

Chimica macromolecolare. — *Stereospecificità di catalizzatori omogenei preparati da VCl_3 nella polimerizzazione di diolefine coniugate* (*). Nota di GIULIO NATTA, LIDO PORRI, ANTONIO CARBONARO, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

In precedenti lavori [1, 2] è stato riferito sulla polimerizzazione del butadiene, dell'isoprene e del pentadiene-1,3 mediante sistemi catalitici eterogenei ottenuti da alluminio alchili e tricloruro di vanadio. I polimeri forniti da tali sistemi sono altamente cristallini e sono costituiti quasi esclusivamente da unità 1,4 trans; i polimeri del pentadiene sono inoltre caratterizzati dal fatto che presentano un ordinamento isotattico delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari.

Non si avevano elementi, finora, per stabilire quale influenza esercitasse, sulla stereospecificità di questi catalizzatori nella polimerizzazione delle diolefine, la presenza di una superficie catalitica eterogenea; non si conosceva, in particolare, se l'eterogeneità del catalizzatore fosse condizione necessaria oppure no, per ottenere polimeri delle diolefine costituiti da unità 1,4 trans.

Recentemente sono stati ottenuti, dal vanadio tricloruro, catalizzatori di nuovo tipo, che sono solubili nel mezzo di polimerizzazione. Tali catalizzatori sono stati preparati per reazione tra $Al(C_2H_5)_2Cl$ e un complesso solubile del VCl_3 con una base di Lewis, per esempio tetraidrofurano. La base di Lewis ha la funzione di solubilizzare il VCl_3 . La possibilità di ottenere catalizzatori omogenei dal VCl_3 presenta un certo interesse, poiché, attraverso un confronto tra i risultati ottenuti nella polimerizzazione delle diolefine con questi catalizzatori e rispettivamente con quelli eterogenei a base di VCl_3 cristallino, è possibile dedurre qualche informazione circa l'influenza che esercita la superficie del VCl_3 cristallino sulla stereospecificità.

In questa Nota riferiamo sulla polimerizzazione del butadiene, dell'isoprene e del pentadiene-1,3 mediante il sistema omogeneo preparato da $Al(C_2H_5)_2Cl$ e il tetraidrofurano del VCl_3 . Tale complesso del VCl_3 è stato preferito, per uno studio sistematico, a causa della sua facilità di preparazione, ma è stato constatato che anche complessi del VCl_3 con altre basi di Lewis ($P(C_2H_5)_3$, ammine terziarie) danno risultati analoghi.

Ci limitiamo ad esaminare la stereospecificità del processo di polimerizzazione, senza prendere in considerazione le differenze di carattere cinetico che esistono tra il sistema qui esaminato e i sistemi eterogenei a base di VCl_3 cristallino. Riportiamo anche un esame della reazione di formazione del catalizzatore omogeneo.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, Sez. 1.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

ESAME DEL SISTEMA CATALITICO OMOGENEO OTTENUTO
DA $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ E $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Una soluzione di $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ in un solvente idrocarburico aromatico reagisce prontamente con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ impiegato in eccesso (rapp. molare Al/V $5 \div 50$ circa) per dare una soluzione di colore marrone chiaro, la quale presenta attività catalitica nella polimerizzazione di alcune diolefine coniugate. Dalla soluzione così ottenuta, lasciata a temperatura ambiente, comincia a separarsi, già dopo 15-20', un precipitato pulverulento di colore nocciola chiaro, facilmente alterabile all'aria ed all'umidità. Il precipitato, analizzato dopo filtrazione sotto N_2 , lavaggio con benzolo anidro ed essiccamento, risulta costituito per circa il 90% da V, Cl, Al; il rapporto (in grammi, atomo) V:Cl risulta circa 1:2,1 e quello V:Al circa 1:0,1.

È pertanto da ritenere che il precipitato sia sostanzialmente costituito da VCl_2 , contenente occlusi o chemiadsorbiti composti di alluminio, come $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o anche $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ formatosi durante la preparazione del catalizzatore.

La formazione di VCl_2 avviene verosimilmente attraverso una alchilazione del VCl_3 da parte dell' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, con formazione di un composto intermedio contenente un legame V—C, poco stabile a temperatura ambiente.

Qualche informazione circa la natura del complesso catalitico che si ottiene da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ si può dedurre dalle seguenti constatazioni sperimentali: *a*) la soluzione limpida che si forma per reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ha attività catalitica; *b*) quando dalla soluzione, lasciata a se stessa a temperatura ambiente, comincia a precipitare VCl_2 , l'attività catalitica comincia a declinare fino a scomparire quasi completamente, all'aumentare del precipitato col tempo.

Queste constatazioni suggeriscono la seguente ipotesi: il catalizzatore è un complesso solubile che contiene alluminio e vanadio, in cui il vanadio ha valenza formale 3 e contiene un legame V—C. Nel catalizzatore cioè

esisterebbe il raggruppamento $\text{V} \begin{matrix} \swarrow \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{Cl} \end{matrix}$, complessato col composto alluminio

organico. Niente di preciso si conosce circa la struttura di tali complessi. La rottura del legame V—C ⁽¹⁾ porta alla separazione di una fase solida costituita da VCl_2 , che contiene occluse o chemiadsorbite piccole quantità di alluminio cloroalchili; contemporaneamente si ha perdita dell'attività cata-

(1) I radicali che si liberano nella rottura dei legami V—C possono funzionare da iniziatori di polimerizzazione nel caso di monomeri (per esempio cloruro di vinile) che presentano notevole reattività verso i radicali liberi. Nel nostro caso non si può attribuire la polimerizzazione del butadiene ad una iniziazione radicalica, come dimostra l'elevata purezza sterica del polimero ottenuto. La polimerizzazione radicalica del butadiene fornisce infatti un polimero amorfo che contiene non più di 80% circa di unità 1,4 trans.

litica, almeno nella polimerizzazione delle diolefine coniugate. Se ne dedurrebbe che, nel caso di questi catalizzatori omogenei, l'attività catalitica sia connessa con la presenza di un legame V—C. Questa interpretazione renderebbe conto, tra l'altro, del fatto che mantenendo la soluzione catalitica a temperatura ambiente, il catalizzatore perde rapidamente di attività, mentre lasciando la soluzione a bassa temperatura il catalizzatore mantiene la sua attività più a lungo (Tabella I, prove 4 e 5); è infatti ben noto [3] che la stabilità dei legami metallo di transizione-carbonio di un gruppo alchilico aumenta col diminuire della temperatura. È probabile che proprio sul legame V—C presente nel complesso catalitico cresca la catena polimerica. Risultati di polimerizzazioni effettuate impiegando $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ contenente C^{14} hanno fornito polimeri in cui è presente carbonio radioattivo. Tale fatto sperimentale, che è in accordo con l'ipotesi che la prima unità monomerica si inserisca sul legame V—C, non può tuttavia, di per sé, costituire una conferma di tali ipotesi.

RISULTATI DELLE POLIMERIZZAZIONI.

Alcuni risultati tipici di polimerizzazioni del butadiene, dell'isoprene e del pentadiene-1,3 col sistema catalitico omogeneo preparato per reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ sono riportati in Tabella I. Tali risultati possono essere riassunti come segue:

a) Dal butadiene si ottengono polimeri a concatenamento essenzialmente 1,4 trans ($> 99\%$), altamente cristallini. Gli spettri IR ed ai raggi X di tali polimeri sono identici a quelli, già da noi pubblicati in precedenti lavori [1], del polibutadiene 1,4 trans ottenuto con i catalizzatori eterogenei (per esempio col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—VCl}_3$).

Poiché il polibutadiene 1,4 trans, quando ha peso molecolare elevato (dell'ordine di qualche decina di migliaia), è poco solubile a temperatura ambiente nei solventi idrocarburici, esso precipita nel corso della polimerizzazione. Può perciò sorgere il dubbio che, pur impiegando un catalizzatore inizialmente omogeneo, la polimerizzazione possa avvenire nelle condizioni ordinarie in fase eterogenea; il catalizzatore infatti, rimanendo legato alle catene polimeriche in accrescimento, potrebbe in realtà agire su di un substrato costituito dai cristalli del polimero insolubile e questo fatto potrebbe influenzare la stereospecificità del processo di polimerizzazione. È possibile tuttavia, per esempio operando a basso rapporto monomero/catalizzatore ed a brevi tempi di reazione (Tabella I, prova 3), condurre la polimerizzazione in modo tale da ottenere un polibutadiene a peso molecolare non elevato, cosicché esso risulti completamente disciolto nel solvente aromatico di polimerizzazione. Anche il polimero solubile ottenuto in queste condizioni sperimentali risulta costituito quasi esclusivamente da unità 1,4 trans ($> 99\%$). Ciò permette di affermare che il sistema catalitico da noi usato fornisce polimeri del butadiene cristallini a concatenamento 1,4 trans, anche

quando la polimerizzazione è condotta in fase perfettamente omogenea. Sebbene i polibutadieni ottenuti con catalizzatori omogenei od eterogenei a base di VCl_3 risultino identici all'esame IR e con i raggi X, differenze tra i due tipi di polimero esistono probabilmente per quanto riguarda altre loro caratteristiche, per esempio la distribuzione dei pesi molecolari. L'esame di tali caratteristiche esce però dai limiti di questa Nota.

b) Nel caso del pentadiene-1,3 solo l'isomero trans polimerizza. È necessario un monomero molto puro per avere rese apprezzabili in polimero e per ottenere prodotti a peso molecolare elevato. I polimeri che si ottengono sono amorfi e completamente solubili nel mezzo di polimerizzazione. Lo spettro IR dei polimeri allo stato solido è eguale a quello dei polimeri fusi od in soluzione; in tale spettro è presente una banda intensa a $10,35 \mu$, caratteristica dei doppi legami interni di tipo trans, mentre sono assenti sia la banda caratteristica dei doppi legami interni di tipo cis (che dovrebbe cadere nella zona tra 13 e 14μ) che la banda caratteristica dei vinili (che dovrebbe cadere intorno a 11μ).

La banda a $10,35 \mu$ è comune sia alle unità 1,4 trans che alle unità 1,2⁽²⁾; infatti anche le unità 1,2 presentano, nella catena laterale, un doppio legame interno, che in questo caso non può essere che di tipo trans, poiché solo l'isomero trans polimerizza con i catalizzatori qui esaminati.

I due tipi di concatenamento (1,4 trans ed 1,2) si differenziano tuttavia per la differente posizione della banda del metile nella zona a $7,25 \div 7,30 \mu$; tale banda cade a $7,29 \mu$ nel caso di unità 1,4 ed a $7,26 \mu$ nel caso di unità 1,2⁽³⁾. Nello spettro IR dei polipentadieni qui esaminati, operando ad alta risoluzione (ottica in CaF_2), appaiono, ben distinte, una banda a $7,26 \mu$ ed una a $7,29 \mu$ e ciò indica che in tali polimeri sono presenti i due tipi di unità, 1,4 trans ed 1,2.

Una analisi esatta della composizione del polimero non è stata finora possibile; tuttavia dall'intensità delle bande a $7,26$ e $7,29 \mu$, tenuto conto dell'intensità di tali bande nei polipentadieni tutti 1,4 e nei polipentadieni prevalentemente 1,2, si può ritenere in via approssimata che nei polimeri qui considerati le unità 1,4 trans siano leggermente prevalenti rispetto alle unità 1,2.

Si può pertanto concludere che il catalizzatore omogeneo ottenuto da $Al(C_2H_5)_2Cl$ e $VCl_3 \cdot 3C_4H_8O$ fornisce polimeri del pentadiene amorfi, costituiti da miscele di unità 1,2 ed 1,4 trans. Alla presenza contemporanea nelle singole catene di tali differenti unità è da attribuire l'assenza di cristallinità in questi polimeri.

(2) Indichiamo con unità 1,2 quelle derivanti dalla polimerizzazione del legame vinitico del pentadiene-1,3; alcuni Autori indicano tali unità come 3,4, considerando il pentadiene come 1-metil butadiene-1,3.

(3) Tali dati sono stati dedotti dall'esame di polipentadieni tutti 1,4 (per esempio polipentadiene 1,4 trans isotattico) e di polipentadieni prevalentemente 1,2; sull'ottenimento di questi ultimi polimeri sarà riferito in un successivo lavoro.

TABELLA I.
Polymerizzazione del butadiene, dell'isoprene e del pentadiene-1,3 con il catalizzatore omogeneo ottenuto da $Al(C_2H_5)_2Cl$ e $VCl_3 \cdot 3C_4H_8O^{(1)}$.

N° prova	Monomero	g	$VCl_3 \cdot 3C_4H_8O$ moli	Al/V	Tempe- ratura °C	Durata	Polimero g	$[\eta]^{(10)}$ 100 cm ³ /g	Esame IR	Esame RX
1	Butadiene (2)	15	$8 \cdot 10^{-5}$	30	0	30'	3,6	1,5 (11)	99-100% 1,4 trans	Cristallino
2	Butadiene (2)	15	$14 \cdot 10^{-5}$	50	-20	60'	6	1,71 (11)	»	»
3	Butadiene (2)	5	$11 \cdot 10^{-4}$	30	0	7'	0,1	0,3	»	»
4	Butadiene (2)	15	$8 \cdot 10^{-5}$ (3)	30	0	20 h	tracce	—	»	»
5	Butadiene (2)	15	$8 \cdot 10^{-5}$ (4)	30	0	20 h	2,5	—	»	»
6	Pentadiene (5)	12	$4 \cdot 10^{-5}$	50	-15	15 h	2,2	0,3	Miscela di unità 1,4 trans e 1,2	Amorfo
7	Pentadiene (6)	12	$4 \cdot 10^{-5}$	30	-15	15 h	7	1,87	»	»
8	Pentadiene (7)	10	$4 \cdot 10^{-5}$	50	-15	15 h	6,2	1,9	»	»
9	Isoprene (8)	15	$8 \cdot 10^{-5}$	30	-15	24 h	0,1	—	1,4 trans ($\geq 95\%$)	Cristallino
10	Isoprene (9)	20	$8 \cdot 10^{-5}$	30	-15	30 h	0,4	0,3	»	»

(1) Solvente toluolo cm³ 100. (2) Phillips « pure grande » 99%. (3) Il catalizzatore è stato invecchiato per 3 giorni a 200 prima di introdurre il monomero. (4) Il catalizzatore è stato invecchiato per 3 giorni a -70°C prima di introdurre il monomero. (5) Prodotto Houdry Process Corp., 76% isomero trans. (6) Da decomposizione del solfene, 99% isomero trans. (7) Isomero trans puro, ottenuto mediante cromatografia in fase gas. (8) Phillips « polymerization grade » 99%. (9) Prodotto puro ottenuto mediante cromatografia in fase gas. (10) Misurata in toluolo a 30°C. (11) Determinata sulla frazione solubile in toluolo a 30°C.

c) Col sistema omogeneo qui esaminato, sono stati ottenuti dall'isoprene, nelle condizioni da noi sperimentate, polimeri a basso peso molecolare, in genere con conversione molto bassa. I polimeri ottenuti hanno concatenamento prevalentemente ($\geq 95\%$) 1,4 trans e presentano, all'esame IR ed ai raggi X, la cristallinità tipica della guttaperca.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Dai risultati esposti appare che nella polimerizzazione del butadiene non esiste differenza di stereospecificità tra catalizzatori omogenei ed eterogenei rispettivamente, ottenuti da VCl_3 . La capacità di fornire polimeri del butadiene a concatenamento 1,4 trans non sembra quindi necessariamente connessa con la presenza di una superficie catalitica eterogenea. È da sottolineare il fatto che anche polimeri del butadiene a concatenamento 1,4 cis (almeno 90%) possono essere ottenuti sia con catalizzatori omogenei [4] che eterogenei [5], sebbene con i catalizzatori omogenei si ottengano polimeri a maggiore purezza sterica.

Diverso è il caso della polimerizzazione del pentadiene; la presenza di una superficie catalitica eterogenea sembra qui condizione necessaria per ottenere prodotti cristallini costituiti da unità isotattiche a concatenamento essenzialmente 1,4 trans.

La particolare stereospecificità dei catalizzatori eterogenei è probabilmente da mettersi in relazione con l'adsorbimento della diolefina sulla superficie del VCl_3 cristallino. Tale adsorbimento interessa verosimilmente entrambi i doppi legami della diolefina, e ciò può spiegare come con tali catalizzatori si ottengano, con tutte le diolefine sperimentate, polimeri 1,4 trans, con assenza pressoché totale di unità monomeriche di altro tipo.

Nel caso dei catalizzatori omogenei qui considerati, non si hanno elementi per stabilire se l'unità monomerica si addiziona con apertura in cis dei due doppi coniugati, oppure con apertura in trans. È noto che nel caso della polimerizzazione di alcuni butadieni 1,4 trans disostituiti (per esempio esteri dell'acido sorbico) si è potuto stabilire, dalla struttura del polimero (che è eritro), che l'addizione avviene con apertura in trans dei due doppi legami [6]. È possibile che anche nel caso della polimerizzazione del butadiene o pentadiene con i catalizzatori solubili a base di VCl_3 l'addizione 1,4 trans avvenga con apertura in trans. In tal caso l'addizione della unità monomerica non può che avvenire in due stadi: il primo stadio dovrebbe corrispondere ad una addizione nucleofila del monomero al centro catalitico (probabilmente, secondo le nostre ipotesi, al metallo di transizione, cui è direttamente legata la catena polimerica crescente). Tale addizione nel caso del pentadiene-1,3 interessa il carbonio 1, cioè quello vinilico, a causa dell'effetto induttivo del gruppo metilico. Il secondo stadio corrisponderebbe all'attacco nucleofilo del carbanione costituito dalla catena polimerica in accrescimento al carbonio 4 dell'unità entrante. Nel caso del pentadiene effetti sterici ed indut-

tivi, derivanti dalla presenza del metile in 4, possono giustificare la presenza di quantità non trascurabili di unità 1,2.

Il fatto che l'isomero cis del pentadiene non polimerizzi con i catalizzatori omogenei a base di VCl_3 ci sembra attribuibile ad impedimento sterico dovuto al gruppo metilico; quest'ultimo, quando è in posizione cis, impedisce probabilmente l'attacco nucleofilo del monomero al centro catalitico.

Il fatto che i catalizzatori eterogenei a base di VCl_3 , diversamente dai catalizzatori omogenei, polimerizzano l'isomero cis del pentadiene, non appare chiaramente interpretabile. È verosimile che nel caso dei catalizzatori eterogenei abbiano influenza determinante, come sopra indicato, fenomeni di adsorbimento della unità monomerica sulla superficie catalitica. Nel caso dell'isoprene i catalizzatori omogenei qui considerati presentano una stereospecificità non diversa da quelli eterogenei, trascurando il fatto che con i primi abbiamo ottenuto, nelle condizioni da noi esaminate, solo polimeri a basso peso molecolare. Nella polimerizzazione delle tre diolefine esaminate in questo lavoro i catalizzatori omogenei ottenuti da VCl_3 presentano quindi stereospecificità differente da quelli eterogenei solo nel caso del pentadiene-1,3.

PARTE SPERIMENTALE.

Prodotti. - Il benzolo ed il toluolo (prodotti Erba RP) sono stati disidratati per ebollizione su lega sodio-potassio, quindi distillati e conservati sotto N_2 anidro. L'alluminio dietilmonocloruro è stato ricevuto dalla Società Montecatini; il prodotto veniva distillato e veniva raccolta la frazione a p. eb. $70 \div 73^\circ C/0,8$ torr. Purezza circa 94 %, determinata col metodo potenziometrico [7, 8]. Il vanadio tricloruro tetraidrofuranato è stato preparato secondo le modalità indicate da W. Herwig e H. H. Zeiss [9] per la preparazione del cromotricloruro tetraidrofuranato. Sono stati impiegati monomeri di varia provenienza e di differente purezza, come indicato in Tabella I. Ogni monomero veniva distillato immediatamente prima dell'uso. La preparazione del solfone del pentadiene e la sua decomposizione venivano effettuati seguendo la tecnica già descritta [10]. I monomeri cromatograficamente puri sono stati ottenuti impiegando il « Vapor fractometer » Perkin Elmer, colonna preparativa tipo H.

Reazione tra $Al(C_2H_5)_2Cl$ e $VCl_3 \cdot 3 C_4H_8O$. - In un provettone da 50 cm^3 si introducono, operando sotto N_2 , g 2 di $VCl_3 \cdot 3 C_4H_8O$, cm^3 30 di benzolo e quindi cm^3 6,5 di $Al(C_2H_5)_2Cl$ e si mantiene il tutto in agitazione a temperatura ambiente. Si nota, col tempo, una graduale scomparsa del VCl_3 tetraidrofuranato (di colore rosso mattone) mentre si forma un precipitato pulverulento di colore giallo. Dopo 4-5 ore la reazione è completa ed il precipitato formatosi viene separato per filtrazione sotto N_2 , lavato con benzolo anidro e quindi seccato sotto vuoto. Si ottiene una polvere grigio-gialla, molto sensibile all'aria.

All'analisi:

trov. % Cl 53,2 ; V 34,8 ; Al 1,85

un precipitato di analoga composizione si ottiene anche operando a concentrazioni di $VCl_3 \cdot 3C_4H_8O$ in benzolo maggiori o minori di quella sopra riportata.

Polimerizzazione. - Tutte le polimerizzazioni sono state effettuate in un provettone di vetro da 200 cm³, munito di presa laterale per fare il vuoto ed introdurre azoto. Nel provettone, operando in ambiente di N₂, venivano introdotti il solvente, l'alluminio dietilmonocloruro, il monomero ed infine il $VCl_3 \cdot 3C_4H_8O$ (sotto forma di soluzione satura in benzolo). L'aggiunta del $VCl_3 \cdot 3C_4H_8O$ veniva fatta alla temperatura di polimerizzazione (cfr. Tabella I).

Nelle prove 4 e 5 il monomero è stato aggiunto per ultimo alla soluzione catalitica preformata e lasciata per 3 giorni a 20° C e -70° C rispettivamente. Le polimerizzazioni venivano interrotte mediante introduzione di metanolo; il polimero veniva coagulato e lavato a fondo con metanolo ed infine essiccato sotto vuoto. Nelle polimerizzazioni dell'isoprene, dopo aggiunta del metanolo in eccesso al liquido di polimerizzazione, è stato necessario centrifugare per isolare il polimero.

Analisi e misure fisiche. - L'esame IR, l'esame ai raggi X e la determinazione della viscosità intrinseca sono state effettuate secondo metodi già descritti in un precedente lavoro [1].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, « Chimica e Industria », 40, 362 (1958).
- [2] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANINI, F. CIAMPELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XXIX, 257 (1960); « J. Polymer Sci. », 51, 463 (1961).
- [3] Cfr., per esempio, E. G. ROCHOW, D. T. HURD, R. N. LEWIS, *The Chemistry of organometallic compounds*, J. Wiley & Sons, N.Y. 1957.
- [4] Cfr., per esempio, brev. it. 587.968
- [5] Cfr., per esempio, brev. it. 566.940.
- [6] G. NATTA, M. FARINA, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. DONATI, P. GANIS, « Chimica e Industria », 42, 1361 (1960).
- [7] E. BONITZ, « Ber. », 88, 742 (1955).
- [8] M. FARINA, M. DONATI, M. RAGAZZINI, « Ann. Chim. », 48, 501 (1958).
- [9] W. HERWIG, H. H. ZEISS, « J. Org. Chem. », 23, 1404 (1958).
- [10] D. CRAIG, « J. Am. Chem. Soc. », 65, 1010 (1943).