

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*
Serie VIII, vol. XXXVII, fasc. 1-2. - Luglio-Agosto - Ferie 1964

Chimica. — *Esame del meccanismo di polimerizzazione del pentadiene-1,3 a polimeri aventi struttura 1,4 cis isotattica o sindiotattica* (*). Nota (**) di GIULIO NATTA e LIDO PORRI, presentata dal Socio G. NATTA.

La possibilità di ottenere, da uno stesso monomero, differenti polimeri cristallini, a struttura iso e sindiotattica rispettivamente, costituisce uno dei fatti più significativi delle polimerizzazioni stereospecifiche. Il primo esempio di due polimeri stereoisomeri a struttura iso e sindiotattica rispettivamente è stato quello dei polimeri cristallini del butadiene a concatenamento 1,2 [1]. Successivamente polimeri iso e sindiotattici sono stati ottenuti dal metacrilato di metile [2], mentre dal propilene, di cui era da tempo noto il polimero isotattico [3], veniva ottenuto un secondo polimero cristallino a struttura sindiotattica [4]. Più tardi venivano ottenuti dal pentadiene-1,3 due polimeri a concatenamento 1,4 cis, uno a struttura isotattica [5], l'altro sindiotattica [6]. Infine, più recentemente, due differenti polimeri cristallini ai quali è stata attribuita una struttura eritro diisotattica ed eritro disindiotattica venivano ottenuti mediante polimerizzazione stereospecifica del ciclobutene [7].

Si conoscono quindi, a tutt'oggi, cinque coppie di polimeri a struttura iso e sindiotattica rispettivamente, ciascuna ottenuta da uno stesso monomero.

Nonostante i progressi compiuti nell'interpretazione del meccanismo delle polimerizzazioni stereospecifiche, appare tuttora difficile stabilire quali siano le cause che determinano l'ottenimento, da uno stesso monomero, mediante catalizzatori diversi, di polimeri cristallini stericamente diversi.

In questi ultimi anni è stata da noi presa particolarmente in esame la polimerizzazione del pentadiene a polimeri 1,4 cis, iso e sindiotattico [5, 6, 8]. Per la sintesi di tali polimeri possono venire impiegati catalizzatori omogenei e precisamente il sistema alluminio trialchile - alcoolato di titanio per la sintesi del polimero isotattico, ed il sistema alluminio alchil alogenuro - composto di cobalto per quella del polimero sindiotattico. Dallo studio sistematico della polimerizzazione del pentadiene mediante questi catalizzatori e dal confronto tra la stereospecificità di questi ultimi nella polimerizzazione del pentadiene e di altre diolefine, come il butadiene e l'isoprene, sono emersi elementi che ci sembra possano rendere conto della differente stereospecificità dei catalizzatori a base di Ti e Co rispettivamente nella polimerizzazione del pentadiene. Sulla base di tali elementi sono stati elaborati degli schemi di polimerizzazione che ci sembrano plausibili.

È scopo di questa Nota esaminare e discutere tali schemi.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Pervenuta all'Accademia il 5 agosto 1964.

NATURA DEL LEGAME TRA CATALIZZATORE E CATENA POLIMERICA CRESCENTE.

Gli schemi di polimerizzazione che presentiamo in questa Nota si basano sul presupposto che i due sistemi alluminio trialchile-alcoolato di titanio ed alluminio alchilalogenuro-composto di cobalto agiscano con meccanismo anionico coordinato e, più precisamente, che le catene polimeriche crescano mediante inserzione del monomero su un legame $Ti-C$ e $Co-C$ rispettivamente. La validità di questo presupposto si basa su di un insieme di fatti sperimentali, sui quali è stato riferito nella serie dei nostri lavori sulla polimerizzazione stereospecifica delle diolefine coniugate mediante catalizzatori costituiti da complessi di coordinazione [9]. Un riesame sistematico di questi fatti in questa Nota sarebbe troppo lungo e ci porterebbe fuori dai limiti di questo lavoro.

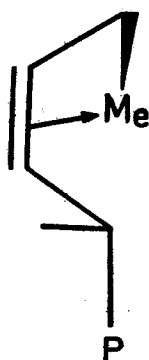


Fig. 1.

È opportuno invece soffermarsi ad esaminare la natura del legame tra il metallo di transizione e la catena polimerica crescente. Tale legame, nel caso di un polimero del pentadiene a concatenamento 1,4, non è un semplice legame di tipo σ quale quello che si ha nel caso della polimerizzazione anionica dell'etilene o di un α -olefina. L'unità pentadienica 1,4 contiene un raggruppamento di tipo allilico ed è quindi da ritenere che il legame tra il metallo di transizione e l'ultima unità polimerizzata sia di natura simile a quello che esiste, per esempio, nel π -allil-palladio-cloruro o nel π -allil-nichel-cloruro [10].

In questo lavoro rappresenteremo questo legame nella maniera classica, cioè con un legame di tipo σ tra il metallo ed il primo atomo di carbonio dell'unità monomerica ed un legame dativo dal doppio legame dell'unità pentadienica al metallo di transizione (Me), come in fig. 1.

È da ricordare che in questa rappresentazione il metallo di transizione si trova al di fuori del piano contenente l'ultima unità polimerizzata della catena crescente; in fig. 1 è schematicamente rappresentato il caso in cui il metallo è al di sotto di tale piano.

MODO DI COORDINARSI DEL MONOMERO AL CENTRO CATALITICO.

È ormai generalmente ammesso che nella polimerizzazione mediante catalizzatori tipo Ziegler il monomero si coordina al metallo di transizione del complesso catalitico prima di inserirsi nella catena polimerica crescente.

Qualche informazione circa il modo di coordinarsi del pentadiene al centro catalitico, nella polimerizzazione mediante i catalizzatori a base di alcoolati di titanio e composti di cobalto rispettivamente, può essere desunto dai risultati sperimentali qui sotto illustrati.

A) *Catalizzatori a base di alcoolati di titanio.*

1) Polimerizzano sia l'isomero trans che l'isomero cis del pentadiene, dando in entrambi i casi polimeri a concatenamento prevalentemente 1,4 cis. Tuttavia, mentre i polimeri ottenuti dall'isomero trans presentano una buona cristallinità di tipo isotattico, quelli ottenuti dall'isomero cis sono praticamente amorfi all'esame con i raggi X [8].

2) Nella polimerizzazione del butadiene e dell'isoprene forniscono polimeri 1,2 e 3,4 ⁽¹⁾ rispettivamente [11].

B) *Catalizzatori a base di composti di cobalto.*

1) Polimerizzano solo l'isomero trans del pentadiene, dando polimero a titolo in unità 1,4 cis circa 85 % [6, 8].

2) Forniscono polimeri prevalentemente 1,4 cis (almeno 70 %) da tutte le diolefine più comuni (butadiene [12], isoprene [12], pentadiene [6, 8], 2,3-dimetilbutadiene [13]).

3) Quando vengono preparati in solvente aromatico, come di norma avviene, il solvente si coordina al Co del centro catalitico, con formazione di un catione $[\text{Co}(\text{arene})_2]^+$. La coordinazione dell'arene al Co è messa in evidenza dai seguenti fatti sperimentali:

a) la velocità di polimerizzazione del butadiene col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -composto di cobalto dipende dal solvente e più precisamente decresce con l'aumentare della basicità del solvente stesso (benzolo > toluolo > xilolo > 1, 3, 5-trimetilbenzolo). Inoltre l'aggiunta di esametilbenzolo (che è un fortissimo donatore di elettroni) ad una soluzione benzenica contenente il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{Co}(\text{acac})_2$ ⁽²⁾ rallenta e, per concentrazioni elevate annulla la velocità di polimerizzazione [13]. Questi fatti sono interpretabili ammettendo che durante la polimerizzazione si ha una coordinazione competitiva dell'arene e del butadiene al complesso catalitico; ciò spiega sia il fatto che la velocità di polimerizzazione è tanto più lenta quanto più forte donatore di elettroni è il solvente aromatico, sia il fatto che la polimerizzazione si arresta in presenza di forti quantità di esametilbenzolo.

b) se la reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e composto di Co viene effettuata in benzolo saturo di esametilbenzolo è possibile isolare dal prodotto di reazione il catione $\{\text{Co}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ (I) ⁽³⁾ [13].

Come è noto tale catione è stabile in acqua e può essere isolato come sale degli anioni BPh_4^- , PF_6^- , ecc. [14 a, b]. L'isolamento di tale catione costituisce la migliore dimostrazione che il solvente aromatico è coordinato al Co.

(1) Gli argomenti che a nostro avviso spiegano perché mediante i sistemi alluminio trialcile-alcoolato di Ti si ottengono polimeri a concatenamento 1,2 dal butadiene, 3,4 dall'isoprene ed 1,4 dal pentadiene sono già stati discussi in un precedente lavoro [11].

(2) $\text{Co}(\text{acac})_2$ = cobalto diacetilacetato.

(3) Come è noto [14 a], tale catione ha una struttura a sandwich, col Co compreso tra i due areni.

Quando il solvente è puro benzolo, non è stato possibile isolare con lo stesso metodo il catione $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$, perché questo è instabile in acqua (4), ma appare ovvio che un catione di questo tipo esiste in soluzione. È interessante osservare che il catione I può essere ottenuto anche aggiungendo dimetilacetilene ad una soluzione benzenica del catalizzatore preparato da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e composto di Co [13]. In questo caso l'esametilbenzolo si forma per trimerizzazione del dimetilacetilene sul cobalto stesso. La formazione del catione I, oltre a dimostrare che l'arene si coordina al Co, mette anche in evidenza un fatto di notevole importanza agli effetti dell'interpretazione del meccanismo di azione dei catalizzatori al Co, e cioè che in questi catalizzatori esistono due siti di coordinazione equivalenti, che, in assenza del monomero, sono occupati da due molecole di solvente aromatico.

I fatti esposti sotto A e B suggeriscono l'ipotesi che nel caso dei catalizzatori a base di titanio il pentadiene si coordina al centro catalitico mediante il solo gruppo vinilico, mentre nel caso dei catalizzatori a base di cobalto esso si coordina mediante entrambi i doppi legami, nella conformazione cis.

Nel caso della polimerizzazione del butadiene o dell'isoprene mediante i catalizzatori a base di titanio sembra ragionevole ammettere che la coordinazione al centro catalitico avvenga col gruppo vinilico, poiché vengono ottenute unità 1,2 e 3,4 rispettivamente.

Anche nel caso della polimerizzazione dell'isomero cis del pentadiene mediante gli stessi catalizzatori sembra plausibile che la coordinazione del monomero avvenga attraverso il solo vinile. In questo caso si può escludere infatti che il monomero si coordina con entrambi i doppi legami, nella conformazione cis, poiché tale conformazione è altamente impedita per questo isomero, per ragioni steriche. D'altra parte una coordinazione col doppio legame non vinilico appare molto meno favorita, sempre per ragioni steriche, rispetto a quella col vinile (5).

Nel caso della polimerizzazione dell'isomero trans del pentadiene, mediante i catalizzatori a base di titanio, non si hanno elementi diretti per stabilire se le unità 1,4 cis derivino da una coordinazione attraverso il solo vinile, oppure da una coordinazione del monomero nella conformazione cis, con entrambi i doppi legami. Nel caso di questo isomero la conformazione cis è permessa e quindi questo ultimo tipo di coordinazione non può « a priori » essere escluso. Tuttavia se nel caso del butadiene, dell'isoprene e dell'isomero cis del pentadiene la coordinazione avviene attraverso il gruppo vinilico, sembra ragionevole ritenere che anche nel caso dell'isomero trans del pentadiene la coordinazione avvenga attraverso il solo vinile e non mediante entrambi i doppi legami, col monomero nella conformazione cis.

(4) La differente stabilità in solventi ossidrilati dei cationi contenenti esametilbenzolo e benzolo rispettivamente è in rapporto con la differente basicità dei due idrocarburi.

(5) La coordinazione col doppio legame non vinilico ha probabilmente luogo, in misura molto limitata, ed è verosimilmente responsabile delle poche unità 3,4 (6-8 %) che si ritrovano nel polimero.

Se infatti la situazione sterica attorno al titanio nel corso della polimerizzazione fosse tale da consentire una coordinazione dell'isomero trans del pentadiene nella conformazione cis, mediante entrambi i doppi legami, non si vede perché il butadiene o l'isoprene non dovrebbero coordinarsi nello stesso modo; in questo caso però si dovrebbero ottenere verosimilmente, unità 1,4 cis anche dal butadiene e dall'isoprene, contrariamente a quanto sperimentalmente osservato.

Nel caso dei catalizzatori a base di cobalto la situazione è sostanzialmente diversa e tutti gli elementi sperimentali in nostro possesso sono in accordo con l'ipotesi che in questo caso la coordinazione avvenga mediante entrambi i doppi legami, col monomero nella conformazione cis.

È in accordo con questa ipotesi il fatto che l'isomero cis del pentadiene non polimerizza, non potendo questo isomero assumere la conformazione cis. È inoltre in accordo con questa ipotesi il fatto che il butadiene, l'isoprene, il pentadiene e il 2,3 dimetilbutadiene danno con questi catalizzatori, polimeri a concatenamento 1,4 cis. Questa similarità di comportamento di varie diolefine appare infatti facilmente spiegabile se si ammette che si abbia, in ciascun caso, una coordinazione del monomero al cobalto nella conformazione cis, con entrambi i doppi legami, prima dell'ingresso nella catena polimerica crescente.

Anche quanto osservato in B₃ circa la coordinazione dell'arene al Co è un argomento in favore dell'ipotesi che nel caso dei catalizzatori al Co si abbia una coordinazione del monomero al metallo di transizione nella conformazione cis. La reazione di coordinazione appare infatti uno spostamento dell'arene da parte del monomero. Sono già note nella chimica metallorganica reazioni di questo tipo, in cui una diolefina coniugata sposta un anello aromatico da un complesso con un metallo di transizione [15]. Nei casi studiati è stato possibile dimostrare che la diolefina si coordina al metallo di transizione nella conformazione cis, con entrambi i doppi legami [16]. La sostituzione di un arene con una diolefina nella conformazione cis non meraviglia, se si considera che la diolefina assume verosimilmente, in questo tipo di coordinazione, un carattere quasi aromatico, dovuto alla delocalizzazione degli elettroni π (6).

Riassumendo, le conclusioni che possiamo trarre dall'analisi dei fatti sopraesposti sono le seguenti:

- 1° nel caso dei sistemi alluminio trialchile-titanio alcoolato il monomero si coordina al Ti mediante il gruppo vinilico;
- 2° nel caso dei sistemi $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -composto di Co, il monomero si coordina al Co mediante entrambi i doppi legami, nella conformazione cis;
- 3° i sistemi $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -composto di Co presentano due siti di coordinazione equivalenti.

(6) Nel caso del $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ è stato possibile dimostrare [17], mediante analisi con i raggi X, che le distanze fra i quattro atomi di carbonio del butadiene coordinato sono tutte eguali, in accordo appunto con una completa delocalizzazione degli elettroni π .

Queste conclusioni ci sembrano importanti per interpretare la differente stereospecificità dei due tipi di catalizzatori nella polimerizzazione del pentadiene-1, 3.

SCHEMI DI POLIMERIZZAZIONE.

Se la polimerizzazione del pentadiene a polimero 1,4 cis avviene per inserimento del monomero sul legame metallo-ultima unità polimerizzata, si può prevedere, per l'inserimento di ogni singolo monomero,

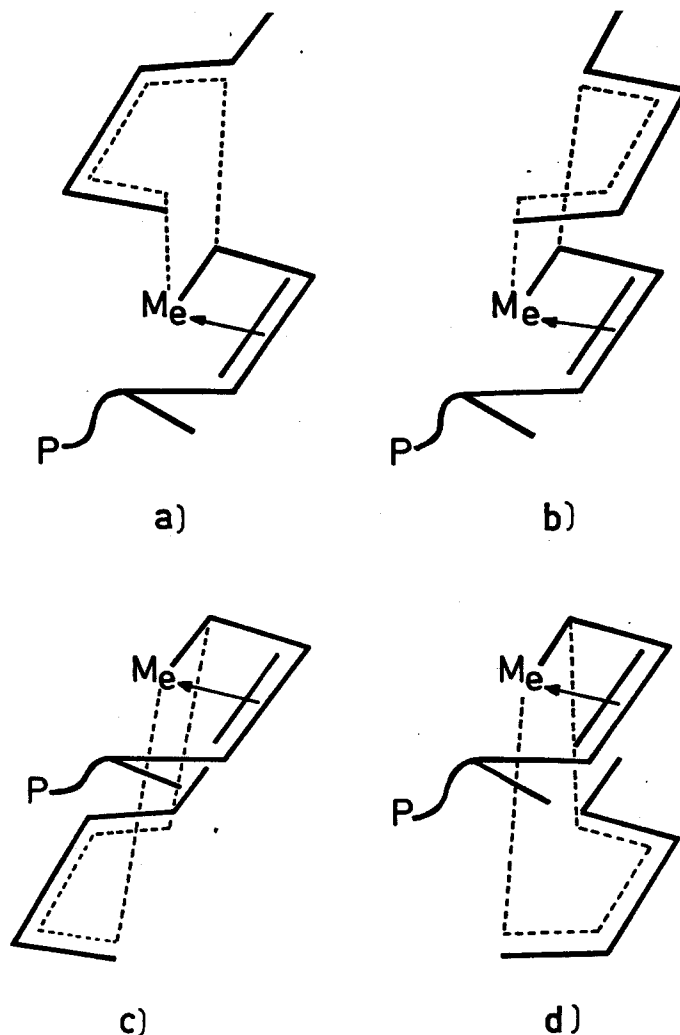


Fig. 2. - Stadi di transizione corrispondenti ai possibili modi di presentazione del monomero al centro catalitico.

uno stadio di transizione a sei termini, comprendente sia il legame metallo-carbonio, che il monomero, quest'ultimo nella conformazione cis. Si possono teoricamente considerare quattro modi di presentazione del monomero al centro catalitico, corrispondenti schematicamente agli stadi indicati in fig. 2 (a, b, c, d). (In questa figura, per semplificare il disegno, il legame

metallo-carbonio e l'unità monomerica sono arbitrariamente considerati come giacenti sullo stesso piano).

È ragionevole assumere che di questi modi di presentazione, quelli che conducono agli stadi rappresentati nelle fig. 2 *a* e 2 *c* siano favoriti, per evidenti ragioni steriche, rispetto a quelli che conducono agli stadi rappresentati in 2 *b* e 2 *d*.

Premesso questo e tenute presenti le conclusioni del paragrafo precedente è facile immaginare schemi di polimerizzazione che rendano conto di come possa aversi un polimero isotattico con i catalizzatori a base di Ti e sindiotattico con quelli a base di Co.

Lo schema di formazione del polipentadiene 1,4 *cis* isotattico può essere rappresentato come in fig. 3 (*a*, *b*, *c*).

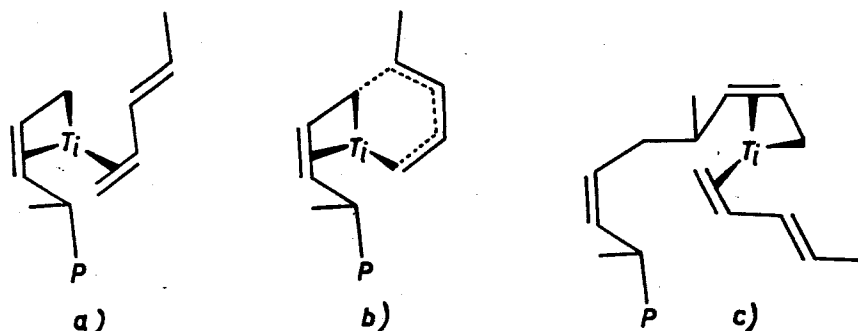


Fig. 3. - Possibile schema di formazione del polipentadiene 1,4 *cis* isotattico.

La fig. 3 *a* rappresenta l'ultima unità polimerizzata, legata al metallo di transizione del centro catalitico, ed una molecola di pentadiene coordinata al metallo stesso col gruppo vinilico (7). Nella rappresentazione adottata il metallo di transizione giace sul piano del disegno, mentre il monomero coordinato e l'ultima unità polimerizzata si trovano al di sopra di questo piano. La fig. 3 *b* rappresenta lo stadio di transizione. La fig. 3 *c* rappresenta la nuova unità già incorporata nella catena polimerica ed un nuovo monomero coordinato al metallo di transizione. È facile vedere che la fig. 3 *c* rappresenta una situazione identica a quella rappresentata in fig. 3 *a*; quindi, il nuovo monomero coordinato in fig. 3 *c* darà, dopo incorporazione nella catena crescente, una unità isotattica con la precedente.

Esaminiamo ora un possibile schema di formazione del polimero 1,4 *cis* sindiotattico. Tale schema dovrà rispettare le condizioni descritte al paragrafo precedente e cioè: *a*) il monomero si coordina al Co nella conformazione *cis*,

(7) I tre legami rappresentati in fig. 3 (*a*, *b*, *c*) possono essere parte di un tetraedro, di una bpiramide trigonale o di un ottaedro. Solo gli angoli tra i tre legami variano al variare del tipo di coordinazione. Quale sia effettivamente, durante la polimerizzazione, il tipo di coordinazione attorno al titanio del catalizzatore ottenuto da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e alcoolati di titanio non è noto. Lo schema di polimerizzazione discusso, tuttavia, ha valore indipendentemente dal tipo di coordinazione effettivamente esistente.

con entrambi i doppi legami; *b*) il catalizzatore presenta due siti di coordinazione. Uno schema di polimerizzazione che corrisponde a queste due condizioni è rappresentato in fig. 4 (*a*, *b*, *c*).

La fig. 4 rappresenta l'ultima unità polimerizzata ed il monomero coordinato, nella conformazione *cis*, al metallo di transizione. La fig. 4 *b* rappresenta lo stadio di transizione, mentre la fig. 4 *c* rappresenta il metallo di transizione con la nuova unità incorporata ed un nuovo monomero coordinato.

È facile vedere che 4 *c* rappresenta una situazione enantiomorfa rispetto a 4 *a*. Di conseguenza il monomero coordinato in 4 *c* fornirà, dopo incorporamento nella catena crescente, una unità enantiomorfa rispetto alla precedente. Uno schema di questo tipo porta quindi alla formazione di sequenze sindiotattiche.

Riteniamo opportuno sottolineare che lo schema di fig. 4 non vuole rappresentare una interpretazione completa del meccanismo di polimeriz-

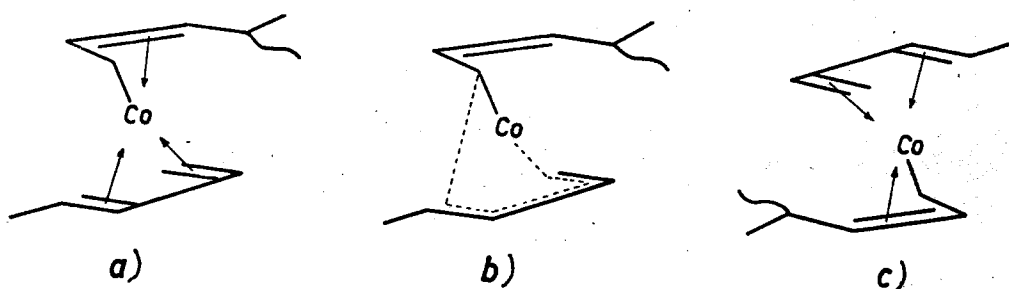


Fig. 4. - Possibile schema di formazione del polipentadiene 1,4 *cis* sindiotattico.

zazione, che è verosimilmente piuttosto complesso. Basti tenere presente secondo quanto abbiamo detto in precedenza, che molto probabilmente esiste una coordinazione competitiva del monomero e del solvente aromatico al Co, che lo schema di fig. 4 non prevede. Lo schema da noi presentato vuole solo mettere in evidenza che le sequenze sindiotattiche sono originate dall'esistenza, nei catalizzatori al cobalto, di due siti di coordinazione ai quali alternativamente si coordina il monomero, così creando situazioni enantiomorfe per le successive unità monomeriche.

Desideriamo sottolineare il fatto che negli schemi sopra riportati non viene presa in considerazione la configurazione dell'atomo di carbonio asimmetrico dell'ultima unità polimerizzata. Riteniamo infatti che non sia la configurazione di questo atomo a determinare, per induzione asimmetrica, la configurazione dell'unità entrante. Si avrebbe, se così fosse, un fenomeno di induzione asimmetrica 1-5, altamente improbabile, secondo quanto è noto dalla chimica organica. Riteniamo invece che sia l'unità monomerica 1,4 nel suo insieme a determinare la configurazione dell'unità entrante, secondo gli schemi di fig. 2.

Ci sembra opportuno aggiungere che l'aver considerato, negli schemi di fig. 3 e 4 solo il metallo di transizione, l'unità già polimerizzata ed il

monomero coordinato non significa che questi siano i soli gruppi esistenti nel centro catalitico. Quest'ultimo è un complesso che contiene anche l'alluminio, oltre ad altri gruppi, e che può avere forma ionica, con il metallo di transizione facente parte di un catione.

L'aver considerato negli schemi esclusivamente il metallo di transizione, il monomero e l'unità polimerizzata significa solo che questi sono, a nostro avviso, gli elementi rappresentativi agli effetti della stereospecificità.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] a) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », ser. 8^a, XX (5), 560 (1956); b) G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, « Chimica e Industria », 41, 526 (1959); c) G. NATTA, L. PORRI, L. PORRI, G. ZANINI, A. PALVARINI, « Chimica e Industria », 41, 1163 (1959).
- [2] T. G. FOX, B. S. GARRET, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, A. SPELL, J. D. STROUPE, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 1768 (1958).
- [3] G. NATTA, « J. Polymer Sci. », 16, 143 (1955); G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, « J. Am. Chem. Soc. », 77, 1708 (1955).
- [4] G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO, A. ZAMBELLI, « Atti Accad. Naz. Lincei », Classe Sci. fis. mat. nat., ser. 8^a, 28, 539 (1960); A. ZAMBELLI, G. NATTA, I. PASQUON, « J. Polymer Sci. », Part. C, 4, 411 (1964).
- [5] G. NATTA, L. PORRI, G. STOPPA, G. ALLEGRA, F. CIAMPELLI, « J. Polymer Sci. », I, Part B, 67 (1963).
- [7] G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, G. NATTA, L. PORRI, « Makromol. Chemie », 56, 224 (1962); G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, G. MOTRONI, « Makromol. Chemie », 69, 163 (1963).
- [8] G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, G. STOPPA, « Makromol. Chemie », in corso di stampa.
- [9] Cfr. per esempio G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », ser. 8^a, XXIX (6), 491 (1960); G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, A. GRECO, « Makromol. Chemie », 71, 207 (1964); L. PORRI, G. NATTA, M. C. GALLAZZI, « Chimica e Industria », 46, 428 (1964).
- [10] Cfr. per esempio H. C. DEHM, J. C. W. CHIEN, « J. Am. Chem. Soc. », 82, 4429 (1960).
- [11] G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, « Makromol. Chemie », in corso di stampa.
- [12] Cfr. per esempio Brev. Belga 573680 (1959), 575507 (1959), Montecatini S.p.A.
- [13] Nostri risultati non ancora pubblicati.
- [14] a) M. TSUTSUI, H. H. ZEISS, « J. Am. Chem. Soc. », 83, 825 (1961); b) E. O. FISCHER, H. H. LINDER, « J. Organometal. Chem. », 1, 307 (1964).
- [15] E. O. FISCHER, H. WERNER, « Angew. Chem. Internat. Edit. », 2, 8c (1963).
- [16] Cfr. per esempio, E. O. FISCHER, H. P. KÖLGER, P. KUZEL, « Ber. », 93, 3006 (1960).
- [17] O. S. MILLS, G. ROBINSON, « Proc. Chem. Soc. » (London) 1960, 421.