

УДК 539.194+547.314+541.124

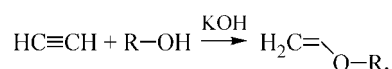
**НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ  
РЕАКЦИЙ АЦЕТИЛЕНА В СУПЕРОСНОВНЫХ СРЕДАХ.  
НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВИНИЛИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА**© 2007 **Е.Ю. Ларионова<sup>1\*</sup>, Н.М. Витковская<sup>1</sup>, В.Б. Кобычев<sup>1</sup>, Н.В. Шевченко<sup>1</sup>,  
Б.А. Трофимов<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Иркутский государственный университет<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 3 мая 2007 г.

Проведено неэмпирическое квантовохимическое исследование профиля реакции некаталитического винилирования метанола ацетиленом для газовой фазы, а также с учетом влияния растворителя (ДМСО) в рамках комбинированной модели. Показано, что реакция протекает через образование предреакционного комплекса метоксид-иона с ацетиленом, и на этой стадии уже отмечается активация молекулы ацетилена по отношению к протону. Наблюдаемое стереоспецифичное *транс*-присоединение в реакции винилирования метанола как в газовой фазе, так и с учетом влияния растворителя обеспечивается двумя факторами: более низким активационным барьером, соответствующим *E*-строению молекулы ацетилена в переходном состоянии, и безбарьерным протонированием образующегося карбанионного интермедиата.

**Ключевые слова:** виниловые эфиры, винилирование, метоксид-ион, механизм, квантовохимические расчеты.

Виниловые эфиры — органические соединения, являющиеся ценным сырьем для органического синтеза, в частности, для синтеза новых полимерных материалов. Реакция винилирования спиртов ацетиленом в присутствии КОН была открыта А.Е. Фаворским [1, 2]



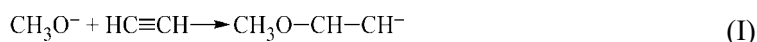
Наряду с ацетиленом в такие реакции могут вступать замещенные ацетилены, такие как метилацетилен и его алленовый изомер, обычно находящиеся в равновесии. Ацетиленовые углеводороды выделяются в больших количествах в качестве побочных продуктов производства ацетилена и, следовательно, нуждаются в утилизации.

В настоящее время большое внимание в химии ацетилена уделяется разработкам новых технологий для реакций, протекающих в средах с высокой основностью. В частности, в суперосновных средах для классической реакции изопренилирования метанола удалось значительно увеличить выход продукта (до 87 %) при достаточно мягких условиях синтеза — нормальном атмосферном давлении и температуре 90—120 °С [3—5].

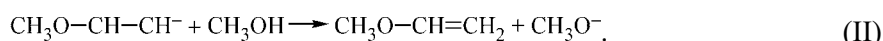
По данным [6, 7] скорость присоединения спиртов к ацетилену определяется концентрацией ацетилена и алкоголята, поэтому предполагают, что первичное взаимодействие в реагирующей системе происходит между алкогольат-ионом [CH<sub>3</sub>O]<sup>-</sup> и ацетиленовым соединением (HC≡CH). Эти данные предполагают следующий механизм реакции. На первом этапе метоксид-ион реагирует с молекулой ацетилена:

---

\* E-mail: lari555@mail.ru



далее происходит протонирование образовавшегося аниона:



Неэмпирическое квантовохимическое исследование этого механизма реакции и являлось основной задачей данной работы.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Все исследуемые сечения поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) для газофазных реакций получены в базисе 6-31+G\* в рамках ограниченного метода Хартри—Фока.

Уточнение геометрии локальных минимумов и переходных состояний проводили стандартными средствами программ GAMESS [ 8 ] и Gaussian-98 [ 9 ]. Для всех стационарных точек исследовали число отрицательных собственных значений матрицы Гессе, связь найденных переходных состояний с соответствующими минимумами на ППЭ доказывали спуском по координате реакции с использованием алгоритма Гонзалеса—Шлегеля [ 10 ].

Для оценки эффектов сольватации была применена расчетная схема, модифицированная нами и апробированная ранее [ 11, 12 ], использующая континуальные модели растворителя и включающая несколько этапов:

— в рамках метода RHF/6-31+G\* без учета окружения выполняют поиск стационарных точек (минимумов и переходных состояний) и оценку для них радиуса сферической полости в растворителе;

— дальнейшую оптимизацию геометрии стационарной точки проводят в приближении B3LYP/6-31G\* с учетом растворителя (ДМСО) в рамках модели самосогласованного реакционного поля (SCRFP) Кирквуда—Онзагера. В этом же приближении рассчитывают колебательные частоты и определяют энергию нулевых колебаний (ZPE);

— для найденной геометрии в приближении B3LYP/6-31+G\* рассчитывают энергию сольватации в рамках модели поляризуемого диэлектрика (IEFPCM);

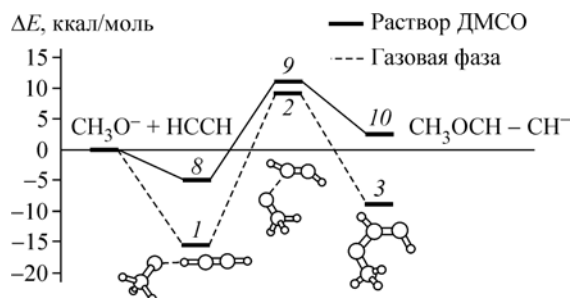
— для той же геометрии проводят расчет энергии сольватированной системы в приближении MP2/6-311++G\*\*, которую далее суммируют с энергией нулевых колебаний и энергией сольватации.

### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВИНИЛИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА

**Газовая фаза.** Реальная реакционная система процесса винилирования метанола представляет собой многокомпонентный комплекс, содержащий ацетилен, метоксид-ион, метиловый спирт, молекулы воды и ДМСО в различных соотношениях, зависящих от условий реакции [ 13 ]. Первой стадией реакции является взаимодействие метоксид-иона (продукта диссоциации метанола) с молекулой ацетилена с образованием карбаниона метоксиэтена (реакция I).

Согласно расчетам для газовой фазы на данном этапе образуется достаточно стабильный комплекс метоксид-иона с молекулой ацетилена  $[\text{CH}_3\text{O}]^- \dots \text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\equiv\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}$  (**1**) с энергией образования в  $-15,6$  ккал/моль (рис. 1).

Кислородный атом аниона  $[\text{CH}_3\text{O}]^-$  в **1** координирован по одному из протонов ацетиленовой системы. При этом длина связи между кислородом метоксид-иона и атомом водорода  $\text{H}^{(3)}$



равна  $1,71 \text{ \AA}$ , а соответствующее расстояние  $\text{O}-\text{C}^{(1)}$  составляет  $2,83 \text{ \AA}$  (рис. 2).

В ацетиленовом фрагменте **1** наблюдается увеличение длин связей  $\text{C}^{(1)}-\text{C}^{(2)}$  и  $\text{H}^{(3)}-\text{C}^{(1)}$  на

Рис. 1. Профиль реакции присоединения метоксид-иона к ацетилену (газовая фаза (RHF/6-31+G\*), комбинированная модель учета растворителя (ДМСО))

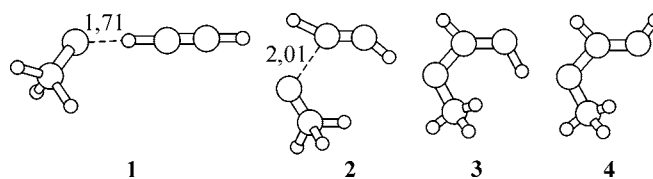


Рис. 2. Газофазная геометрия (RHF/6-31+G\*) структур профиля реакции присоединения метоксид-иона к ацетилену

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры (длины связей, Å, валентные углы, град.) молекулы ацетилена ( $\text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\equiv\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}$ ) и ацетиленового фрагмента реакционной системы  $[\text{CH}_3\text{O}]^- \dots \text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\equiv\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}$  в критических точках ППЭ для газовой фазы

Структура	$R(\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)})$	$R(\text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)})$	$R(\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)})$	$\angle\text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}$	$\angle\text{H}^{(4)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(1)}$
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	1,188	1,058	1,058	179,98	179,98
<b>1</b>	1,198	1,110	1,057	179,85	179,99
<b>2</b>	1,234	1,057	1,065	151,30	139,58
<b>3</b>	1,330	1,079	1,097	124,38	112,23
<b>4</b>	1,331	1,085	1,097	128,72	107,057

Т а б л и ц а 2

Заряды на атомах (ат. ед.) в реакционной системе  $[\text{CH}_3\text{O}]^- \dots \text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\equiv\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}$

Структура	O	$\text{H}^{(3)}$	$\text{C}^{(1)}$	$\text{C}^{(2)}$	$\text{H}^{(4)}$
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	–	0,270	–0,270	–0,270	0,270
$[\text{CH}_3\text{O}]^-$	–0,968	–	–	–	–
<b>1</b>	–0,975	0,376	–0,232	–0,442	0,246
<b>2</b>	–0,871	0,254	–0,144	–0,558	0,235
<b>3</b>	–0,587	0,195	–0,280	–0,711	0,159
<b>4</b>	–0,580	0,185	–0,246	–0,723	0,159

0,01 и 0,05 Å соответственно (табл. 1). При этом наблюдается заметный перенос избыточной электронной плотности на удаленный углеродный атом  $\text{C}^{(2)}$ , который становится возможным центром электрофильной атаки, например, недиссоциированной молекулой метанола (табл. 2).

Таким образом, можно говорить об активации молекулы ацетилена по отношению к электрофилу уже на стадии образования молекулярного комплекса **1**.

Следуя по координате реакции, комплекс **1** перегруппировывается в устойчивый *E*-анион (**3**) винилового эфира через переходное состояние (**2**) с достаточно высоким барьером в 24,5 ккал/моль. Расстояние между атомом кислорода группы  $[\text{CH}_3\text{O}]^-$  и атомом углерода атакованного ацетиленового фрагмента в **2** составляет 2,01 Å. В переходном состоянии **2** длина связи  $\text{C}—\text{C}$  ацетиленового фрагмента увеличивается на 0,05 Å по сравнению с изолированным ацетиленом, при этом изменяются значения валентных углов  $\angle\text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}$  от 180,0 до 151,3° и  $\angle\text{H}^{(4)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(1)}$  от 180,0 до 139,6° (см. рис. 2). Таким образом, в переходном состоянии молекула ацетилена подвержена *транс*-искажению и полностью утрачивает линейную структуру.

Образование *Z*-изомерной формы аниона метоксиэтена проходит через соответствующее переходное состояние *Z*-строения. Однако его энергия выше *E*-формы переходного состояния **2** на 6,7 ккал/моль. Такое различие энергий переходных состояний может обеспечивать наблюдаемое в эксперименте стереоспецифичное *транс*-присоединение спиртов к ацетилену [6, 14].

Исследование геометрического строения возможных форм анионов винилового эфира показало, что для них имеется два устойчивых изомера *E*- **3** и *Z*-форма **4**, при этом по данным ме-

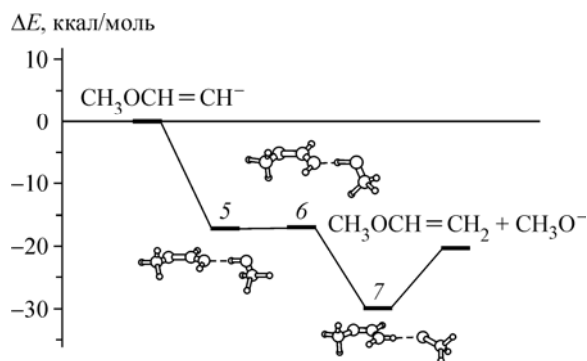


Рис. 3. Профиль реакции протонирования *E*-аниона метоксиэтена (газовая фаза (RHF/6-31+G\*))

тогда Хартри—Фока термодинамически второй изомер предпочтительнее первого на 3,1 ккал/моль (см. рис. 2). Перегруппировка *E*-изомера аниона **3** в *Z*-форму **4** проходит через линейную структуру ацетиленового фрагмента и сопровождается энергетическим барьером в 22,3 ккал/моль.

В целом стадия образования *E*- и *Z*-анионов метоксиэтена для газовой фазы является термодинамически выгодной на  $-8,8$  и  $-11,9$  ккал/моль соответственно. При этом более предпочтительно на этом этапе реакции образование *Z*-анионов.

Вторая стадия реакции — это присоединение протона к образовавшемуся аниону винилового эфира, где в качестве протонирующего агента может выступать молекула метанола (реакция II).

Согласно расчетам для газовой фазы на этой стадии также образуется стабильный комплекс метанола с *E*-анионом метоксиэтена  $[\text{CH}_3\text{OC}^{(1)}\text{H}^{(3)}-\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}] \dots \text{CH}_3\text{OH}^{(5)}$  (**5**), энергия его образования оценена в  $-17,1$  ккал/моль (рис. 3).

В **5** протон  $\text{OH}^{(5)}$ -группы молекулы метанола координирован по терминальному углеродному атому  $\text{C}^{(2)}$ , расстояние  $\text{C}^{(2)}-\text{H}^{(5)}$  в комплексе составляет  $1,95 \text{ \AA}$  (рис. 4). Следуя по координате реакции, реакционная система из **5** приходит в переходное состояние **6**. Длина связи  $\text{O}-\text{H}$  в молекуле метанола в **6** увеличивается до  $1,17 \text{ \AA}$ , а расстояние  $\text{C}^{(2)}-\text{H}^{(5)}$  уменьшается до  $1,45 \text{ \AA}$ . Величина барьера протонирования весьма незначительна ( $3,25$  ккал/моль), а с учетом энергии нулевых колебаний энергия переходного состояния **6** оказывается ниже энергии предреакционного комплекса **5** (см. рис. 3).

Таким образом, процесс последующего протонирования осуществляется безбарьерно, и реагирующая система перегруппировывается в достаточно стабильный комплекс метоксиэтена с метоксид-ионом **7**, энергия образования которого равна  $-29,9$  ккал/моль. В целом, реакция протонирования II в газовой фазе является экзотермической, тепловой эффект составляет  $20,4$  ккал/моль.

Полученные результаты расчетов позволяют объяснить стереоспецифичность реакций нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену [5, 6]. Термодинамически более стабильны *Z*-анионы метоксиэтена, но переходное состояние, имеющее более низкое значение барьера активации при присоединении метоксид-аниона к ацетилену, приводит к аниону *E*-строения. Дальнейшее протонирование образовавшихся анионов происходит безбарьерно, а их взаимное превращение требует преодоления барьера в  $22,3$  ккал/моль.

Полученные результаты согласуются с данными [15] исследований кинетики присоединения метанола к фенилацетилену, согласно которым реакция протекает по первому порядку по фенилацетилену и метоксид-иону и по нулевому порядку по метанолу. Конечный состав продуктов будет определяться скоростью образования изомерных форм анионов метоксиэтена. Различие в  $6,7$  ккал/моль в энергиях активации обуславливает кинетическую предпочтительность образования аниона с *транс*-искаженным ацетиленовым фрагментом, и соответственно с образованием *Z*-продуктов реакции.

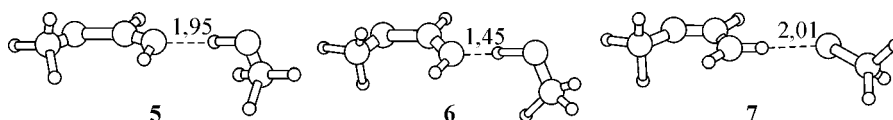


Рис. 4. Газофазная геометрия (RHF/6-31+G\*) структур профиля реакции протонирования *E*-аниона метоксиэтена

**Учет эффектов сольватации.** Профиль реакции I с учетом эффектов растворителя в рамках комбинированной модели (см. рис. 1) содержит стационарные точки, строение которых близко к аналогичным точкам на профиле этой реакции для газовой фазы.

На начальном этапе реакции, как и в газовой фазе, наблюдается образование предреакционного комплекса метоксид-иона с молекулой ацетилена  $[\text{CH}_3\text{O}]^- \dots \text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\equiv\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}$  (**8**). В растворе ДМСО этот комплекс устойчив относительно диссоциации на сольватированные метоксид-ион и ацетилен, энергия его образования составляет  $-4,9$  ккал/моль. В целом геометрическое строение комплекса **8** близко к комплексу **1** (см. табл. 1, 3).

В **8** также наблюдается увеличение длин связей  $\text{C}^{(1)}-\text{C}^{(2)}$  и  $\text{H}^{(3)}-\text{C}^{(1)}$  в ацетиленовом фрагменте. Удлинение связи  $\text{C}^{(1)}-\text{C}^{(2)}$  составляет  $0,01 \text{ \AA}$ , длина  $\text{H}^{(3)}-\text{C}^{(1)}$  увеличивается до  $0,07 \text{ \AA}$ , что аналогично **1** (см. табл. 1, 3). В растворителе наблюдается и заметный перенос избыточной электронной плотности на удаленный углеродный атом  $\text{C}^{(2)}$ : изменение малликеновской заселенности составляет  $0,2 e$ .

Таким образом, и на стадии образования молекулярного комплекса **8** с учетом влияния растворителя происходит активация молекулы ацетилена по отношению к электрофильному агенту.

Следуя по координате реакции, комплекс **8** через переходное состояние **9** перегруппировывается в устойчивый *E*-анион **10** винилового эфира. В **9** расстояние между атомом кислорода группы  $[\text{CH}_3\text{O}]^-$  и атомом углерода атакowanego ацетиленового фрагмента больше чем в **2** на  $0,22 \text{ \AA}$  и составляет  $2,23 \text{ \AA}$ . Остальные геометрические параметры переходного состояния **9** близки к параметрам **2**. Структура ацетиленового фрагмента в переходном состоянии **9** в растворе также подвержена *транс*-искажению и полностью утрачивает линейную структуру.

Учет влияния растворителя снижает внутренний барьер перегруппировки с  $24,5$  до  $15,9$  ккал/моль. Действительно, согласно экспериментальным данным, температура проведения процесса снижается от  $150-190 \text{ }^\circ\text{C}$  в реакции винилирования Фаворского—Шостаковского до  $90-110 \text{ }^\circ\text{C}$  в суперосновных средах.

Образование промежуточных анионных структур в растворе оказывается процессом эндотермическим и требует для образования *E*-аниона  $2,5$  и для *Z*-аниона  $1,4$  ккал/моль соответственно. Следовательно, и при учете сольватационных эффектов *Z*-анион термодинамически выгоднее *E*-изомера на  $1,1$  ккал/моль. При этом геометрическое строение сольватированных *E*-(**10**) и *Z*-анионов (**11**) близко к их строению в газовой фазе.

Результаты расчета свидетельствуют о том, что реакционная способность образующихся анионов в растворе выше, чем в газовой фазе; это соответствует эффекту суперосновных систем на базе диметилсульфоксида.

Согласно реакции II с учетом эффектов растворителя в рамках комбинированной модели на первом этапе реакции также наблюдается образование комплекса метанола с *E*-анионом метоксиэтена  $[\text{CH}_3\text{OC}^{(1)}\text{H}^{(3)}-\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}]^- \dots \text{CH}_3\text{OH}^{(5)}$  (**12**). Он менее стабилен, чем в газовой фазе, но устойчив относительно диссоциации на сольватированные анион метоксиэтена и метанол, энергия его образования составляет  $-4,15$  ккал/моль. Его геометрическое строение значительно

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры (длины связей,  $\text{ \AA}$ , валентные углы, град.) молекулы ацетилена  $(\text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\equiv\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)})$  и ацетиленового фрагмента реакционной системы  $[\text{CH}_3\text{O}]^- \dots \text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\equiv\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}$  в критических точках ППЭ с учетом влияния растворителя

Структура	$R(\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)})$	$R(\text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)})$	$R(\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)})$	$\angle\text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}$	$\angle\text{H}^{(4)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(1)}$
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	1,208	1,067	1,067	179,49	179,49
<b>8</b>	1,218	1,140	1,068	179,22	178,72
<b>9</b>	1,236	1,067	1,070	156,50	151,30
<b>10</b>	1,345	1,094	1,107	124,02	112,64
<b>11</b>	1,345	1,102	1,113	129,06	106,28

отличается от комплекса **5**. Если в комплексе **5** молекула метилового спирта координирована протоном своей гидроксильной группы по свободному для замещения положению терминального углерода аниона метоксиэтена, то в комплексе **12** протон гидроксильной группы метанола образует водородную связь с атомом кислорода аниона метоксиэтена (длина связи 1,83 Å). Расстояние ОН в гидроксильной группе метанола близко к длине связи в изолированной молекуле СН<sub>3</sub>ОН и составляет 0,99 Å. Близкий по строению комплекс был получен и для газовой фазы, однако термодинамически он на 6,7 ккал/моль менее выгоден, чем **5**.

Перенос протона от молекулы метанола к метоксивинильному аниону в **12** приводит к устойчивому комплексу метоксиэтена и метоксид-иона **14** с энергией образования –24,8 ккал/моль. Его строение близко к строению комплекса **7** в газовой фазе. Расстояние, соответствующее координации метоксид-иона относительно терминальной СН<sub>2</sub>-группы метоксиэтена, составляет 2,17 Å. Активационный барьер на пути протонной миграции, оцененный для газовой фазы менее чем в 1 ккал/моль, при учете эффектов сольватации исчезает.

Реакция протонирования II в растворителе является экзотермической; тепловой эффект близок к тепловому эффекту в газовой фазе и составляет величину –24,6 ккал/моль. В целом суммарный тепловой эффект некаталитической реакции винилирования метанола в ДМСО составляет –29,1 ккал/моль. Лимитирующей стадией является присоединение метоксид-аниона к молекуле ацетилену с активационным барьером 15,9 ккал/моль.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32397а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаворский А.Е. Избранные труды. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
2. Фаворский А.Е., Шостаковкий М.Ф. // Журн. общ. химии. – 1943. – **XIII**, № 1-2. – С. 1 – 20.
3. Трофимов Б.А. // Современные проблемы органической химии. – 2004. – № 14. – С. 131 – 175.
4. Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. – 1986. – **22**, № 9. – С. 1991 – 2006.
5. Трофимов Б.А. // Успехи химии. – 1981. – № 2. – С. 248 – 266.
6. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. – Л.: ГХИ, 1962.
7. Miller S.I., Shkapenko G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – **81**. – P. 5038 – 5041.
8. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupius M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. – Gaussian-98, Revision A.6. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
10. Gonzales C., Schlegel H.B. // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**. – P. 2154 – 2161.
11. Кобычев В.Б. Павлова Н.В. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 13 – 21.
12. Кобычев В.Б. // Там же. – 2004. – **45**, № 1. – С. 22 – 30.
13. Трофимов Б.А., Опарина Л.А., Лавров В.И. // Журн. орган. химии. – 1995. – **31**, № 5 – С. 647 – 650.
14. Miller S.I., Tanaka R. Selective Organic Transformation / Ed B.S. Thjargarjan. V. 1. – N. Y: Wiley-Inters, 1970. – P. 143 – 238.
15. Truce W.E., Heine R.F. // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – **81**. – P. 593 – 595.