

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* — наличие в ее элементарном состоянии двух атомов углерода, каждый из которых связан одновременно с шестью другими атомами (рис. 1).

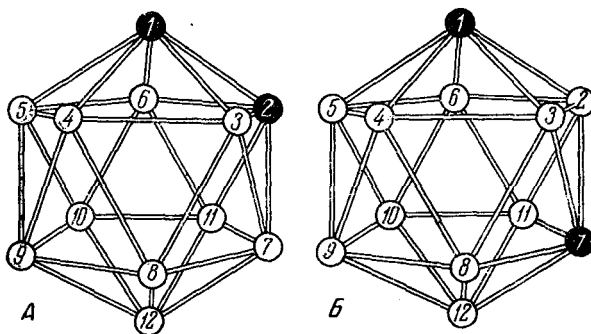


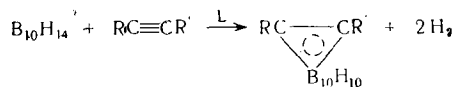
Рис. 1. А — барен, Б — необарен

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:

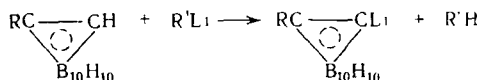


Химическое строение барена, теоретически обоснованное Липскомбом⁶, было подтверждено рентгенографически⁷⁻¹⁰ и методом дифракции электронов¹¹, хотя первые рентгеноструктурные данные в дальнейшем оказались ошибочными². Десять атомов бора и два атома углерода барена образуют почти правильный икосаэдр (расстояния С—С=1,64—1,70 Å; В—С=1,70—1,71 Å; В—В=1,70—1,79 Å), причем длина связи С—С 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 неobarен, 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 С—Н, 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

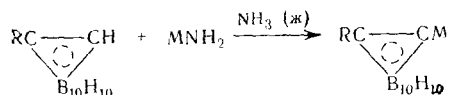
Литийорганические производные баренов, которые широко используются для синтеза разнообразных баренильных соединений, легко получаются при действии бутиллития¹⁵⁻¹⁷ или фениллития¹⁶⁻¹⁸ как на сам барен, так и на моноалкил- и моноарилбарены:



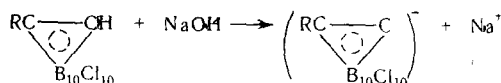
Обычно реакция осуществляется взаимодействием бензольного раствора бутиллития с баренами при 60—80°¹⁵.

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 неobarена 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}:

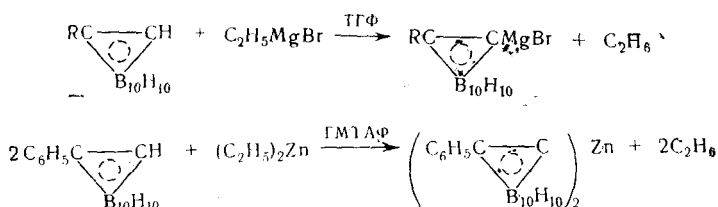


Легкость металлирования баренов амидами металлов и литийалкилами указывает на кислый характер атомов водорода, связанных с углеродными атомами баренового ядра, что обусловлено сильным электроноакцепторным действием последнего. Замещение атомов водорода, связанных с бором, на атомы хлора усиливает электроноакцепторное 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:



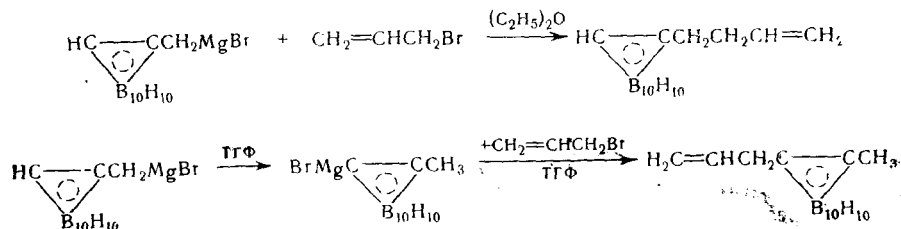
где R=H, C₆H₅.

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 фенолбареном в среде гексаметилтриамидофосфата²⁴:

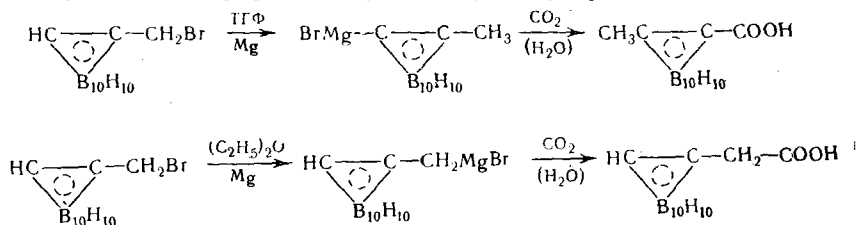


где R=H, CH₃.

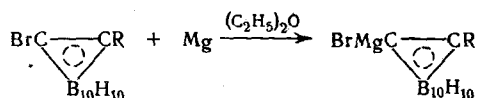
Интересная реакция была обнаружена группой американских химиков¹⁷ при получении реактива Гриньяра из бромметилбарена. Оказалось, что броммагнийметилбарен в тетрагидрофуране (в отличие от эфира) претерпевает изомеризацию и при взаимодействии с бромистым аллилом дает вместо 4-баренилбутена-1 метилаллилбарен:



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:



Баренилмагнигалогеиды были получены также непосредственно из соединений, содержащих связь бареновый атом углерода — галогид:

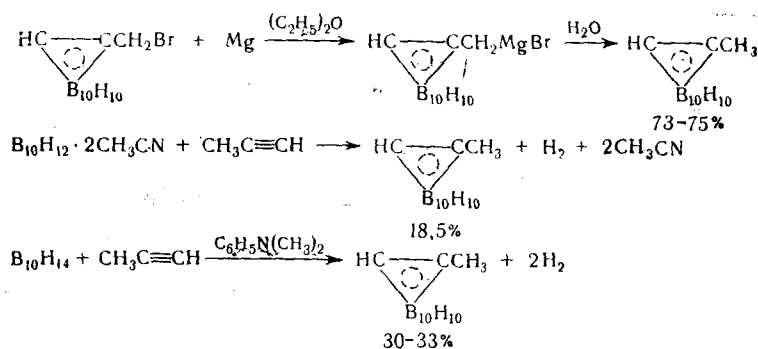


где $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$; $n\text{-C}_4\text{H}_9$.

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

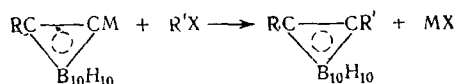
Легкость получения баренильных производных элементов I—II групп позволила синтезировать на их основе большое количество разнообразных баренильных соединений.

Уже упоминавшаяся выше реакция карбонизации броммагни-метилбарена 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 метилацетилена с декабораном в присутствии льюисовских оснований^{27, 28}.



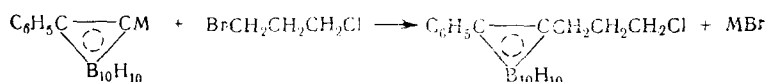
Алкилирование С-металлических производных баренов было исследовано рядом американских химиков^{12, 16–18, 29, 30}, и впоследствии более подробно изучено Захаркиным и Казанцевым. Ими синтезировано большое число алкильных и арильных производных барена^{20, 21, 31} и необарена³² на основе реакции:

* 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 галогидными алкилами³⁸.



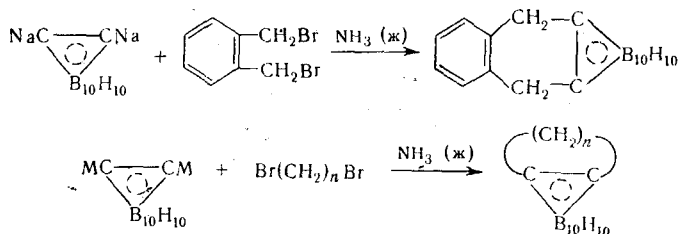
где M=Li, Na, K.

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



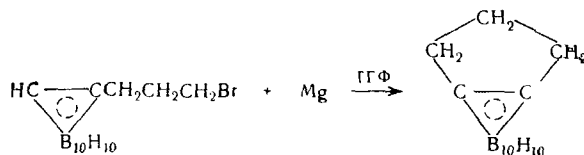
где M=Li, Na.

Со 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}:



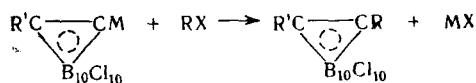
где M=Na, K; $n=3, 4$.

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

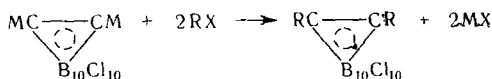
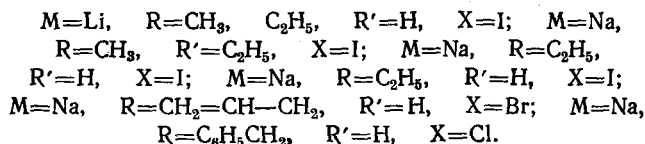


Авторы объясняют такую циклизацию металлизацией образовавшимся реактивом Гриньяра другой молекулы галоидбарена и последующим отщеплением бромистого магния.

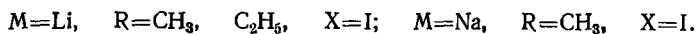
C-Алкилирование В-декахлорбарена гладко протекает при действии галоидных алкилов как на литиевые соли декахлорбарена в среде эфира и толуола³⁵, так и на аналогичные натриевые производные в спиртовой или водно-спиртовой среде³⁶:



где

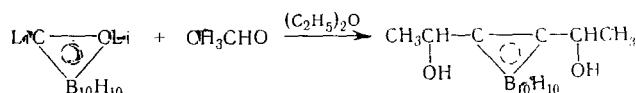


где

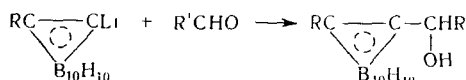


Литиевые производные барена легко вступают в реакции с различными альдегидами, что позволяет получить спирты, содержащие гидроксильную группу в α -положении к атому углерода баренового ядра^{20,21,37,38}.

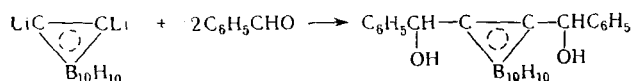
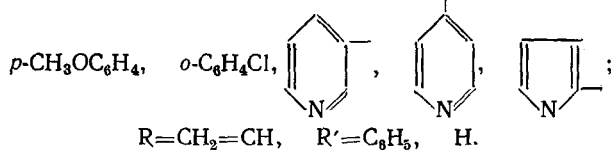
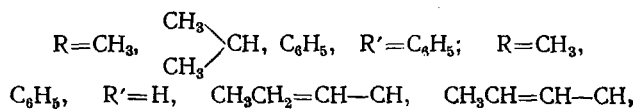
Хейнинг и сотр.¹⁶, впервые осуществившие реакцию подобного типа, использовали для нее дилитийбарен, из которого реакцией с ацетальдегидом был получен соответствующий диол:



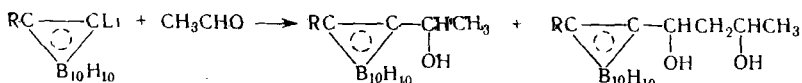
Впоследствии эта реакция была распространена на ряд алифатических, ароматических и гетероциклических альдегидов^{37,38}:



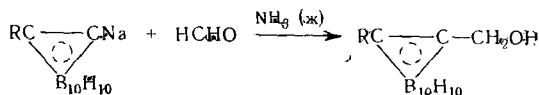
где



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

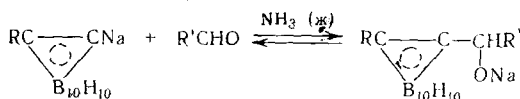
где $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

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

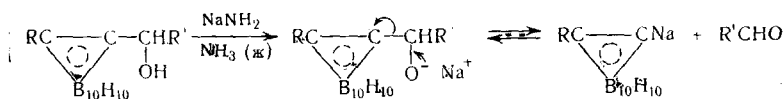


где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

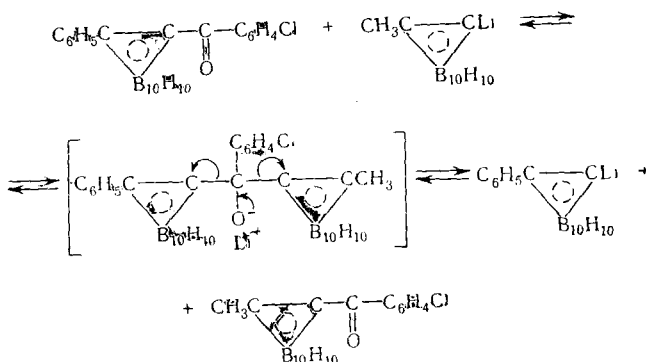
С другими альдегидами выходы оказались существенно ниже, главным образом за счет того, что реакция натрийпроизводных баренов с альдегидами в жидком аммиаке обратима:



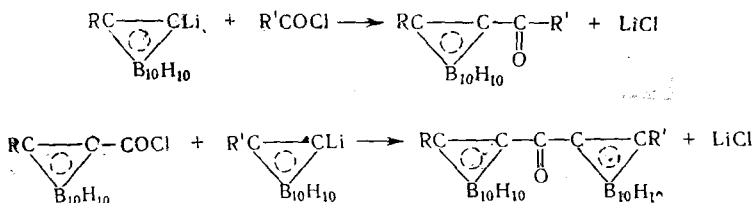
Указанное явление, по-видимому, представляет собой частный случай общей склонности к расщеплению связи $\text{C}-\text{C}$ в карбонильных производных и спиртах баренового ряда под действием оснований³⁹⁻⁴¹, что объясняется сильным электроноакцепторным влиянием баренового ядра:

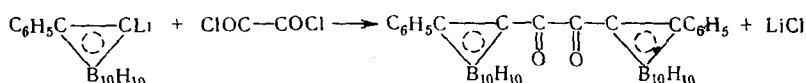


Аналогично можно объяснить неудачные попытки синтеза третичных бареновых спиртов при взаимодействии барениллитиевых производных с бареновыми кетонами^{42, 43}:

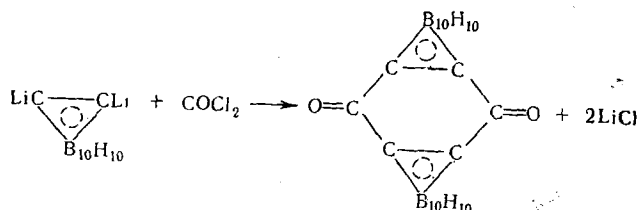


По той же причине не наблюдается образование третичных спиртов при действии литийбаренов на хлорангидриды кислот, и реакция останавливается на стадии кетона, что было использовано Захаркиным и Львовым^{42, 44} для синтеза большого числа кетонов баренового ряда:



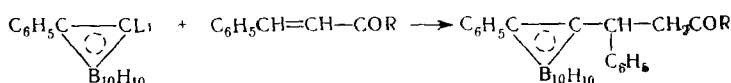


Взаимодействие дилирийбарена с фосгеном приводит к циклическому diketону ⁴⁵:



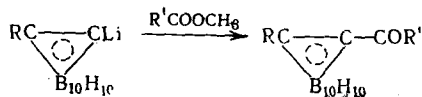
Последний, однако, не вступает в реакцию с несимм.-диметилгидразином, характерную для карбонильной группы, что обусловлено влиянием баренильного ядра.

При действии фенилбарениллития на бензальацетофенон и бензальпинаколин в бензольном растворе гладко образуются соответствующие γ -кетоны ⁴⁶:

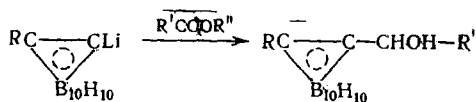


где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

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 изопропиловых эфиров ароматических кислот ⁴⁷:

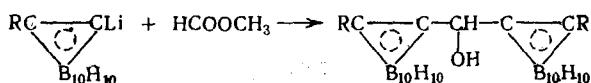


где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-BrC}_6\text{H}_4$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$.



где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 ; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$.

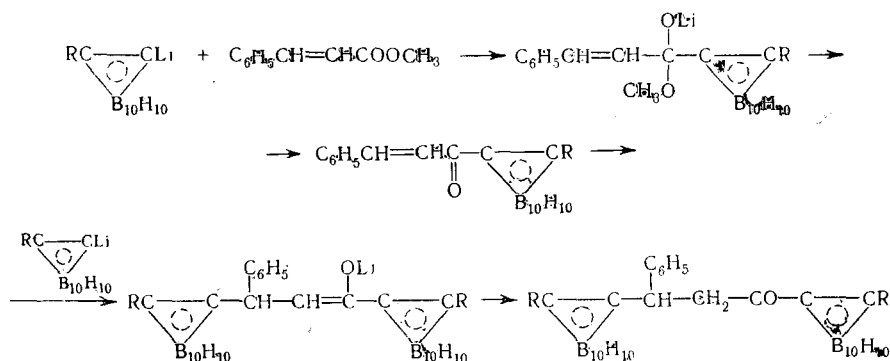
Литийбарены с метил- и этилформиатом, подобно реактивам Гриньяра, дают вторичные бис-бареновые спирты ⁴⁸:



где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 .

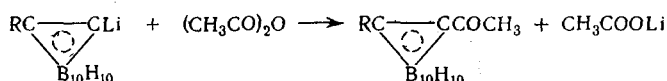
Взаимодействие литийпроизводных баренов с метиловым эфиром коричной кислоты протекает в две стадии: сначала происходит 1,2-присоединение литийбарена по карбонильной группе сложного эфира с обра-

зованием α, β -непредельного баренового кетона, а затем 1,4-присоединение второй молекулы литийбарена ⁴⁶:



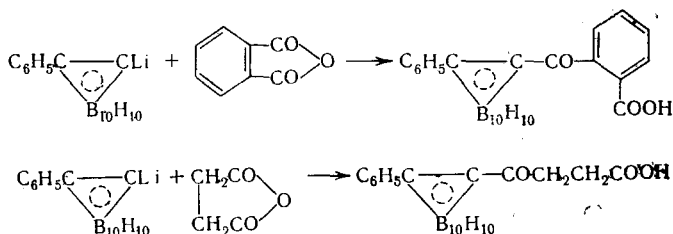
где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

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

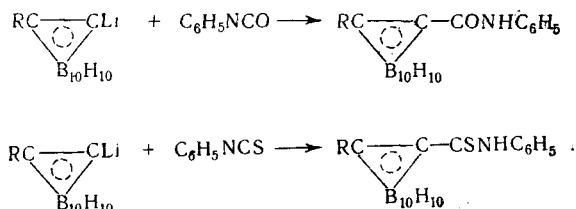


где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

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



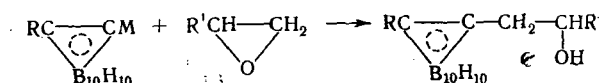
Литиевые производные баренов ⁴⁸ и необаренов ⁴⁹ гладко реагируют с фенилизотиоцианатом и фенилизотиоцианатом с образованием соответствующих анилидов барен- и необаренкарбоновых и тиокарбоновых кислот:



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

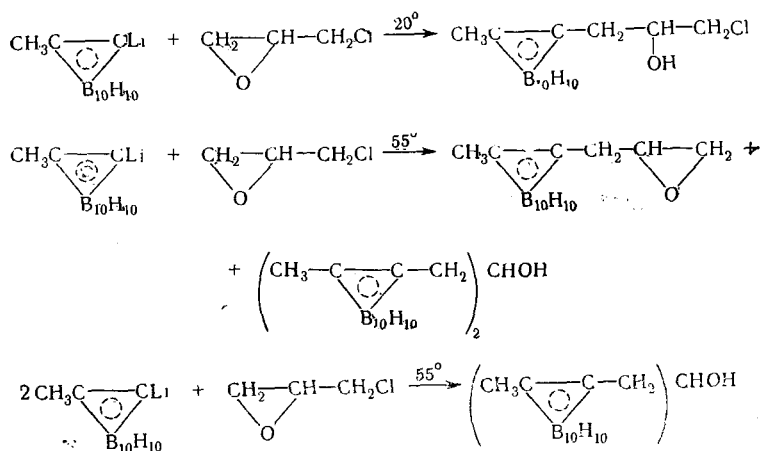
Литийбарены в эфире ^{16, 17} и натрийбарены в жидком аммиаке ^{20, 21} гладко реагируют с α -оксиями, давая с высокими выходами первичные и вторичные спирты с гидроксильной группой, находящейся в β -положе-

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

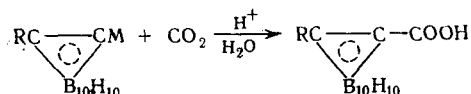


где R=H, CH₃, CH₂=CH, C₆H₅; R'=H, CH₃, C₆H₅; M=Li, Na.

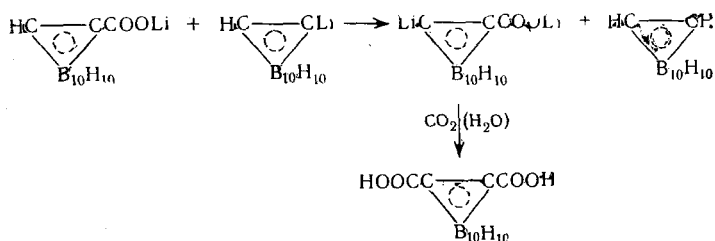
В случае эпихлоргидрина на холоду происходит раскрытие окисного кольца без затрагивания атома хлора; при повышении температуры образуется смесь продуктов⁵⁰:



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

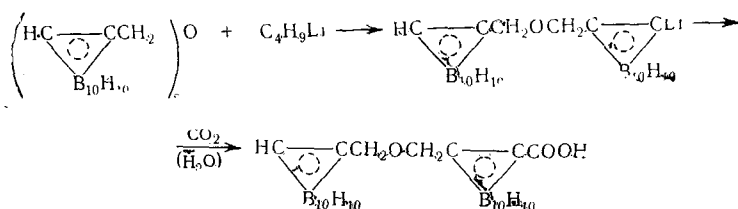


Интересную реакцию наблюдали Хейинг и сотр.¹⁶, которые при попытке синтеза баренкарбоновой кислоты взаимодействием барена с эквивалентным количеством бутиллития и последующей карбонизацией с хорошим выходом получили барендикарбоновую кислоту, что вызвано следующей обменной реакцией, происходящей в момент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

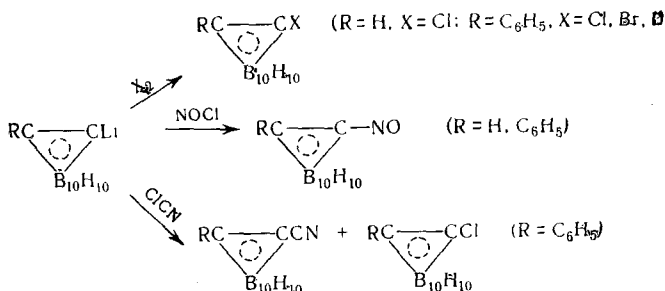


Авторы объясняют повышение протонной подвижности атома водорода в литиевой соли баренкарбоновой кислоты влиянием карбоксильной группы. Подобное явление не наблюдается в отсутствие карбоксильной группы или при удалении ее от баренового ядра. При взаимодействии дибаренилметилового эфира с эквивалентным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

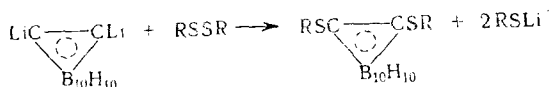
и последующей карбонизации образуется только монокислота⁵¹:



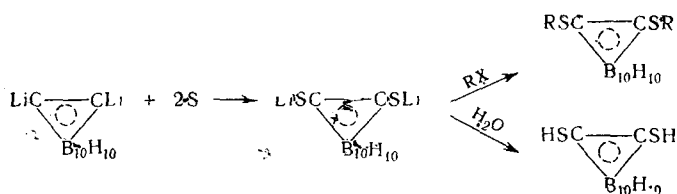
Барениллитиевые производные были также использованы для синтеза галоид-^{17, 35, 44, 52}, нитрозо-⁵⁴ и цианбаренов⁵⁵:



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



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$.

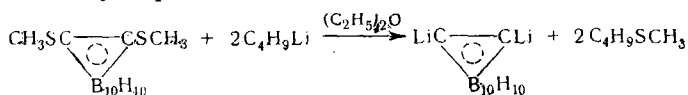


где $\text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{Cl}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{X} = \text{I}$.

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

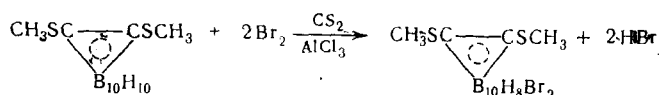
При взаимодействии дилитийбарена с двухлористой серой были получены полимерные вещества с низким молекулярным весом, содержащие дисульфидную связь.

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:

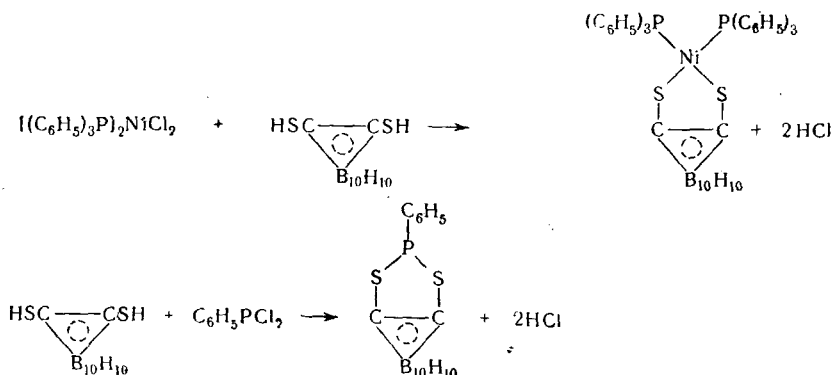


Электроноакцепторное влияние баренового ядра на атом серы проявляется также в неспособности бареновых сульфидов образовывать суль-

фониевые соли при действии брома в кипящем четыреххлористом угле-роде или сероуглероде. Добавление в последнем случае хлористого алю-миния приводит лишь к бромированию баренового ядра:

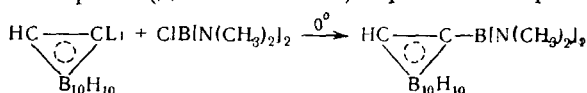


Бис(меркапто)барен легко вступает в реакции с дихлор-*бис*(трифе-нилфосфин)никелем и дихлорфенилфосфином с образованием соответ-ствующих пятичленных циклических соединений⁵⁶:

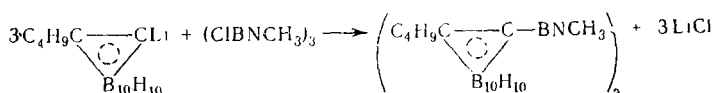


III. БАРЕНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БОРА

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



Взаимодействие *n*-бутилбарениллития с *N*-триметил-*B*-трихлорбо-разолом привело к соответствующему баренильному производному бо-разола⁵⁷:

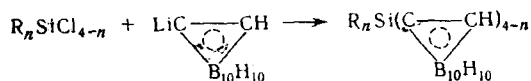


Безуспешной оказалась попытка синтеза трибаренилбора из баренил-лития и треххлористого бора⁵⁷.

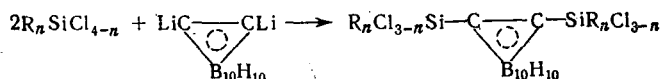
IV. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. Кремний

Специфические особенности бареновых соединений позволяли на-деяться, что кремнийорганические полимеры, содержащие баренильные радикалы, будут обладать необычными свойствами. Это побудило Па-петти, Хейинга и сотр.⁵⁸⁻⁶⁰ исследовать свойства разнообразных соеди-нений, содержащих связь Si—C (бареновый), синтезированных ими при действии литийбаренов на различные органические и неорганические про-изводные кремния со связью Si—Cl:

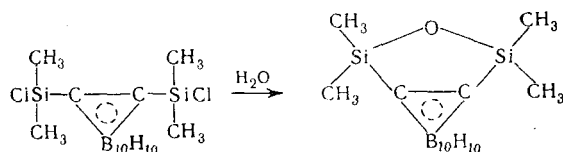


где $n=2$, $R=\text{CH}_3$; $n=3$, $R=\text{CH}_3$, C_6H_5 .

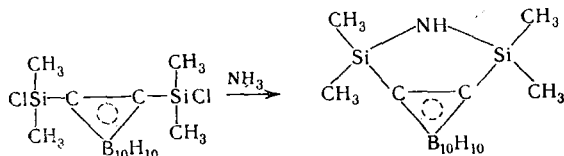


где $n=0$; $n=1$, $R=\text{CH}_3$; $n=2$, $R=\text{CH}_3$, C_6H_5 .

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

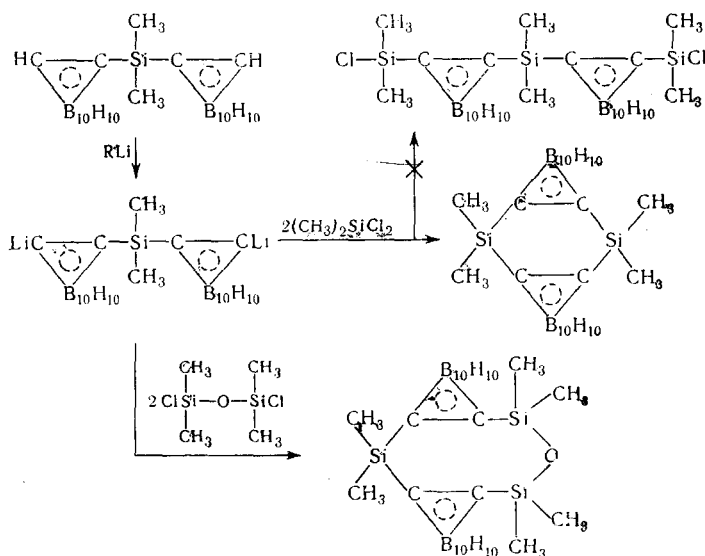


Аналогичная циклизация наблюдалась при действии аммиака⁵⁸:

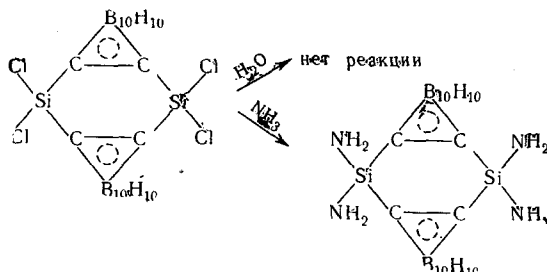


Рядом авторов^{16, 17, 61} были получены подобные соединения, содержащие в цикле, кроме двух бареновых атомов углерода, группировки $-\text{C}-\text{C}-\text{C}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Такая легкость образования пятичленных циклов обусловлена, по-видимому, структурными особенностями барена (расстояние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

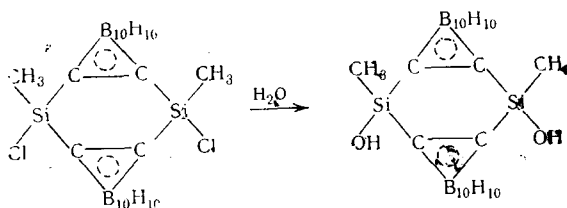
Не увенчалась успехом также попытка получить нециклическое соединение при действии даже избытка дихлордиметилсилана и дихлортетраметилсилоксана на дилитиевое производное дибаренилдиметилсилана⁵⁹:



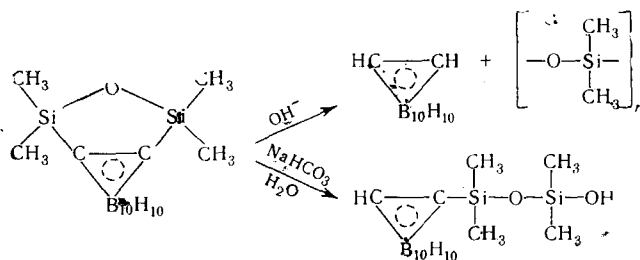
На свойства кремниевых производных барена большое влияние оказывает также сильное электроноакцепторное действие баренильной группы, что проявляется, в частности, в устойчивости к гидролизу связи Si—Cl в димерном баренилдихлордисилане. Однако аммиак количественно реагирует с этим соединением⁶⁰:



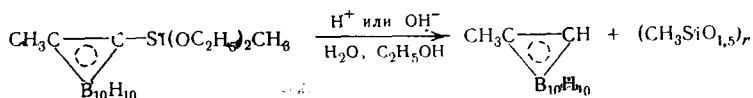
Замена одного атома хлора при каждом атоме кремния на метильную группу приводит к резкому повышению способности связи Si—Cl гидролизаться под действием воды, что объясняется, по-видимому, увеличением ионности связи Si—Cl:



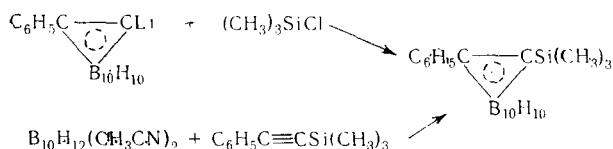
Электроноакцепторным влиянием баренового ядра можно объяснить и склонность баренилсиланов к разрыву связи Si—C (бареновый) под действием оснований⁵⁹:



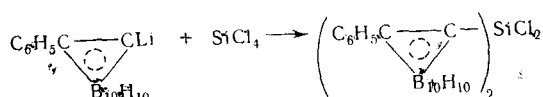
По наблюдениям американских химиков⁶², разрыв связи Si—C вызывают как основания, так и кислоты:



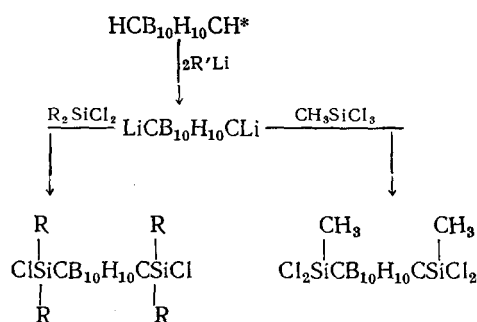
Синтез баренилсиланов был осуществлен также Захаркиным, Брегадзе и Охлобыстиным на примере фенил(триметилсилил)барена⁶³. Ими же показана принципиальная возможность получения этого соединения из диацетонитрилдекаборана и фенил(триметилсилил)ацетилена⁶³:



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

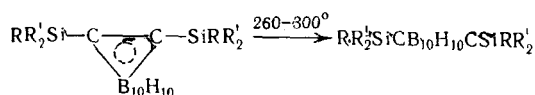


Необаренилсиланы были получены⁶⁰ тем же способом, что и баренилсиланы:



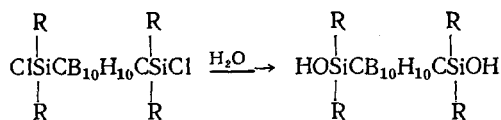
где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 .

Кроме того, была отмечена⁶⁵ способность баренилсиланов изомеризоваться в необаренилсиланы при $260-300^\circ$ (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:



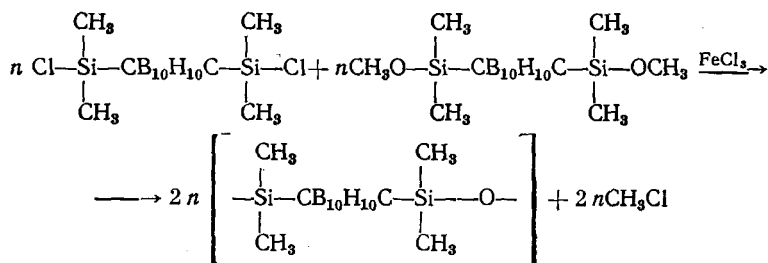
где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 .

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(хлордиметилсил)необарена не удалось. Применение различных условий гидролиза

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

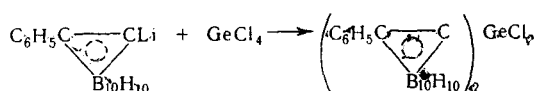
привело только к устойчивым диоксипроизводным⁶⁶. Первый полимер указанного типа был получен Папетти и сотр.⁶⁶ при сополимеризации *бис*(хлордиметилсилил)необарена и *бис*(метоксидиметилсилил)необарена в присутствии каталитических количеств хлорного железа:



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

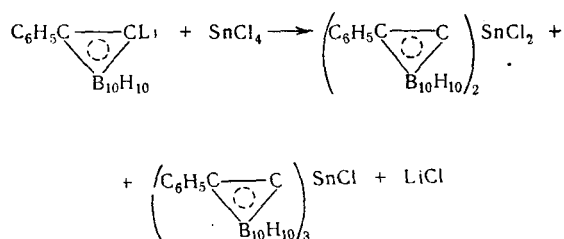
Единственное до сих пор известное баренильное производное германия было получено при взаимодействии фенилбарениллития и четыреххлористого германия⁶⁴:



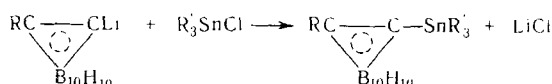
В этом случае так же, как и при взаимодействии с четыреххлористым кремнием (см. стр. 367) не удастся заместить более двух атомов хлора из-за стерических препятствий, создаваемых объемистым бареновым ядром.

3. Олово

Увеличение атомного радиуса элемента при переходе от Si и Ge 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:

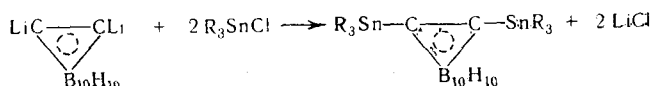


В отсутствие стерических препятствий оловоорганические галогениды легко алкилируются литийбаренами^{63, 64}:

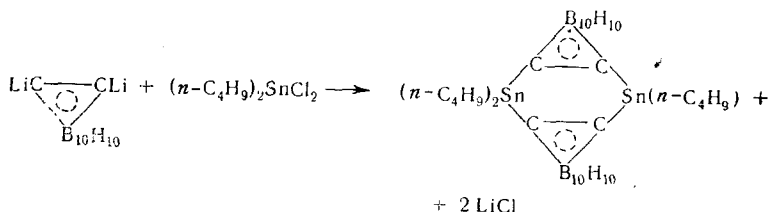


где $\text{R}=\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}'=n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$.

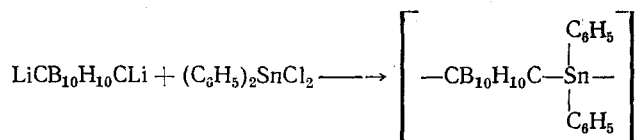
Дилитийбарен реагирует с хлоридами три- и диалкилолова, давая соединения с двумя атомами олова в молекуле^{64, 67}:



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

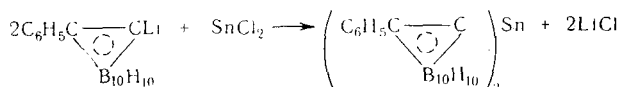


Замена в реакции с дихлоридом диалкилолова дилитийбарена на дилитийнеобарен приводит к получению вместо циклических полимерных продуктов⁶⁸ с молекулярным весом до 5750:



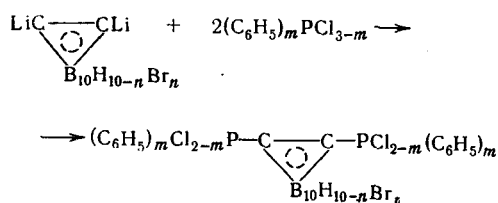
Изучение полученных оловоорганических соединений методом ядерного γ -резонанса ЯГР⁶⁷ показало, что баренильная группа обладает большим электроноакцепторным действием по отношению к атому олова, чем все до сих пор исследованные этим методом органические заместители. По влиянию на электронное окружение 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:

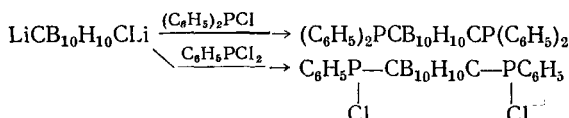


V. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ (ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА)

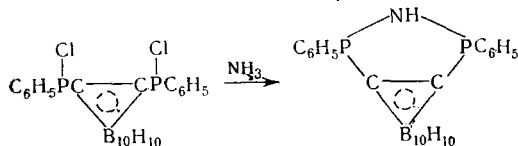
Смешанные фенил(баренил)фосфины получены взаимодействием фенилхлорфосфинов с дилитиевыми производными барена^{69, 70}, необарена⁷¹ и В-полигалоидбаренов⁸⁰:



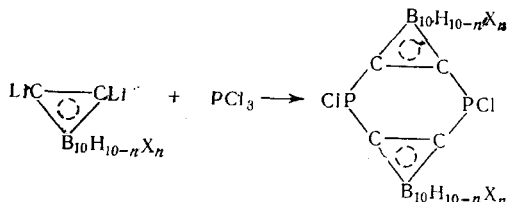
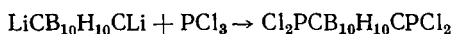
где $n=0, m=1, 2$; $n=1, 2, 3, m=2$; $n=2, m=1$.



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

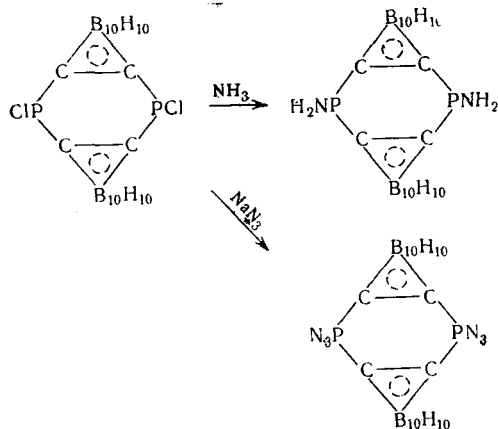


С треххлорстым фосфором дилитийнеобарен дает тетра-Р-хлор(необаренилен)дифосфин⁷¹, а дилитийбарен — шестиленный цикл, содержащий два атома фосфора^{30, 69, 70}:

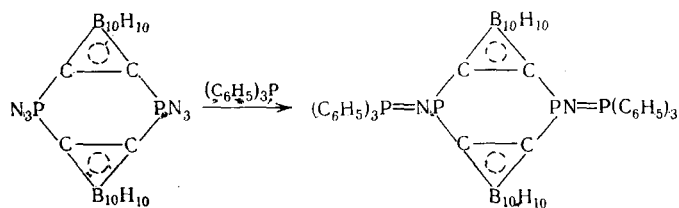


где $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$, $n=0-4$.

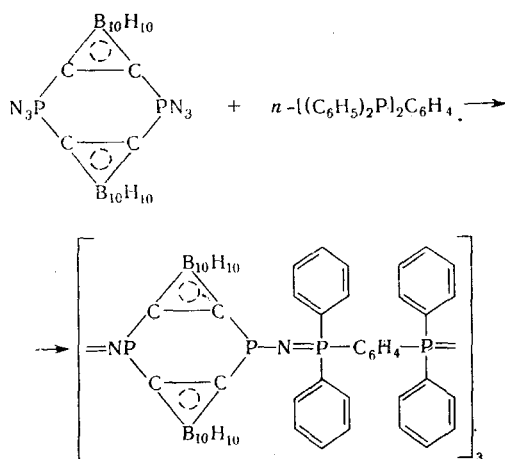
Атомы хлора в получающемся соединении легко замещаются при действии аммиака и азиды натрия⁶⁹:



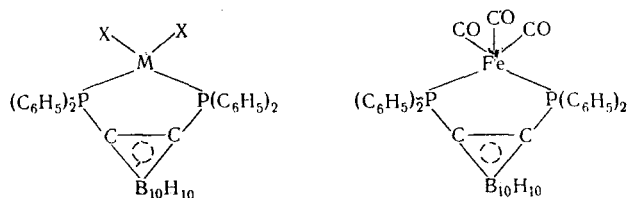
Большой интерес представляют две реакции образующегося азидного производного. Первая из них приводит к устойчивому фосфиниминному соединению⁶⁹:



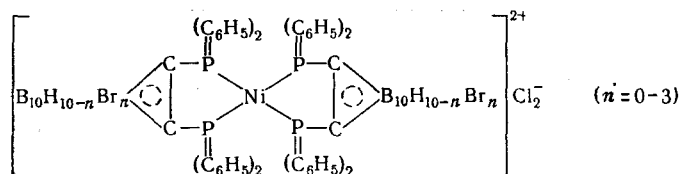
В результате второй реакции⁶⁹ получается олигомер с молекулярным весом ~ 2500 , который был использован в качестве связующего вещества при изготовлении асбестовых материалов, устойчивых при высокой температуре⁷²:



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

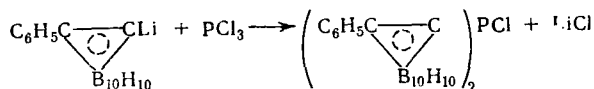


$\text{M}=\text{Ni}$, $\text{X}=\text{CO}$, Cl ; $\text{M}=\text{Pd}$, $\text{X}=\text{Cl}$.

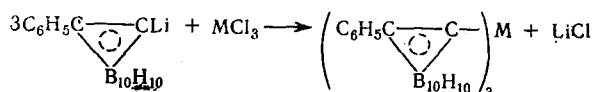


Аналогично баренильным производным элементов IV группы влияние стерических факторов, создаваемых объемистой баренильной группой,

проявляется в невозможности заместить все три атома хлора при взаимодействии фенилбарениллития 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:

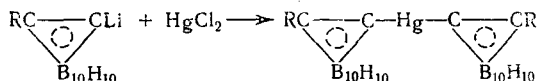


где M=As, Sb.

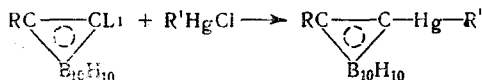
VI. ПРОИЗВОДНЫЕ РТУТИ

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 R=H, CH₃, CH₂=CH, C₆H₅.



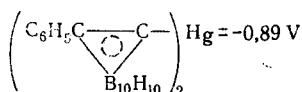
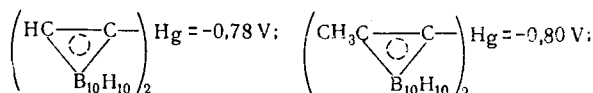
R=H, CH₃, CH₂=CH, C₆H₅, R'=CH₃; R=C₆H₅, R'=C₆H₅, ферроценил.

Симметричные баренилртутные 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 R₂Hg и R'₂Hg даже в расплаве (150—200°)⁷⁵.

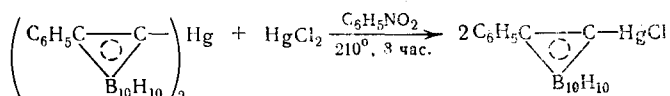
Необычным для химии ртутьорганических соединений является отсутствие в реакционной смеси хлористой фенилбаренилртути при действии фенилбарениллития на сулему; при этом сразу образуется бис(фенилбаренил)ртуть, а избыточная сулема не вступает в реакцию. Аналогичное явление происходит и в случае винил-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

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

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

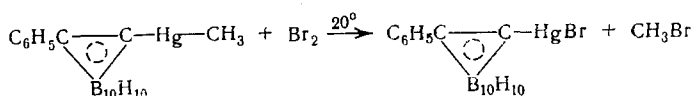


Столь привычное для химии обычных ртутьорганических соединений расщепление связи С—Hg под действием электрофильных реагентов (хлористый водород, бром, сулема) в случае ртутных производных баренов, особенно симметричных, идет с трудом или не идет вообще. Так, хлористая фенилбаренилртуть не образуется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

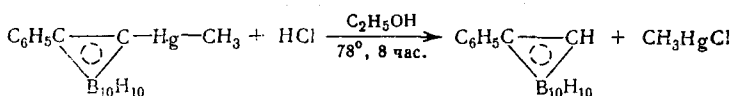


Связь Hg—C в симметричных баренилртутных соединениях не разрывается при действии брома в кипящем хлористом метиле и бензоле и при кипячении со спиртовым раствором хлористого водорода (20 час).

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

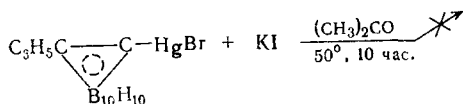
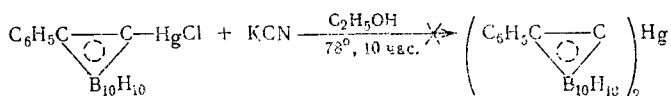


Однако при действии спиртового хлористого водорода на метил(фенилбаренил)ртуть происходит разрыв связи Hg—C (бареновый) и образуется фенилбарен⁶³:



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

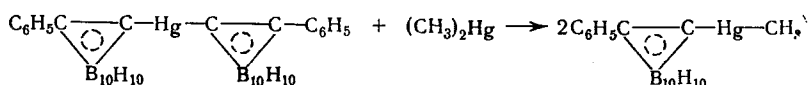
Хлористая и бромистая фенилбаренилртуть оказались устойчивы к действию таких сильных симметризирующих агентов, как цианистый и иодистый калий⁷⁶:



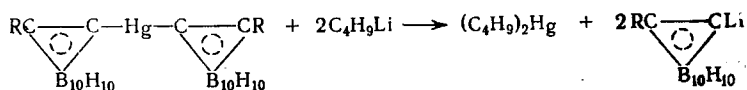
Одной из причин аномальных свойств баренилртутных соединений в реакциях электрофильного замещения у баренового атома углерода является, по-видимому, необычное валентное состояние шестикординационного баренового атома углерода, который не способен участвовать в образовании циклического переходного состояния, 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 ($S_E 1$), каковая, по-видимому, и происходит, если реакция с электрофильным реагентом все же идет (реакция с сулемой в кипящем нитробензоле, протолиз).

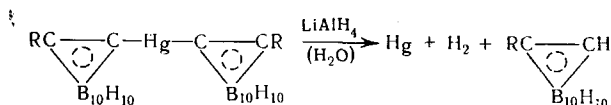
В жестких условиях (230°, 9 час.) в реакцию с *бис*(фенилбаренил)ртутью вступает и диметилртуть, давая метил(фенилбаренил)ртуть⁷⁷:



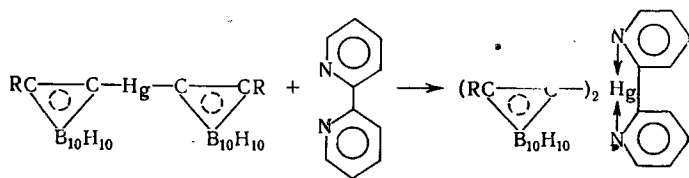
С гораздо большей легкостью происходит разрыв связи $\text{Hg}-\text{C}$ (бареновый) при нуклеофильной атаке по атому ртути. Так, реакция симметричных баренильных производных ртути с таким нуклеофильным реагентом, как бутиллитий, идет уже на холоду и приводит к продуктам исчерпывающего обмена радикалами⁷⁷:



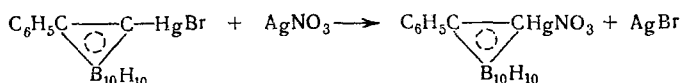
С легкостью протекает восстановление *бис*(метилбаренил)- и *бис*(фенилбаренил)ртути алюмогидридом лития⁷⁷:



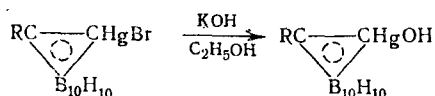
Координационная ненасыщенность атома ртути, связанного с двумя баренильными радикалами, настолько велика, что даже симметричные баренилртутные соединения легко образуют комплексы с α, α' -дипиридилем⁷⁷:



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

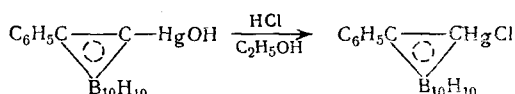


Однако образующийся нитрат неустоек и даже при комнатной температуре разлагается с выделением окислов азота. Действие спиртовой щелочи на бромиды баренилртути приводит к легкой замене брома на гидроксил⁷⁷:

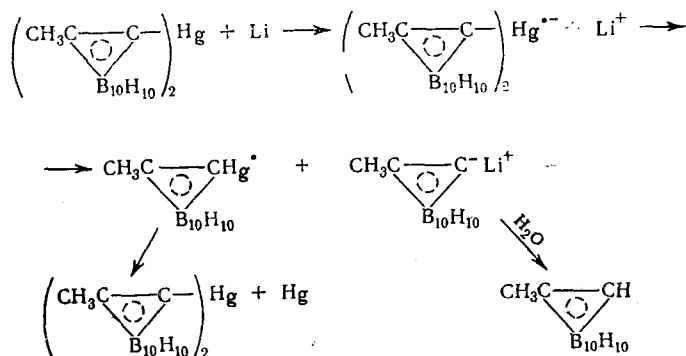


где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

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

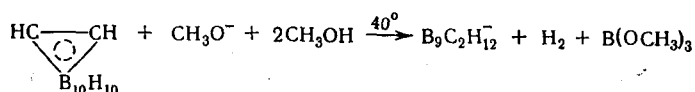


Устойчивые к действию металлов (Li, Al) при нагревании в инертной среде (ксилол), симметричные баренильные производные ртути реагируют уже на холоду с литием в диметоксиэтаноле, что было показано на примере бис(метилбаренил)ртути⁷⁷. Скорость процесса, по-видимому, определяет передача электрона металлу 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 цикlopentadiенильных 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 гидроксида 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 цикlopentadiенилнатрия и динатриевой соли аниона $B_9C_2H_{11}^{2-}$ в тетрагидрофуране с хлористым железом образуется соответствующее смешанное производное⁸⁰ $\pi-C_5H_5Fe(\pi-B_9C_2H_{11})^{1-}$.

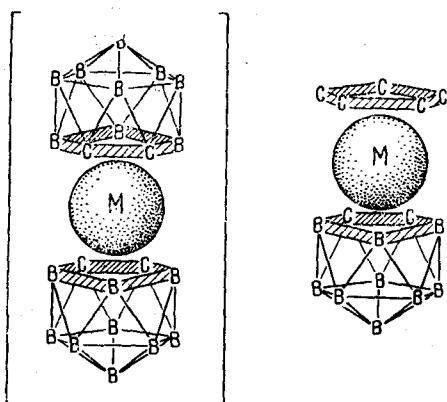


Рис. 2. Строение «сэндвичевых» производных аниона дикарбаундекаборана

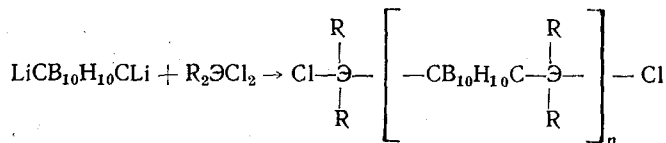
Изучение кристаллической структуры этого соединения показало⁸¹, что атом железа находится приблизительно на одинаковом расстоянии как от пяти атомов углерода цикlopentadiенильного кольца (2,07 Å), так и от двух атомов углерода (2,04 Å) и трех атомов бора (2,09 Å) дикарбаундекаборана. Это и ряд других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

Были получены также сэндвичевые производные других металлов^{83–86}: $(B_9C_2H_{11})Mn(CO)_3^-$, $(B_9C_2H_{11})Re(CO)_3^-$, $(B_9C_2H_{11})_2Co^-$, $(C_5H_5)CO(B_9C_2H_{11})$ и $[\pi-(C_6H_5)_4] \cdot Pd \cdot [\pi-B_9C_2H_{11}]$.

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

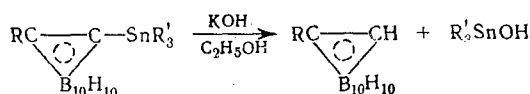
* * *

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:

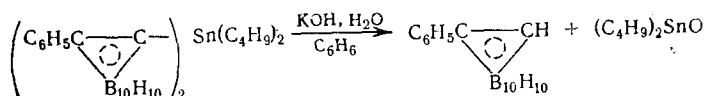


где Э = Ge, Sn; R = CH₃, C₆H₅.

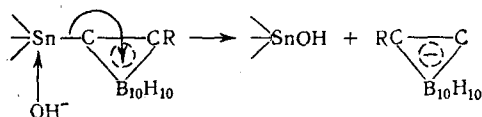
Брегадзе и Охлобыстин⁹⁰ показали, что связь Sn—C в баренильных производных олова легко расщепляется при действии водных и спиртовых растворов щелочей с образованием соответствующих баренов и оловоорганических гидроксидов:



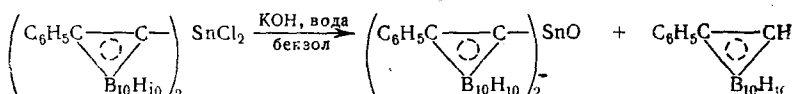
где R=C₆H₅, H; R'=C₃H₇, C₆H₅.



По-видимому, расщепление связей Sn—C происходит при прямой нуклеофильной атаке атома олова, что имеет следствием гетеролитическую диссоциацию с образованием баренил-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. Анорова, 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**, 1039 (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. Мاستрюков, П. А. Акишин, А. Ф. Жигач, Ж. структ. химии, **6**, 447 (1965).
12. D. Grafistein, 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, ЖОХ, **36**, 159 (1966).
24. O. Yu. Okhlobystin, L. J. Zakharkin, J. Organometal. Chem., **3**, 257 (1965).
25. В. И. Станко, ЖОХ, **35**, 1139 (1965).
26. M. M. Fein, D. Grafstein, J. E. Paustian, J. Bobinski, B. M. Lichstein, 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, ЖОХ, **35**, 1433 (1965).
29. J. A. Dupont, 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, ЖОХ, **35**, 1123 (1965).
33. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1114.
34. В. И. Станко, Г. А. Анорова, ЖОХ, **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, ЖОХ, **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. Charovsky, 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. Подвисоцкая, 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, ЖОХ, **36**, 944 (1966).
47. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, ЖОХ, **36**, 946 (1966).
48. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, ЖОХ, **37**, 554 (1967).
49. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, ЖОХ, **37**, 1211 (1967).
50. Л. И. Захаркин, А. В. Казанцев, ЖОХ, **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. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1464.
53. J. M. Kauffman, J. Green, M. S. Cohen, M. M. Fein, E. L. Cottrill, 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, ЖОХ, **36**, 761 (1966).
56. H. D. Smith, мл., C. O. Obenland, S. Papetti, Inorg. Chem., **5**, 1013 (1966).
57. J. L. Boone, R. J. Brotherton, L. L. Petterson, Там же, **4**, 910 (1965).
58. S. Papetti, T. L. Heying, Там же, **2**, 1105 (1963).
59. S. Papetti, V. 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, V. B. Schaeffer, A. P. Gray, T. L. Heying, J. Polym. Sci., **A1**, **4**, 1623 (1966).
67. А. Ю. Александров, В. И. Брегадзе, В. И. Гольдманский, Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, В. В. Храпов, ДАН, **165**, 593 (1965).
68. S. Bresadola, F. Rosetto, 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, P. 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. Berry, *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. P. 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. Papetti, R. P. Alexander, J. F. Sieckhaus, T. L. Heying, 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