым метилом в абсолютном пиридине в атмосфере гелия⁷³. После экстракции иода свежим пиридином и удаления последнего в вакууме, получены препараты 95%-ной чистоты, устойчивые к нагреванию до 400° в вакууме и неустойчивые к присутствию влаги, кислорода или углекислоты.

Диэтилстронций был получен в виде комплекса с диэтилцинком при нагревании стружки металлического стронция с диэтилцинком в запаянной трубке в бензоле, в атмосфере азота⁹¹. Комплекс $(C_2H_5)_2Sr \cdot (C_2H_5)_2Zn$ получен с выходом 51% в виде коричневых кристаллов, разлагающихся при 170° с образованием металлического зеркала, освобождением диэтилцинка и выделением значительного количества газа. Комплекс легко растворим в бензоле.

Аналогичным путем, реакцией бария и диэтил-, а также дибутилцинка, получен диэтилбарий и дибутилбарий⁸⁵. Дифенилбарий этим методом получить нельзя, и он был приготовлен из дифенилкадмия и бария⁸⁵.

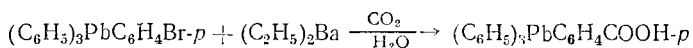
Барий- и стронцийдиалкилы (и диарилы), а также и иодистый фенилбарий дают положительную пробу с кетоном Михлера^{27, 67}. При встряхивании раствора диэтилстронция, диэтилбария или дифенилбария с бензиламином или дибензиламином в петролейном эфире появляется вишнево-красное окрашивание⁷⁶. Аналогичную реакцию дают алкильные и арильные производные щелочных металлов и не дают кальций- и магнийорганические соединения.

Диэтилстронций и диэтилбарий присоединяются к олефиновой связи 1,1-дифенилэтилена с образованием стронций- и барийорганических соединений, которые идентифицированы карбонизацией в соответствующую кислоту $(C_6H_5)_2C(C_2H_5)COOH$ ^{85, 91}. Диэтилстронций металлирует анизол в орто-положение с образованием ди-*o*-анизилстронция; дибензофуран и дибензотиофен металлируются в положение 4⁹¹. Диэтилбарий также металлирует анизол в орто-положение⁸⁵. При действии на метилфенилсульфид диэтилбария или диэтилстронция происходит орто-металлирование в ядро с образованием *o*- $HOCC_6H_4SCH_3$ ⁸⁵.

Диэтилбарий не присоединяется к стильбену (в противоположность бутиллитию и фенилизопропилкалию)⁸⁵. Диэтилбарий и этиллитий (но не диэтилстронций) присоединяются в ограниченной мере к стиролу с

образованием после карбонизации α -фенил-*n*-валериановой кислоты⁸⁵. Диэтилстронций и диэтилбарий присоединяются к бензофенонамину с образованием вторичного амина $(C_6H_5)_2C(C_2H_5)NHC_6H_5$ ⁸⁵. Присоединение к азобензолу приводит к 1-этил-1,2-дифенилгидразину, который перегруппировывается в *N*-этилбензидин⁸⁵.

При взаимодействии диэтилбария и диэтилстронция с 1-бромнафталином происходит обменная реакция, и после карбонизации может быть выделена нафтойная кислота⁸⁵. С низким выходом протекает также следующая реакция⁸⁵:



Наблюдается обмен металлов в реакции тетрафенилолова с диэтилбарием и диэтилстронцием с образованием после карбонизации бензойной кислоты с выходом соответственно 32 и 11%⁸⁵. С тетрафенилсиланом, тетрафенилгерманием или тетрафенилсвинцом обменных реакций не происходит. Из хлористого трифенилолова и диэтилбария с хорошим выходом получено трифенилолово⁸⁵. Из хлористого трифенилсвинца образуется не только трифенилэтилсвинец, но также заметное количество тетрафенилсвинца⁸⁵.

Имеется указание на получение ацетиленида бария, который в жидком аммиаке отвечает формуле $Ba(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$ ⁹².

В самое последнее время синтезирован дициклопентадиенилстронций реакцией мегаллического стронция с циклопентадиеном в диметилформамиде при 50°. Полученный аддукт — красноватое вещество — нагревают один час при температуре ~250° и сублимацией при 360—440° выделяют с выходом 4,1% бесцветные кристаллы $(C_5H_5)_2Sr$. При получении дициклопентадиенилстронция из гидрида стронция и циклопентадиена выход его составил ~1,4%⁸⁰.

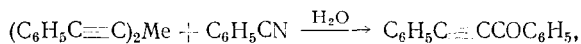
Дициклопентадиенилбарий получен с большими трудностями только действием гидрида бария на циклопентадиен при 400°⁸⁰. Экстракцией диметилформамидом и сублимацией при 420—460° получены бесцветные кристаллы $(C_5H_5)_2Ba$ с выходом 0,2%.

Сняты ИК-спектры дициклопентадиенилов стронция и бария в области длинных волн и сделан вывод, что строение этих соединений аналогично строению дициклопентадиенилкальция⁶⁴.

Опыты по синтезу стронций- и барийорганических соединений взаимодействием металла с иодистыми алкилами к успеху не привели³⁵. Однако при реакции иодистого этила с барием реакционная смесь давала положительную цветную реакцию, что указывает на образование иодистого этилбария⁹³.

Иодистый фенилбарий получен из иодбензола и бария⁹³, причем для синтеза пригоден только электролитический барий. Изучены некоторые реакции иодистого фенилбария⁹³: карбонизация дает бензойную кислоту, с нафтилизотиоцианатом получен бензоил- α -нафталид, а при действии на этилбензоат — трифенилкарбинол. Авторы подчеркивают, что иодистый фенилбарий получается с большими трудностями, чем иодистый фенилкальций и не может конкурировать с реактивом Гриньяра.

Гилман и сотрудники⁸⁴ в 1936 г. высказали предположение, что стронцийорганические соединения должны быть более реакционноспособными, чем кальцийорганические, но менее реакционноспособными, чем барийорганические соединения. Это положение было проверено впоследствии⁷⁴ на реакции фенилэтильных производных с бензонитрилом:



где $Me = Ba, Sr, Ca, Mg$ и Be . Установлен следующий порядок реакционной способности: $R_2Ba > R_2Sr > R_2Ca > R_2Mg > R_2Be$. Этот порядок кор-

релируется с ионизационными потенциалами соответствующих металлов — ионизационный потенциал (в вольтах) равен: Ba 5,19; Sr 5,67; Ca 6,09; Mg 7,61 и Be 9,28. В данной группе понижение потенциала ионизации металла ведет к большей реакционной способности его простых органических соединений.

* * *

Таким образом, общие успехи в развитии химии металлоорганических соединений за последнее время сделали более доступными и органические соединения щелочноземельных металлов. В настоящее время они еще не могут конкурировать с магнийорганическими соединениями, тем не менее не исключена возможность их применения в некоторых синтезах.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, Справочник по магнийорганическим соединениям, тома I, II, III, Изд. АН СССР, Москва, 1950.
2. R. G. Jones, H. Gilman, Chem. Revs., **54**, 835 (1954).
3. А. В. Новоселова, К. Н. Семеновко, Н. Я. Турова, Вестник МГУ, Серия матем., мех., астрон., физ., химия, **13**, 139 (1958).
4. G. E. Coates, Organo-Metallic Compounds, London, Methuen & Co. Ltd, Second edition, 1960.
5. R. E. Pahler Metal Progress, **65** (4), 86 (1954).
6. J. Shubert, Chimia, **13**, 321 (1959); Усп. химии, **30**, 550 (1961).
7. A. Cahours, Ann. Chim., (3) **58**, 22 (1860).
8. E. Frankland, J. Chem. Soc., **13**, 181 (1861).
9. H. Gilman, F. Schulze, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2904 (1927).
10. A. Cahours, C. r., **76**, 1383 (1873).
11. В. Лавров, ЖРХО, **16**, 93 (1884).
12. Lawroff, Bull. Soc. Chim. France, (2) **41**, 548 (1884).
13. H. Gilman, J. Chem. Soc., **1927**, 2663.
14. Sh. W. Rabideau, M. Alei, мл., Ch. E. Holley, мл., F. Schulze, C. A., **50**, 3992 (1956).
15. E. Krause, B. Wendt, Ber., **56**, 467 (1923).
16. G. B. Wood, A. Brenner, J. Electrochem. Soc., **104**, 29 (1957).
17. F. Paneth, H. Loleit, J. Chem. Soc., **1935**, 366.
18. J. Pelc, Ам. пат. 1867755; C. **1932**, II, 2221.
19. K. Ziegler, Англ. пат. 713081; C. A., **49**, 3576 (1955).
20. W. Strohmeier, K. Humpener, K. Miltenberger, F. Seifert, Ztschr. Elektrochem., **63**, 537 (1959).
21. T. Perkins, J. Chem. Soc., **1929**, 1687.
22. K. Ziegler, Angew. Chem., **68**, 721 (1956); Усп. химии, **26**, 1189 (1957).
23. K. Ziegler, Angew. Chem., **64**, 323 (1952).
24. G. E. Coates, N. D. Huck, J. Chem. Soc., **1952**, 4501.
25. G. E. Coates, C., **1952**, 2315.
26. Bähr, K.-H. Thiele, Ber., **90**, 1578 (1957).
27. H. Gilman, F. Schulze, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2463 (1926).
28. E. L. Head, Ch. E. Holley, Anal. Chem., **28**, 1172 (1956).
29. K. Ziegler, H. Gellert, Пат. ФРГ 878560; C., **1954**, 662.
30. K. Ziegler, Англ. пат. 713081; C. A., **49**, 3576 (1955).
31. K. Ziegler, H. Gellert, Ам. пат. 2699457; C. A., **49**, 6651 (1955).
32. K. Ziegler, Англ. пат. 775384; C. A., **52**, 12893 (1958).
33. G. Mazzanti, P. Longi, C. A., **53**, 6986 (1959).
34. R. Muxart, R. Mellet, R. Jaworsky, Bull. Soc. chim. France, **1956**, 445.
35. F. Schulze, Iowa State Coll. J. Sci., **8**, 225 (1933).
36. C. Barbas, C. Dillard, A. Finholt, Th. Wortic, K. Wilzbach, H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4585 (1951).
37. A. Snow, R. Rundle, Acta crystallogr., **4**, 348 (1951).
38. R. Rundle, J. physic. Chem., **61**, 45 (1957).
39. R. E. Rundle, A. I. Snow, J. Chem. Phys., **18**, 1125 (1950).
40. G. E. Coates, F. Glockling, N. D. Huck, Там же, **1952**, 4496.
41. P. Sanderson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4531 (1955).
42. H. Gilman, P. Schulze, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **48**, 1129 (1929).
43. A. B. Burg, H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3425 (1940).

44. G. E. Coates, F. Glockling, N. D. Huck, J. Chem. Soc., **1952**, 4512.
45. J. Goubeau, B. Redewald, Ztschr. anorg. Chem., **258**, 162 (1949).
46. W. Strohmeier, K. Hümpfner, Ztschr. Elektrochem., **60**, 1111 (1956).
47. W. Strohmeier, K. Hümpfner, Там же, **61**, 1010 (1957).
48. P. Longi, G. Mazzanti, F. Bernardini, Gazz. Chim. Ital., **90**, 180 (1960).
49. G. Coates, F. Glockling, J. Chem. Soc., **1954**, 22.
50. G. Coates, F. Glockling, Там же, **1954**, 2526.
51. E. L. Head, C. E. Holley, мл., S. W. Rabideau, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3687 (1957).
52. M. Margoshes, V. Fassel, Spectrochimica acta, **7**, 14 (1955).
53. H. Gilman, R. Kirby, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2046 (1941).
54. H. Gilman, J. C. Bailie, J. Org. Chem., **2**, 84 (1937).
55. G. Wittig, D. Wittenberg, Lieb. Ann., **606**, 15 (1957).
56. G. Wittig, Angew. Chemie, **62**, 231 (1950).
57. G. Wittig, F. Meyer, G. Lange, Lieb. Ann., **571**, 167 (1951).
58. G. Wittig, G. Keicher, Naturwiss., **34**, 216 (1947).
59. G. Wittig, G. Kolb, Ber., **93**, 1469 (1960).
60. G. Wittig, P. Hornberger, Lieb. Ann., **577**, 11 (1952).
61. E. O. Fischer, H. P. Hofmann, Ber., **92**, 482 (1959).
62. E. O. Fischer, S. Schreiner, Ber., **92**, 938 (1959).
63. H. P. Fritz, E. O. Fischer, J. Chem. Soc., **1961**, 547.
64. H. P. Fritz, R. Schneider, Ber., **93**, 1171 (1960).
65. H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2693 (1923).
66. J. Durand, C. r., **182**, 1162 (1926).
67. H. Gilman, F. Schulze, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2002 (1925).
68. P. Renaud, Bull. Soc. Chim. France, **1950**, 1044.
69. P. Silber, Ann. chim. (Paris), **7**, 182 (1952).
70. R. Dessy, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1580 (1960).
71. H. Gilman, A. L. Jacoby, H. A. Pacevitz, J. Org. Chem., **3**, 120 (1938).
72. F. O. Rice, K. Rice, The Aliphatic Free Radicals, стр. 58. The Johns Hopkins Press, Baltimore, 1935.
73. D. A. Payne, R. T. Sanerson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5324 (1958).
74. H. Gilman, L. Woods, Там же, **67**, 520 (1945).
75. F. Hein, Petzchner, Wagler, Segitz, Ztschr. anorg. allgem. chem., **141**, 161 (1924).
76. H. Gilman, L. A. Woods, J. Am. Chem. Soc., **65**, 33 (1943).
77. T. H. Vaughn, J. P. Danehy, Proc. Indiana Acad. Sci., **44**, 144 (1934).
78. K. Ziegler, H. Froitzheim-Kuhlhorn, K. Hafner, Ber., **89**, 434 (1956).
79. K. Ziegler, K. Hafner, Am. pat., 2835712; C. A., **52**, 17138 (1958).
80. O. Fischer, G. Stölzle, Ber., **94**, 2187 (1961).
81. E. Beckmann, Ber., **38**, 904 (1905).
82. Z. C. Glacet, Bull. Soc. chim. France, **5**, 895 (1938).
83. D. Bryce-Smith, A. Skinner, Chem. & Ind., **1960**, 1106.
84. H. Gilman, R. H. Kirby, M. Lichtenwalter, R. V. Young, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **55**, 79 (1936).
85. H. Gilman, A. Haubein, G. O'Donnell, L. Woods, J. Am. Chem. Soc., **67**, 922 (1945).
86. H. Gilman, A. L. Jacoby, J. Org. Chem., **3**, 108 (1938).
87. H. Gilman, Pickens, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2406 (1925).
88. R. Meier, K. Rappold, Angew. Chem., **65**, 560 (1953).
89. R. T. Dufford, D. Nightingale, S. Calvert, J. Am. Chem. Soc., **47**, 95 (1925).
90. H. Gilman, J. C. Bailie, Там же, **65**, 267 (1943).
91. H. Gilman, R. N. Meals, G. O'Donnell, L. Woods, Там же, **65**, 268 (1943).
92. E. Masdupuy, Ann. chim. (Paris), **(13)2**, 527 (1957).
93. H. Gilman, F. Schulze, Bull. Soc. chim. France, **41**, 1333 (1927).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР