

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1968 г.

ТОМ XXXVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.27 : 547.244

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БАРЕНОВ (КАРБОРАНОВ-10)

В. И. Брегадзе и О. Ю. Охлобыстин

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	353
II. Производные магния и щелочных металлов; синтезы на их основе	354
III. Баренильные производные бора	364
IV. Производные элементов IV группы	364
V. Производные элементов V группы (фосфор, мышьяк, сурьма)	369
VI. Производные ртути	372
VII. Металлоорганические производные дикарбаундекаборана	375

I. ВВЕДЕНИЕ

Одна из самых поразительных особенностей икосаэдрической системы барена (карборана-10) и необарена* — несомненное научное значение двух атомов углерода, каждый из которых связан одновременно с шестью другими атомами (рис. 1).

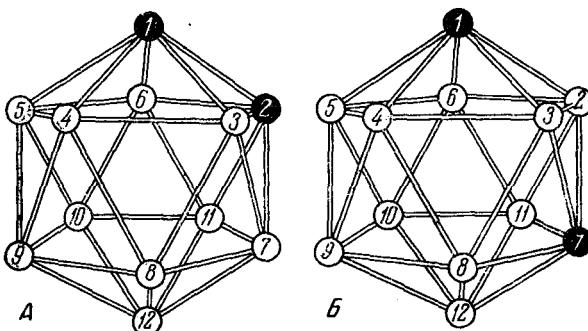


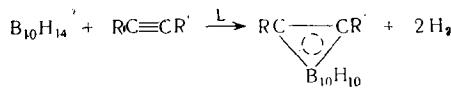
Рис. 1. А — барен, Б — необарен

Это обстоятельство в сочетании с сильными электроноакцепторными свойствами баренового ядра и создаваемыми им стерическими препятствиями делает крайне интересным изучение С-функциональных произ-

* Американское название барена — 1,2-дикарбакловододекаборан-12, карборан-10 или орто-карборан; необарена — неокарборан или мета-карборан. Подробнее о номенклатуре баренов см.¹.

водных барена. С точки зрения элементоорганической химии наибольший интерес представляют элементоорганические производные барена, содержащие прямую связь элемент — бареновый атом углерода. Очевидно, что изучение таких соединений может дать ценную информацию о природе и свойствах элемент-углеродной связи вообще.

Первые сообщения об открытии баренов появились в конце 1963 г.²⁻⁵. Общий метод их синтеза состоит во взаимодействии декаборана с ацетиленами в присутствии льюисовских оснований:

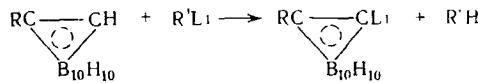


Химическое строение барена, теоретически обоснованное Липскомбом⁶, было подтверждено рентгенографически⁷⁻¹⁰ и методом дифракции электронов¹¹, хотя первые рентгеноструктурные данные в дальнейшем оказались ошибочными². Десять атомов бора и два атома углерода барена образуют почти правильный икосаэдр (расстояния C—C=1,64—1,70 Å; B—C=1,70—1,71 Å; B—B=1,70—1,79 Å), причем длина связи C—C не имеет аналогий во всей органической химии.

Барены, в отличие от исходного бороводорода, устойчивы к действию окислителей, спиртов, сильных кислот, оснований и обладают феноменальной термической стабильностью. При 500° барен изомеризуется в необарен, в котором два углеродных атома находятся в «мета»-положении друг относительно друга^{12, 13}. Химические свойства баренов были предметом недавнего обзора Ислайба и сотр.¹⁴, поэтому в дальнейшем будут рассмотрены только те из них, которые существенны для настоящей работы. Важнейшее из этих свойств — «кислый» характер связей C—H, вследствие чего протоны при атомах углерода довольно легко замещаются щелочными металлами при действии их амидов или литийалкилов на барены.

II. ПРОИЗВОДНЫЕ МАГНИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ; СИНТЕЗЫ НА ИХ ОСНОВЕ

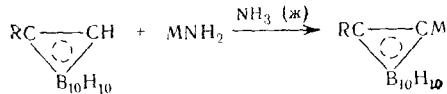
Литийорганические производные баренов, которые широко используются для синтеза разнообразных баренильных соединений, легко получаются при действии бутиллития¹⁵⁻¹⁷ или фениллития¹⁶⁻¹⁸ как на сам барен, так и наmonoалкил- и monoарилбарены:



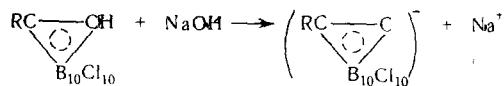
Обычно реакция осуществляется взаимодействием бензольного раствора бутиллития с баренами при 60—80°¹⁵.

Для получения монолитиевого производного самого барена необходимо проводить реакцию в эфире при 0° и добавлять раствор *n*-бутиллития или фениллития к барену так, чтобы в реакции все время находился избыток последнего¹⁶. В противоположность этому, добавление эфирного раствора барена к избытку *n*-бутиллития при 0—15° приводит с хорошим выходом к дилитийбарену¹⁶. Последний получается также при действии избытка *n*-бутиллития в гептане и пентане на барен в тетрагидрофуране и фениллития на барен в эфире¹⁷. Металлирование необарена проходит в тех же условиях¹².

Большое препаративное значение имеют натриевые производные баренов, возможность синтеза которых действием амида натрия на соответствующие барены показана Захаркиным, Станко и Чаповским¹⁹. Впоследствии эта реакция была распространена на амиды других металлов (Li, K, Ca)^{20, 21}:

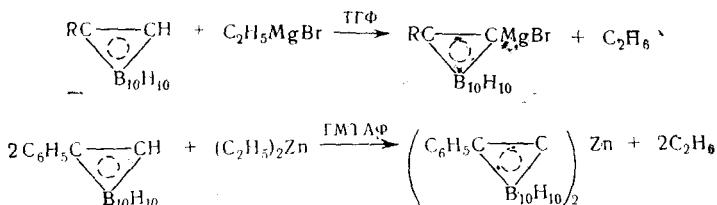


Легкость металлирования баренов амидами металлов и литийалкилами указывает на кислый характер атомов водорода, связанных с углеродными атомами баренового ядра, что обусловлено сильным электроноакцепторным действием последнего. Замещение атомов водорода, связанных с бором, на атомы хлора усиливает электроноакцепторное влияние баренового ядра. Кислотность декахлорбаренов возрастает настолько, что они представляют собой уже настоящие протонные кислоты, которые, растворяясь в слабых водных растворах щелочей, дают соответствующие натриевые производные в полностью ионизированном состоянии²²:



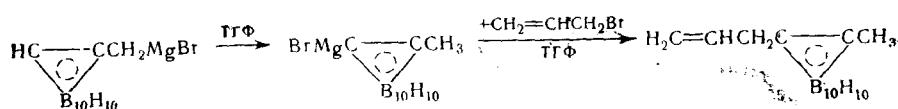
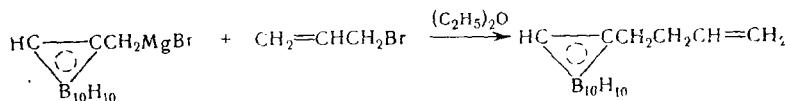
где R=H, C₆H₅.

Однако, в противоположность реакциям с литийалкилами и амидами металлов, атомы водорода, связанные с атомами углерода баренового ядра, не замещаются на атом металла при действии магний- и цинкорганических соединений в эфирной среде. Реакция происходит только при применении комплексообразующих растворителей. Так, бромистый этилмагний гладко реагирует с бареном, метилбареном¹⁷ и необареном²³ в среде тетрагидрофурана, а диэтилцинк реагирует с фенилбареном в среде гексаметилтриамидоfosфата²⁴:

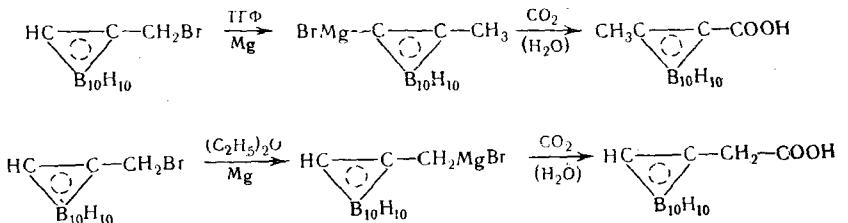


где R=H, CH₃.

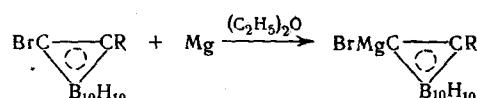
Интересная реакция была обнаружена группой американских химиков¹⁷ при получении реагента Гриньара из бромметилбараена. Оказалось, что броммагнийметилбарен в тетрагидрофуране (в отличие от эфира) претерпевает изомеризацию и при взаимодействии с бромистым аллилом дает вместо 4-баренилбутена-1 метилаллилбарен:



Наличие указанной изомеризации было подтверждено Станко²⁵, показавшим, что карбонизация реактива Гриньяра из бромметилбарена в тетрагидрофуране приводит к метилбаренкарбоновой кислоте. При проведении реакции в эфире образуется баренилуксусная кислота:



Баренилмагнийгалогениды были получены также непосредственно из соединений, содержащих связь бареновый атом углерода — галоид:

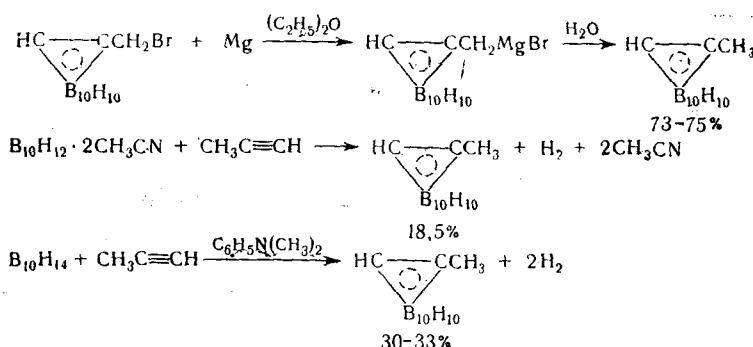


где R=n-C₃H₇; n-C₄H₉.

Однако эти соединения не вступали в реакцию с альдегидами и кетонами^{16 *}.

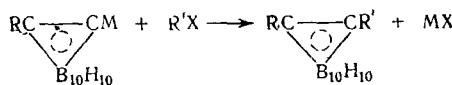
Легкость получения баренильных производных элементов I—II групп позволила синтезировать на их основе большое количество разнообразных баренильных соединений.

Уже упоминавшаяся выше реакция карбонизации броммагнийметилбарена является более удобным способом получения баренилуксусной кислоты, чем синтез ее из декаборана и этилового эфира бутин-3-карбоновой кислоты²⁵. Образование метилбарена при гидролизе бромметилбаренильного реактива Гриньяра происходит с гораздо лучшим выходом^{16, 26}, чем в случае взаимодействия метилацетилен с декабораном в присутствии льюисовских оснований^{27, 28}:



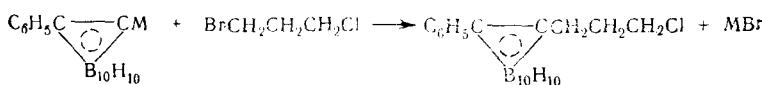
Алкилирование С-металлических производных баренов было исследовано рядом американских химиков^{12, 16-18, 29, 30}, и впоследствии более подробно изучено Захаркиным и Казанцевым. Ими синтезировано большое число алкильных и арильных производных барена^{20, 21, 31} и необарена³² на основе реакции:

* Позднее появилось сообщение³⁷, что аналогичные реактивы Гриньяра, содержащие в качестве заместителей водород, метильную, винильную и фенильную группы, легко вступают в реакции с альдегидами и кетонами, а также с галоидными алкилами³⁸.



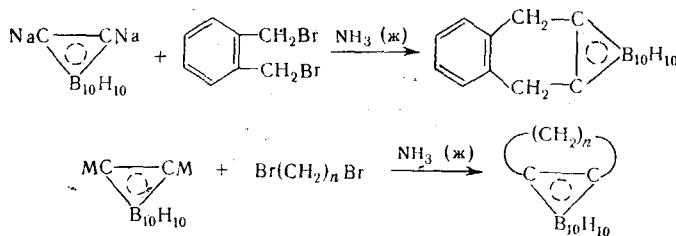
где $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

Удобнее работать с натриевыми производными в жидким аммиаке, чем с литиевыми в бензole и эфире. В реакцию гладко вступают первичные бромистые и иодистые алкилы, бромистые алкенилы, α , ω -дигалоидалканы (кроме 1,2-дигалоидэтана), хлорпроизводные типа хлористого бензила и диалкильсульфаты. Первичные хлористые алкилы с металлическими производными баренов реагируют чрезвычайно медленно, что позволяет проводить селективное алкилирование С-металлических производных барена α , ω -хлорбромалканами с образованием α -баренил- ω -хлоралканов³¹:



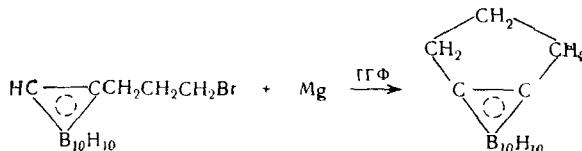
где $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$.

С вторичными и третичными алкилбромидами алкилпроизводные практически не образуются³¹. Диметаллические производные барена реагируют с некоторыми α , ω -дигалоидопроизводными, давая пяти- и шестичленные карбоциклические соединения^{31, 33}:



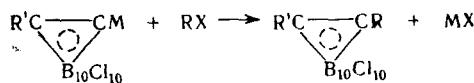
где $\text{M}=\text{Na}, \text{K}; n=3, 4$.

Аналогичное пятичленное циклическое производное образуется при попытке синтеза реактива Гриньяра из бромпропилбарена³⁴:

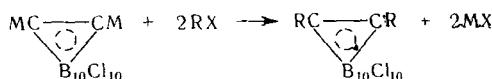
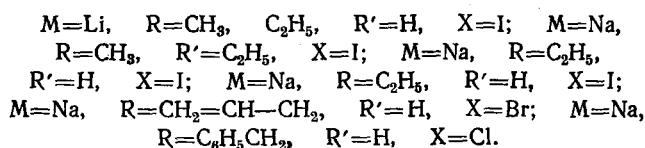


Авторы объясняют такую циклизацию металлированием образовавшимся реагентом Гриньара другой молекулы галоидбарена и последующим отщеплением бромистого магния.

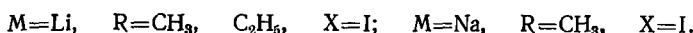
С-Алкилирование В-декахлорбарена гладко протекает при действии галоидных алкилов как на литиевые соли декахлорбарена в среде эфира и толуола³⁵, так и на аналогичные натриевые производные в спиртовой или водно-спиртовой среде³⁶:



где

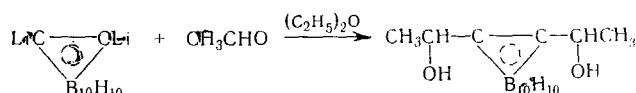


где

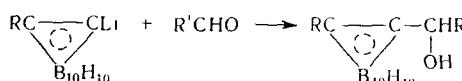


Литиевые производные барена легко вступают в реакции с различными альдегидами, что позволяет получить спирты, содержащие гидроксильную группу в α -положении к атому углерода баренового ядра^{20,21,37,38}.

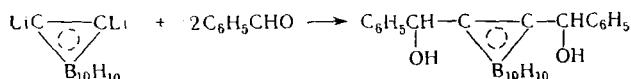
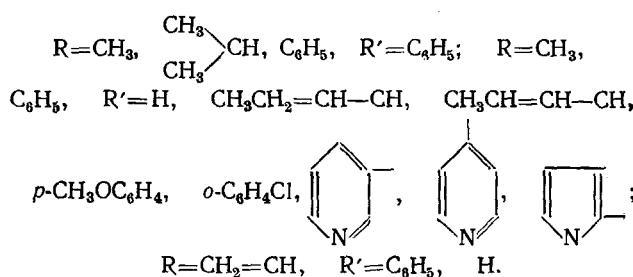
Хейнинг и сотр.¹⁶, впервые осуществлявшие реакцию подобного типа, использовали для нее дилитийбарен, из которого реакцией с ацетальдегидом был получен соответствующий диол:



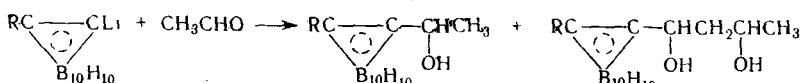
Впоследствии эта реакция была распространена на ряд алифатических, ароматических и гетероциклических альдегидов^{37,38}:



где

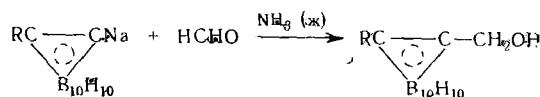


Взаимодействие литийбаренов с ацетальдегидом может приводить не только к нормальному продукту реакции — вторичному спирту, но и к диолу — продукту реакции литийбарена с альдольем, который образуется, по-видимому, под действием алкоголята вторичного спирта или С-метаталлического производного барена³⁸:



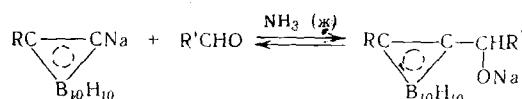
где $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

Натрийпроизводные баренов в жидким аммиаке гладко реагируют только с формальдегидом, давая с выходами 92—94% первичные спирты³⁸:

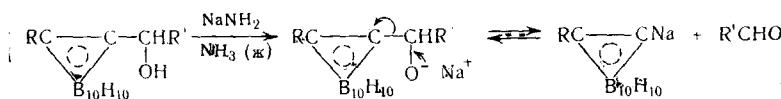


где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

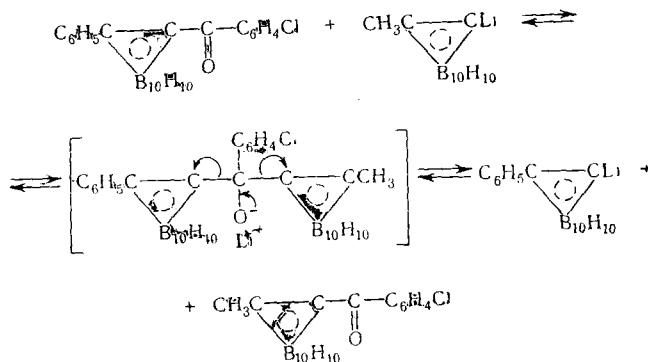
С другими альдегидами выходы оказались существенно ниже, главным образом за счет того, что реакция натрийпроизводных баренов с альдегидами в жидким аммиаке обратима:



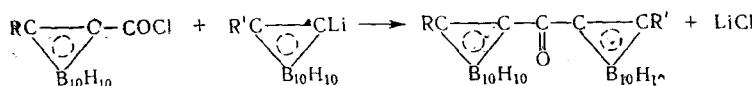
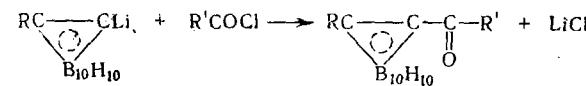
Указанное явление, по-видимому, представляет собой частный случай общей склонности к расщеплению связи $\text{C}-\text{C}$ в карбонильных производных и спиртах баренового ряда под действием оснований^{39—41}, что объясняется сильным электроноакцепторным влиянием баренового ядра:

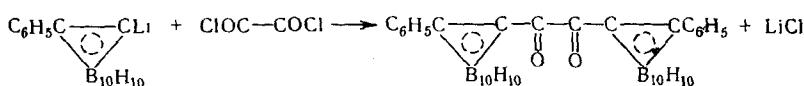


Аналогично можно объяснить неудачные попытки синтеза третичных бареновых спиртов при взаимодействии барениллитиевых производных с бареновыми кетонами^{42, 43}:

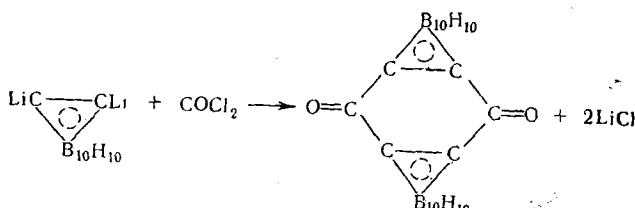


По той же причине не наблюдается образование третичных спиртов при действии литийбаренов на хлорангидриды кислот, и реакция останавливается на стадии кетона, что было использовано Захаркиным и Льзовым^{42, 44} для синтеза большого числа кетонов баренового ряда:



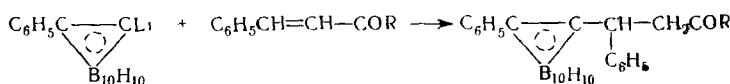


Взаимодействие дилитийбарена с фосгеном приводит к циклическому дикетону⁴⁵:



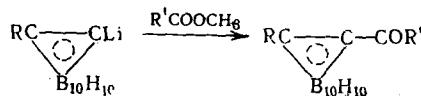
Последний, однако, не вступает в реакцию с несимм.-диметилгидразином, характерную для карбонильной группы, что обусловлено влиянием баренильного ядра.

При действии фенилбарениллития на бензальцетофенон и бензаль-пинаколин в бензольном растворе гладко образуются соответствующие γ -кетоны⁴⁶:

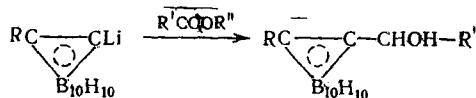


где R=C₆H₅, C(CH₃)₃.

Взаимодействие литийпроизводных барена со сложными эфирами приводит в зависимости от строения эфира к кетонам или вторичным спиртам. Кетоны образуются из метиловых эфиров ароматических кислот и метиловых и этиловых эфиров алифатических кислот, а спирты в качестве основных продуктов — из этиловых, пропиловых и изопропиоловых эфиров ароматических кислот⁴⁷:

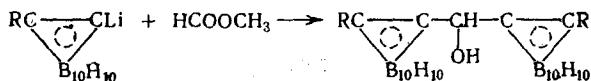


где R=C₆H₅, R'=C₆H₅, n-CH₃C₆H₄, p-BrC₆H₄; R=CH₃, R'=C₆H₅.



где R=C₆H₅, R'=C₆H₅, R''=C₂H₅, C₃H₇; R=CH₃, R'=C₆H₅, R''=C₂H₅.

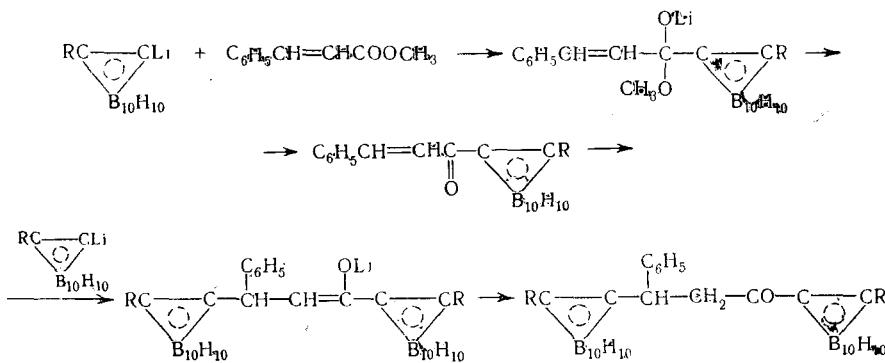
Литийбарены с метил- и этилформиатом, подобно реагентам Гриньяра, дают вторичные бис-бареновые спирты⁴⁸:



где R=CH₃, C₆H₅.

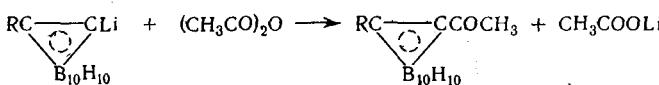
Взаимодействие литийпроизводных баренов с метиловым эфиром кокоричной кислоты протекает в две стадии: сначала происходит 1,2-присоединение литийбарена по карбонильной группе сложного эфира с образо-

зованиеи α, β -непредельного баренового кетона, а затем 1,4-присоединение второй молекулы литийбарена⁴⁶:



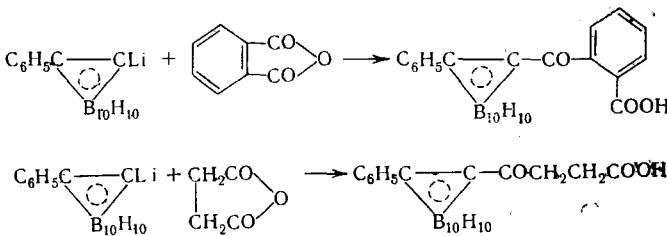
где $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

В отличие от реакций обычных литийорганических соединений, действие литийбаренов на ангидриды карбоновых кислот приводит к бареновым кетонам без образования третичных спиртов^{48, 49}:

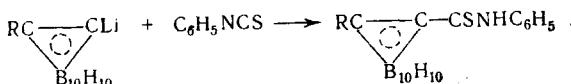
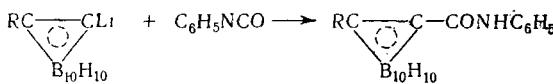


где $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

При взаимодействии литийбаренов с ангидридами дикарбоновых кислот получаются кетокислоты баренового ряда^{48, 49}:



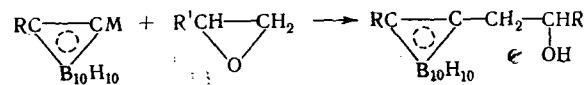
Литиевые производные баренов⁴⁸ и необаренов⁴⁹ гладко реагируют с фенилизоцианатом и фенилизотиоцианатом с образованием соответствующих анилидов барен- и необаренкарбоновых и тиокарбоновых кислот:



где $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

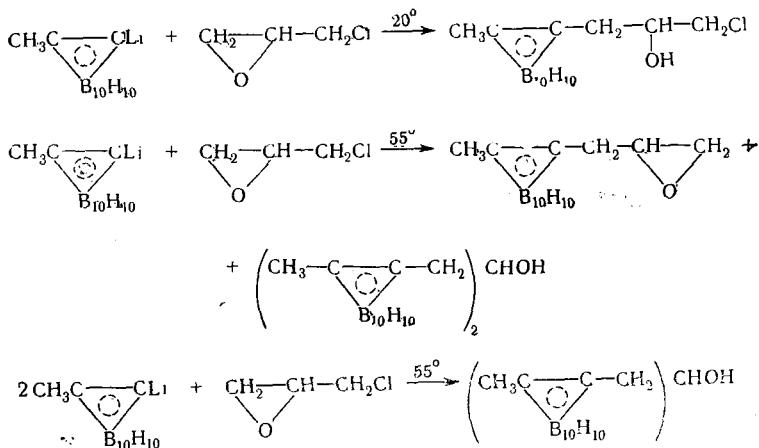
Литийбарены в эфире^{16, 17} и натрийбарены в жидком аммиаке^{20, 21} гладко реагируют с α -окисями, давая с высокими выходами первичные и вторичные спирты с гидроксильной группой, находящейся в β -положении:

ния к атому углерода баренового ядра (лучшие результаты достигаются, если проводить реакцию с литийпроизводными в эфире)⁵⁰:

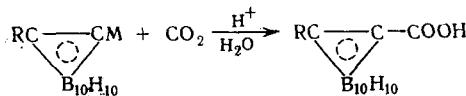


где R=H, CH₃, CH₂=CH, C₆H₅; R'=H, CH₃, C₆H₅; M=Li, Na.

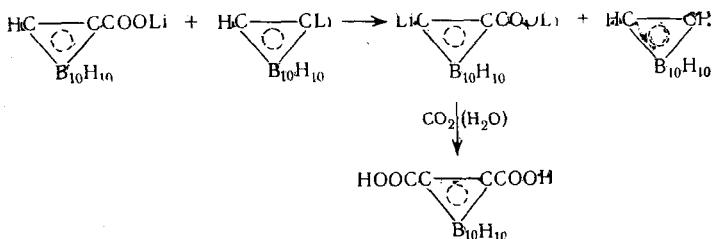
В случае эпихлоргидрина на холода происходит раскрытие окисного кольца без затрагивания атома хлора; при повышении температуры образуется смесь продуктов⁵⁰:



Как уже упоминалось выше (стр. 356) магний^{-22,25}, литий^{-12,15-17} и натрийпроизводные¹⁹ баренов служат важным источником синтеза часто труднодоступных баренкарбоновых кислот:

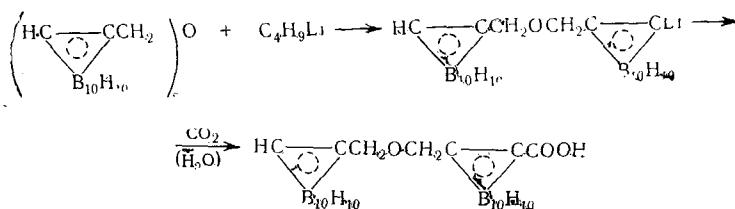


Интересную реакцию наблюдали Хейинг и сотр.¹⁶, которые при попытке синтеза баренкарбоновой кислоты взаимодействием барена с эквивалентным количеством бутиллития и последующей карбонизацией с хорошим выходом получили барендикарбоновую кислоту, что вызвано следующей обменной реакцией, происходящей в момент карбонизации:

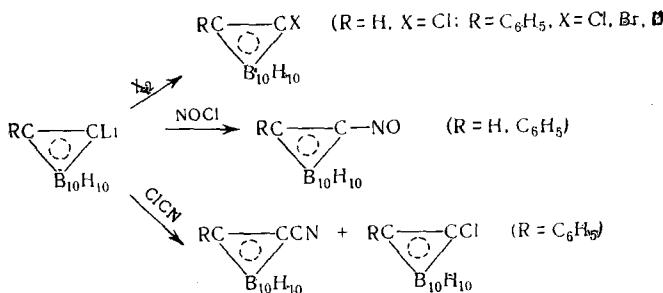


Авторы объясняют повышение протонной подвижности атома водорода в литиевой соли баренкарбоновой кислоты влиянием карбоксильной группы. Подобное явление не наблюдается в отсутствие карбоксильной группы или при удалении ее от баренового ядра. При взаимодействии дифенилметилового эфира с эквивалентным количеством бутиллития

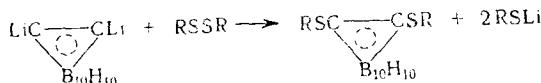
и последующей карбонизации образуется только монокислота⁵¹:



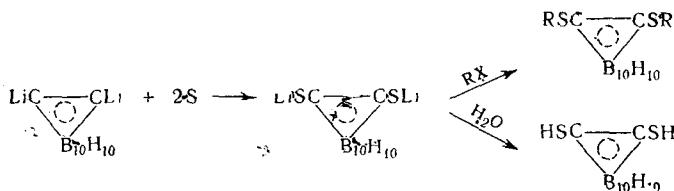
Барениллитиевые производные были также использованы для синтеза галоид^{17, 35, 44, 52}, нитрозо⁵⁴ и цианбаренов⁵⁵:



Смит, Обенленд и Папетти⁵⁶, исходя из дилитийбарена и необарена, получили соединения, содержащие связь бареновый углерод — сера:



где R=CH₃, C₂H₅, C₆H₅CH₂, C₆H₅, CH₃C₆H₄.

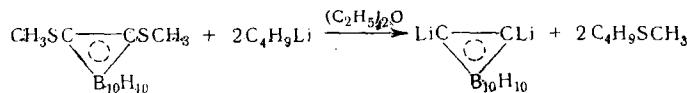


где R=H, X=Cl; R=CH₃, X=I.

В реакцию вступают также моно-, ди- и три-В-бромбарены.

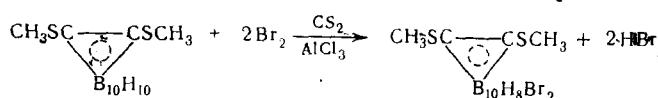
При взаимодействии дилитийбарена с двуххлористой серой были получены полимерные вещества с низким молекулярным весом, содержащие дисульфидную связь.

Под действием бутиллития происходит расщепление связи бареновый углерод — сера. При этом в отличие от алкил- или смешанных алкиларилсульфидов происходит нуклеофильная атака по атому серы и образуется связь углерод — литий⁵⁶:

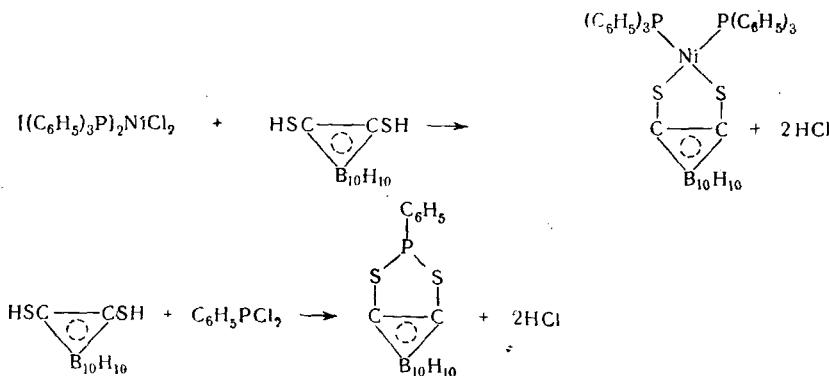


Электроноакцепторное влияние баренового ядра на атом серы проявляется также в неспособности бареновых сульфидов образовывать суль-

фониевые соли при действии брома в кипящем четыреххлористом углероде или сероуглероде. Добавление в последнем случае хлористого алюминия приводит лишь к бромированию баренового ядра:

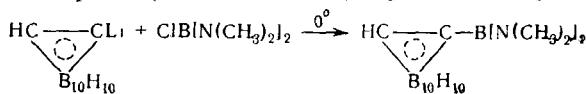


Бис(меркапто)барен легко вступает в реакции с дихлор-*бис*(трифенилfosфин)никелем и дихлорфенилfosфином с образованием соответствующих пятичлененных циклических соединений⁵⁶:

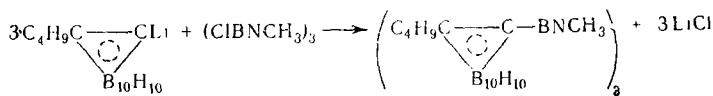


III. БАРЕНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БОРА

Первое соединение со связью бареновый углерод — бор было получено действием хлор-*бис*(диметиламино)борана на барениллитий⁵⁷:



Взаимодействие *n*-бутилбарениллития с N-триметил-В-трихлорборазолом привело к соответствующему баренильному производному боразола⁵⁷:

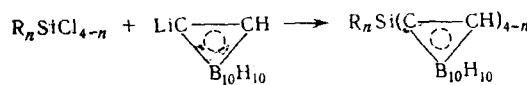


Безуспешной оказалась попытка синтеза трибаренилбора из барениллития и треххлористого бора⁵⁷.

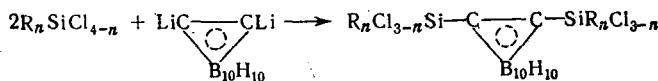
IV. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. Кремний

Специфические особенности бареновых соединений позволяли надеяться, что кремнийорганические полимеры, содержащие баренильные радикалы, будут обладать необычными свойствами. Это побудило Папетти, Хейнинга и сотр.⁵⁸⁻⁶⁰ исследовать свойства разнообразных соединений, содержащих связь Si—C (бареновый), синтезированных ими при действии литийбаренов на различные органические и неорганические производные кремния со связью Si—Cl:

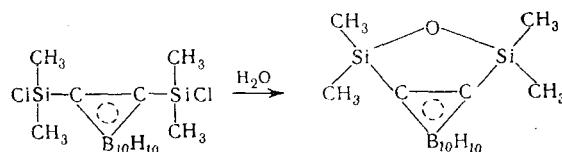


где $n=2$, $R=CH_3$; $n=3$, $R=CH_3, C_6H_5$.

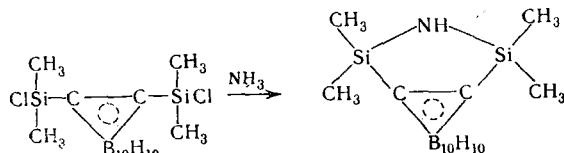


где $n=0$; $n=1$, $R=CH_3$; $n=2$, $R=CH_3, C_6H_5$.

Была предпринята попытка⁵⁸ превратить полученный ди(хлордиметилсилан) барен в соответствующий силанол, необходимый для синтеза полиорганосилоксана. Однако эта попытка не увенчалась успехом из-за склонности диоксиспроизводных к циклизации с образованием пятичленного силоксанового кольца, включающего в себя два атома углерода барена:

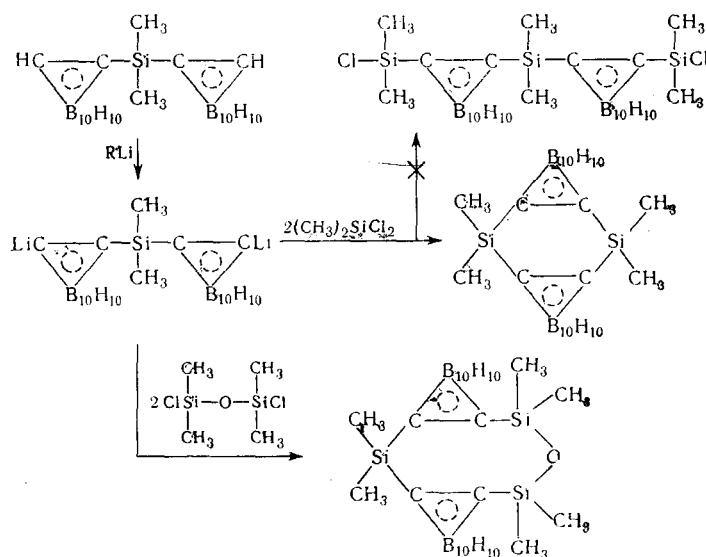


Аналогичная циклизация наблюдалась при действии аммиака⁵⁸:

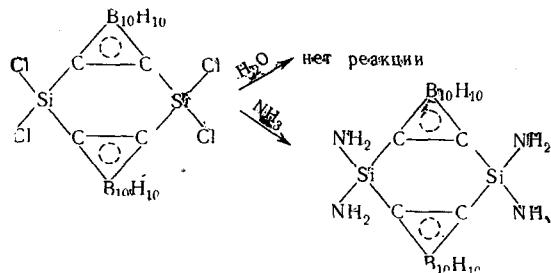


Рядом авторов^{16, 17, 61} были получены подобные соединения, содержащие в цикле, кроме двух бареновых атомов углерода, группировки $-C-C-C-$, $-C-O-C-$. Такая легкость образования пятичленных циклов обусловлена, по-видимому, структурными особенностями барена (расстояние $C-C$, углы связей при атоме C).

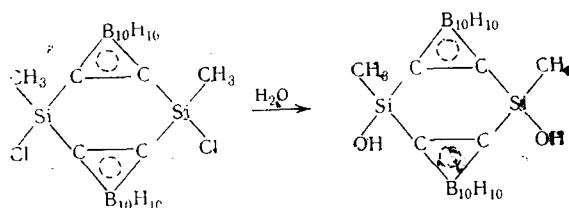
Не увенчалась успехом также попытка получить нециклическое соединение при действии даже избытка дихлордиметилсилана и дихлортетраметилсилоксана на дилитиевое производное дибаренилдиметилсилана⁵⁹:



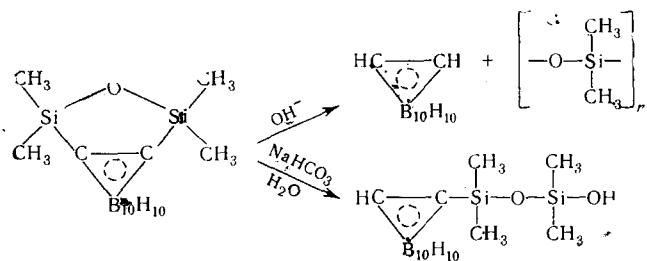
На свойства кремниевых производных барена большое влияние оказывает также сильное электроноакцепторное действие баренильной группы, что проявляется, в частности, в устойчивости к гидролизу связи Si—Cl в димерном баренилдихлордисилене. Однако аммиак количественно реагирует с этим соединением⁶⁰:



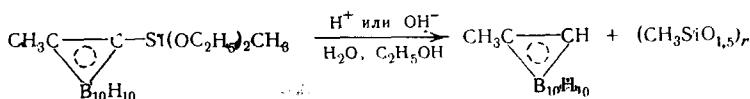
Замена одного атома хлора при каждом атоме кремния на метильную группу приводит к резкому повышению способности связи Si—Cl гидролизоваться под действием воды, что объясняется, по-видимому, увеличением ионности связи Si—Cl:



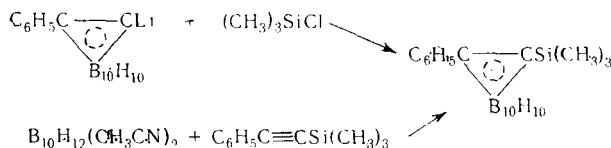
Электроноакцепторным влиянием баренового ядра можно объяснить склонность баренилсиланов к разрыву связи Si—C (бареновый) под действием оснований⁵⁹:



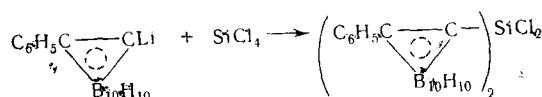
По наблюдениям американских химиков⁶², разрыв связи Si—C вызывают как основания, так и кислоты:



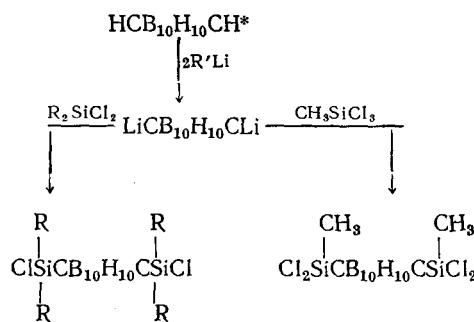
Синтез баренилсиланов был осуществлен также Захаркиным, Брегадзе и Охлобыстиным на примере фенил(trimетилсилил)барена⁶³. Ими же показана принципиальная возможность получения этого соединения из диацетонитрилдекаборана и фенил(trimетилсилил)ацетилена⁶³:



Взаимодействие четыреххлористого кремния с фенилбарениллитием (2, 3 или 4 моля на 1 моль галогенида) приводит только к образованию *бис*(фенилбаренил)дихлорсилана⁶⁴:

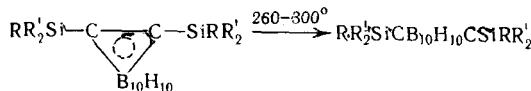


Необаренилсиланы были получены⁶⁰ тем же способом, что и баренилсиланы:



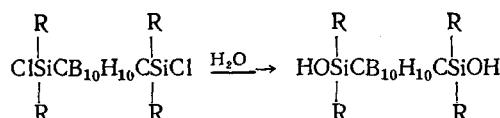
где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

Кроме того, была отмечена⁶⁵ способность баренилсиланов изомеризоваться в необаренилсиланы при 260—300° (сам барен изомеризуется в необарен при 500°)¹²:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5; \text{R} = \text{Cl}, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{CH}_3; \text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$.

Тот факт, что в необаренах атомы углерода отдалены друг от друга, приводит к тому, что диоксипроизводные необаренилсиланов, в противоположность их бареновым аналогам, не проявляют склонности к циклизации⁶⁰:



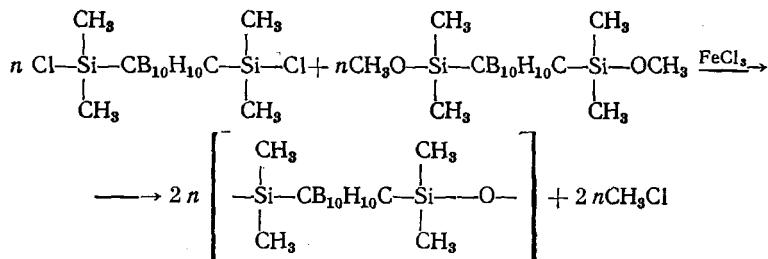
где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

Это позволило использовать необаренилсиланы в синтезе кремниевых полимеров, содержащих в полимерной цепочке икосаэдрическую группу $-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-$.

Однако синтезировать такие полимеры гидролизом *бис*(хлордиметилсилил)необарена не удалось. Применение различных условий гидролиза

* Здесь и далее формулой $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$ обозначается необарен.

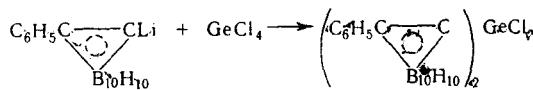
привело только к устойчивым диоксипроизводным⁶⁶. Первый полимер указанного типа был получен Папетти и сотр.⁶⁶ при сополимеризации *bis*(хлордиметилсилил)необарена и *bis*(метоксидиметилсилил)необарена в присутствии каталитических количеств хлорного железа:



Синтезированный полисилоксан представляет собой белое кристаллическое вещество с молекулярным весом 16 000. Тем же способом был получен ряд полимеров, содержащих в различных сочетаниях необарениловую группу и силоксановые остатки.

2. Германий

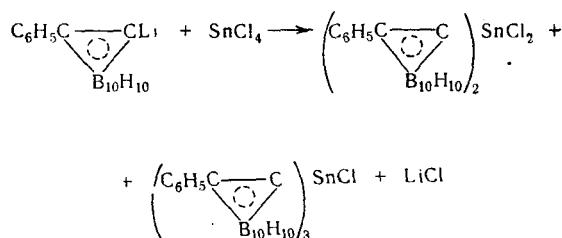
Единственное до сих пор известное баренильное производное герmania было получено при взаимодействии фенилбарениллития и четыреххлористого германия⁶⁴:



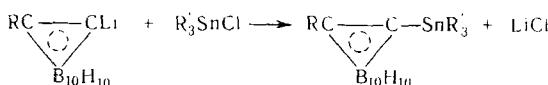
В этом случае так же, как и при взаимодействии с четыреххлористым кремнием (см. стр. 367) не удается заместить более двух атомов хлора из-за стерических препятствий, создаваемых объемистым бареновым ядром.

3. Олово

Увеличение атомного радиуса элемента при переходе от Si к Sn приводит к возможности получения производного олова, связанного с тремя баренильными группами. Так, в результате взаимодействия фенилбарениллития с четыреххлористым оловом образуется смесь соответствующих хлорида и дихлорида⁶⁴:

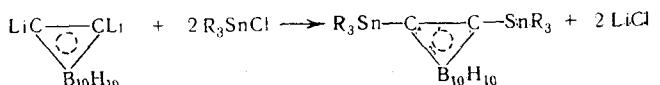


В отсутствие стерических препятствий оловоорганические галогениды легко алкилируются литийбаренами^{63, 64}:

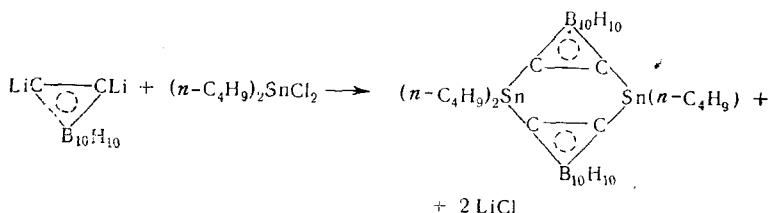


где $\text{R}=\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}'=n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$.

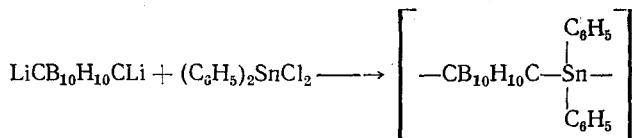
Дилитийбарен реагирует с хлоридами три- и диалкилолова, давая соединения с двумя атомами олова в молекуле^{64, 67}:



где $\text{R}=n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$.

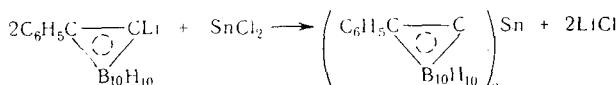


Замена в реакции с дихлоридом диалкилолова дилитийбарена на дилитийнеобарен приводит к получению вместо циклических полимерных продуктов⁶⁸ с молекулярным весом до 5750:



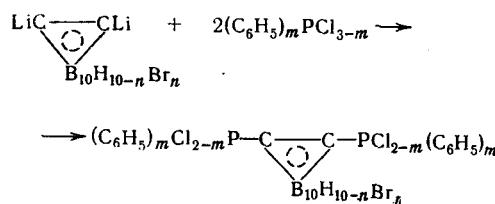
Изучение полученных оловоорганических соединений методом ядерного γ -резонанса ЯГР⁶⁷ показало, что баренильная группа обладает большим электроноакцепторным действием по отношению к атому олова, чем все до сих пор исследованные этим методом органические заместители. По влиянию на электронное окружение ядра олова ее можно сравнить лишь с пентафторфенильной группой. На основании спектров ЯГР можно сделать вывод, что в хлориде три(фенилбаренил)олова и дихлориде ди(фенилбаренил)олова ионности связей Sn—Cl и Sn—C (бареновый) близки, и симметрия электрического поля на ядре Sn значительно выше, чем в аналогичных фенильных производных, вследствие сильного электроноакцепторного влияния баренильной группы.

Взаимодействием фенилбарениллития с безводным хлористым оловом получено бис(фенилбаренил)олово — первое устойчивое в инертной атмосфере производное двухвалентного олова, не склонное к полимеризации⁶⁷:

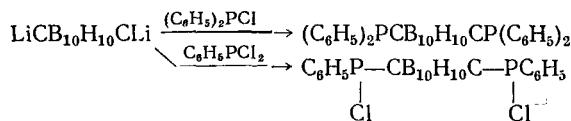


V. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ (ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА)

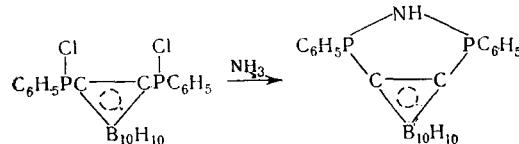
Смешанные фенил(баренил)фосфины получены взаимодействием фенилхлорфосфинов с дилитиевыми производными барена^{69, 70}, необарена⁷¹ и В-полигалоидбаренов³⁰:



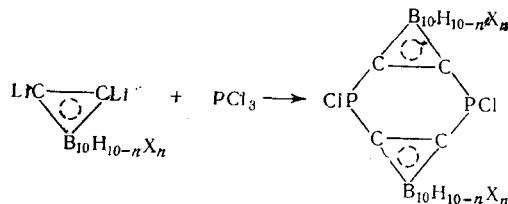
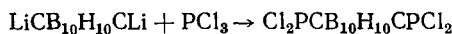
где $n=0, m=1, 2; n=1, 2, 3, m=2; n=2, m=1$.



При действии на P, P' -дифенил- P , P' -дихлорбаренилендиfosфин аммиака образуется типичный для химии баренов пятичленный цикл⁶⁹:

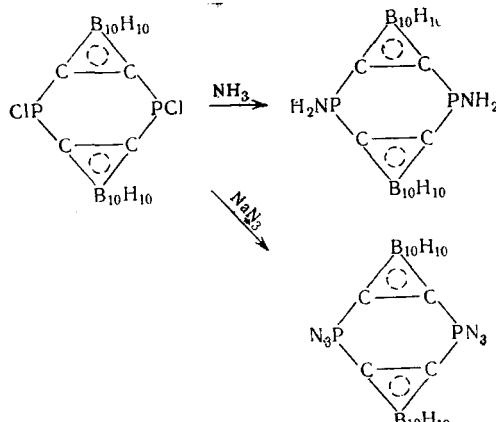


С треххлористым фосфором дилитийнеобарен дает тетра- P -хлор(необаренилен)дифосфин⁷¹, а дилитийбарен — шестичленный цикл, содержащий два атома фосфора^{30, 69, 70}:

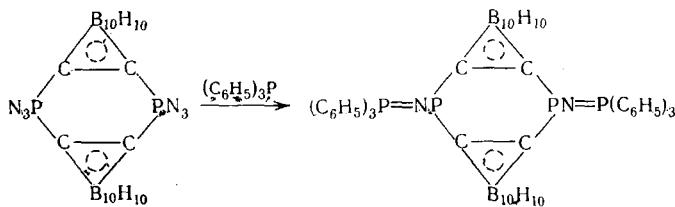


где $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}, n=0-4$.

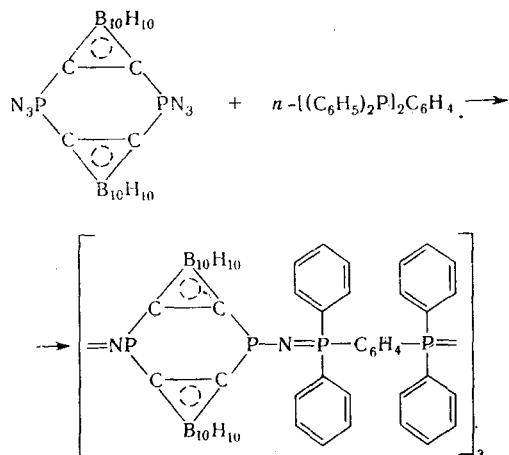
Атомы хлора в получающемся соединении легко замещаются при действии аммиака и азота натрия⁶⁹:



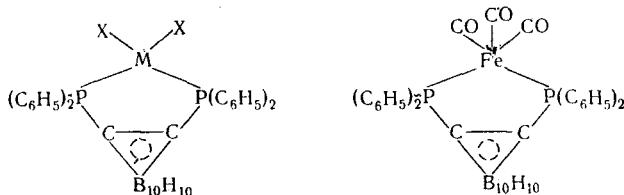
Большой интерес представляют две реакции образующегося азидного производного. Первая из них приводит к устойчивому фосфиниминному соединению⁶⁹:



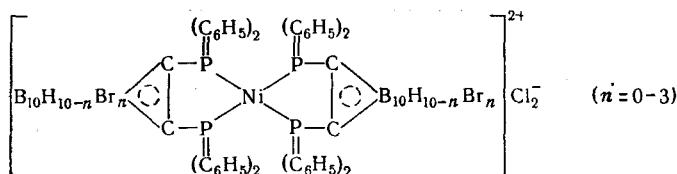
В результате второй реакции⁶⁹ получается олигомер с молекулярным весом ~2500, который был использован в качестве связующего вещества при изготовлении асбестовых материалов, устойчивых при высокой температуре⁷²:



Смит⁷³, а также Захаркин и Жигарева⁷⁴ обнаружили способность P, P'-тетрафенил(баренилен)дифосфина образовывать стабильные пятичленные хелатные комплексы с переходными металлами:

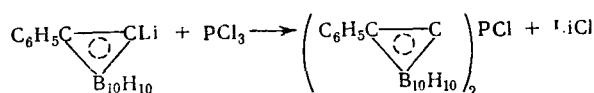


M=Ni, X=CO, Cl; M=Pd, X=Cl.

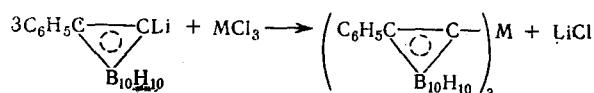


Аналогично баренильным производным элементов IV группы влияние стерических факторов, создаваемых объемистой баренильной группой,

проявляется в невозможности заместить все три атома хлора при взаимодействии фенилбаренииллития с треххлористым фосфором⁶⁴:



Однако увеличение атомного радиуса элемента при переходе к мышьяку и сурьме компенсирует влияние стерических факторов, и галогениды мышьяка и сурьмы легко образуют тризамещенные производные⁶⁴:

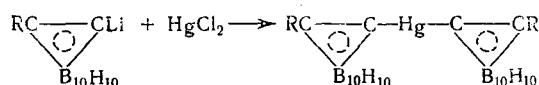


где $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$.

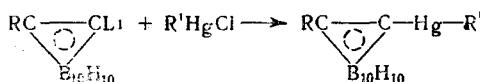
VI. ПРОИЗВОДНЫЕ РТУТИ

В связи с той ролью, которую играют ртутьорганические соединения при изучении свойств металл-углеродной связи, большое значение для понимания особенностей химического поведения связи металл—бареновый углерод приобретают ртутьорганические производные баренов.

Впервые они были получены Захаркиным, Брегадзе и Охлобыстиным^{63, 64, 75, 76} действием С-литиевых производных баренов на хлорную ртуть или галогениды алкилртути:



где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{C}_6\text{H}_5$.



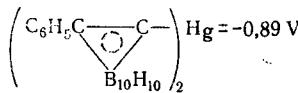
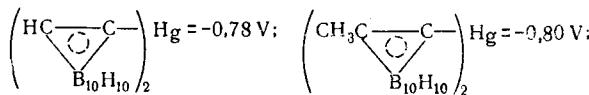
$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{CH}_3; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, ферроценил.

Симметричные барениилрутные соединения отличаются высокой стабильностью и не изменяются даже при длительном нагревании до 300—350°. Смешанные соединения RHgR' (R — баренильные радикалы) не склонны к диспропорционированию на R_2Hg и $\text{R}'_2\text{Hg}$ даже в расплаве (150—200°)⁷⁵.

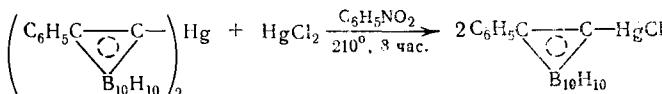
Необычным для химии ртутьорганических соединений является отсутствие в реакционной смеси хлористой фенилбарениилртути при действии фенилбаренииллития на сулему; при этом сразу образуется бис(фенилбаренил)ртуть, а избыточная сулема не вступает в реакцию. Аналогичное явление происходит и в случае винил- и метилбаренииллития. Таким образом, налицо большая легкость алкилирования хлористой алкилбарениилртути по сравнению с исходной сулемой, что не имеет аналогий в ртутьорганической химии.

Сильное электроноакцепторное влияние баренильной группы по отношению к атому ртути подтверждается исследованием барениилрутных

соединений методом полярографического восстановления. Получены следующие значения потенциала полуволны (в диметилформамиде)⁷⁶:

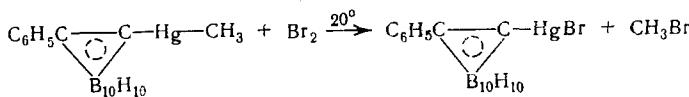


Столь привычное для химии обычных ртутьорганических соединений расщепление связи С—Hg под действием электрофильных реагентов (хлористый водород, бром, сулфем) в случае ртутных производных баренов, особенно симметричных, идет с трудом или не идет вообще. Так, хлористая фенилбаренилртуть не образуется при длительном кипячении *bis*(фенилбаренил)ртути с сулфем в спирте. Ее удалось получить лишь при нагревании реагентов в кипящем нитробензоле (8 час.)^{75, 76}:

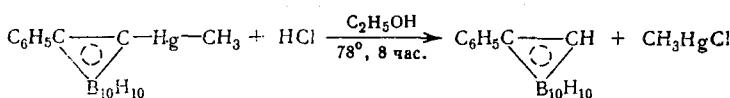


Связь Hg—С в симметричных баренилрутных соединениях не разрывается при действии брома в кипящем хлористом метилене и бензole и при кипячении со спиртовым раствором хлористого водорода (20 час.).

При действии брома на метил(фенилбаренил)ртуть на холду происходит исключительно разрыв связи CH₃—Hg. Связь Hg—С (бареновый) остается неизменной, и почти с количественным выходом образуется бромистая фенилбаренилртуть⁷⁶:

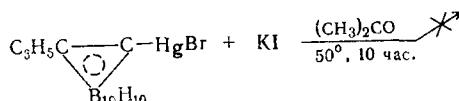
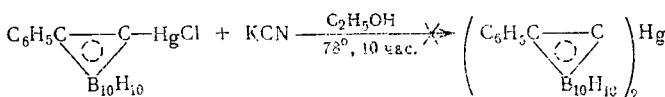


Однако при действии спиртового хлористого водорода на метил(фенилбаренил)ртуть происходит разрыв связи Hg—С (бареновый) и образуется фенилбарен⁶³:



Полученные результаты заставляют сделать вывод о различном механизме разрыва связи Hg—С под действием брома и протонных кислот.

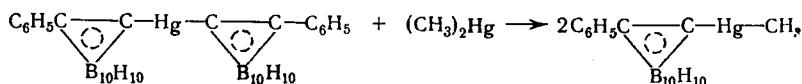
Хлористая и бромистая фенилбаренилртуть оказались устойчивы к действию таких сильных симметризующих агентов, как цианистый и иодистый калий⁷⁶:



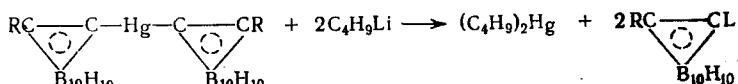
Одной из причин аномальных свойств баренилрутутных соединений в реакциях электрофильного замещения у баренового атома углерода является, по-видимому, необычное валентное состояние шестикоординационного баренового атома углерода, который не способен участвовать в образовании циклического переходного состояния, поскольку в таком состоянии необходимо маловероятное и беспрецедентное увеличение координационного числа углерода до семи. Кроме того, образованию такого переходного комплекса препятствуют и пространственные факторы, создаваемые икосаэдрическим бареновым ядром. Необходимо считаться также и с сильным электроноакцепторным влиянием баренового ядра, препятствующим локализации отрицательного заряда на бареновом атоме углерода.

Все сказанное не исключает, однако, возможности мономолекулярной реакции (*Se* 1), каковая, по-видимому, и происходит, если реакция с электрофильным реагентом все же идет (реакция с сулемой в кипящем нитробензole, протолиз).

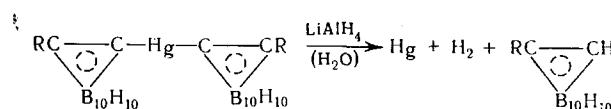
В жестких условиях (230° , 9 час.) в реакцию с бис(фенилбарнил)ртутью вступает и диметилртуть, давая метил(фенилбарнил)ртуть⁷⁷:



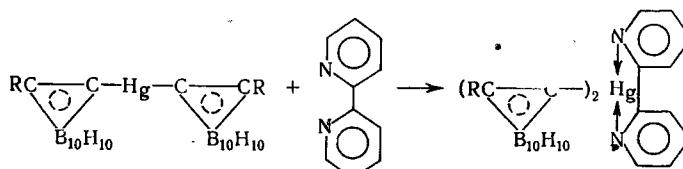
С гораздо большей легкостью происходит разрыв связи Hg—C (бареновый) при нуклеофильной атаке по атому ртути. Так, реакция симметричных баренильных производных ртути с таким нуклеофильным реагентом, как бутиллитий, идет уже на холода и приводит к продуктам исчерпывающего обмена радикалами⁷⁷:



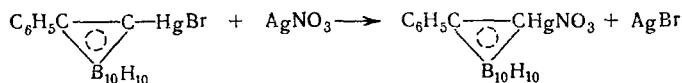
С легкостью протекает восстановление бис(метилбаренил)- и бис(фенилбаренил)рутти алюмогидридом лития⁷⁷:



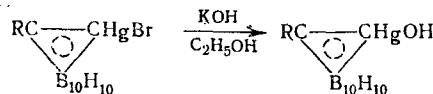
Координационная ненасыщенность атома ртути, связанного с двумя баренильными радикалами, настолько велика, что даже симметричные баренилртутные соединения легко образуют комплексы с α, α' -дицир-диолом⁷⁷:



Замена галогена в галогенидах баренилрутти протекает при действии на них водно-спиртового раствора азотнокислого серебра⁷⁷:

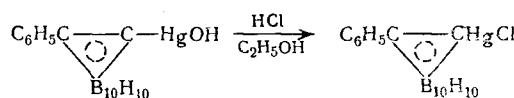


Однако образующийся нитрат нестойк и даже при комнатной температуре разлагается с выделением окислов азота. Действие спиртовой щёлочи на бромиды баренилртути приводит к легкой замене брома на гидроксил⁷⁷:

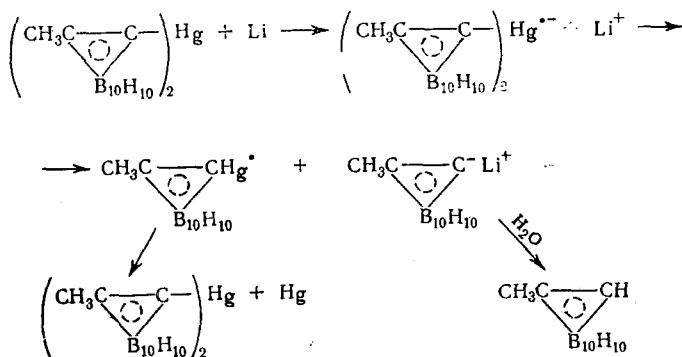


где $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

Получающиеся гидроокиси представляют собой неустойчивые на воздухе трудно идентифицируемые вещества. Взаимодействие гидроокиси фенилбаренилртути с соляной кислотой приводит к хлористой фенилбаренилртути:

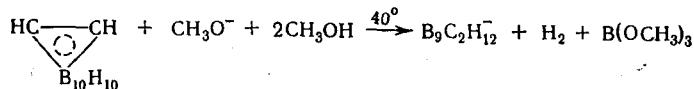


Устойчивые к действию металлов (Li , Al) при нагревании в инертной среде (ксилол), симметричные баренильные производные ртути реагируют уже на холду с литием в диметоксиэтане, что было показано на примере бис(метилбаренил)ртути⁷⁷. Скорость процесса, по-видимому, определяет передача электрона металла молекуле ртутьорганического соединения:

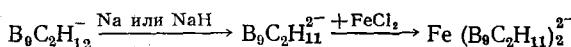


VII. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИКАРБАУНДЕКАБОРАНА

Действие спиртовой щелочи на барен вызывает частичное расщепление его с образованием аниона дикарбаундекаборана⁷⁸:



Используя этот анион, Хоуторну и сотр. удалось синтезировать ряд его «сэндвичевых» производных, являющихся аналогами циклопентадиенильных соединений переходных металлов (Fe, Mn, Re, Co). Первый представитель этого ряда был получен⁷⁹ взаимодействием хлористого железа с двузарядным анионом $B_9C_2H_{11}^{2-}$ образующимся из $B_9C_2H_{12}^-$ при действии металлического натрия или гидрида натрия:



Окисление дианиона $Fe(B_9C_2H_{11})_2^{2-}$ кислородом воздуха приводит к аналогу катиона феррициния $Fe(B_9C_2H_{11})_2^{1-}$. Соли этого аниона устойчивы к действию кислот, оснований и не изменяются при нагревании до 300°.

При кипячении смеси циклопентадиенилнатрия и динатриевой соли аниона $B_9C_2H_{11}^-$ в тетрагидрофуране с хлористым железом образуется соответствующее смешанное производное⁸⁰ $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\pi\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{1-}$.

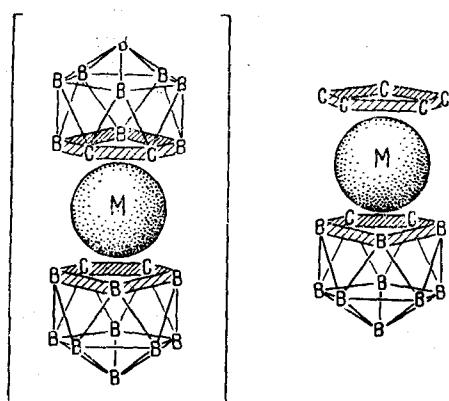


Рис. 2. Строение «сэндвичевых» производных аниона дикарбаундекаборана

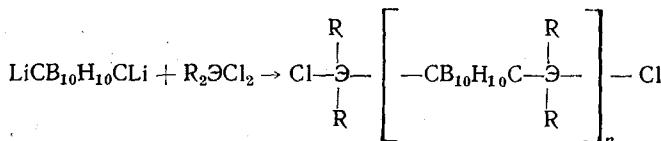
Изучение кристаллической структуры этого соединения показало⁸¹, что атом железа находится приблизительно на одинаковом расстоянии как от пяти атомов углерода циклопентадиенильного кольца (2,07 Å), так и от двух атомов углерода (2,04 Å) и трех атомов бора (2,09 Å) дикарбаундекаборана. Это и ряд других исследований^{79, 80, 82} позволили установить строение указанных соединений (см. рис. 2).

Были получены также сэндвичевые производные других металлов⁸³⁻⁸⁶: $(B_9C_2H_{11})Mn(CO_3)^-$, $(B_9C_2H_{11})Re(CO)_3^-$, $(B_9C_2H_{11})_2Co^-$, $(C_5H_5)\text{CO}(B_9C_2H_{11})$ и $[\pi\text{-}(C_6H_5)C_4]\cdot Pd\cdot [\pi\text{-}B_9C_2H_{11}]$.

Таким образом, элементоорганическая химия новых некопланарных ароматических соединений — баренов — за короткий срок накопила значительный и интересный материал; работы в этом направлении интенсивно развиваются.

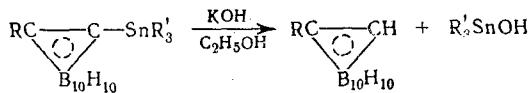
* * *

За последнее время выполнен ряд интересных работ в области баренильных производных элементов IV группы. Так, группой американских химиков⁸⁹ получены германиевые и оловянные полимеры, содержащие необареновую группировку в главной цепи, с молекулярным весом до 9000:

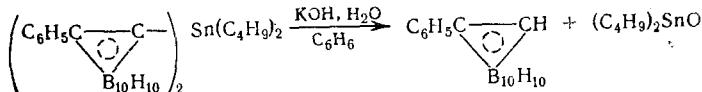


где $\mathcal{E}=Ge, Sn$; $R=CH_3, C_6H_5$.

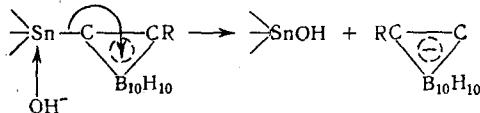
Брегадзе и Охлобыстин⁹⁰ показали, что связь Sn—C в баренильных производных олова легко расщепляется при действии водных и спиртовых растворов щелочей с образованием соответствующих баренов и оловоорганических гидроокисей:



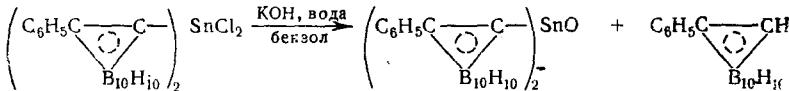
где R=C₆H₅, H; R'=C₃H₇, C₆H₅.



По-видимому, расщепление связей Sn—C происходит при прямой нуклеофильной атаке атома олова, что имеет следствием гетеролитическую диссоциацию с образованием барениль-аниона:



Лабильность связи Sn—C (бареновый) по отношению к нуклеофильной атаке настолько значительна, что при обработке бензольного раствора дихлорида ди(фенилбаренил)олова водным раствором щелочи происходит конкурирующее расщепление связей Sn—C и Sn—Cl:



Связи Sn—C в дихлориде ди(фенилбаренил)олова расщепляются даже при хроматографировании его на окиси алюминия, что приводит к образованию фенилбарена.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Станко, В. А. Братцев, Г. А. Аниорова, А. М. Цукерман, ЖОХ, **36**, 1865 (1966).
2. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, Ю. Т. Стручков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 2069.
3. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, О. Ю. Охлобыстин, Там же, **1963**, 2238.
4. T. L. Heying, J. W. Ager, мл. S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, Inorg. Chem., **2**, 1089 (1963).
5. M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M. S. Cohen, Там же, **2**, 1111 (1963).
6. R. Hoffman, W. N. Libscomb, J. Chem. Phys., **36**, 3489 (1962).
7. J. A. Potenza, W. N. Libscomb, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1874 (1964).
8. J. A. Potenza, W. N. Libscomb, Inorg. Chem., **3**, 1673 (1964).
9. J. A. Potenza, W. N. Libscomb, Там же, **3**, 1679 (1964).
10. В. И. Станко, Ю. Т. Стручков, ЖОХ, **35**, 930 (1965).
11. Л. В. Вилков, В. С. Маstryukov, П. А. Акишин, А. Ф. Жигач, Ж. структ. химии, **6**, 447 (1965).
12. D. Grafstein, J. Dvorak, Inorg. Chem., **2**, 1128 (1963).
13. H. Schroeder, G. D. Vickers, Там же, **2**, 1317 (1963).
14. K. Issleib, R. Linder, A. Tzschach, Z. für Chemie, **6**, 1 (1966).
15. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, А. И. Климова, Ю. А. Чаповский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 2236.
16. T. L. Heying, J. W. Ager, мл. S. L. Clark, R. P. Alexander, S. Panetti, J. A. Reid, S. J. Trotz, Inorg. Chem., **2**, 1097 (1963).

17. D. Grafstein, J. Bobinski, J. Dvorak, H. Smith, N. Schwartz, M. S. Cohen, M. M. Fein, Там же, 2, 1120 (1963).
18. E. W. Cox, T. L. Neying, Ам. пат. 3137734 (1964); С. А., 61, 4392 (1964).
19. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, Ю. А. Чаповский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 582.
20. L. I. Zakharkin, Tetrahedron Letters, 1964, 2255.
21. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 158.
22. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, А. И. Климова, Там же, 1964, 771.
23. В. И. Станко, А. И. Климова, ЖХХ, 36, 159 (1966).
24. О. Ю. Okhlobystin, L. J. Zakharkin, J. Organometal. Chem., 3, 257 (1965).
25. В. И. Станко, ЖХХ, 35, 1139 (1965).
26. М. М. Fein, D. Grafstein, J. E. Paustian, J. Bobinski, B. M. Lichtenstein, N. Mayes, N. N. Schwartz, M. S. Cohen, Inorg. Chem., 2, 1115 (1963).
27. Л. И. Захаркин, А. А. Пономаренко, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2210.
28. В. И. Станко, В. В. Копылов, А. И. Климова, ЖХХ, 35, 1433 (1965).
29. J. A. Duropt, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 86, 1643 (1964).
30. H. D. Smith, T. A. Knowles, H. Schroeder, Inorg. Chem., 4, 107 (1965).
31. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2190.
32. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, ЖХХ, 35, 1123 (1965).
33. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1114.
34. В. И. Станко, Г. А. Анорова, ЖХХ, 36, 946 (1966).
35. H. Schroeder, J. R. Reiner, R. P. Alexander, T. L. Heying, Inorg. Chem., 3, 1464 (1964).
36. Л. И. Захаркин, Н. А. Огородникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 346.
37. В. И. Станко, А. И. Климова, ЖХХ, 35, 1141, 1965.
38. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 568.
39. Л. И. Захаркин, Ю. А. Чаповский, Там же, 1964, 772.
40. L. I. Zakharkin, Yu. A. Chaپovskiy, Tetrahedron Letters, 1964, 1147.
41. Л. И. Захаркин, ДАН, 162, 817 (1965).
42. Л. И. Захаркин, А. И. Львов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 151.
43. L. I. Zakharkin, A. I. L'vov, J. Organometal. Chem., 5, 313 (1966).
44. Л. И. Захаркин, А. И. Львов, Л. С. Подвицкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1905.
45. J. R. Reiner, R. P. Alexander, H. Schroeder, Inorg. Chem., 5, 1460 (1966).
46. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, ЖХХ, 36, 944 (1966).
47. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, ЖХХ, 36, 946 (1966).
48. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, ЖХХ, 37, 554 (1967).
49. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, ЖХХ, 37, 1211 (1967).
50. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, ЖХХ, 36, 1285 (1966).
51. D. Grafstein, J. Bobinski, J. Dvorak, J. E. Paustian, H. F. Smith, S. Karlan, C. Vogel, M. M. Fein, Inorg. Chem., 2, 1125 (1963).
52. Л. И. Захаркин, Л. С. Подвицкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1464.
53. J. M. Kauffman, J. Creep, M. S. Cohen, M. M. Fein, E. L. Cottrell, J. Am. Chem. Soc., 86, 4210 (1964).
54. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, ДАН, 164, 577 (1965).
55. Л. И. Захаркин, А. И. Львов, ЖХХ, 36, 761 (1966).
56. H. D. Smith, мл., C. O. Obenland, S. Papetti, Inorg. Chem., 5, 1013 (1966).
57. J. L. Woole, R. J. Brotherton, L. L. Pettersson, Там же, 4, 910 (1965).
58. S. Papetti, T. L. Heying, Там же, 2, 1105 (1963).
59. S. Papetti, B. B. Schaeffer, H. J. Troscianiec, T. L. Heying, Там же, 3, 1444 (1964).
60. S. Papetti, T. L. Heying, Там же, 3, 1448 (1964).
61. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, Ю. А. Чаповский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 944.
62. N. N. Schwartz, E. O'Brien, S. Karlan, M. M. Fein, Inorg. Chem., 4, 661 (1965).
63. Л. И. Захаркин, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1539.
64. L. I. Zakharkin, V. I. Bregadze, O. Yu. Okhlobystin, J. Organometal. Chem., 4, 211 (1965).
65. B. M. Salinger, C. L. Frye, Inorg. Chem., 4, 1815 (1965).
66. S. Papetti, B. B. Schaeffer, A. P. Gray, T. L. Heying, J. Polym. Sci., A1, 4, 1623 (1966).
67. А. Ю. Александров, В. И. Брегадзе, В. И. Гольданский, Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, В. В. Храпов, ДАН, 165, 593 (1965).
68. S. Bresadola, F. Rossetto, G. Tagliavini, Chem. Comm., 1966, 623.
69. R. P. Alexander, H. Schroeder, Inorg. Chem., 2, 1107 (1963).

70. R. P. Alexander, H. Schroeder, Angew. Chem., **76**, 278 (1964).
71. R. P. Alexander, H. Schroeder, Inorg. Chem., **5**, 493 (1966).
72. R. P. Alexander, H. Schroeder, Ам. пат. 323394 (1963); Inorg. Chem., **4**, 107 (1965).
73. H. D. Smith, мл., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1817 (1965).
74. Л. И. Захаркин, Г. Г. Жигарева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 932.
75. Л. И. Захаркин, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, ЖОХ, **36**, 761 (1966).
76. L. I. Zakharkin, V. I. Bregadze, O. Yu. Okhlobystin, J. Organometal. Chem., **6**, 228 (1966).
77. В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, **177**, 347 (1967).
78. R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1642 (1964).
79. M. F. Hawthorne, D. C. Young, R. A. Wegner, Там же, **87**, 1818 (1965).
80. M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, Там же, **87**, 3987 (1965).
81. A. Zalkin, D. H. Templeton, T. E. Hopkins, Там же, **87**, 3988 (1965).
82. A. H. Maki, T. E. Bergu, Там же, **87**, 4437 (1965).
83. M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, Там же, **87**, 2496 (1965).
84. M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, Chem. Comm., **1965**, 443.
85. A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, Inorg. Chem., **5**, 1189 (1966).
86. R. A. Wegner, M. F. Hawthorne, Chem. Comm., **1966**, 861.
87. Л. И. Захаркин, А. В. Гребенников, А. В. Казанцев, А. И. Львов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2079.
88. Л. И. Захаркин, А. В. Гребенников, А. В. Казанцев, Там же, **1967**, 2077.
89. H. Schroeder, S. Rapetti, R. P. Alexander, J. F. Sieckhaus, T. L. Neuring, 3-rd Internat. Sympos. on Organometal. chem., Abstracts, Munich, 1967, стр. 82.
90. В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2084.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва