

УДК 547.257 : 547.258

**КОВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Г. А. Разуваев и В. Н. Латяева*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	585
IV группа . . . . .	586
V группа . . . . .	597
VI группа . . . . .	599
VII группа . . . . .	606
VIII группа . . . . .	608

ВВЕДЕНИЕ

Способность образовывать металлоорганические соединения давно считалась характерным свойством металла. Д. И. Менделеев при характеристике еще неоткрытых элементов экабора и экасилиция указывал, что они должны давать металлоорганические соединения. Многочисленные попытки синтеза органических производных металлов переходных периодов до самого последнего времени неизменно заканчивались неудачами. Единственным исключением оказались открытые в 20-х годах Хейном полифенильные производные хрома. Однако позднее было установлено, что они имеют своеобразную сэндвич-структуру, столь характерную для разнообразных переходных элементов.

Экспериментальные неудачи объяснялись невозможностью существования подобного рода соединений. В наиболее полной для того времени монографии Краузе и Гроссе<sup>1</sup> теоретически обосновывалось положение о нестабильности ковалентной связи переходного металла с органическим радикалом. В качестве примера разбирался вопрос о возможности существования металлоорганических соединений титана. По мнению авторов, производные двухвалентного титана, образованные за счет валентных *s*-электронов, должны бы быть более стабильными по сравнению с четырехвалентными, так как в их образовании должны принимать участие валентные *s*- и *d*-электроны переходного металла.

В обзоре Несмиянова<sup>2</sup> все элементы Периодической системы делятся на два класса, в зависимости от возможности образования устойчивых алкилов и арилов. Для переходных металлов, имеющих наряду с валентными *s*- и *p*-электронами незаполненные *d*-уровни на низших орбитах, более характерны сэндвич- или *bis*-ареновые производные. Относительно последних в настоящее время опубликовано несколько солидных обзоров и монографий.

За последние 10—12 лет экспериментальные данные все чаще подтверждают наличие  $\sigma$ -связи переходного металла с углеродом. Получен ряд истинных ковалентных соединений переходных металлов, которые привлекли усиленное внимание исследователей.

Алкильным и арильным производным переходных элементов посвящена обзорная статья Коттона<sup>3</sup>, охватывающая материал по 1955 г., и раздел новой монографии Цейсса<sup>4</sup>, включающий частично материал 1960 г. Эта область химии быстро прогрессирует и нам казалось целесообразным дать небольшой обзор по металлоорганическим соединениям переходных металлов за последние годы. В обзор входят соединения, имеющие  $\sigma$ -связь металл — углерод. Из  $\pi$ -циклопентадиенильных производных в обзор входят лишь те, которые наряду с сэндвич-группой имеют ковалентно-связанный с элементом органический радикал.

В настоящей статье алкилы и арилы переходных металлов рассматриваются по группам Периодической системы, начиная с IV: титан, цирконий и гафний. В V группе охарактеризованы соединения ванадия, ниobia и тантала, в VI — хрома, молибдена и вольфрама, в VII — марганца и рения. Из VIII группы включены только соединения железа, кобальта и никеля. В обзоре не затрагивались своеобразные металлоорганические производные первой «б» подгруппы: меди, серебра и золота, а также подгруппы платины.

#### IV ГРУППА

##### *Титан*

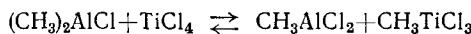
Среди металлоорганических соединений переходных металлов IV группы наиболее изучены производные титана. Этому сильно способствовало применение в промышленности катализаторов типа Циглера—Натта для полимеризации  $\alpha$ -олефинов. В комплексные катализаторы полимеризации такого типа входят алкильные соединения цинка, алюминия, натрия и галогениды переходных металлов, прежде всего титана. Взаимодействие между компонентами приводит к обмену галоид — алкил у атома титана и сопровождается восстановлением четырехвалентного титана до соединений низшей валентности.

Многочисленные работы по исследованию разнообразных катализических систем такого типа служили отправным пунктом для развития химии титанорганических соединений, до 1952 г. считавшихся несуществующими. В связи с тем, что катализитические системы содержали алкильные составляющие, чаще всего алюминия, синтетическое направление химии металлоорганических соединений титана имело явный крен в сторону алифатических производных.

В настоящее время в ряду алкильных соединений титана известны вещества типа  $R_nTiX_{4-n}$ , где  $n=1, 2, 3, 4$ ; R = метил, этил, бутил; X = Cl, Br, I, получающиеся путем алкилирования галогенида четырехвалентного титана соответствующими производными лития, цинка, алюминия, свинца и других металлов.

Наиболее изучены моно- и диалкильные соединения. Обменное взаимодействие галогенида титана с алюминийорганическим производным общей формулы  $R_nAlX_{3-n}$  проводят в инертной атмосфере в растворах органических растворителей (гексан, бензол, хлористый метилен и др.) при температурах от  $-80$  до  $0^\circ$ . Для получения моноалкильного продукта реакцию проводят при избытке  $TiX_4$ . Диалкилтитандигалогенид получают при соотношении  $TiX_4 : R_nAlX_{3-n} = 1 : 2$ . После проведения реакции полученное алюминийорганическое соединение  $R_{n-1}AlX_{3-(n+1)}$  переводят в нерастворимое или нелетучее состояние действием галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов, а также высших эфиров, фосфинов и др.<sup>5, 6</sup>. Моно- и диалкилы титана выделяют перегонкой реакционной смеси в вакууме. Так, метилтитантрихлорид получают обменной реакцией триметилалюминия или диметилалюминийхлорида с четыреххлористым титаном в растворе гексана<sup>7</sup>. К избытку  $TiX_4$

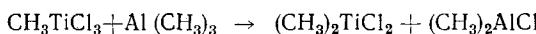
при комнатной температуре медленно добавляют соединение алюминия



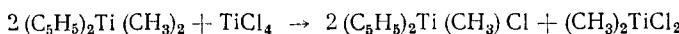
К реакционной смеси добавляют хлористый натрий для связывания алюминийорганического соединения в комплекс  $Na[CH_3AlCl_3]$ , и перегонкой в вакууме выделяют метилтитанхлорид, темно-фиолетовые кристаллы с т. пл.  $28,5^\circ$ , т. кип.  $37^\circ/1\text{мм}$ . Метилтитантихлорид плавится с образованием желтой жидкости, растворим во многих органических растворителях: гексане, бензole, галоидпроизводных — с образованием желтых растворов. В бензольном растворе метилтитантихлорид мономолекулярен<sup>5</sup>. Вместо диметилалюминийхлорида может быть использован диметилцинк, выход продукта в этом случае составляет 75 % от теории<sup>7</sup>.

Моноэтильное производное было получено аналогично, алкилированием избытка  $TiCl_4$  тетраэтилсвинцом при  $-80^\circ$ , оно менее устойчиво термически по сравнению с метильным производным<sup>8</sup>. При  $20^\circ$  этильное производное представляет собой красноватую жидкость, которая распадается за 24 часа,  $i\text{-}C_4H_9TiCl_3$  получается аналогично метильному производному, но при более низкой температуре<sup>5</sup>.

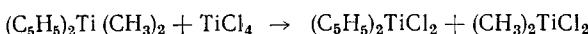
Из монометильного производного дальнейшим метилированием можно получить диметилтитандихлорид. Так, при действии триметилалюминия на охлажденный до  $-80^\circ$  гексановый раствор  $CH_3TiCl_3$  получен кристаллический  $(CH_3)_2TiCl_2$  почти черного цвета:



Растворы последнего в гексане также имеют светло-желтую окраску. Диметилтитандихлорид может быть получен диспропорционированием метилтитантихлорида с диметилбисцикlopентадиенилтитаном при температуре от  $-80$  до  $0^\circ$  и молярном соотношении 1 : 2, а также по реакции диметилбисцикlopентадиенилтитана с четыреххлористым титаном в растворах углеводородов<sup>9</sup>:

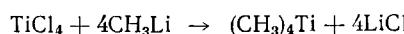


При соотношении компонентов 1 : 1 идет реакция:



Диалкильные производные менее стабильны по сравнению с моноалкильными<sup>10–13</sup>.

Последовательным замещением в галогениде титана всех атомов галоида на алкильные группы могут быть получены триметил- и тетраметилтитан. Тетраметилтитан получается из эфирата в эфирном растворе под действием метиллития или метилмагнийхлорида при  $-50 \div -80^\circ$  с выходом 50—70 %<sup>14, 15</sup>. Он представляет собой блестящий желтый кристаллический осадок, перегоняющийся с эфиром в вакууме при температуре не выше  $0^\circ$ , устойчив при  $-78^\circ$ .

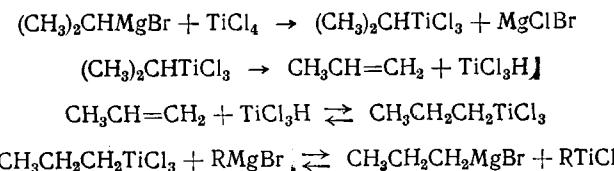


Выделение в кристаллической форме тетраметилтитана проведено из гексановых растворов. После удаления эфира из гексанового раствора при  $-30 \div -50^\circ$  удается выделить блестящие желтые иглы тетраметилтитана, которые при гидролизе образуют метан. Анализ продукта<sup>16</sup> дает соотношение  $Ti : CH_4 = 1 : 4$ .

Триметилтитаниодид  $(\text{CH}_3)_3\text{TiI}$  получен обменным взаимодействием тетраметилтитана в растворе эфир + гексан (2 : 1) с газообразным  $\text{CF}_3\text{I}$  при пониженной температуре ( $-78^\circ$ )<sup>17</sup>. Побочным продуктом обменной реакции является иодистый метил. При повышении температуры до  $-50^\circ$  раствор становится коричневым и не дает положительной реакции Гильмана. Триметилтитаниодид в виде желтых игл получается при удалении растворителя. Соединение устойчиво в отсутствие кислорода при низких температурах. При гидролизе продукта соотношение выделяющегося метана к иодистому водороду равно 2,95 : 1.

Треххлористый титан в эфире заметно не реагирует с метиллитием. Однако голубая суспензия  $\text{TiCl}_3$  в тетрагидрофуране или светлокоричневая в диметоксистане при  $-50 \div -80^\circ$  быстро реагирует с эфирным раствором метиллития с образованием хлористого лития и темно-зеленого раствора, очевидно, триметилтитана<sup>14</sup>. Кроме того в литературе встречаются краткие указания на возможность образования соединений 2- и 3-валентного титана  $\text{RTiX}_2$  и  $\text{RTiX}$ <sup>13, 18</sup>.

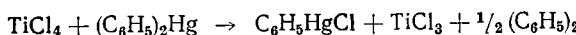
Интересные наблюдения об изомеризации магнийорганических соединений в присутствии малых количеств  $\text{TiCl}_4$  объясняются промежуточным образованием титанорганических соединений по схеме:



Такое течение процесса подтверждается вытеснением пропилена добавками других олефинов<sup>19</sup>

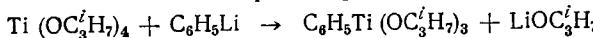


В ряду арильных производных титана многочисленные попытки получения титанорганических соединений в течение почти ста лет оставались безуспешными. Реакции четыреххлористого титана с дифенилртутью, фенилнатрием и арильным реагентом Гриньяра при нагревании компонентов до  $200^\circ$  неизменно приводили к образованию дифенила и треххлористого титана<sup>20</sup>. С дифенилртутью реакция четыреххлористого титана шла по уравнению:

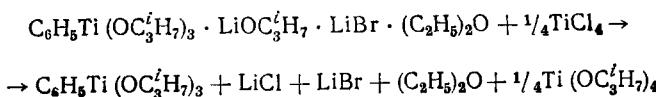


Образование треххлористого титана и дифенила могло свидетельствовать о распаде первоначально образующегося нестойкого титанорганического соединения.

Первый представитель арильных титанорганических соединений, выделенный в чистом виде, был фенилтитантриизопропилат, полученный при взаимодействии тетраизопропоксититана с фениллитием<sup>21</sup>:

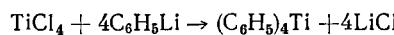


Это первое соединение, имеющее  $\sigma$ -связь углерод — титан. Сначала образуется комплекс  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{OC}_3^i\text{H}_7)_3 \cdot \text{LiOC}_3^i\text{H}_7 \cdot \text{LiBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , который разлагается небольшим избытком четыреххлористого титана:

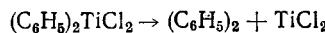


В отличие от алкильных производных, фенилтриизопропоксититан почти бесцветное соединение с т. пл. 88—90°, устойчиво в инертной атмосфере в отсутствие влаги. Фенилтриизопропоксититан может быть получен с почти количественным выходом при взаимодействии фениллития с  $TiCl_4(OC_6H_5)_3$  в эфирном растворе<sup>22</sup>.

При изменении соотношений тетраизопропоксититана и фениллития от 1:1 до 1:2 и 1:4 термическая устойчивость получаемых титанорганических соединений сильно падает. Авторы пришли к выводу, что у соединений общей формулы  $R_nTiX_{4-n}$  стабильность в основном определяется величиной  $n$ , но зависит также от электроотрицательности R и X. Найдено, что стабильные соединения образуются только при  $n \leq 2$  и достаточно электроотрицательном X<sup>23</sup>. Относительно тетрафенилтитана было высказано предположение, что это соединение крайне нестабильно. Однако совсем недавно удалось получить довольно устойчивые при низкой температуре желто-оранжевые кристаллы тетрафенилтитана по реакции эфирата четыреххлористого титана с фениллитием:



Образование хлоридов фенилтитана  $(C_6H_5)_nTiX_{4-n}$  (где  $n=1-2$ ) в качестве промежуточных продуктов наблюдалось при взаимодействии дифенилтути с  $TiCl_4$  в растворах различных органических растворителей при температуре ~90°<sup>24</sup>. Наличие связи фенил—титан доказано реакцией с сукцином, проходящей с образованием фенилмеркурхлорида, а также окислением до фенола и дифенила. Отмечено возможное диспропорционирование монофенильного производного до дизамещенного продукта, а также распад его на дифенил и дихлорид титана:



При замене всех атомов хлора в  $TiCl_4$  на фенильные группы реакцией с фениллитием, проводимой в эфирном растворе при —80°, образуются оранжево-желтые блестящие листочки тетрафенилтитана. Образование тетрафенилтитана доказано реакцией с сукцином, в результате которой количественно выделен фенилмеркурхлорид. С цикlopентадиеном проходит замена двух фенильных групп на цикlopентадиенильные с образованием бисцикlopентадиенилдифенилтитана<sup>25</sup>:



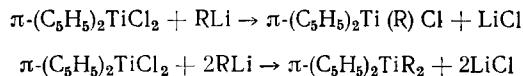
Тетрафенилтитан, как и предсказывалось ранее<sup>23</sup>, — термически нестабильное соединение; оно разлагается с повышением температуры до —30° с отщеплением дифенила и образованием дифенилтитана:



Это — пирофорное вещество черного цвета, растворимое в тетрагидрофуране, бензоле. Термически более устойчиво по сравнению с четырехвалентным аналогом.

Ковалентная связь титан — радикал встречается в бисцикlopентадиенильных производных типа  $\pi-(C_5H_5)_2TiR_2$ , где  $\pi-C_5H_5$  — цикlopentадиенильная или монозамещенная цикlopentадиенильная группа, связанная с титаном в сэндвич  $\pi-(C_5H_5)_2Ti$ ;  $R=CH_3$ ;  $C_2H_5$ ;  $C_6H_4X$ . В таких

смешанных металлоорганических соединениях электронная оболочка переходного металла заполняется  $\pi$ -электронами сэндвич-группы, что приводит к увеличению стабильности всего соединения в целом и  $\sigma$ -связей металл — углерод в частности. Алкильные и арильные соединения получены при действии на дихлорид бисцикlopентадиенилтитана металалкилов Li, Mg, Zn и Al. Вместо дихлорида можно применять дибром-, дииод-, дициан-, диродан- или диалоксизамещенные.



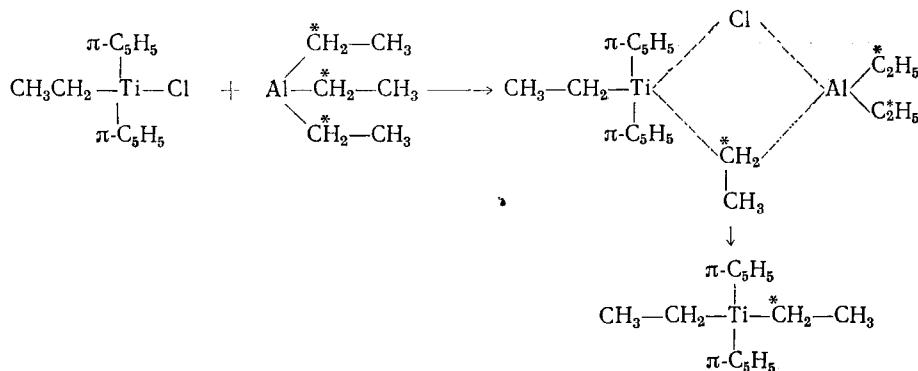
Таким образом получены полные и неполные продукты замещения  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$  и  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(R)X}$ <sup>11, 26, 27, 28</sup>. Остановимся вкратце на отдельных представителях этого рода. Монометильное производное  $\pi\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(CH}_3\text{)Cl}$  — красно-оранжевые кристаллы с т. пл. 168—169°, растворимые в воде на холода без разложения. Первые данные о выходе этого продукта составляли 1%<sup>26</sup>, затем он синтезирован с выходом 90%<sup>11, 27</sup>. Прямой солнечный свет быстро и необратимо изменяет соединение. Монопропильное соединение  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(C}_3\text{H}_7\text{)Cl}$  начинает распадаться при 160°, оно получено из дихлорида бисцикlopентадиенилтитана и пропиллития.

Диметилбисцикlopентадиенилтитан —  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(CH}_3)_2$  — оранжевые иглы с характерным запахом; синтезирован аналогично с выходом 95%<sup>27</sup>. Он устойчив к действию воды и кислорода, но быстро разлагается на свету с потемнением.

$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti(CH}_3)_2$  — желтые кристаллы, получены с выходом 65%. Соединение устойчиво на воздухе и в воде, при сильном освещении или нагревании разлагается.

Все эти соединения могут быть использованы в качестве катализаторов полимеризации олефинов, в особенности, совместно с алюминий-органическими соединениями.

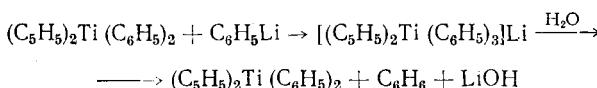
При взаимодействии меченого  $\text{C}^{14}$  триэтилалюминия с хлоридом монометилбисцикlopентадиенилтитана происходит дальнейший обмен этильными группами у атомов титана и алюминия:



Образующееся диэтильное производное при 40° разлагается, о чем свидетельствует выделение меченых продуктов распада — этана и этилена<sup>20</sup>.

Диарильные производные бисцикlopентадиенилтитана —  $\pi\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$  — были получены для  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $m\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ;  $p\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ;

*p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Это кристаллические вещества желто-оранжевого цвета, плавящиеся с разложением<sup>29, 30</sup>. Наиболее устойчивый из них —  $\pi$ -(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> имеет т. пл. 146—148°, в растворах бензола мономолекулярен. Все они хорошо растворимы в органических растворителях. Термическая устойчивость сильно зависит от природы арильной группы. Так, дифенилбисцикlopентадиенилтитан может быть сохранен в течение нескольких дней при комнатной температуре, а *p*-диметиламинофенильное производное не могло быть даже выделено в чистом виде. С избытком фениллития наблюдается образование темноокрашенных комплексов [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]Li и [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]Li<sub>2</sub>, из которых гидролизом эфирных растворов можно регенерировать исходный продукт.



Кроме бисцикlopентадиенильных соединений известны моноцикlopентадиенильные производные четырехвалентного титана типа  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>·TiR<sub>3</sub>, имеющие связь титан — радикал. Они получены аналогично предыдущим обменной реакцией трихлорида моноцикlopентадиенилтитана с алкилами или арилами щелочных металлов. Так, при взаимодействии C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiCl<sub>3</sub> с метиллитием получено триметильное соединение — C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, устойчивое при —70°, возгоняющееся при —20° (0,5 мм)<sup>31</sup>. При —80° соединение может быть выделено из раствора пентана в виде лимонно-желтых кристаллов, пирофорных на воздухе при комнатной температуре<sup>27</sup>.

Фенильный аналог — C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ti(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> получен в растворах аналогично через фениллитий. Он представляет собой соединение желтого цвета, устойчивое в растворах при —70°. С повышением температуры до комнатной разлагается с образованием соединения двухвалентного титана C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; кроме того, в продуктах распада, проведенного в эфирном растворе, обнаружен дифенил и бензол<sup>32</sup>. Наличие фенилтитановых связей в этих соединениях доказано реакцией с сулемой. В случае C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ti(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> количество образующегося фенилмеркурхлорида соответствует трем связям фенил — титан, для монофенильного соединения выход фенилмеркурхлорида составляет 1 моль на 1 моль взятого C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. В обоих случаях связь цикlopентадиенил — титан не затрагивается, об этом свидетельствует образование в продуктах реакции с сулемой моноцикlopентадиенилтитантрихлорида. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — соединение черного цвета, чрезвычайно легко окисляющееся на воздухе, растворимо в бензole, тетрагидрофуране. С галоидсодержащими органическими растворителями (CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>) реагирует при низких температурах.

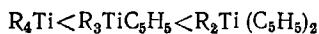
**Термическая устойчивость.** Отличительной чертой титанорганических соединений является их крайняя термическая нестабильность. В ряду алкильных или арильных производных типа R<sub>n</sub>TiX<sub>4-n</sub> более устойчивы соединения с меньшим числом органических групп и с более электроотрицательным X<sup>23</sup>. Так, метилтитантрихлорид устойчив при 20° в течение нескольких дней в отсутствие влаги и воздуха. Желтые диоксанаты R<sub>2</sub>TiX<sub>2</sub> сохраняются при 20° в течение одного дня. Тетраметилтитан стабилен при —70°. Подробнее изучено разложение метилтитантрихлорида. При температурах порядка 100° распад проходит с образованием TiCl<sub>3</sub>, метана, полиметилена. Образующийся TiCl<sub>3</sub> является катализатором распада, который проходит легче в эфире и угле-

водородах. Скорость разложения метилтитантихлорида повышается при облучении или действии  $\text{BF}_3^5$ . В смеси  $\text{CCl}_4$  и эфира образуются значительные количества хлористого метила, что объясняется диспропорционированием метилтитантихлорида<sup>7</sup>. В недавно опубликованной работе<sup>33</sup> реакции  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  с четыреххлористым углеродом в присутствии металлической ртути трактуются как свободнорадикальные. Доказательством этому служит образование метилмеркурхлорида, гексахлорэтана и других продуктов свободнорадикальной реакции.

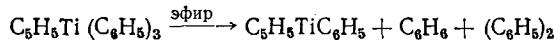
Тетраметилтитан при повышении температуры до комнатной спонтанно распадается с выделением черного осадка и металлического зеркала<sup>16</sup>. Продукты распада пирофорны и, возможно, содержат производные двухвалентного титана.

То же наблюдается в ряду фенильных производных. При термическом распаде тетрафенилтитана образуются дифенилтитан и дифенил<sup>24</sup>. Дифенилтитан значительно более термически устойчив по сравнению с тетрафенилтитаном. Он разлагается при 200—250° в вакууме с выделением дифенила и металлического титана.

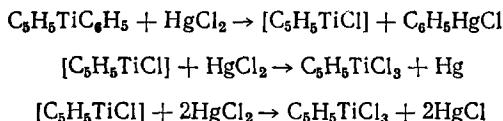
Термическая нестабильность рассматриваемых выше типов титанорганических соединений резко увеличивается с введением в молекулу одной или двух цикlopентадиенильных групп, связанных с металлом в сэндвич:



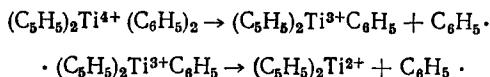
Моноцикlopентадиенильные производные 4-валентного титана  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  распадаются при нагревании до комнатной температуры на свету с потемнением. Трифенилцикlopентадиенилтитан при разложении в эфирном растворе отщепляет две фенильные группы в виде бензола и дифенила:



При этом образуется производное двухвалентного титана. Наличие в нем цикlopентадиенильной и фенильной группы доказано реакцией с сулемой:



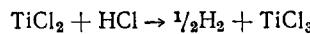
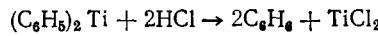
В смешанных дицикlopентадиенильных производных титана при термическом распаде в мягких условиях расщепляется, в первую очередь,  $\sigma$ -связь титан — радикал<sup>34</sup>. При нагревании бисцикlopентадиенилдифенилтитана в растворах (~90°) последовательно отрываются две фенильные группы в виде свободных радикалов:



На первой стадии процесса появляется производное 3-валентного титана. Две цикlopентадиенильные связи с титаном остаются незатронутыми, доказательством этому служит превращение темноокрашенного продукта термоспека в устойчивый дихлорид  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  под действием галоидсодержащих соединений ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ , хлористого бензила и др.)<sup>35, 36</sup>.

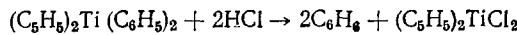
Термическая нестабильность титанорганических соединений является следствием электрононенасыщенной структуры центрального атома титана. Стабилизация осуществляется при заполнении *d*-электронных ячеек за счет доноров и максимальном приближении электронной структуры к оболочке ближайшего инертного газа — криптона. Для наименее устойчивого тетраметилтитана имеется дефицит в 10 электронов, у более стабильного  $(C_5H_5)_2TiR_2$  недостает лишь 4 электрона. Заполнение *d*-уровней титана может быть выполнено такими электронодонорами, как амины, фосфины, эфиры. Комплексы, полученные с перечисленными лигандами, более устойчивы. Так, метилтитантрихлорид образует растворимый в органических растворителях тетрагидрофуранат, очень чувствительный к кислороду и влаге, но термически более стабильный (т. пл. 107—108°). Он реагирует с металлической ртутью в среде  $CCl_4$  по свободнорадикальной схеме, давая метилмеркурхлорид<sup>37</sup>. Известны нерастворимые комплексы метилтитантрихлорида с трифенилфосфином и диоксаном<sup>5</sup>. Диметилтитандихлорид также образует диоксанат. Описан аммиакат дифенилтитана, который легко окисляется на воздухе и при гидролизе выделяет аммиак<sup>25</sup>. При взаимодействии дифенилтитана с тетрагидрофураном получается тетрагидрофуранат. Это — вещество черного цвета, легко окисляется с образованием дифенила и фенола. С ртутными производными реагирует подобно дифенилтитану.

*Действие воды, кислот и спиртов.*  $\sigma$ -связь  $Ti-R$ , как правило, разрушается под действием воды, спиртов и других гидроксилсодержащих соединений. В случае простейших алкильных производных:  $CH_3TiCl_3$ ,  $(CH_3)_2TiCl_2$ ,  $(CH_3)_4Ti$  и др., реакция проходит с количественным выделением метана.  $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)X$ ,  $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$ ,  $C_5H_5Ti(CH_3)_3$  устойчивы к действию воды, однако количественно разлагаются при действии разбавленных кислот<sup>27</sup>. Фенильные производные реагируют с водой, растворами кислот или спиртами с образованием бензола. В продуктах гидролиза  $C_6H_5Ti(OC_3H_7)_3$  обнаружены изопропиловый спирт и бензол<sup>23</sup>. Дифенилтитан реагирует с разбавленным раствором соляной кислоты с выделением водорода, бензола и  $TiCl_3$ :



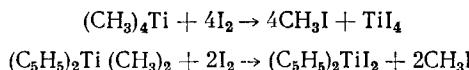
Реакция  $(C_6H_5)_2Ti$  с изопропиловым спиртом приводит к образованию в качестве основного продукта бензола<sup>24</sup>. Моноцикlopентадиенилтрифенилтитан с изопропиловым спиртом образует бензол, количества которого соответствуют трем фенильным группам. При этом связь цикlopентадиенил — титан не затрагивается. Кроме того обнаружены небольшие количества ацетона<sup>32</sup>.

Бисцикlopентадиенилдифенилтитан устойчив к действию воды. Разбавленные неорганические кислоты при комнатной температуре количественно расщепляют связи  $Ti-C_6H_5$ , но не действуют на  $(C_5H_5)_2Ti$ -группу. При действии соляной кислоты образуется бензол и дихлорид бисцикlopентадиенилтитана:



Со спиртами реакция идет при повышенной температуре с выделением бензола, ацетона и, по-видимому, диаллоксибисцикlopентадиенилтитана<sup>35</sup>.

*Действие галоидов, галоидопроизводных.* Аналитической реакцией на  $\sigma$ -связь алкил—титан является взаимодействие с галоидом. Количественное образование иодистых алкилов наблюдалось для  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ ;  $(\text{CH}_3)_4\text{Ti}$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ :



В ряду фенильных производных эта реакция проходит неполностью. Так, взаимодействие при комнатной температуре бензольного раствора дифенилтитана с иодом приводит к образованию 20% иодбензола и  $\text{TiI}_4$ .

В дифенилтитане легко расщепляются связи фенил—титан под действием хлороформа, четыреххлористого углерода. Реакция с хлороформом проходит при комнатной температуре, о чем свидетельствует изменение окраски от черной до желтовато-коричневой. Продуктами реакции являются: бензол, дифенил, четыреххлористый титан; производные 2- или 3-валентного титана не обнаружены<sup>25</sup>.

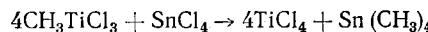
Моноцикlopентадиенилтрифенилтитан разлагается хлороформом при  $-70 \div -50^\circ$  с образованием почти расчетного количества бензола и трихлорида бисцикlopентадиенилтитана<sup>32</sup>.

Термо- и фотогореакции бисцикlopентадиенилдифенилтитана в растворе хлороформа дают, аналогично предыдущему, бензол и дихлор бисцикlopентадиенилтитана. С четыреххлористым углеродом образуется хлорбензол<sup>35, 36</sup>.

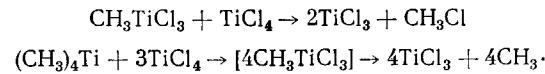
Выше отмечалось, что реакции метилтитантрихлорида с четыреххлористым углеродом приводили к выделению значительных количеств хлористого метила<sup>7, 33, 37</sup>.

Из тетраметилтитана при реакции с  $\text{CF}_3\text{I}$  наряду с триметилтитан-иодидом образуется иодистый метил, однако механизм взаимодействия неясен<sup>17</sup>.

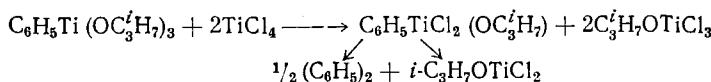
*Действие галоидных солей металлов.* Галогениды металлов не индифферентны к связи  $\text{R}-\text{Ti}$ . Отмечалось действие галогенидов олова, титана, ртути и других металлов на разнообразные титанорганические соединения. При действии  $\text{SnCl}_4$  на метилтитантрихлорид идет образование четыреххлористого титана и метильного производного олова:



Выше отмечалось катализитическое действие  $\text{TiCl}_3$  на распад метильных производных титана. Аналогичное влияние оказывает дихлорид титана. Четыреххлористый титан разрушает метилтитантрихлорид<sup>7</sup> и тетраметилтитан<sup>14</sup>:



Фенилтриизопропоксититан гетеролитически обменивает фенил на галоид по реакции с сулемой с образованием фенилмеркурхлорида. При добавлении к фенилтитантриизопропилату четыреххлористого титана был получен катализатор, вызывающий интенсивную полимеризацию пропилена<sup>38</sup>. Реакция с  $\text{TiCl}_4$  более подробно изучалась в среде гексана или бензола при комнатной температуре. Из реакционной смеси были выделены дифенил, трихлоризопропилат титана и соединение трехвалентного титана:

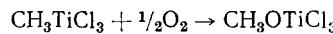


Дифенил, выделенный из продуктов реакции, проводимой в среде меченого бензола, практически был неактивным.

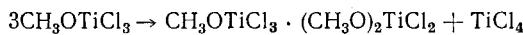
Для доказательства наличия  $\sigma$ -связи С—Ti широко применяется реакция с сулемой, которая приводит к образованию несимметричного ртутьорганического соединения и галогенидов титана. Так, метилтиантрихлорид дает метильное производное ртути<sup>33</sup>; фенилмеркурхлорид является основным продуктом взаимодействия фенильных соединений титана<sup>24, 32, 34, 35</sup>.

**Окисление.** Характерной реакцией для связи Ti—R является окисление. Окисление производных титана низшей валентности проходит очень энергично, часто с самовозгоранием. Так, дифенилтитан, особенно в мелкодисперсном состоянии, загорается на воздухе<sup>24</sup>. Окисление дифенилтитана в растворе бензола проходит при комнатной температуре за 1—2 часа; в продуктах реакции обнаружены фенол и дифенил. Специальные опыты по окислению в среде меченого бензола показали отсутствие в продуктах метки из растворителя<sup>25</sup>. Пирофорны продукты распада тетраметилтитана<sup>16</sup>, энергично окисляются циклопентадиенилфенилтитан<sup>32</sup>.

В ряду четырехвалентных производных устойчивость к действию кислорода увеличивается с введением циклопентадиенильных групп в молекулу соединения. Метилтиантрихлорид быстро реагирует с поглощением  $1/2$  моля  $O_2$  на 1 моль. Из раствора при этом выпадает осадок, окрашенный примесями в светло-коричневый цвет:



Далее идет диспропорционирование аллокситрихлорида титана:



Легко окисляются другие представители алкилов и арилов 4-валентного титана: диалкилтитандигалогениды, тетраметилтитан, монофенильные производные  $C_6H_5TiX_3$ , тетрафенилтитан.

Алкилы или арилы моноцикlopентадиенилтитана также энергично окисляются, циклопентадиенилтриметилтитан — пирофорное соединение<sup>31</sup>.

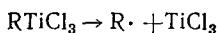
Бисцикlopентадиенильные соединения  $(C_5H_5)_2TiR_2$  более устойчивы к кислороду. В твердом состоянии они стабильны на воздухе при низких температурах. В растворах окисление проходит быстрее. Дифенилбисцикlopентадиенилтитан легко окисляется кислородом воздуха в растворах бензола, хлороформа, четыреххлористого углерода при 50—60°.

Окисление в изопропиловом спирте сопровождается образованием фенола, цикlopентадиена, ацетона и окисленного металлоорганического соединения. В среде  $CCl_4$ , наряду с дифенилом, хлорбензолом и фосгеном обнаружен дихлорид бисцикlopентадиенилтитана; это указывает на инициированное кислородом взаимодействие с растворителем.

Сэндвич-группа  $(C_5H_5)_2Ti$  в указанных условиях не затрагивалась. При окислении водными растворами перекиси водорода (40—50°) молекула исходного соединения полностью разрушается до CO и  $CO_2$ . Кроме фенола в продуктах окисления найдены значительные количества ацетофенона<sup>39</sup>.

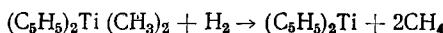
**Восстановление.** Открытие и изучение катализаторов полимеризации типа Циглера — Натта способствовало развитию работ по восстановлению титанорганических соединений. Алкилирование галогенидов титана, проходящее в системах таких катализаторов, приводит к вос-

становлению четырехвалентного титана до трех- и двухвалентного. Вторым компонентом катализатора является металлоорганическое соединение лития, магния и, чаще всего, алюминия. Мы не останавливаемся на рассмотрении широко исследованных процессов образования и механизма действия «мостиковых» катализаторов полимеризации *α*-олефинов. Отметим только, что восстановление  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$  часто происходит при синтезе титанорганических соединений, если реакция проходит при более высоких температурах. Монозамещенный продукт  $RTiCl_3$  при распаде образует  $TiCl_3$ :



Восстановление моно- и диалкильных соединений сопровождается выделением метана, этана — в случае метильных производных; этана, этилена, бутана — для этильных. Это объясняется диспропорционированием или димеризацией радикалов.

В недавно опубликованной работе<sup>27</sup> исследовались реакции титанорганических алкилов с водородом. В то время, как  $CH_3TiCl_3$ , а также смесь его с  $(CH_3)_2AlCl_{3-n}$  совершенно не реагирует с  $H_2$ ,  $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$  при комнатной температуре в алифатических и циклоалифатических углеводородах моментально восстанавливается. При этом образуется 2 моля метана и труднорастворимый темно-зеленый дициклопентадиенилтитан:



В галоидсодержащих растворителях реакции с водородом не проходят. Хлорид монометилбисцикlopентадиенилтитана при  $20^\circ$  не реагирует с водородом. Дифенилбисцикlopентадиенилтитан в толуоле заметно восстанавливался только при  $60^\circ$ .

Интересно отметить явную аналогию восстановительных реакций при действии водорода или других металлоорганических соединений с термическими реакциями распада соединений титана, проходящих с образованием производных низшей валентности.

*Качественная реакция на связь C—Ti.* Качественной реакцией на связь радикала с металлом первых трех групп Периодической системы является взаимодействие с кетоном Михлера. Титанорганические алкильные производные также дают положительную пробу Гильмана. Однако конечные продукты реакции для соединений титана отличаются от аналогичных для алюминийорганических производных.

Медленная положительная реакция с кетоном Михлера отмечалась для  $C_6H_5Ti(OCH_3)_3$ , а также для продуктов взаимодействия тетраизопропилата титана с фениллитием в соотношениях 1 : 2 и 1 : 4, причем с увеличением числа фенильных групп цветная реакция ускоряется<sup>23</sup>. С бензофеноном фенилтитантриизопропилат реагирует с образованием трифенилкарбинола. Дифенилтитан дает цветную реакцию с кетоном Михлера.

### Цирконий и гафний

В литературе имеются отдельные сведения относительно цирконий- и гафнийорганических соединений. В обзоре Коттона<sup>3</sup> отмечено, что четыреххлористый цирконий не реагирует с диэтилцинком, а металлический цирконий не взаимодействует с иодистым этилом и диэтилрутутью. Однако по последним данным в системе  $ZrCl_4 + R_2Hg$  или  $RMgX$  наблюдается обмен радикалами.  $ZrCl_4$  взаимодействует с диэтил- и дифенилрутутью<sup>40</sup>, литий- и магнийорганическими соединения-

ми<sup>41</sup>. С фенилмагнийхлоридом выход дифенила по реакции с  $ZrCl_4$  составляет 56%; с метиллитием  $ZrCl_4$  или  $Zr(OC_6H_5)_4$  дает до 70% метана<sup>42</sup>. При гидролизе реакционной смеси наряду с углеводородами образуется водород. Недавно появилась заметка о взаимодействии фенильного гриньяровского реагента с четыреххлористым цирконием с образованием соединения типа  $RZrCl_3$ <sup>43</sup>. Хлориды гафния и циркония использовались в качестве добавок к триизобутилату алюминия с целью изучения образующихся при этом катализаторов полимеризации пропилена. Относительная реакционноспособность катализатора увеличивается в ряду:



Вероятно, в этих случаях возможно образование металлоорганических соединений гафния и циркония за счет реакций обмена галоид — радикал. В патентах промелькнуло сообщение о получении  $Zr(C_5H_{11})_2$  из гидридов и диазоуглеводородов при низких температурах<sup>44</sup>.

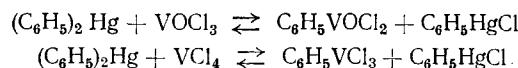
## V ГРУППА

### Ванадий

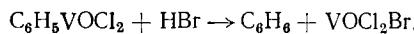
Ранние работы, цитированные в обзоре Коттона<sup>3</sup>, не содержали убедительных доказательств образования алкильных или арильных соединений ванадия. При взаимодействии  $VOCl_3$  с реагентом Гриньяра образуется темно-зеленое кристаллическое вещество, которое горит на воздухе коптящим пламенем и содержит ванадий<sup>45</sup>. Это вещество ближе не исследовалось.

За последние годы появились работы с надежными доказательствами образования связи фенил — ванадий. Так, при взаимодействии на холода 10 молей фениллития с 1 молем тетрагидрофураната хлористого ванадия в эфире в отсутствие влаги и воздуха получен парамагнитный комплекс  $4C_6H_5Li \cdot V(C_6H_5)_2 \cdot 3,5(C_2H_5)_2O$ . Комплекс очень чувствителен к воздуху, влаге; в вакууме при 50° теряет эфир, выше 80° разлагается с выделением дифенила. Химические реакции подтверждают наличие σ-связи фенил — ванадий. Разложение кислотами, водой, спиртами приводит к образованию бензола. Иодбензол является продуктом реакции с иодом, при взаимодействии с сулемой выделен фенилмеркурохлорид. С фенилмагнийхлоридом тетрагидрофуранат хлористого ванадия реагирует с образованием комплекса, содержащего ванадий и магний<sup>46</sup>. Галоидные соли ванадия обменивают атомы галоида на фенильные группы при взаимодействии с металлоорганическими соединениями алюминия, ртути и титана. Было показано, что триизобутилалюминий с добавками галогенидов переходных металлов IV—VI групп (Ti, V, Cr) образуют катализаторы полимеризации α-олефинов, причем наиболее активными оказались галогениды ванадия<sup>47, 48</sup>. При этом наблюдается восстановление 4- и 5-валентного ванадия до 2- и 3-валентного, а также выделение черного осадка, дымящего на воздухе и содержащего в своем составе алюминий, ванадий, галоид и углеводородный радикал. На примерах аналогичных систем металлоорганических соединений алюминия с галогенидами титана убедительно показано, что комплексы «мостикового» строения являются промежуточными продуктами при получении истинных титанорганических соединений. В случае галогенидов ванадия также можно было ожидать получения индивидуальных производных.

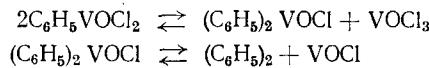
Было показано, что дифенилртуть реагирует в растворе циклогексана при обычных условиях с галогенидами и оксогалогенидами ванадия с количественным образованием фенилмеркурхлорида и красного раствора фенильных производных ванадия:



Образование их подтверждается спектральными данными, а также гидролизом, который проходит с образованием бензола. Бензол выделяется также при действии бромистого водорода:



В чистом виде фенильные производные ванадия не выделены, так как они термически неустойчивы. При распаде образуется дифенил, очевидно за счет диспропорционирования:

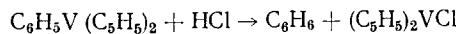


Доказано, что свободные фенил-радикалы на этой стадии не образуются<sup>49</sup>.

В системе  $(C_6H_5)_4 Sn + VCl_4 (VOCl_3)$  обмен фенильными радикалами наблюдается в более жестких условиях ( $100^\circ$ )<sup>50</sup>. Быстрое восстановление ванадия и выделение дифенила наблюдалось с введением  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$  или  $Al(Oi-C_4H_9)_3$ . Дифенилцинк и  $CH_3TiCl_3$  частично восстанавливают ванадий из 4-валентного до 2-валентного и дают катализаторы полимеризации этилена<sup>51</sup>.

Фенильные производные ванадия могут быть получены заменой цикlopентадиенильной группы  $C_5H_5V(CO)_4$  на фенил. Если в бензольный раствор  $C_5H_5V(CO)_4$  попеременно пропускать ток хлористого водорода, затем смесь  $HCl + O_2$  и, наконец, чистый кислород, то при этом наблюдается изменение окраски от фиолетовой к голубой. После удаления растворителя и возгонки в высоком вакууме получен  $C_6H_5VOCl_2$ , растворимый в бензоле, хлороформе, эфире, хлористом метилене и других органических растворителях<sup>51</sup>.

При замене галоида в  $\pi-(C_5H_5)_2VCl$  на фенильную группу при действии 1 моля фениллития удалось выделить в чистом виде  $(C_5H_5)_2VC_6H_5$ <sup>52</sup>. Это же соединение получено при действии 2 молей фениллития на  $\pi-(C_5H_5)_2VCl_2$  в растворе диметилцеллозольва при  $-50^\circ$ . Растворитель удален в вакууме и остаток проэкстрагирован петролейным эфиром. При вымораживании до  $-80^\circ$  выделены с 50 %-ным выходом черные кристаллы  $C_6H_5V(C_5H_5)_2$  с т. пл.  $92^\circ$ . Раствор фенилбисцикlopентадиенильванадия устойчив в отсутствие кислорода при комнатной температуре в течение недели. Наличие  $\sigma$ -связи фенил — ванадий доказано образованием бензола при разложении  $HCl$ , при этом первонаучальный зеленый цвет раствора переходит в синий, затем в зеленый: из реакционной смеси выделены кристаллы  $(C_5H_5)_2VCl$ :



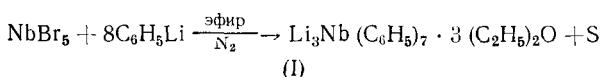
Производные ванадия очень чувствительны к кислороду.

### Ниобий и тантал

Имеются противоречивые данные относительно реакций галогенидов ниobia и тантала с ароматическими углеводородами<sup>53</sup>. Реакции NbCl<sub>5</sub> и TaCl<sub>5</sub> с бензолом, нафталином, антраценом и тетралином при кипении растворителей (бензол, CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>) приводили к образованию соединений, содержащих металл, галоид и органический остаток<sup>53</sup>. Веществам приписывались формулы RMX<sub>4</sub> или R<sub>2</sub>MX<sub>3</sub>. Однако в чистом виде они не были выделены за исключением комплекса C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·NbCl<sub>5</sub>. Попытки повторить эти реакции со специальным очищенным бензолом были неудачны<sup>54</sup>.

Отмечалось, что при взаимодействии реактива Гриньяра с соединениями тантала образуются красные растворы, нестабильные по отношению к воде и кислороду, содержащие соединения тантала в растворенном состоянии. При полном гидролизе выделена окись Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>55</sup>.

Совсем недавно опубликовано получение комплекса тетрафенилинибия с фениллитием при взаимодействии NbBr<sub>5</sub> с фениллитием в эфирном растворе<sup>56</sup>



Комплекс (I) кристаллизуется в виде черно-фиолетового соединения, пирофорного в сухом состоянии. Эфир удаляется в высоком вакуме при комнатной температуре. Вещество нелетуче, устойчиво до 40—50°, легко окисляется и гидролизуется. Магнитный момент составляет 1,66 $\mu$  B, что характерно для Nb<sup>4+</sup>. ИК спектры подтверждают наличие  $\sigma$ -связи фенил—ниобий; веществу приписана формула Nb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> · 3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li · 3(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O.

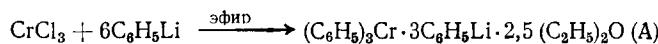
## VI ГРУППА

### Хром

Еще в 20-х годах этого столетия в результате работ Хейна стали известны фенилхромовые соединения. Они были получены по реакции фенилмагнийбромида с возгоненным безводным хлорным хромом при —10°. Из реакционной смеси удалось выделить три ряда соединений, названных в то время производными «трифенилхрома», «тетрафенилхрома» и «пентафенилхрома». Страннымказалось, что все эти соединения имели одинаковую оранжевую окраску, казалось бы, указывающую на одинаковую степень окисления. При восстановлении литийалюминийгидридом во всех случаях получалось больше дифенила, чем бензола, а из «пента»-производного выделялся также фенол<sup>57</sup>. При восстановлении LiAlD<sub>4</sub> было показано, что дифенил образуется на этой стадии, а не при гидролизе. Таким образом было установлено, что в состав каждого из этих трех продуктов входят дифенильные группы, а не фенильные. Строение полифенилхромовых соединений Хейна стали объяснять в свете бисареновой  $\pi$ -структуры, аналогичной бисбензольхрому.

Идентичность бисдифенилхромиода, полученного по реакции Гриньяра<sup>58</sup>, а также из дифенила и хлорного хрома в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса<sup>59</sup> была доказана измерением магнитных свойств, рентгеновскими и ИК спектрами, а также данными анализов.

Дальнейшие работы показали возможность существования истинных металлоорганических соединений хрома. В 1956 г. было постулировано образование промежуточных продуктов — фенилхромовых соединений типа  $C_6H_5CrCl_2$  или  $(C_6H_5CrCl_2)_2CrCl$ <sup>60</sup>. При взаимодействии трифенилалюминия с  $CrCl_3$  упомянуто об образовании тетрагидрофураната фенилхрома  $C_6H_5CrCl_2 \cdot 3TG\Phi$ <sup>\* 61</sup>. Безводный хлорный хром с фениллитием в эфирном растворе образует красное твердое соединение (A)<sup>62</sup>.

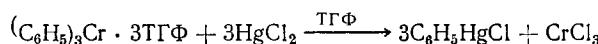


Последнее вещество крайне чувствительно к кислороду и воде. Гидролиз проходит с образованием бензола, в отсутствие кислорода выделяется дифенил. С иодом образуется дифенил и иодбензол:

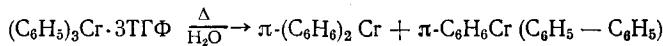


Продукт (A) парамагнитен ( $3,87; 3,61\mu_B$ ), что соответствует трехвалентному хрому и подтверждает наличие трех  $\sigma$ -связей фенил — хром. Свободный от эфира комплекс трифенилхрома может быть получен растворением А в бензole с последующей кристаллизацией. Растворы при нормальных условиях поглощают водород и образуют пентафенилгидрид  $Li_3[(C_6H_5)_5CrH] \cdot 3(C_2H_5)_2O$  в виде блестящего красного кристаллического продукта. Дальнейшее действие водорода приводит к комплексным продуктам<sup>63</sup>. При взаимодействии  $3C_6H_5Li \cdot (C_6H_5)_3Cr \cdot 2,5(C_2H_5)_2O$  с литийалюминийгидридом в эфире в токе сухого и чистого аргона получено пирофорное, разлагающееся при  $>75^\circ$  вещество состава  $Li_6CrAl_3H_{16} \cdot \frac{1}{3}(C_2H_5)_2O$  (по-видимому, комплексный гидрид одновалентного хрома). Оно нерастворимо в обычных растворителях, легко выделяет хром, восстанавливает азобензол до анилина, с фениллитием при обычных условиях дает гидрид состава  $Li[Al(C_6H_5)_3H]$ <sup>64</sup>.

По реакции фенилмагнийбромида с хлорным хромом в растворе тетрагидрофурана при  $-20^\circ$  выделен тетрагидрофуранат:  $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3TG\Phi$  — легко гидролизующийся до зеленого  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  и реагирующий с сулемой с количественным выделением фенилмеркурхлорида<sup>65, 66</sup>:



При нагревании в вакууме, а также при добавлении диэтилового эфира осадок теряет весь тетрагидрофуран, и образуется черное вещество, которое после гидролиза в отсутствие кислорода дает  $\pi$ -комплексы бисбензолхрома и бензолдифенилхрома<sup>67</sup>:

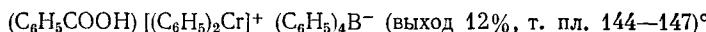


Кроме того выделено двойное соединение  $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3TG\Phi \cdot 3(MgBrCl \cdot TG\Phi)$  (Б)<sup>68</sup>. При действии эфира на Б получают тетрагидрофуранат трифенилхрома. При высушивании в вакууме ( $20-40^\circ$ ) образуется чрезвычайно пирофорный продукт, который при осторожном гидролизе также дает смесь  $\pi$ -комплексов бисбензолхрома и бензолдифенилхрома.

\* ТГФ — тетрагидрофуран.

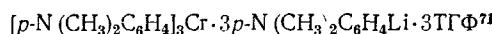
$\pi$ -Комплексы могут быть получены также соответствующей обработкой Б. При действии  $D_2O$  на черный промежуточный продукт в атмосфере азота образуется смесь бисмонодейтеробензолхрома и монодейтеробензолдифенилхрома<sup>69</sup>.

Карбоксилирование черного промежуточного продукта приводит к образованию карбоксипроизводных. Так, хлористый хром в эфирном растворе реагирует с фенильным гриньяровским реагентом при  $-10^\circ$ ; затем, через 4 часа реакционная смесь насыщается углекислотой и после гидролиза водным раствором тетрафенилбората натрия осаждается красно-оранжевый осадок состава<sup>70</sup>:

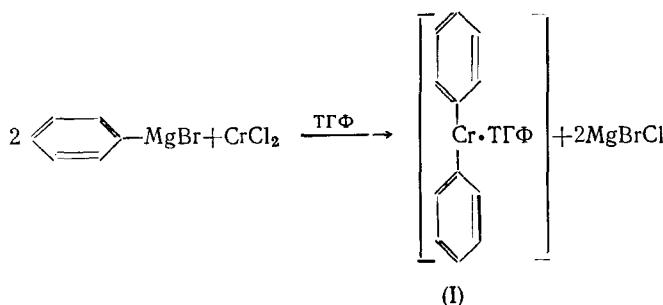


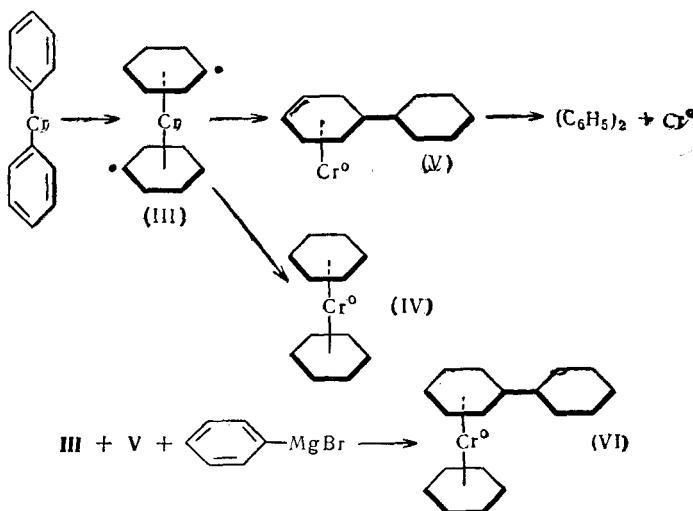
В последнее время описаны замещенные фенильные производные хрома. При действии *o*-анизиллития на галогенид хрома образуется мелкокристаллический желтый ди-*o*-анизилхром, пирофорный на воздухе, медленно разлагающийся спиртом, обладающий заниженным магнитным моментом ( $0,55\mu B$ ). Попытки синтеза ди-*o*-анизилхрома из аницила лития и тетрагидроураната бромистого хрома привели к образованию красно-коричневого кристаллического комплексного продукта:  $LiCr(o\text{-CH}_3OC_6H_4)_4 \cdot L$  где  $L$  — растворитель. Последний получен также диспропорционированием дианизилхрома с эфирным раствором анициллития<sup>71</sup>.

Три-[ $\omega$ -N-диэтиламино]-толилхром получен по реакции хлорного хрома в эфире с N-литийбензилдиэтиламином. Соединение образует блестящие гранатово-красные кристаллы, относительно устойчивые на воздухе и еще более устойчивые в спиртовом растворе; ему приписывается внутрикомплексное строение<sup>72</sup>. Аналогично, через *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Li удалось синтезировать чувствительное к воздуху слабо растворимое в эфире желтое вещество состава



Цуци рассмотривает образование истинных фенилхромовых соединений как промежуточную стадию при получении более устойчивых ареновых  $\pi$ -комплексов. По его мнению<sup>73</sup>, при взаимодействии хлористого хрома с фенильным или мезитильным гриньяровским реагентом в первый момент идет образование дифенил- или димезитилхрома. Ди-фенилхром не был выделен из продуктов реакции, он немедленно перегруппирован в дibenзолхром и бензолдифенилхром. Первоначально образующиеся истинные хроморганические соединения далее перегруппированы в переходное состояние —  $\pi$ -радикальный гибрид, которое может быть стабилизировано в виде дирадикального сэндвич  $\pi$ -комплекса (III) или полусэндвич  $\pi$ -комплекса (V). При этом двухвалентный хром восстанавливается до нульвалентного.





В зависимости от условий реакции  $\pi$ -комплексы (III) и (V) перегруппировываются в сэндвич-соединения с устойчивой электронной конфигурацией инертного газа (IV) или (VI) или разлагаются с образованием дифенила. Перегруппировка в дибензолхром и бензодифенилхром проходит в результате гидролиза или последующей реакции с гриньяровским реагентом в условиях реакции Хейна. Разложение до дифенила наступает при более жестких условиях.

Цуцуи полагает, что в промежуточном состоянии между дифенилхромом и  $\pi$ -комплексами (III) или (V) образуется  $\pi$ -радикальноэлектронный гибридизированный комплекс (VII), в котором две фенильные группы наклонены по отношению к атому хрома:



В случае димезитилхрома происходит усиление  $\sigma$ -связи мезитилхром. Димезитилхром — устойчивое соединение, может быть выделено в чистом виде, ни при каких условиях не перегруппировывается в  $\pi$ -комплекс<sup>74</sup>. Это объясняется стерическими препятствиями для свободного вращения мезитильных групп относительно центрального атома хрома. Образование  $\pi$ -комплексных сэндвич-соединений в этом случае не может произойти, так как для этого необходима копланарность двух мезитильных групп. Для димезитилхрома остается возможным только один путь: образование диарила при более жестких экспериментальных условиях. И, действительно, при кипячении тетрагидрофуранового раствора димезитилхрома с количественным выходом образуется димезитил.

Тетрагидрофуранат трифенилхрома, полученный взаимодействием фенилмагнийбромида с хлорным хромом также может быть превращен в сэндвич-соединение путем перегруппировки через промежуточное образование  $\pi$ -радикального гибридного комплекса, подобного дифе-

нилхрому. В момент распада, проходящего по свободнорадикальному механизму, возможно образование высокоактивного «радикального металла», который может атаковать арен с образованием устойчивых  $\pi$ -комплексов (IV) или (VI). Предположение об образовании «радикального металла» при восстановлении галогенида переходного металла подтверждено новыми синтезами бис-ареновых комплексов<sup>75</sup>. Для этого в качестве восстановителя с успехом применен триэтилалюминий. Из мезитиlena, хлорного хрома и триэтилалюминия в растворе *n*-гептана при комнатной температуре получен бис-мезитиленовый  $\pi$ -комплекс хрома. Таким же методом получен мостиковый бисбензолхром 1,1'-( $\beta,\gamma$ -дифенилтетраметилен)-бисбензолхромиодид<sup>76</sup>.

Алкильные производные хрома в чистом виде до сих пор не выделены. Упоминание о них встречается при реакции метиллития с хлористым хромом, которое проходит с образованием черного раствора, по-видимому, диметилхрома; с хлорным хромом образуется коричнево-красный раствор, очевидно, триметилхрома<sup>14</sup>.

$\sigma$ -Триалкильные производные хрома особенно интересны в связи с их применением для катализической циклизации дизамещенных ацетиленов<sup>77</sup>. Триэтилхром циклизует толан до гексафенилбензола, одновременно образуется тетрафенилбензол. В присутствии триметилхрома из толана получен тетрафенилцикlopентадиен. С арильными производными хрома также идут конденсации дизамещенных ацетиленов. Тетрагидрофуранат трифенилхрома с бутином-2, в зависимости от условий опыта, дает гексаметилбензол и 1, 2, 3, 4-тетраметилнафталин<sup>78</sup>. Предположено промежуточное образование комплекса трифенилхрома с тремя молекулами ацетиlena  $R_3Cr \cdot (H_3CC \equiv CCH_3)_3$ . При конденсации ацетиlena с трифенилхромом или триэтилхромом в тетрагидрофурановом растворе получается только гексаметилбензол. Триметилхром с бутином-2 реагирует экзотермически, продуктом реакции наряду с гексаметилбензолом является 2-мезитил-бутен-2<sup>79</sup>. При взаимодействии трифенилхрома с диметилацетиленкарбоксилатом в растворе тетрагидрофурана при комнатной температуре экзотермическая реакция приводит к присоединению двух фенильных групп и образованию *цис*-диметилдифенилмалаата.

Присоединение арильных групп с образованием производных стирола или стильбена, а также конденсация с замыканием цикла объясняется следующим образом. Промежуточный комплекс хроморганического соединения с ацетиленом образуется путем постепенного замещения молекул растворителя. В зависимости от количества молекул ацетиlena, координированных с молекулой триарилхрома, изменяются конечные продукты реакции. Из однозамещенного комплекса образуется стирол или стильбен, из двузамещенного — полиядерные ароматические углеводороды (например, производные нафталина), если орто-положение арила открыто для замыкания цикла. Из трехзамещенных комплексов получаются производные бензола.

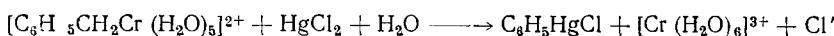
Другим важным фактором, влияющим на механизм процесса, является эффект электроноотталкивающих групп на делокализацию ацетиленовых  $\pi$ -электронов. Так, при наличии электроноотталкивающих карбометокси-групп продукты циклической конденсации не выделены. Реакция диметилацетиленкарбоксилата с трифенилхромом проходит с присоединением двух арильных групп к производному ацетиlena.

Такие олефины, как гексены, изопрен, стильбен и стирол не реагируют с трифенилхромом. Если олефин способен образовать комплекс с производными хрома, то наблюдаются реакции присоединения. Такими свойствами обладают 2,2,1-бициклические диены, например, 2,2,1-

гептадиен-2,5 и конъюгированные олефины (малеиновый ангидрид). Показано, что циклизация олефинов на фенилхромовых комплексах не происходит<sup>80</sup>.

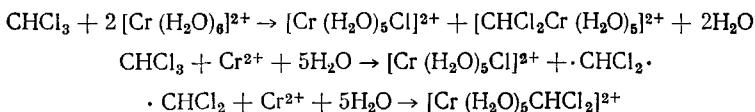
В настоящее время эта область исследований быстро развивается, так как путем подбора соответствующих производных арилхрома и непредельных соединений можно расширить синтез разнообразных конденсированных ароматических систем и других соединений.

Особняком стоят производные хрома, полученные при восстановлении галоидных алкилов перхлоратом двухвалентного хрома. При взаимодействии хлористого бензила с водным молярным раствором перхлората хрома в растворе разбавленной хлорной кислоты получен желто-коричневый раствор бензильного производного хрома —  $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ . Раствор окисляется на воздухе с образованием бензальдегида, в отсутствие воздуха наблюдается образование дibenзила, очевидно, за счет димеризации бензил-радикалов. Период полураспада при комнатной температуре составляет приблизительно 1,5 суток. С сушкой проходит быстрая реакция, в результате которой образуется бензил-меркурхлорид и ион хрома без изменения рН среды<sup>81</sup>



Растворы бензилпентааквохромата разлагаются сернистым газом, но устойчивы по отношению к углекислоте; с водородом в присутствии палладия дают толуол.

Хлористый метил и хлористый метилен не восстанавливаются перхлоратом хрома. Хлороформ и четыреххлористый углерод очень легко восстанавливаются в указанных условиях. В обоих случаях голубая окраска двухвалентного хрома за несколько минут переходит в красную.  $\text{CCl}_4$  с перхлоратом хрома образует нестойкие растворы, ближе не исследованные. Предполагается, что восстановление хлороформа проходит по следующему механизму:



В чистом виде производное хлороформа не выделено. Связь хрома с группой  $\text{CHCl}_2$ , очевидно, подобна ковалентной связи со слабо полярным характером. В отличие от реакций бензильного производного последнее не реагирует с сушкой, кислородом или сернистым газом<sup>82</sup>, но восстанавливается водородом в присутствии Pd-катализатора; при нагревании тетрахлорэтан или дихлорэтилен не образуются. Вместо этого выделяется хлор-ион; летучие органические соединения не получены.

Усиление  $\sigma$ -связи переходного металла, в частности хрома с углеродом, наблюдается под влиянием  $\pi$ -цикlopентадиенильной группы, входящей в состав молекулы. Это положение наглядно иллюстрируется примерами хроморганических соединений. Известны смешанные циклопентадиенилнитрозильные производные хрома с  $\sigma$ -связанными алкильными и арильными группами. Они получены через натриевое производное  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Na}$  по реакции с алкил- или арилгалогенидами.



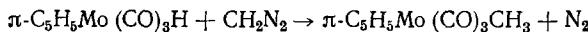
Таким путем получены метильное, этильное, циклопентадиенильное производные с  $\sigma$ -связями, а также соединение, где  $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ <sup>83, 84</sup>. Это —

диамагнитные окрашенные кристаллические или маслообразные ( $R=C_2H_5$ ;  $C_6H_5$ ) вещества, хорошо растворимые в органических растворителях, возгоняющиеся в высоком вакууме. На воздухе медленно разлагаются. Стабильность соединений уменьшается в ряду  $C_6H_5 > CH_3 > C_2H_5$ .

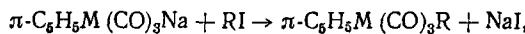
### *Молибден и вольфрам*

Галогениды молибдена и вольфрама реагируют с фениллитием или реактивами Гриньяра; в ряде случаев удалось выделить только продукт димеризации — дифенил<sup>3</sup>. Однако в качестве промежуточных продуктов возможно образование соединений типа  $(C_6H_5)_2Mo(OH, X)$ ;  $C_6H_5MoO_2OH$ ;  $C_6H_5Mo_2O_4H_4$ ;  $(C_6H_5)_3Mo_2O_7H_7$ ;  $(C_6H_5)_2Mo_3O_9H_4$ <sup>84</sup>. Аналогичные вольфрамовые производные получены из  $WCl_6$  или  $W(OCH_3)_6$  с фенильными соединениями лития или магния<sup>85</sup>. Свойства таких соединений молибдена и вольфрама напоминают свойства фенильных производных хрома; но они менее устойчивы, что не позволило выделить их в чистом виде.

В настоящее время известны смешанные  $\pi$ -циклопентадиенилкарбонильные соединения молибдена и вольфрама, имеющие  $\sigma$ -связь металла с радикалом. В таких производных стабилизация связи металл — углерод обусловлена влиянием  $\pi$ -циклопентадиенильной группы. Получены  $\sigma$ -замещенные  $\pi$ -циклопентадиенилтрикарбонила молибдена и вольфрама из гидридов с диазометаном:

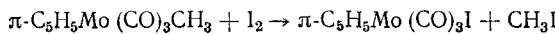


или взаимодействием натриевой соли  $\pi$ -циклопентадиенилтрикарбонила металла с галоидалкилами<sup>26, 86</sup>



для  $M=Mo$ ;  $R$  = метил, этил, изопропил; для  $M=W$ ;  $R$  = метил, этил.

Полученные соединения выделены с выходом 75—85%. Они представляют собой относительно устойчивые желтые кристаллические вещества с т. пл. от 80 до 150°. Устойчивость соединений на воздухе падает в ряду метил > этил > изопропил. Метильное соединение вольфрама более устойчиво по сравнению с молибденовым. Все они нерастворимы в воде, медленно разлагаются под действием кислот и оснований. Галоиды количественно расщепляют связь алкил — металл по уравнению:



Соединения не реагируют ни с  $FeCl_2$  в растворе тетрагидрофурана, ни с малеиновым ангидридом в бензоле. На основании данных ИК, УФ и спектров ядерного магнитного резонанса установлено, что все эти производные имеют  $\pi$ -связь цикlopентадиенил — металл и  $\sigma$ -связь металл — радикал.

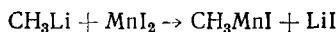
При взаимодействии пятибромистого вольфрама с эфирным раствором фениллития в токе чистого азота получено кристаллическое соединение вольфрама, которому вначале приписывали формулу  $(C_6H_5)_3W \cdot 3C_6H_5Li \cdot 3(C_2H_5)_2O$ <sup>87</sup>. Это — черное вещество, хорошо растворимое в бензоле, легко воспламеняется на воздухе. По последним данным<sup>88</sup> состав вещества  $(C_6H_5)_4W \cdot 2C_6H_5Li \cdot 3(C_2H_5)_2O$ .

## VII ГРУППА

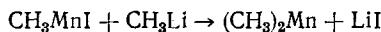
### Марганец и рений

Реакция стехиометрического купелирования фенилмагнийгалогенида в присутствии хлористого марганца в эфирном растворе приводит к количественному выходу дифенила<sup>73</sup>. При каталитическом купелировании (реакция Хараша) в системе  $C_6H_5MgX + C_6H_5X + 3-5 \text{ мол. \% } MnX_2$  получен 21% дифенила. При действии бромистого марганца на этилмагнийбронид при 25° в соотношении 1:2 выделено 63% этана и 29% этилена<sup>42</sup>. Предположено образование промежуточных нестойких марганецорганических производных, что подтверждено последующими работами. Реакции фенилмагнийиода с иодистым марганцем в растворе эфира в отношении 3:1 проходят с образованием коричневых твердых осадков смеси фенильных производных марганца ( $C_6H_5)_2Mn$  и  $C_6H_5MnI$ , неустойчивых на воздухе<sup>3</sup>.

Реакции алкильных и арильных гриньяровских реактивов (метил-, этил-, бензилмагнийбронид и др.) с галогенидами марганца приводили к образованию коричневатых маслянистых жидкостей, нерастворимых в органических растворителях, неустойчивых на воздухе, легко реагирующих с иодом в растворах тетрагидрофурана или хлороформа. С бензилмагнийбронидом был получен дibenзил. И в других случаях выделить в чистом виде соединения марганца не удалось<sup>89</sup>. При замене магнийорганического соединения на  $RLi$  удалось получить индивидуальные продукты. При взаимодействии метиллития с иодистым марганцем получено коричневое масло нерастворимого в эфире метилмарганециода:

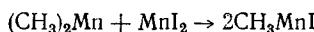


Со следующей молекулой метиллития идет образование бесцветного аморфного диметилмарганца:



Диметилмарганец получен в виде желтого самовозгорающегося порошка, взрывающегося при ударе. Он, очевидно, полимерен. Дифенилмарганец подобно диметильному производному полимерен, но может кристаллизоваться из тетрагидрофурана.

Диметилмарганец легко диспропорционирует с иодистым марганцем по схеме:



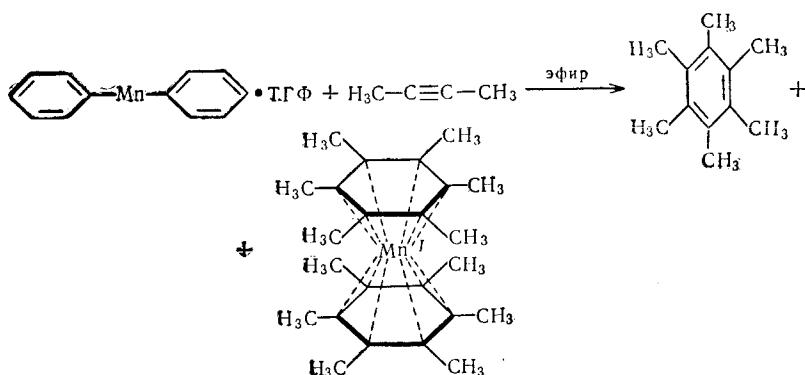
С избытком метиллития образуется бесцветный, аморфный комплекс  $[(CH_3)_3Mn]Li$ , нерастворимый в эфире. Последний с  $MnI_2$  также диспропорционирует до диметилмарганца и метилмарганециода:



Получены также комплексные продукты состава  $(C_2H_5)_3MnLi$  — желтый аморфный порошок, нерастворимый в эфире, а также  $(n-C_4H_9)_3MnLi$ ;  $(C_6H_5)_3MnLi$ ;  $(p\text{-CH}_3C_6H_4)_3MnLi$ ;  $(p\text{-CH}_3OC_6H_4)_3MnLi$ <sup>89</sup>.

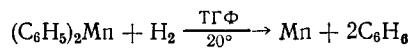
Дифенилмарганец может быть получен по реакции фенилмагнийбронида с хлористым марганцем или фениллития с иодистым марган-

цем при  $-50^\circ$  в растворе тетрагидрофурана<sup>90</sup>. Диметилмарганец представляет собой бледный желто-зеленый осадок, достаточно устойчивый. С мезитилмагнийбромидом хлористый марганец при молярном отношении 2:1 в растворе тетрагидрофурана дает твердый осадок, по-видимому, димезитилмарганца, однако структура его не установлена. Вещество нерастворимо в органических растворителях, очень чувствительно к действию воздуха и влаги; не реагирует с ацетиленами, в частности с бутином-2. Дифенилмарганец в растворе тетрагидрофурана также не реагирует с бутином-2. При добавлении к тетрагидрофурановому раствору дифенилмарганца двух объемов диэтилового эфира наступает циклическая тримеризация бутина-2 до гексаметилбензола и соответствующего  $\pi$ -комплекса:



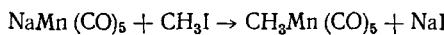
$Mn^{II}$  обладает не такими окислительными способностями, как  $Cr^{III}$ , поэтому валентное состояние марганца в этом комплексе равно единице, что делает комплекс изоэлектронным с нульвалентным комплексом хрома<sup>91</sup>. У фенилмарганца способность координировать молекулы растворителя понижена по сравнению с хромом<sup>90</sup>. Конденсации с образованием производных нафталина не наблюдается. То, что дифенилмарганец не реагирует с бутилом в тетрагидрофурановом растворе рассматривается, как доказательство сравнительной устойчивости связи фенил — марганец. Это также иллюстрируется данными Цуци об относительной устойчивости тетрагидрофуранатов дифенил- и димезитилмарганца<sup>73</sup>. Тетрагидрофуранат дифенилмарганца разлагается при кипении растворителя, в то время как тетрагидрофуранат димезитилмарганца вполне устойчив при этой температуре. Это подтверждает общее положение автора о том, что димезитильные производные переходных металлов, как правило, устойчивее соответствующих фенильных аналогов.

Дифенил- и диметилмарганец разрушается под действием газообразного водорода. Существенную роль в этом процессе играет растворитель. Если в толуоле дифенилмарганец не изменяется при 24-часовом стоянии и перемешивании с водородом, то в тетрагидрофуране при  $20^\circ$  быстро наступает реакция с образованием бензола и черного порошка, очевидно, пирофорного металла<sup>27</sup>. Расход водорода составляет 0,85 моля на 1 моль вещества; реакция идет по уравнению:

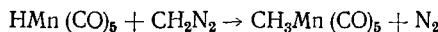


Аналогично проходит восстановление диметилмарганца.

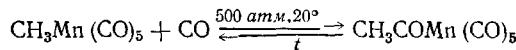
Известны устойчивые  $\sigma$ -связанные органические производные пентакарбонила марганца. Донорные карбонильные группы, связанные с металлом, усиливают  $\sigma$ -связи марганца с такими заместителями, как метил, бензил, аллил, а также ацетил, бензоил и другие ацилы. Метильное производное получено по реакции натриевой соли пентакарбонила марганца с диметилсульфатом или иодистым метилом<sup>92</sup>:



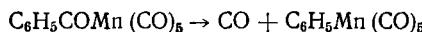
Пентакарбонилметилмарганец образует бесцветные кристаллы с т. пл. 95°, устойчивые на воздухе, летучие с током газа. Диамагнитный  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  может быть получен действием диазометана на карбонилгидрид<sup>94</sup>:



С окисью углерода пентакарбонилметилмарганец превращается в ацильное производное; этот процесс обратим:



Ацетильное производное — белый летучий кристаллический продукт, т. пл. 54—55°, может быть получен с выходом 51% из натриевой соли пентакарбонилмарганца с хлористым ацетилом<sup>92</sup>:  $\sigma$ -бензилмарганец-пентакарбонил получен аналогично метильному аналогу и представляет собой светло-желтое твердое соединение (т. пл. 37,5—38,5°), устойчивое к действию воздуха в твердом состоянии, менее летуче с водяным паром, нежели метильное производное<sup>92</sup>. Фенилзамещенный продукт (т. пл. 95—96°) получен декарбонилированием бензоилпентакарбонилмарганца:



Наличие связей алкил- и ацилмарганец доказывается образованием соответственно бромистого алкила или ацила при бромировании<sup>92</sup>.

$\sigma$ -Аллилмарганецпентакарбонил — маслянистая лимонно-желтая жидкость, перегоняющаяся в вакууме — получена с выходом 82% при действии хлористого аллила на натриевую соль пентакарбонилмарганца в растворе тетрагидрофурана<sup>93</sup>.

Пиролизом в запаянной трубке при 80° в течение 12 часов  $\sigma$ -аллилпентакарбонилмарганец может быть переведен в  $\pi$ -аллилтетракарбонилмарганец с выделением ~1 моля окиси углерода.

В обзоре Коттона<sup>3</sup> отмечено, что метилмагнийиодид в эфире энергично реагирует с трихлоридом рения. После гидролиза реакционной смеси и отгонки растворителя фракционированием при 60° выделено бесцветное масло — триметилрений, которое горит с образованием  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . При повторении этой работы получены значительные количества метана и этана<sup>95</sup>, однако ренийорганическое соединение не было выделено. Аналогично марганцу, рений образует устойчивые производные пентакарбонилметалла с  $\sigma$ -связью алкил — металл<sup>96</sup>.

## VIII ГРУППА

### Железо

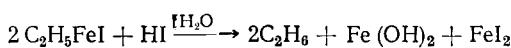
Ковалентные соединения  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в чистом виде не выделены. В литературе имеются указания на возможность их образования в растворах при взаимодействии галогенидов железа с металлоорганическими соединениями лития, магния, цинка и др.<sup>3</sup>. Об этом свидетельствует

изменение окраски реакционных растворов, адсорбция водорода, ацетиlena<sup>97</sup>, а также восстановление железа. Органические радикалы реагирующих металлоорганических производных при этом димеризуются или диспропорционируют. Так, при реакции метиллития с  $\text{FeCl}_2$  при обычной температуре образуется 56 % метана и 24 % этиана<sup>42</sup>.

Наибольшее число попыток получения производных железа было предпринято с алкильными и арильными магнийорганическими соединениями. Этилмагнийбромид образует по реакции с  $\text{FeCl}_2$  при 35° 49 % этиана и 40 % этилена. Фенилмеркуриодид в присутствии галогенидов железа и других металлов VIII группы ( $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{OsCl}_3$ ) превращается на 53—99 % в дифенил<sup>42</sup>. При действии на бромистый фенилмагний двойного молярного количества хлорного железа в обычных условиях продуктом реакции является хлорбензол, выделенный с выходом 40%<sup>28</sup>.

Отмеченное выше восстановление металла в ходе синтеза может свидетельствовать о распаде промежуточных неустойчивых металлоорганических соединений железа. Восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  при реакции с фенилмагнийбромидом идет до  $\text{Fe}^{2+}$ , и в ряде случаев до металлического железа. Выделение мелкодисперсного металла наблюдалось при повышении температуры выше —40° реакционной смеси состава<sup>98</sup>:  $6\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} + 2\text{FeCl}_3$ .

При замене магнийорганического соединения на  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnI}$ , распад промежуточных железоорганических продуктов не проходил. В этом случае исследовано изменение соотношения  $\text{Fe(OH)}_2/\text{Zn(OH)}_2$  во времени для гидролизованных образцов эфирных растворов реакционной смеси  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnI} + \text{FeI}_2$ . Было установлено, что соотношение постепенно увеличивалось и через 6 часов в растворе не осталось иодистого этилцинка. При гидролизе конечных растворов количество этиана и  $\text{Fe(OH)}_2$  соответствовало образованию в качестве промежуточного продукта иодистого этил железа<sup>99</sup>:



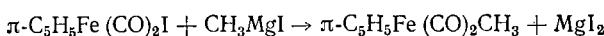
В чистом виде это соединение выделить не удалось.

Косвенные данные о возможности образования производных железа получены при взаимодействии  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{FeCl}_2$  с тетраэтилвинцином, тетраэтилкремнием, трифенилвисмутом и др.<sup>101</sup>. Крайне сомнительны данные об образовании железоорганических соединений при взаимодействии чистого железа с бромистыми алкилами<sup>100</sup>.

Данные о получении диарилпроизводных железа при взаимодействии соответствующих замещенных ртути с порошкообразным железом при 120—125°<sup>102</sup> оказались ошибочными<sup>103</sup>. Более устойчивы тетрагидрофуранаты дифенил- и димезитилжелеза, однако и они претерпевают разложение при температурах ниже —10°<sup>73</sup>.

В чистом виде выделены более устойчивые смешанные  $\pi$ -циклопентадиенильные соединения типа  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ , имеющие  $\sigma$ -связь с метил-, этил-, фенил- и циклопентадиенил-группой<sup>26, 104</sup>.

Метильное производное получено с выходом 50 % взаимодействием метилмагнийгалогенида с галогенидом дикарбонил  $\pi$ -циклопентадиенильного соединения железа в эфирном растворе:



Выход последнего может быть увеличен до 70 %, если галоидалкил реагирует с натриевой солью  $\pi$ -циклопентадиенильного производного.

С иодистым этилом эта реакция проходит с образованием 60% этилзамещенного. Выход фенильного аналога составляет лишь 2—5%.

При действии циклопентадиенилнатрия в растворе тетрагидрофурана на бромид  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$  получено соединение  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ , в котором вторая циклопентадиенильная группа связана с атомом металла простой  $\sigma$ -связью.

Описанные соединения представляют собой диамагнитные окрашенные продукты с определенной т. пл.<sup>26</sup>. Они растворимы в органических растворителях, легко сублимируются в высоком вакууме при 25—50° и имеют характерный запах. В растворах все соединения разлагаются воздухом. Стабильность железоорганических соединений падает в ряду: фенил > метил > этил. Эти соединения не растворимы в воде и не реагируют с ней; разлагаются кислотами и основаниями. При действии кислот образуется катион  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$  (возможно, в гидратированном состоянии), дающий характерные рейнекаты. При действии пода количественно образуется иодид и соответствующий арил- или алкилиодид. За исключением  $\sigma$ -циклопентадиенильного производного, указанные соединения не реагируют с малеиновым ангидридом. Взаимодействие с последним приводит к быстрому изменению окраски, однако получаемый аддукт с малеиновым ангидридом нестабилен и не может быть выделен и идентифицирован.

### Кобальт

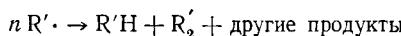
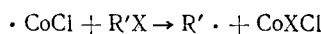
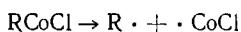
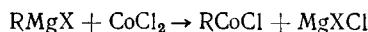
Реакции купелирования  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$  легко проходят в присутствии добавок хлористого кобальта. При стехиометрической реакции купелирования 0,03 моля фенилмагнийиода с 0,01 моля  $\text{CoCl}_2$  получено 98% дифенила<sup>42</sup>. При каталитической реакции купелирования выход дифенила несколько ниже и составляет 86%.

Первые сообщения о получении металлоорганических соединений кобальта типа  $\text{RCoX}_3$  и  $\text{R}_2\text{CoX}_2$  появились в 1949—1951 гг. Указывалось, что по реакции магнийорганических производных с бромистым или иодистым кобальтом синтезированы продукты с R=метил, этил, пропил, изопропил,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтил<sup>105, 106, 107</sup>. Соединения представляли собой окрашенные продукты, разлагающиеся при 65—160°. Некоторые их свойства, казалось, противоречили приписанным формулам. Например, гидролиз нафтильного производного водой или разбавленными кислотами проходил с образованием, в основном, бинафтила. Это создавало впечатление, что нафтильные группы соединены друг с другом наподобие фенильных в полифенилхромовых соединениях Хейна. Кроме того вызывала сомнение возможность образования соединений четырехвалентного кобальта в условиях восстановительной среды гриньяровских реакций<sup>3</sup>.

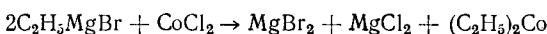
В литературе имеются патентные указания на получение диаллилкобальта, предложенного в качестве добавки к высыхающим маслам<sup>108, 109</sup>. Однако сведения о методах синтеза и свойствах этого соединения отсутствуют.

На образование элементоорганических соединений кобальта указывают ненормальные реакции магнийорганических соединений, проходящие в присутствии добавок солей кобальта. Работами Хараша с сотрудниками было показано, что 2—5 моль-процентные добавки  $\text{CoCl}_2$  к реактиву Гриньяра вызывали изменение механизма реакций, переводя их с ионного пути в реакции, протекающие с участием свободных радикалов<sup>110—114</sup>. Аналогичный, но менее заметный эффект вызывают хлористое железо и хлористый никель. Эти результаты объяснялись

при помощи гипотезы о существовании промежуточных нестабильных кобальторганических соединений, которые распадаются с образованием субгалогенида кобальта, последний вызывает цепной процесс распада арил- или ацилгалогенидов.

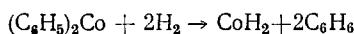


Условия распада  $RCoX$  могут характеризовать относительную устойчивость алкил- и арил-кобальтовых связей. Было замечено<sup>110</sup>, что реакционная смесь метилмагнийбромида с добавками хлористого кобальта теряет способность вызывать димеризацию фенилрадикалов из бромбензола после 1,5-часового нагревания. Со свежеприготовленным эфирным раствором купелирование проходит количественно. В тех же условиях фенилмагнийбромид с добавками  $CoCl_2$  без предварительного нагревания дает 98—99% дифенила за счет фенилрадикалов бромбензола, а после полуторачасового нагревания выход дифенила составляет 50%. Это свидетельствует о том, что связь метил — кобальт менее прочна, нежели фенил — кобальт. Однако вопреки мнению Хараша, сейчас считается более вероятным образование симметричных кобальторганических соединений при действии  $CoCl_2$  на магнийорганическое соединение<sup>115</sup>:



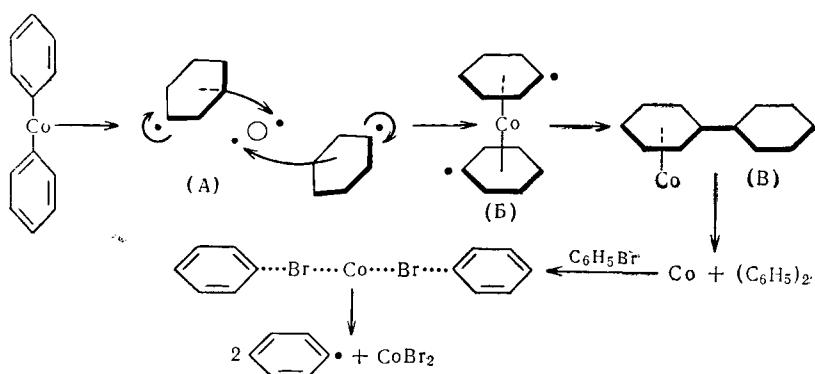
Распад последних проходит с выделением мелкодисперсного металлического кобальта, вызывающего цепной процесс.

Доказательством существования диарилов кобальта является способность растворов фенилмагнийбромида в присутствии  $CoX_2$  поглощать водород. Образование при этом бензола и гидрида кобальта объясняется гидрированием промежуточного нестабильного диарилкобальта<sup>97</sup>:

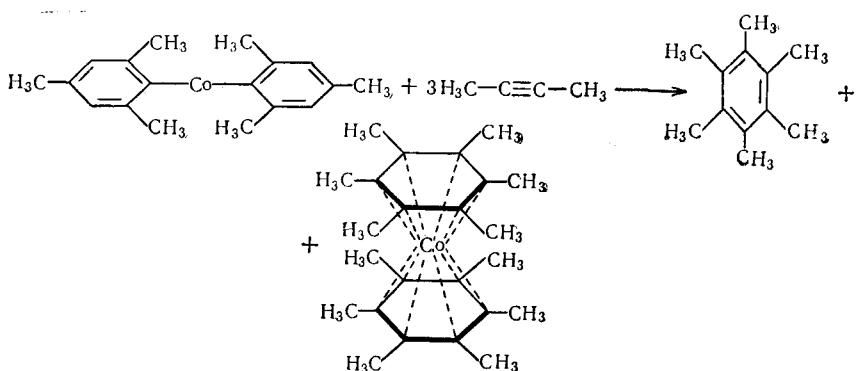


Наконец, удалось выделить в виде тетрагидрофуранатов дифенил- и димезитилкобальт<sup>74, 90</sup>. Последний получен по реакции мезитилмагнийбромида с хлористым кобальтом в растворе тетрагидрофурана. Это желто-зеленый порошок, устойчивый в виде тетрагидрофураната при  $-10^\circ$ , при комнатной температуре начинает быстро разлагаться. Наличие связи мезитил — кобальт доказано количественным образованием мезитилмеркурхлорида по реакции с сулемой<sup>90</sup>.

Цуци опписывает переходы в  $\pi$ -комплексы диарилкобальтовых соединений. Образующийся вначале нестабильный дифенилкобальт перегруппированывается постепенно с поворотом ароматических колец через  $\pi$ -радикальный гибрид (А) и дирадикальный  $\pi$ -комплекс (Б) в полусэндвич  $\pi$ -комплекс (В)<sup>73</sup>.



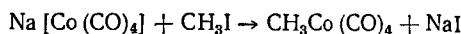
Димезитилкобальт является катализатором циклической конденсации бутина-2. Реакция проходит при  $-30 \div -50^\circ$  в растворе тетрагидрофурана с образованием гексаметилбензола (выход колеблется в пределах 50—100% в расчете на 1 моль кобальторганического соединения) и  $\pi$ -комплекса гексаметилкобальта, выход которого не зависит (20%) от концентрации ацетилена<sup>91</sup>:



Исключительные катализитические особенности димезитилкобальта в этой реакции связываются с необычной электронной структурой  $\pi$ -комплекса.

Для кобальторганических соединений подтверждается общее положение о том, что комплексы органических производных переходных металлов более стабильны, нежели диарилы. Стабилизация связи арил — кобальт наблюдается в комплексных соединениях диарилкобальта с фосфинами<sup>116</sup>. Транспланарные комплексы димезитил- и ди-(метилнафтил)-кобальта с диэтилфенилфосфином  $[C_6H_5P(C_2H_5)_2]_2CoR_2$  имеют очень малый или равный нулю дипольный момент, что соответствует их строению.

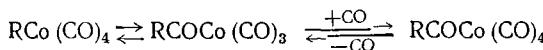
Связь метил — кобальт имеется в смешанном карбониле кобальта, полученном по реакции натриевой соли карбонила с иодистым метилом<sup>117</sup>:



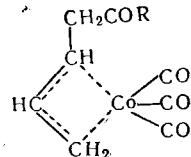
Для этого неустойчивого продукта описан ряд интересных превращений.

Метилкобальттетракарбонил легко перегруппировывается в ацетилкобальттрикарбонил, а последний под действием окиси углерода пре-

вращается в ацилкобальттетракарбонил:



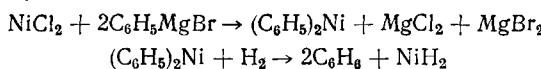
Алкил- и ацил-кобальттетракарбонилы реагируют с сопряженными диенами — бутадиеном, изопреном, циклопентадиеном и др., образуя комплексы типа<sup>118</sup>:



Такого же типа комплекс, имеющий связь между кобальтом и олефином, наподобие олеиновых комплексов платины<sup>119</sup>, получен при взаимодействии калиевой соли карбонила кобальта с бутадиеном<sup>120</sup>. Проведенные исследования протонного резонанса, ИК и УФ спектров указывают на диамагнетизм соединения и отсутствие сопряженного диена.

### Никель

Многочисленные косвенные данные говорят о существовании в растворах простейших никельорганических соединений, не выделенных, однако, в чистом виде<sup>121—123</sup>. В первую очередь необходимо отметить реакции купелирования фенильных гриньяровских реагентов, легко проходящие в присутствии солей никеля. С алифатическими магний-органическими соединениями наблюдается выделение этилена, ацетилена и др. В присутствии газообразного водорода свежеприготовленная реакционная суспензия фенилмагнийбромида в эфире с добавкой  $\text{NiCl}_2$  адсорбирует два моля водорода на 2-атом никеля, давая черный пирофорный гидрид никеля<sup>124</sup>. Авторы предположили, что последний получался при восстановлении гипотетического дифенилникеля, образующегося на первой стадии:

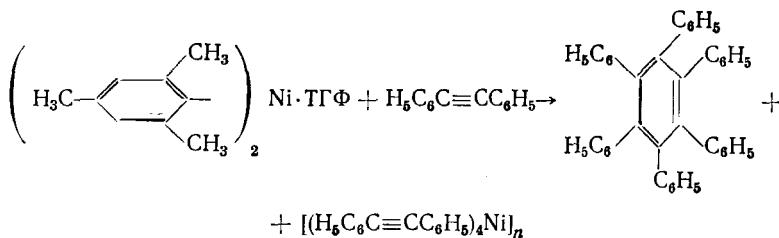


О нестабильности дифенилникеля свидетельствуют следующие факты. Если реакционная суспензия с  $\text{NiCl}_2$  выдерживается до взаимодействия с водородом, то выход гидрида сильно уменьшается. После 4-часового выдерживания при комнатной температуре система не поглощает водород; гидрид никеля в продуктах реакции не был обнаружен.

На образование фенильных и мезитильных соединений никеля указывает глубокая окраска, возникающая при действии хлористого никеля на соответствующее магнийорганическое соединение в растворе тетрагидрофурана. Красновато-коричневый цвет приписывается тетрагидрофуратам дифенил- и димезитилникеля. Так, при взаимодействии 0,01 моля  $\text{NiCl}_2$  в 50 мл тетрагидрофурана с 0,02 молями  $\text{RMgBr}$  при  $-30$ — $-70^\circ$  образуются тетрагидрофураты, в чистом виде не выделенные из-за крайней термической нестабильности. Они начинают разлагаться при температурах ниже  $-10^\circ$ <sup>73</sup>.

Термически нестабильные тетрагидрофураты  $\text{R}_2\text{Ni}$  в растворах используются в своеобразных реакциях циклизации двузамещенных ацетиленов. Диэтилникель превращает толан в тетрафенилниклогексадиен<sup>125</sup>.

Из толана с тетрагидрофуранатом димезитилникеля образуются гексафенилбензол и никелевый полимер. При соотношении исходных веществ 1 : 4 основным продуктом реакции является никелевый полимер, осаждающийся из растворов в виде аморфного темно-оранжевого нерастворимого осадка:



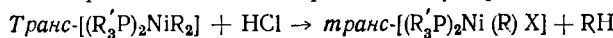
При повышении отношения от 1 : 4 до 1 : 6 главным продуктом реакции становится гексафенилбензол, который может быть выделен с выходом 1,7—2,0 моля в расчете на 1 моль никельорганического соединения<sup>74, 91</sup>. Циклизация такого типа объясняется в свете образования промежуточного циклобутадиенового соединения.

Более устойчивы комплексы  $\text{R}_2\text{Ni}$  с триэтил- или трифенилфосфином  $(\text{R}'_3\text{P})_2\text{NiR}_2$  и  $(\text{R}'_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{R})\text{X}$ . Они могут быть получены взаимодействием соответствующего дигалогенида с магнийорганическим соединением в жидким аммиаке<sup>116</sup>. Это яркоокрашенные продукты, большей частью желто-коричневого цвета с характерными температурами плавления. Выделены производные с  $\text{R}=\text{фенил}$ ,  $\text{o-толил}$ ,  $\text{o-хлор-}$  и  $\text{o-бромфенил}$ ,  $\text{o-метоксифенил}$ ,  $\text{мизитил}$ ,  $\text{бифенил}$ ,  $\text{пентахлорфенил}$ ,  $\text{нафтил}$ ;  $\text{R}'=\text{фенил}$ ,  $\text{этил}$ ,  $\text{пропил}$  и смешанные.

Термическая стабильность полученных комплексов сильно зависит от природы радикала из магнийорганического соединения и возрастает в ряду: алкил < фенил < *m*- и *p*-замещенный фенил < *o*-замещенный фенил<sup>126</sup>. Алкильные комплексы менее стабильны и не выделены в чистом виде. Фенильное производное быстро разлагается в растворе этанола и плавится с разложением при 125—130°. Симметричное мезитильное соединение плавится при 148—150°, несимметричное — возгоняется в вакууме без разложения при 150°.

Влияние *o*-заместителей объясняется стерическим эффектом, затрудняющим свободное вращение арильных групп вокруг связи никель—углерод. При этом электронные системы ароматических колец более энергично взаимодействуют с *d*-орбитами металла.

Описанные соединения диамагнитны, симметричны и имеют небольшой дипольный момент. Для симметричных и несимметричных производных отмечено транспланарное расположение групп относительно атома никеля. Химические реакции указывают на подвижность связи металл — радикал. Хлористый водород легко расщепляет ее и с образованием углеводорода и несимметричного продукта:



В несимметричных производных легко проходят обмены атома хлора на бром, иод, нитро- или родан-группу<sup>126</sup>.

\* \* \*

Из приведенного обзора видно, что органические соединения металлов переходных периодов с ковалентной связью металл — углерод являются своеобразным классом соединений. В отличие от металлоорга-

нических соединений непереходных элементов, отличающихся характерными химическими свойствами по группам Периодической системы, алкилы и арилы переходных металлов обладают рядом общих химических свойств. Так, например, ковалентная связь металла — углерод легко расщепляется под действием гидроксилсодержащих соединений: воды, спиртов, кислот и др. Характерно взаимодействие алкилов и арилов переходных металлов с галоидом и галоидными солями. Эти реакции часто применяются в качестве аналитических для доказательства наличия  $\sigma$ -связи элемент — радикал. Кроме того, для большинства производных типична легкая окисляемость под действием кислорода и других окислителей.

Наиболее характерное свойство этих соединений — термическая нестабильность — является следствием незаполненной электронной оболочки центрального атома переходного металла. Вопросы общих особенностей электронной структуры переходных элементов и связанных с этим видов гибридизации при образовании  $\sigma$ -связей неоднократно рассматривали Краузе и Гроссе<sup>1</sup>, Цейсс<sup>4</sup>, Джаффе<sup>127</sup> и другие исследователи.

Наличие вакантных  $d$ -электронных уровней у атома переходного элемента дает возможность заполнения их разнообразными электроно-донорными лигандами, такими как амины, фосфины, эфиры, а также карбонильными, нитрозильными,  $\pi$ -цикlopентадиенильными и другими. Как правило, такие смешанные сэндвичи, карбонилы или комплексы с фосфинами и другими лигандами более стабильны термически, а также по отношению к окислению и действию других агентов.

Описанные соединения представляют большой интерес для изучения природы химической связи. Однако усиленное развитие этой области объясняется не только теоретической важностью проблемы, но и большим прикладным значением.

В обзоре не затрагивались исключительно важные вопросы, связанные с применением катализитических систем на базе металлоорганических производных переходных металлов.

Механизм стереорегулярной полимеризации  $\alpha$ -олефинов во многом зависит от свойств промежуточных ковалентных соединений титана, ванадия и других переходных металлов<sup>28, 128, 129</sup>.

В обзоре кратко упоминались интересные процессы циклизации дизамещенных ацетиленов, проходящие с участием соединений хрома, никеля, кобальта и др.<sup>77, 78, 91, 130</sup>.

Молодая, быстро развивающаяся область металлоорганических соединений переходных металлов обещает много интересного в будущем, как в теоретическом, так и в прикладном отношении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Krause, A. von Grosse, Die Chemie der Metallographischen Verbindungen, Berlin, 1937.
2. А. Н. Несмеянов. Усп. химии, 28, 1163 (1959).
3. F. A. Cotton, Chem. Rev., 55, 551 (1955).
4. H. H. Zeiss, Organometallic Chemistry, New York, 1960.
5. C. Beegman, H. Bestian, Angew. Chem., 71, 618 (1959).
6. C. Beegman, K. Clauss, Пат. ФРГ, 1100022 (24.08.1961); РЖХим., 1963, 12Н79П.
7. H. D. Vries, Rec. trav. chim. Pays-Bas 80, 866 (1961).
8. C. E. H. Bawn, J. Gladstone, Proceed. Chem. Soc., 1959, 227.
9. E. H. Butts, Am. пат. 3021349 (13.02.1962); РЖХим., 1963, 10Н78П.
10. C. Beegman, Пат. ФРГ 1089382 (16.03.1961); РЖХим., 1962, 12Л73.
11. K. Clauss, H. Bestian, Пат. ФРГ 1037446 (12.03.1959), РЖХим., 1961, 3.Л75.
12. C. Beegman, R. Graf, H. Bestian, Пат. ФРГ 1023766 (24.07.1958); РЖХим., 1959, 58013.

13. Pechiney, Франц. пат. 1157195 (27.05.1958); РЖХим., 1960, 81993П.
14. C. Beerman, K. Clauss, Angew. Chem., 71, 627 (1959).
15. K. Clauss, C. Beerman, Пат. ФРГ 1046048 (25.06.1959); РЖХим., 1961, 2Л37.
16. H. J. Berthold, G. Groh, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 319, 230 (1963).
17. H. J. Berthold, G. Groh, Angew. Chem., 75, 576 (1963).
18. F. H. C. Edgecombe, Can. J. Chem., 41, 1265 (1963).
19. H. L. Finkbeiner, G. D. Cooper, J. Org. Chem., 26, 4779 (1961).
20. Г. А. Разуваев, И. Ф. Богданов, ЖОХ, 3, 367 (1933).
21. D. F. Hermann, W. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 74, 2693 (1952).
22. H. Halloway, Chem. a. Ind., 1962, 214.
23. D. F. Hermann, W. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 75, 3877, 3882 (1953).
24. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, А. В. Малышева, Г. А. Кильякова, ДАН, 150, 556 (1963).
25. V. N. Latjaeva, G. A. Razuvaeve, A. V. Malisheva, G. A. Kiljakova, J. Organomet. Chem., 2, 388 (1964).
26. T. S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 104 (1956/57).
27. K. Clauss, H. Bestian, Ann. Chem., 654, 8 (1962).
28. H. Sinn, F. Patat, Angew. Chem., 75, 805 (1963).
29. L. Summers, R. H. Uloth, J. Am. Chem. Soc., 76, 2278 (1954).
30. L. Summers, R. H. Uloth, A. Holmes, Там же, 77, 3604 (1955).
31. U. Giannini, S. Cesca, Tetrahedron, 1960, 19.
32. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Н. Н. Вышинский, ДАН, 156, 1121 (1964).
33. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, ДАН, 150, 325 (1963).
34. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, ДАН, 134, 612 (1960).
35. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, ЖОХ, 31, 2667 (1961).
36. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, ДАН, 159, 383 (1964).
37. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, ДАН, 152, 1363 (1963).
38. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, ДАН, 127, 581 (1959).
39. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, ЖОХ, 32, 1354 (1962).
40. W. Peters, Chem. Ber., 41, 3173 (1958).
41. H. Gilman, R. G. Jones, J. Org. Chem., 10, 505 (1945).
42. H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, J. Am. Chem. Soc., 76, 3615 (1954).
43. D. F. Herman, Ам. пат. 3027392 (27.03.1963); РЖХим., 1963, 13Н97П.
44. A. Walter Henry, Ам. пат. 2864842 (16.12.1958); РЖХим., 1961, 3Л66.
45. C. C. Vernon, J. Am. Chem. Soc., 53, 3831 (1931).
46. E. Kurras, Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin, 2, 109 (1960).
47. W. L. Carrick, F. J. Karol, G. L. Karapinka, J. J. Smith, J. Am. Chem. Soc., 82, 1503 (1960).
48. W. L. Carrick, R. W. Kluijver, E. F. Bonnegr, Там же, 82, 3883 (1960).
49. W. L. Carrick, W. T. Reichle, F. Pennella, J. J. Smith, Там же, 82, 3887 (1960).
50. W. L. Carrick, A. G. Chasar, J. J. Smith, Там же, 82, 5319 (1960).
51. E. O. Fischer, S. Vigoureux, Пат. ФРГ 1085156 (29.12.1960); РЖХим., 1962, 13Л96.
52. H. J. Liefde Meyer, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, Chem. Ind., 1960, 119.
53. H. Funk, K. Niederländer, Ber., 61, 1385 (1928).
54. В. Н. Афанасьев, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 245, 381 (1941).
55. В. Н. Афанасьев, Chem. Ind., 59, 631 (1940).
56. B. Sarry, V. Dobrusskin, Angew. Chem., 74, 509 (1962).
57. H. H. Zeiss, M. Tsutsui, L. Onsager, Abstracts of 126th meeting of the Am. Chem. Soc., New York, September, 1954.
58. F. Hein, Chem. Ber., 89, 1816 (1956).
59. E. O. Fischer, D. Seus, Chem. Ber., 89, 1809 (1956).
60. H. H. Zeiss, W. Herwig, J. Am. Chem. Soc., 78, 5959 (1956).
61. F. Hein, Angew. Chem., 70, 401 (1958).
62. F. Hein, R. Weiss, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 295, 145 (1958).
63. F. Hein, R. Weiss, Naturwiss., 46, 321 (1959).
64. F. Hein, E. Brink, Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss., Berlin, 4, 209 (1962).
65. H. H. Zeiss, W. Herwig, J. Am. Chem. Soc., 79, 6561 (1957).
66. H. H. Zeiss, W. Herwig, Там же, 81, 4798 (1959).
67. M. Tsutsui, H. Zeiss, Там же, 81, 1367 (1959).
68. H. H. Zeiss, W. Herwig, Ам. пат. 3033878 (8.05.1962); РЖХим., 1963, 17Н96П.
69. H. H. Zeiss, W. Herwig, Ann., 606, 209 (1957).
70. T. F. Burger, H. Zeiss, Chem. Ind., 1962, 183.
71. F. Hein, D. Tille, Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss., Berlin, 4, 414 (1962).
72. G. Bahr, H. Zohm, Angew. Chem., 75, 110 (1963).
73. M. Tsutsui, Annals of New York Acad. sci., 93, 133 (1961).

74. M. Tsutsui, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6255 (1960).  
 75. M. Tsutsui, G. Chang, Can. J. Chem., **41**, 1255 (1963).  
 76. M. Tsutsui, M. M. Levy, Proceed. Chem. Soc., **1963**, 117.  
 77. W. Herwig, W. Metlesics, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6203 (1959).  
 78. H. H. Zeiss, W. Herwig, Там же, **80**, 2912 (1958).  
 79. W. Metlesics, H. Zeiss, Там же, **81**, 4117 (1959).  
 80. W. Metlesics, P. J. Wheately, H. Zeiss, Там же, **84**, 2327 (1962).  
 81. F. A. L. Anet, E. Leblanc, Там же, **79**, 2649 (1957).  
 82. F. A. Anet, Can. J. Chem., **37**, 58 (1959).  
 83. T. S. Piper, G. Wilkinson, Chem. Ind., **41**, 1296 (1955).  
 84. F. Hein, W. Melms-Bode, Ztschr. anorg. Chem., **51**, 503 (1938).  
 85. F. Hein, E. Nebel, Naturwiss., **28**, 93 (1940).  
 86. T. S. Piper, G. Wilkinson, Там же, **42**, 625 (1955).  
 87. H. Funk, W. Hanke, Angew. Chem., **71**, 408 (1959).  
 88. B. Sarry, M. Dettke, Там же, **75**, 1022 (1963).  
 89. R. Riemschneider, H. G. Kassahn, W. Schneider, Naturforsch., **15b**, 547 (1960).  
 90. M. Tsutsui, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **83**, 825 (1961).  
 91. H. H. Zeiss, Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 1500.  
 92. R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield, J. Org. Chem., **22**, 598 (1957).  
 93. H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, Naturforsch., **15b**, 682 (1960).  
 94. W. Hieber, G. Wagner, Там же, **12b**, 478 (1957).  
 95. H. Gilman, R. G. Jones, F. W. Moore, M. J. Kolbezen, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2525 (1941).  
 96. W. Hieber, G. Braun, Naturforsch., **14b**, 132 (1959).  
 97. T. Weichselfelder, B. Thiede, Ann., **447**, 64 (1926).  
 98. G. Champetier, Bull. Soc. Chim. France, **47**, 1131 (1930).  
 99. A. Job, R. Reich, C. r., **174**, 1358 (1922).  
 100. Б. Н. Афанасьев, П. А. Цыганова, ЖОХ, **21**, 485 (1951).  
 101. З. М. Манулкин, ЖОХ, **18**, 299 (1948).  
 102. В. Ф. Мартынова, ЖОХ, **32**, 2702 (1962).  
 103. А. Н. Несмиянов, А. Е. Борисов, А. Н. Абрамова, ЖОХ, **33**, 3113 (1963).  
 104. B. F. Hallam, P. L. Pauson, Chem. Ind., **23**, 653 (1955).  
 105. D. L. Ingles, I. B. Polia, J. Chem. Soc., **1949**, 2280.  
 106. D. A. E. Briggs, I. B. Polia, Там же, **1951**, 1615.  
 107. I. B. Polia, D. L. Ingles, Nature, **164**, 447 (1949).  
 108. G. M. Williams, Am. pat. 2441738; C. A., **42**, 5688 (1948).  
 109. G. M. Williams, Am. pat. 2528937; C. A., **45**, 3170 (1951).  
 110. M. S. Kharasch, E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2316 (1941).  
 111. W. H. Urry, M. S. Kharasch, Там же, **66**, 1438 (1944).  
 112. M. S. Kharasch, W. H. Urry, J. Org. Chem., **13**, 101 (1948).  
 113. W. H. Urry, N. Nicolaides, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5163 (1952).  
 114. M. S. Kharasch, O. Reinmuth, Grignard Reaction of Nonmetallic Substances, Prentice Hall, New York, 1954.  
 115. A. L. Wilds, W. B. McCormack, J. Org. Chem., **14**, 45 (1945).  
 116. I. Chatt, B. L. Shaw, Chem. Ind., **1959**, 675.  
 117. W. Hieber, O. Vohler, G. Braun, Naturforsch., **13b**, 192 (1958).  
 118. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3381 (1963).  
 119. D. M. Adams, I. Chatt, Chem. Ind., **1960**, 149.  
 120. H. B. Jonassen, C. L. Aldridge, Puukkinen, Chem. Ind., **1960**, 374.  
 121. A. Job, R. Reich, C. r., **179**, 330 (1924).  
 122. W. Schlenk, T. Weichselfelder, Ber., **56**, 2230 (1923).  
 123. T. Weichselfelder, M. Kossodo, Ber., **62B**, 769 (1929).  
 124. T. Weichselfelder, B. Thiede, Ann., **447**, 64 (1926).  
 125. M. Tsutsui, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6090 (1959).  
 126. I. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1960**, 1718.  
 127. H. H. Jaffe, G. O. Doak, J. Chem. Phys., **21**, 196 (1953).  
 128. F. Patat, H. Sinn, Angew. Chem., **70**, 496 (1958).  
 129. H. Bestain, K. Clauss, Там же, **75**, 1068 (1963).  
 130. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, ДАН, **155**, 414 (1964).

Институт химии  
при Горьковском гос. университете