

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1972 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.49; 547.402

## НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ КАРБЕНКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ \*

*E. O. Фишер*

Обсуждаются способы получения и свойства комплексов переходных металлов с ациклическими карбеновыми лигандами.

Из соответствующих гексакарбонильных комплексов переходных металлов получены карбеновые комплексы типа  $(CO)_5MC(OR)R$ , где  $M=Cr, Mo, W$ ;  $R=Me, Ph$ , а также  $(CO)_5Cr(OEt)NMe_2$  и  $(CO)_4Cr[C(OEt)P(Me)_2]_2$ .

Действием меркаптанов на  $(CO)_5MC(OMe)R$  получены тиокарбеновые комплексы типа  $(CO)_5MC(SR')R$ , где  $M=Cr, W$ ;  $R=Me, Ph$ ;  $R'=Me, Et, Ph$ . Аналогично получен селенокарбеновый комплекс  $(CO)_5WC(SeMe)Me$ .

Разработаны методы синтеза биядерных комплексов типа  $(CO)_6M_2C(OMe)R$ , где  $M=Mn, Tc, Re$ ;  $R=Me, Ph$ , а также моноядерных комплексов железа  $(CO)_4FeC(X)R$ , где  $X=OMe, OEt, NMe_2$ ;  $R=Ph, C_6F_5, C_6Cl_5, NEt_2$  и биядерного комплекса  $(CO)_7Fe_2C \cdot (OEt)C_6H_3(OMe)_2$ , строение которых установлено рентгеноструктурным исследованием.

Синтезированы смешанные комплексы типа  $L_3MC(OEt)NR_2$ , где  $M=Fe, Co, Ni$ ;  $L=CO, NO, PPh_3; R+H, Me, Et$ .

На примере  $(CO)_5MC(OMe)Ph$  изучены реакции карбеновых комплексов с активированными олефинами и показано, что карбеновый лиганд присоединяется к двойной связи не в свободном, а в координированном виде.

Исследованы реакции внедрения метоксицифенилкарбеновых лигандов по связям Si—H и O—H при взаимодействии с дифенилсиланом и метанолом.

Библиография — 28 наименований.

### I. ВВЕДЕНИЕ

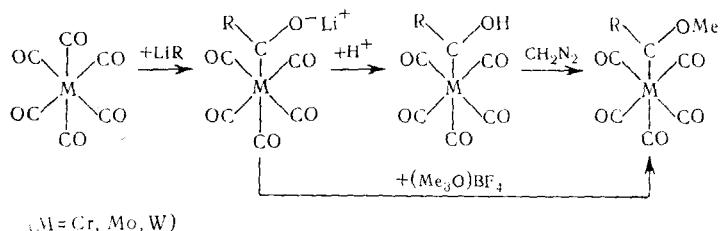
Стабилизация короткоживущих органических промежуточных частиц посредством координации с переходными металлами является одной из проблем, стоящей в наше время перед химиками-металлоорганиками.

Получение π-комплексов циклобутадиена и аллильного, циклопентадиенильного и циклогексадиенильного радикалов демонстрирует успех общих усилий в этой области. Мы в Мюнхене в течение двух лет занимались исследованием карбенов как лигандов.

Еще в 1964 г.<sup>1</sup> нами были получены первые устойчивые карбеновые комплексы переходных металлов  $(CO)_5WC(OMe)Me$  и  $(CO)_5WC(OMe)Ph$ .

\* Доклад на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, август 1971 г. Перев. с англ. В. С. Хандкаровой. Полный текст доклада см. J. Ruge Appl. Chem., 30, № 3—4 (1972).

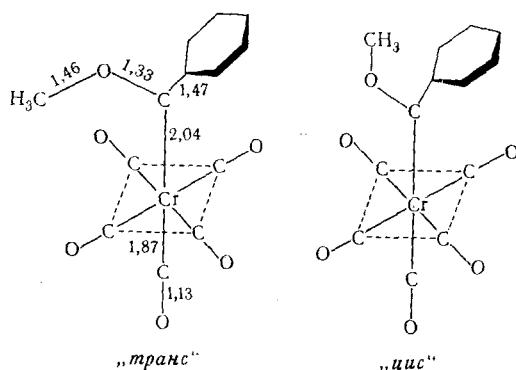
## II. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБЕНКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ



В качестве общего метода получения была использована реакция  $W(CO)_6$  с литийорганическими соединениями  $LiR$  ( $R=Me$  или  $Ph$ ). Нуклеофильная атака карбаниона на несущий частичный положительный заряд атом углерода одного из карбонильных лигандов привела к образованию ацилметаллата лития. Последний растворим в воде и образует с кислотами довольно неустойчивый оксикарбеновый комплекс. На второй стадии внедрение  $CH_2$ -группы по связи  $O-H$  оксикарбено-вого лиганда при действии  $CH_2N_2$  приводит к образованию метоксиметил- или метоксифенилкарбенпентакарбонилвольфрама (0). Еще лучше для этой цели применять борофорид триметилоксония<sup>2</sup>. Использование в качестве исходных  $Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$  и замещенных карбонилов металлов вскоре привело к получению разнообразных карбонильных комплексов переходных металлов, содержащих ациклические карбено-вые лиганды. Ниже будут рассмотрены такие типы комплексов, но прежде всего хотелось бы отметить, что исследования карбеновых комплексов иных типов в настоящее время проводятся и в других странах. В этой связи следует упомянуть работы Шёллькопфа<sup>3</sup>, Ванцлика<sup>4</sup>, Ричардса<sup>5</sup>, Кларка<sup>6</sup>, Кроциани<sup>7</sup> и их сотр.

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования, проведенного Миллсом<sup>8</sup>, метоксифенилкарбенпентакарбонилхром (0) в кристаллическом состоянии существует только в виде *транс*-изомера (схема 1).

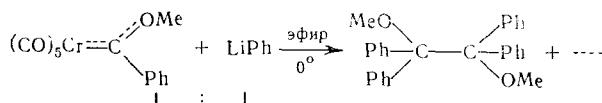
Схема 1



Термин «*транс*» применен по отношению к частично двойной связи  $C_{\text{карбен}}-O$ , которая означает перенос электронной плотности от атома  $O$  к карбеновому атому углерода и далее к остатку  $Cr(CO)_5$ . Вакантная  $p$ -орбиталь карбенового атома углерода способна к взаимодействию с металлом по типу обратного связывания  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ , хотя и в меньшей степени.

В моем докладе на XII Международном конгрессе по координационной химии<sup>9</sup> подробно обсуждались реакции замещения карбонильных и карбеновых лигандов, расщепления по типу сложных эфиров, замещения атома водорода, реакции присоединения и перегруппировки в таких карбеновых комплексах. В частности, предполагалось, что карбеновый лиганд несет частичный положительный заряд, в то время как частичный отрицательный заряд сосредоточен на Cr(CO)<sub>5</sub>-группе молекулы. Дипольный момент (CO)<sub>5</sub>CrC(OMe)Ph довольно высок ( $4,08\text{ D}$ ).

В настоящее время мы получили дополнительное химическое подтверждение этого предположения: при реакции (CO)<sub>5</sub>CrC(OMe)Ph с LiPh наряду с другими продуктами был получен 1,2-диметокси-1,1,2,2-тетрафенилэтан<sup>10</sup>. Возможно, эта реакция явится новым методом получения производных этана.



#### Свойства $\text{C}_2(\text{OMe})_2\text{Ph}_4$

Светло-желтые кристаллы, т. пл.  $163^\circ$ , растворимы в органических растворителях.  $M$  вычислено: 394,5; найдено: 394.

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ , TMC в качестве внутреннего стандарта):  $\tau = 2,90$  (10) Ph;  $\tau = 7,00$  (3) OMe.

#### Анализ

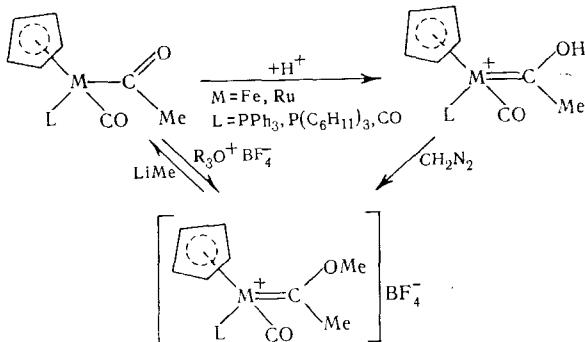
Вычислено: C 85,25; H 6,64; O 8,11

Найдено: C 85,38; H 6,60; O 8,00

### 1. Катионные $\pi$ -циклопентадиенилкарбонилкарбеновые комплексы металлов

Получение катионных  $\pi$ -циклопентадиенилкарбонилкарбеновых комплексов металлов Грином и сотр.<sup>11, 12</sup> представляется очень значительным.

Схема 2

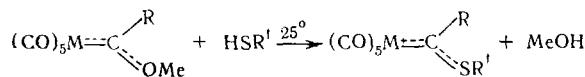


Некоторые ацильные комплексы способны протонироваться и реагируют далее с  $\text{CH}_2\text{N}_2$  так же, как и оксикарбеновые комплексы. Непосредственное присоединение алкильных катионов (из оксониевых солей) также приводит к образованию катионных карбеновых комплексов.

### 2. Тиокарбенпентакарбонильные комплексы металлов

С тех пор, как мы установили, что OMe-группа в комплексах типа (CO)<sub>5</sub>CrC(OMe)R' при действии первичных или вторичных аминов подвергается аминолизу с отщеплением MeOH и образованием комплексов

типа  $(CO)_5CrC(NHR)R'$ <sup>13</sup>, мы затратили немало времени, чтобы кроме O и N ввести другие гетероатомы в карбеновые лиганды. В настоящее время реакцией  $(CO)_5MC(OMe)R$  с тиоспиртами<sup>14</sup> получены разнообразные тиокарбеновые комплексы хрома и вольфрама.



(M = Cr, W; R = Me, Ph; R' = Me, Et, Ph)

Тиокарбеновые комплексы менее устойчивы, чем O- и N-карбеновые, и имеют промежуточные значения дипольных моментов. В молекулах

Свойства тиокарбеновых комплексов

ТАБЛИЦА 1

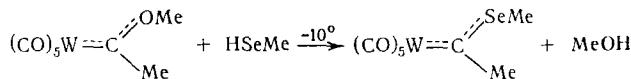
Соединение	Состояние	T. пл., °C	T. разл., °C	Т. возг. (высокий вакуум), °C	Дипольный момент, D (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> , 20°)	Растворимость	Цвет
$(CO)_5Cr=C\begin{array}{c} Me \\ \diagdown \\ SMe \end{array}$	Кристалл.	34	> 65	25	$4,53 \pm 0,1$	Очень хорошо во всех органич. растворителях	Темно-красный
$(CO)_5Cr=C\begin{array}{c} Me \\ \diagdown \\ SET \end{array}$	То же	29	> 65	25	$5,14 \pm 0,1$	То же	То же
$(CO)_5Cr=C\begin{array}{c} Me \\ \diagdown \\ SPPh \end{array}$	»	67	> 85	25	$4,93 \pm 0,1$	»	»
$(CO)_5Cr=C\begin{array}{c} Ph \\ \diagdown \\ SMe \end{array}$	Масло	—	> 75	25	$5,02 \pm 0,1$	»	Красно-коричневый
$(CO)_5Cr=C\begin{array}{c} Ph \\ \diagdown \\ SET \end{array}$	То же	—	> 75	25	$4,84 \pm 0,1$	»	То же
$(CO)_5Cr=C\begin{array}{c} Ph \\ \diagdown \\ SPh \end{array}$	»	—	> 45	25	$4,54 \pm 0,1$	»	»
$(CO)_5W=C\begin{array}{c} Me \\ \diagdown \\ SMe \end{array}$	Кристалл.	34	> 90	25	$4,95 \pm 0,1$	»	Темно-красный

\*Об этом соединении вскоре последует особое сообщение.

тиокарбеновых комплексов осуществляется эффективный перенос отрицательного заряда (состоящего из  $\sigma$ - и  $\pi$ -вкладов) от тиокарбеновых лигандов к сильно электроотрицательному  $M(CO)_5$ -остатку (см. табл. 1).

### 3. Метилселенометилкарбенпентакарбонилвольфрам (0)<sup>15</sup>

Несмотря на наш опыт по получению производных серы, мы затратили более года на синтез первого селенокарбенового комплекса, полученного взаимодействием  $(CO)_5WC(OMe)Me$  с селеноспиртами при низкой температуре и в темноте.



*Свойства*  $(CO)_5WC(SeMe)Me$

Черные кристаллы, чувствительные к свету и температуре, диамагнитные, т. пл. 38°.  
 $M$  вычислено: 445,0; найдено: 445 (масс-спектр).

ИК-спектр:  $\nu_{CO}$  (*n*-тексан, LiF): 2066 с, 1954 оч. с.,  $cm^{-1}$ ; ПМР-спектр ( $CDCl_3$ , 20°):  
 $\tau$  6,63 (1, сингл.) СMe; спутники  $^{77}Se$   
 $\tau$  7,47 (1, сингл.) SeMe

#### Анализ

Вычислено: C 21,60; H 1,36; Se 17,75; O 17,98; W 41,32  
Найдено: C 21,72; H 1,36; Se 17,20; O 18,30; W 41,40

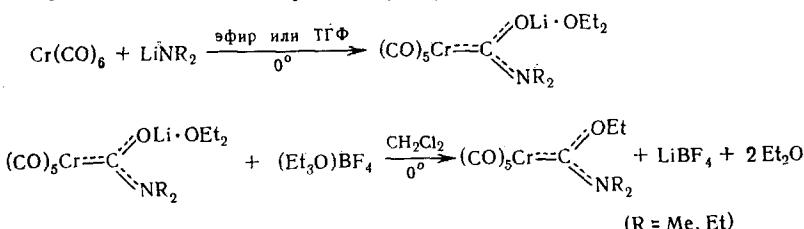
### 4. Сравнение степени переноса заряда в комплексах типа $(CO)_5W-C(XMe)Me$

В настоящее время впервые мы имеем возможность сравнить степень переноса эффективного заряда от карбенового лиганда к остатку  $W(CO)_5$  в комплексах типа  $(CO)_5WC\begin{array}{c} \diagup XMe \\ \diagdown Me \end{array}$  ( $X=O, S, Se, NH$ ) на основании величин частот  $A_1-\nu_{CO}$  колебаний CO-групп в *транс*-положении к карбеновому лиганду и дипольных моментов комплексов (табл. 2).

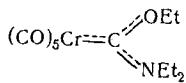
Из данных табл. 2 видно, что степень переноса отрицательного заряда от карбенового лиганда к  $W(CO)_5$ -остатку увеличивается в ряду  $O < Se < S < NH$ .

### 5. Этоксицидиламино- и этиксидиметиламинокарбенпентакарбонилхром (0)

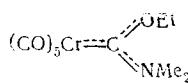
Некоторое время тому назад действием  $LiNEt_2$  на  $Cr(CO)_6$  и последующим алкилированием нам удалось получить<sup>16</sup>  $(CO)_5CrC(OEt)NEt_2$  — первый комплекс с карбеновым лигандом, стабилизованным двумя гетероатомами. Из-за низкой температуры плавления рентгеноструктурное исследование комплекса осуществить не удалось. Поэтому действием  $LiNMe_2$  на  $Cr(CO)_6$  в ТГФ с последующим этилированием продукта  $(Et_3O)BF_4$  в  $CH_2Cl_2$  мы получили  $(CO)_5Cr(OEt)NMe_2$ <sup>17</sup>.



## Свойства



(1)



(2)

(1) Светло-желтые кристаллы, т. пл. 29°, возгоняются, диамагнитны.  $M$  вычислено: 321; найдено: 321 (масс-спектр).

ИК-спектр (*n*-гексан):  $\nu_{CO}$  2057 ( $A_1$ ), 1927 ( $A_1$ , E) см<sup>-1</sup>, дипольный момент:  $\mu_{C_6H_{12}, 20^\circ}$  при 20° = 5,75 ± 0,1 D; ПМР-спектр ( $C_6H_6$ ): 5,49 τ ( $OCH_2$ ); 6,29 τ и 7,10 τ ( $NCH_2$ ); 8,96 τ, 9,07 τ и 9,25 τ (Me).

(2) Светло-желтые кристаллы, т. пл. 45°, возгоняются, диамагнитны.  $M$  вычислено: 293; найдено: 293 (масс-спектр).

ИК-спектр (*n*-гексан):  $\nu_{CO}$  2050 ( $A_1$ ), 1929 ( $A_1$ , E) см<sup>-1</sup>, ПМР-спектр ( $C_6D_6$ ): 5,70 τ ( $OCH_2$ ); 7,13 τ и 7,86 τ ( $NMe$ ); 9,09 τ ( $OCH_2Me$ ).

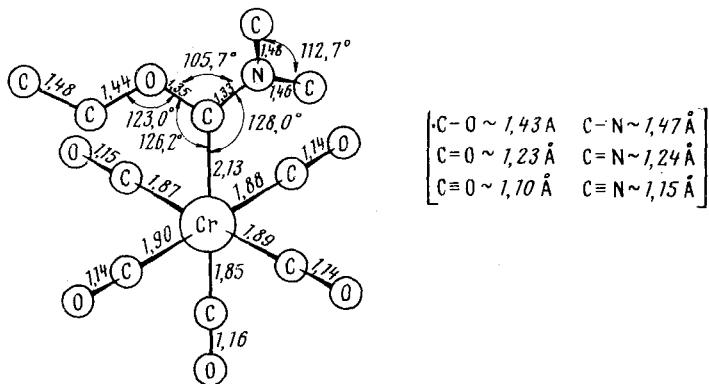
Этот комплекс (т. пл. 45°) после изучения его ИК-, ПМР- и масс-спектров был подвергнут рентгеноструктурному исследованию. На схеме показано строение комплекса (см. схему 3).

ТАБЛИЦА 2

Соединение	$\overset{(2)}{\nu_{CO}}$ , A <sub>1</sub> ( <i>n</i> -гексан, LiF)	Дипольный мо- мент ( $C_6H_{12}$ , 20°), D
$(CO)_5W=C\begin{array}{c} \diagup \\ OMe \\ \diagdown \\ Me \end{array}$	1957 (c)	3,75 ± 0,1
$(CO)_5W=C\begin{array}{c} \diagup \\ SMe \\ \diagdown \\ Me \end{array}$	1948 (c)	4,95 ± 0,1
$(CO)_5W=C\begin{array}{c} \diagup \\ SeMe \\ \diagdown \\ Me \end{array}$	1954 (c)	4,82 ± 0,1
$(CO)_5W=C\begin{array}{c} \diagup \\ NHMe \\ \diagdown \\ Me \end{array}$	1934 (оч. с.)	6,34 ± 0,1

Установлено, что карбеновый атом углерода в молекуле комплекса является *sp*<sup>2</sup>-гибридизированным. Карбеновый лиганд имеет *транс*-конфигурацию, и его плоскость образует с осью четырех *цис*-СО-лигандов угол 45°. Связи С<sub>карбен</sub>—O и С<sub>карбен</sub>—N имеют отчетливо двоесвязанный характер, при этом последняя определенно сильнее, чем следовало ожидать. Кроме того, мы впервые наблюдали значительное *транс*-влияние карбенового лиганда на *транс*-СО-лиганд, проявившееся в укороченном расстоянии Cr—С<sub>CO-транс</sub> 1,85 Å по сравнению со средним 1,89 Å для связи Cr—С<sub>CO-экв</sub>. Этот факт можно рассматривать как дополнительное доказательство правильности нашего исходного положения о том, что ациклические карбеновые лиганды, содержащие гетероатомы, являются более сильными донорами и более слабыми акцепторами, чем карбониль-

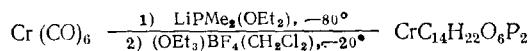
### *Cxema 3*



ные лиганды. Я могу добавить, что все наши попытки заместить группу  $\text{OEt}$  в карбеновом лиганде на аминогруппу были неудачны. По нашему мнению, это означает, что связь  $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{O}$  поляризована недостаточно сильно для того, чтобы прошло замещение на  $\text{NR}_2$ -группу. Другими словами, электронный дефицит на «пустых»  $p$ -орбиталах карбенового атома углерода большей частью компенсируется за счет атома N, что приводит к сравнительно более слабому  $p_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию  $\text{O}-\text{C}_{\text{карбен}}$ . Из табл. 3 видно, что результаты рентгеноструктурного исследования  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{NMe}_2$  согласуются с данными, полученными для других шести пентакарбонилкарбеновых комплексов хрома (0).

#### 6. Реакция $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с $\text{LiPMe}_2$ и $(\text{OEt}_3)\text{BF}_4$

Продолжая изучение роли гетероатомов в стабилизации карбеновых лигандов, мы получили неожиданные результаты, применив  $\text{LiPMe}_2$  вместо  $\text{LiNMe}_2$ :



### *Свойства CrC<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>*

Красновато-оранжевые кристаллы, диамагнитны, т. пл. 94°.  
 $M$  вычислено: 400,3; найдено: 400 (масс-спектр), дипольный момент:  $\mu_{C_6H_{12}}$ , при  
 $20^\circ = 8.30 \pm 0.1 D$ .  
 ИК-спектр:  $\nu_{CO}$  (*n*-гексан, LiF) 2008 см<sup>-1</sup>, 1917 см<sup>-1</sup>, 1894 оч. с. см<sup>-1</sup>.  
 ЯМР-спектр ( $C_6D_5CD_3$ , 40°):  $\tau$  6,24 OCH<sub>2</sub> (2, квартет);  $\tau$  8,67;  $\tau$  8,73;  $\tau$  8,8 PMe (6);  
 $\tau$  9,04 OCH<sub>2</sub>Me (3, тройчатый).

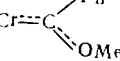
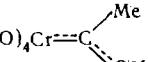
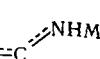
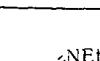
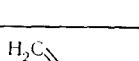
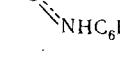
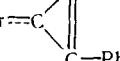
## Анализ

Вычислено: С 42,01; Н 5,54; О 23,98; Р 15,48; Cr 12,99  
 Найдено: С 42,14; Н 5,54; О 24,20; Р 15,20; Cr 13,28

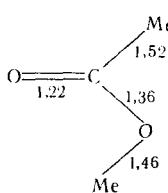
Когда  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  обработали эквивалентным количеством  $\text{LiPMe}_2$  и затем  $(\text{OEt}_3)\text{BF}_4$ , то вместо ожидаемого диметилфосфиногексакарбонилхрома (0) мы получили красно-оранжевое летучее вещество, соответствующее по составу формуле  $\text{CrC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$ <sup>18</sup>.

### ТАБЛИЦА 3

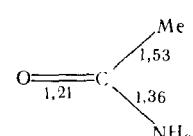
## Данные рентгеноструктурного исследования карбенметаллкарбонильных комплексов

Соединение	Длина связи, Å					
	Cr—Cарб.	Cарб.—C	Cарб.— =O (N)	Cr—C <sub>CO</sub>	C≡O	
	2,04	1,47	1,33	1,88	1,14	—
	2,00	1,53	1,32	1,87	1,16	—
	2,09	1,51	1,33	1,85	—	—
	2,16	1,50	1,31	1,90	1,14	—
	2,15	1,51	1,31	1,88	1,14	—
	2,05	1,40 1,39	—	1,90	1,13	1,35
	2,133	—	1,346(O) 1,328(N)	1,847 акс. 1,887 экв.	1,158 акс. 1,1141 экв.	—

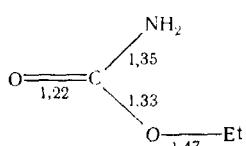
### Метиловый эфир уксусной кислоты



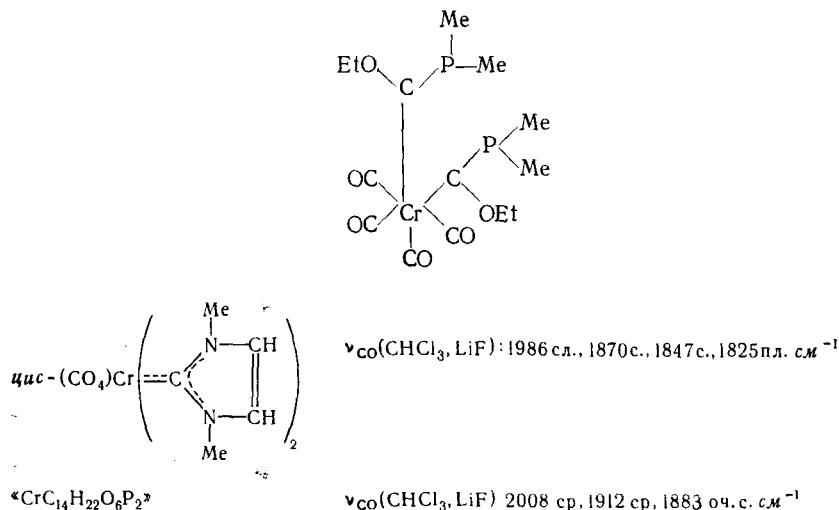
### *Ametamus*



## Этиловый эфир карбаминовой кислоты



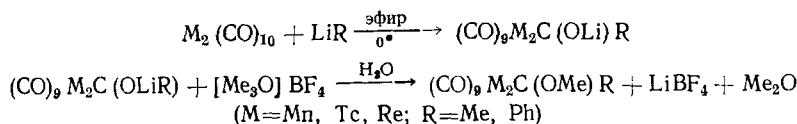
Предполагаемая структура « $\text{CrC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$ »:



На основании данных ИК- и ПМР-спектров мы предполагаем для комплекса структуру *цис*-(бис-диметилфосфиноэтоксикарбен)тетракарбонилхрома (0). Остается еще очень малая вероятность дополнительного Р—Р-связывания, но мы в этом сомневаемся и надеемся вскоре исключить из рассмотрения эту альтернативную структуру. По-видимому, в отличие от всех наших предыдущих результатов, при действии  $\text{LiPMe}_2$  на  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  впервые был получен продукт двукратного присоединения к карбонилу металла. Этот факт свидетельствует о том, что закономерности поведения производных, содержащих гетероатомы из первого малого периода, нельзя формально переносить на производные, содержащие их высшие аналоги. Соединение  $\text{CrC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$  является вторым полученным в настоящее время *бис*-(карбен)тетракарбонильным комплексом металла. Первый — *бис*-(1,3-диметил-4-имидаэтилиден)тетракарбонилхром (0)<sup>19</sup>, содержащий циклические карбеновые лиганды, получил в прошлом году Офеле в нашей лаборатории диспропорционированием монокарбенового комплекса при нагревании или облучении.

## 7. Алкил- и арилметоксикарбенкарбонильные биметаллические комплексы марганца, технеция и рения<sup>20</sup>

Рассмотрим теперь карбеновые комплексы, полученные из биядерных карбонилов металлов — марганца, технеция и рения. В данном случае стояла задача выяснить, какой именно карбонильный лиганд (в экваториальном или аксиальном положении) подвергается атаке литийорганического соединения и, следовательно, образуется ли биядерный карбонильный комплекс с карбеновым лигандом в экваториальном или аксиальном положении

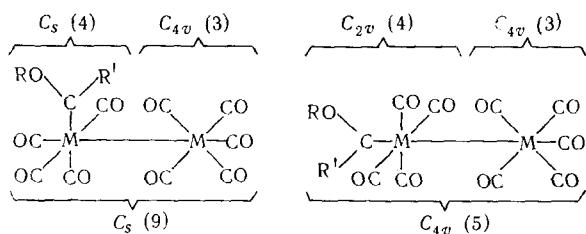


В соответствии с симметрией фрагмента  $\text{M}_2(\text{CO})_9$  в ИК-спектрах исследованных комплексов (см. табл. 4) наблюдалась восемь или в одном

ТАБЛИЦА 4

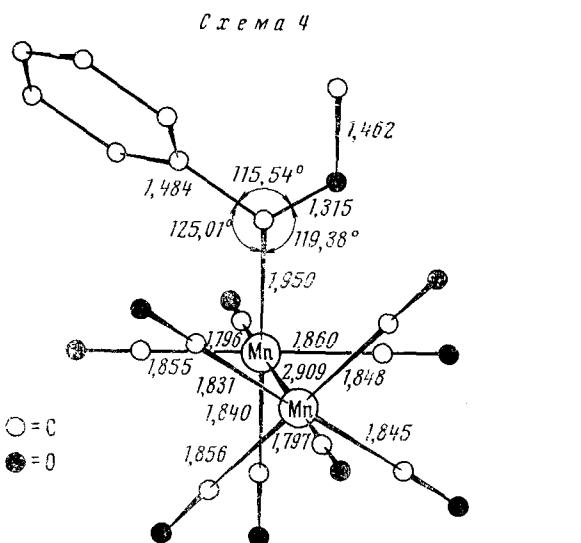
Свойства и частоты  $\nu_{CO}$  карбеновых комплексов Mn, Tc, Re (*n*-тексан, LiF)

Соединение	Цвет	Т. пл., °C	$\nu_{CO}$
(CO) <sub>9</sub> Mn <sub>2</sub> C(OMe)Me	Оранжевый	82	2092 сл., 2024 с, 2008 с., 1996 оч. с, 1986 с., 1972 сп, 1956 сп., 1949 сп $cm^{-1}$
(CO) <sub>9</sub> Mn <sub>2</sub> C(OMe)Ph	Оранжевый	68	2089 сп., 2024 с, 1996 оч. с., 1971 сп, 1954 сп., $cm^{-1}$
(CO) <sub>9</sub> Tc <sub>2</sub> C(OMe)Ph	Желтый	83	2100 сл., 2043 сп, 2009 сп., 2003 оч. с, 1979 сп., 1960 пл, 1957 с., $cm^{-1}$
(CO) <sub>9</sub> Re <sub>2</sub> C(OMe)Me	Желтый	110	2104 сл., 2046 с, 2019 сп., 2000 оч. с, 1992 с., 1973 сп, 1957 с., 1951 с., $cm^{-1}$
(CO) <sub>9</sub> Re <sub>2</sub> C(OMe)Ph	Желтый	94	2104 сл., 2048 с, 2019 сл., 2004 оч. с, 1993 сп., 1973 сп, 1957 пл., 1952 с $cm^{-1}$



случае семь полос поглощения CO-групп, характеризующих комплексы, содержащие карбеновые лиганды в экваториальном положении. Исключение составил (CO)<sub>9</sub>Mn<sub>2</sub>C(OMe)Ph, в спектре которого наблюдалась только пять полос поглощения CO-групп, как следовало бы ожидать для комплекса, содержащего карбеновый лиганд в аксиальном положении. Для объяснения этого факта можно было бы привлечь рассуждения о малом размере атома Mn, большом объеме метоксифенилкарбенового лиганда и меньшей стерической затрудненности аксиального положения в M<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>L, однако, памятуя доброе правило о том, что «один метод — не метод», мы предприняли рентгеноструктурное исследование Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>C(OMe)Ph<sup>21</sup> (см. схему 4).

Установлено, что в молекуле Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>C(OMe)Ph карбеновый лиганд имеет *цик*-конфигурацию и находится в экваториальном положении, как мы и предполагали для всех других полученных биядерных комплексов. В молекуле не обнаружено существенных изменений длин связей по сравнению с Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, строение которого было исследовано



$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} : \text{Mn}-\text{Mn} 2,923, \text{Mn}-\text{CO}_{\text{акс}} 1,79, \text{Mn}-\text{CO}_{\text{окс}} 1,83]$

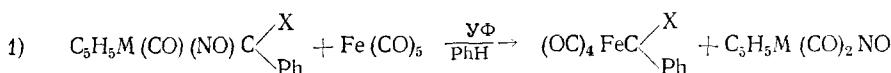
Структура  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{C}(=\text{O})\text{Me}\text{Ph}$

Рандлем и Далем. Очевидно, девять карбонильных лигандов менее чувствительны к заряду на центральном атоме металла, чем пять или менее CO-лигандов в моноядерных карбеновых комплексах.

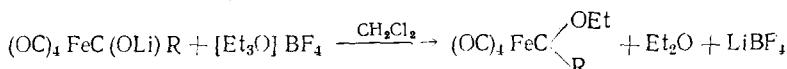
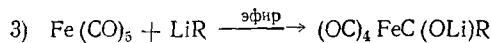
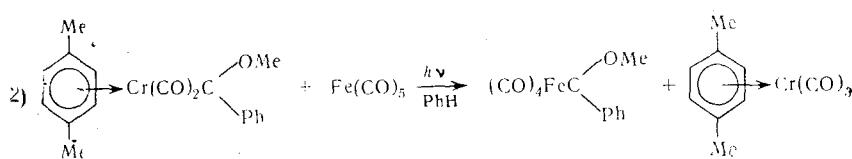
### 8. Карбентетракарбонильные комплексы железа

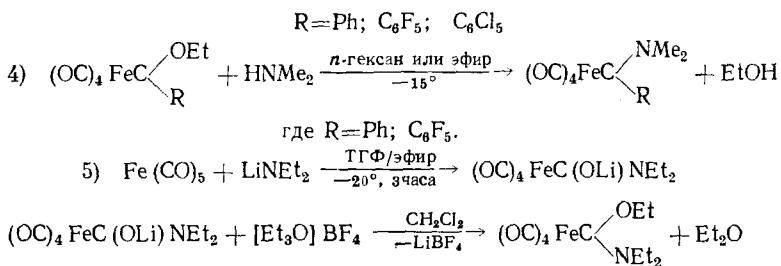
При действии литийорганических соединений на  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  образуются ацилтетракарбонилферраты. Обработка последних оксониевыми солями или трифенилхлорметаном приводит к получению асимметричных димерных комплексов типа  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{COR}]_2$  с мостиковыми ацильными группами<sup>22</sup>. Тем не менее, нам удалось разработать ряд методов получения моноядерных карбентетракарбонильных комплексов железа исходя из  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>23</sup>.

#### Методы получения



где  $\text{M} = \text{Mo}, \text{Cr}; \text{X} = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{NMe}_2$





Некоторые свойства карбеновых комплексов железа приведены в табл. 5.

Данные ИК-спектров свидетельствуют о том, что карбеновый лиганд в комплексах расположен в вершине, пожалуй, слегка искаженной тригональной бипирамиды. Понижение частот, относящихся к колебаниям CO-групп в *транс*-положении к карбеновому лиганду (вторая колонка частот в табл. 5) иллюстрирует растущую (сверху вниз по таблице) донорную способность карбеновых лигандов. Следует отметить, что этот эффект сопровождается понижением всех частот поглощения ν<sub>CO</sub>.

ТАБЛИЦА 5

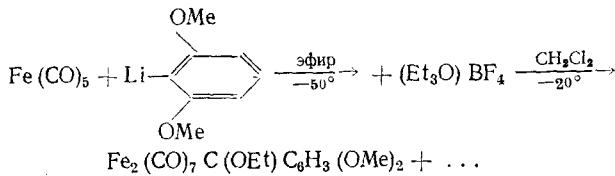
Соединение	Цвет	Состояние при комнатной температуре	Т. пл., °C	ν <sub>CO</sub> , см <sup>-1</sup> (n-гексан, LiF)
(OC) <sub>4</sub> FeC(OEt)C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Темно-красный	Кристалл.	46	2065 ср, 2000 ср, 1971 с, 1960 с
(OC) <sub>4</sub> FeC(OEt)C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	Светло-красный	Кристалл.	124 (разл.)	2065 ср, 2000 ср, 1971 с, 1960 с
(OC) <sub>4</sub> FeC(OMe)Ph*	Красно-коричневый	Масло	—	2055 ср, 1990 ср, 1964 с, 1947 с
(OC) <sub>4</sub> FeC(OEt)Ph	Красно-коричневый	Масло	—	2055 ср, 1988 ср, 1962 с, 1945 с
(OC) <sub>4</sub> FeC[NMe <sub>2</sub> ]C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Желто-оранжевый	Кристалл.	129 (разл.)	2048 ср, 1981 ср, 1950 с, 1941 с
(OC) <sub>4</sub> FeC(NH <sub>2</sub> )Ph	Кремовый	Кристалл.	**	2049 ср, 1980 ср, 1951 с, 1934 с
(OC) <sub>4</sub> FeC[NMe <sub>2</sub> ]Ph	Светло-желтый	Кристалл.	**	2042 ср, 1974 ср, 1945 с, 1923 с
(OC) <sub>4</sub> FeC[N(Et) <sub>2</sub> ]OEt	Красно-коричневый	Масло	—	2043 ср, 1950 с, 1936 с, 1928 пл

\* μ<sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></sub> при 20° = 3,19 ± 0,1 D.

\*\* Нет т. пл.; при нагревании шлакуется без заметного разложения; вещество хорошо или очень хорошо растворимо во всех органических растворителях.

### 9. $\mu$ -Этокси(2,6-диметоксифенил)карбенгептакарбонилдижелезо

Неожиданный результат был получен при взаимодействии  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с 2,6-диметоксифениллитием при  $-50^\circ$  и последующем алкилировании в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :



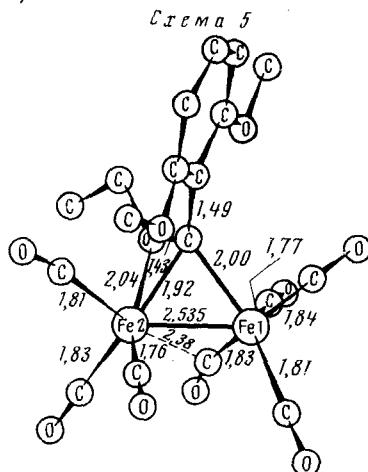
*Свойства  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{C(OEt)}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$ :*

Черно-красные кристаллы, диамагнитные, т. пл.  $98^\circ$  (разл.)

$\mu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$  при  $20^\circ = 5,92 \text{ D}$

$M$  вычислено: 502; найдено: 502 (масс-спектр);  $\nu_{\text{CO}}$  (*n*-гексан): 2077, 2022, 2012, 1990, 1972, 1945  $\text{cm}^{-1}$ .

На основе данных ИК-, ПМР- и масс-спектров не удалось однозначно определить строение биядерного комплекса  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{C(OEt)}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$ , поэтому нами было предпринято рентгеноструктурное исследование<sup>21</sup> (схема 5)



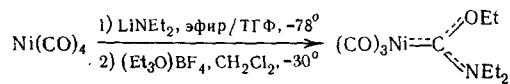
Молекула  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{C(OEt)}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$  состоит из фрагмента этокси-2,6-диметоксифенилкарбентетракарбонилжелеза, связанного с железотрикарбонильной группой. Мы полагаем, что связь с  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -остатком осуществляется посредством «аллильного»  $\pi$ -области, охватывающей атомы железа, кислорода и карбенового углерода. Две метоксигруппы, повышающие электронную плотность в орто-положении фенильного кольца, по-видимому, усиливают  $\pi$ -связь с железотрикарбонильным остатком. Следует отметить, что комплекс довольно неустойчив в растворе.

### 10. Тетракоординационные смешанные карбеновые комплексы переходных металлов

В процессе исследований мы установили, что карбеновые комплексы с координационным числом 5 менее устойчивы, чем шестикоординационные. Получение тетракоординационных карбеновых комплексов связано

с еще большими трудностями. Такие комплексы удается получить только с карбеновыми лигандами, содержащими два гетероатома. Так, при взаимодействии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  с  $\text{LiNEt}_2$  был получен весьма неустойчивый карбамоилметаллат, алкилирование которого при  $-30^\circ$  привело к образованию маслянистого продукта — этоксидиэтиламинокарбентрикарбонилникея (0) <sup>24</sup>. Комплекс начинает медленно разлагаться уже при  $-60^\circ$ .

а. Этоксидиэтиламинокарбентрикарбонилникель (0)



*Свойства*  $(\text{CO})_3\text{NiC(OEt)}\text{NEt}_2$

Светло-красное масло, диамагн., разлагается выше  $-60^\circ$   
 $\nu_{\text{CO}}$  (*n*-гексан,  $\text{LiF}$ ): 2058 см, 1976 оч. с,  $\text{cm}^{-1}$ , ПМР-спектр ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  
 $\tau$  5,86  $\text{OCH}_2$  (2, кварт.);  $\tau$  6,62  $\text{NCH}_2$  (2, кварт.);  $\tau$  7,11  $\text{NCH}_2$  (2 кварт.);  $\tau$  9,02  $\text{OCH}_2\text{Me}$  (3, трипл.);  $\tau$  9,16  $\text{NCH}_2\text{Me}$  (3, трипл.);  $\tau$  9,25  $\text{NCH}_2\text{Me}$  (3, трипл.)

*Анализ*

Вычислено: С 44,17; Н 5,56; N 5,15; Ni 21,58%  
Найдено: С 44,60; Н 5,76; N 4,96; Ni 20,92%

ТАБЛИЦА 6

Соединение	Состояние при $-30^\circ$	Цвет	Температура начала разложения, $^\circ\text{C}$
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C(OEt)}\text{NHMe}$	Масло	Красно-коричневый	$\sim -30$
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C(OEt)}\text{NHMe}$	Масло	Оранжевый	$\sim -30$
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{C(OEt)}\text{NHMe}$	Масло	Желтый	$\sim -40$
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C(OEt)}\text{NMe}_2$	Масло	Красный	$\sim -20$
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C(OEt)}\text{NMe}_2$	Масло	Оранжевый	$\sim -20$
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{C(OEt)}\text{NMe}_2$	Масло	Желтый	$\sim -25$
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C(OEt)}\text{NET}_2$	Масло	Крачно-коричневый	$\sim -20$
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C(OEt)}\text{NET}_2$	Масло	Красный	$\sim -15$
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{C(OEt)}\text{NET}_2$	Масло	Желтый	$\sim -60$
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C(OEt)}\text{Ph}$	Кристалл.	Оранжевый	$\sim -30$
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C(OEt)}\text{Ph}$	Кристалл.	Оранжевый	$\sim -30$
$\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{NO})_2\text{C(OEt)}\text{NET}_2$	Твердое	Красно-коричневый	$\sim -35$

ТАБЛИЦА 7

Частоты полос поглощения CO- и NO-групп в тетракоординационных карбеновых комплексах (*n*-гексан)

Соединение	$\nu_{CO}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{NO}, \text{см}^{-1}$
Fe(CO) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub>	2082 оч. с 2024 оч. с	1810 оч. с 1765 оч. с
Fe(CO)(NO) <sub>2</sub> C(OEt)NHMe	2006 оч. с	1751 оч. с 1705 оч. с
Fe(CO)(NO) <sub>2</sub> C(OEt)NMe <sub>2</sub>	2002 оч. с	1752 оч. с 1711 оч. с
Fe(CO)(NO) <sub>2</sub> C(OEt)NEt <sub>2</sub>	2002 оч. с	1752 оч. с 1710 оч. с
Fe(CO)(NO) <sub>2</sub> C(OEt)Ph	2022 с	1768 с 1727 оч. с
Co(CO) <sub>3</sub> NO	2101 с 2032 оч. с	1805 оч. с
Co(CO) <sub>2</sub> (NO)C(OEt)NHMe	2038 с 1965 оч. с	1745 с
Co(CO) <sub>2</sub> (NO)C(OEt)NMe <sub>2</sub>	2025 с 1963 оч. с	1742 оч. с
Co(CO) <sub>2</sub> (NO)C(OEt)NEt <sub>2</sub>	2025 с 1963 оч. с	1742 оч. с
Co(CO) <sub>2</sub> (NO)C(OEt)Ph	2032 с 1988 пл 1980 оч. с	1764 с 1754 пл 1751 с
Ni(CO) <sub>4</sub>	2042 оч. с	—
Ni(CO) <sub>3</sub> C(OEt)NHMe	2062 с 1984 оч. с	—
Ni(CO) <sub>3</sub> C(OEt)NMe <sub>2</sub>	2056 с 1976 оч. с	—
Ni(CO) <sub>3</sub> C(OEt)NEt <sub>2</sub>	2058 с 1976 оч. с	—
Fe(CO)(NO) <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub>	2008 с	1766 с 1726 оч. с
Fe(NO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )C(OEt)NEt <sub>2</sub> *		1702 с 1658 оч. с

\* Измерено в толуоле методом компенсации.

**б. Тетракоординационные карбеновые комплексы железа, кобальта и никеля.**

В дальнейшем нам удалось получить ряд тетракоординационных карбеновых комплексов с такими лигандами, как CO, NO, PPh<sub>3</sub><sup>18</sup>. Для получения и выделения этих комплексов в чистом виде необходимо проводить эксперименты при низкой температуре (табл. 6).

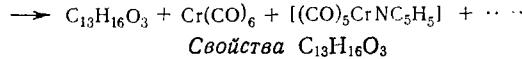
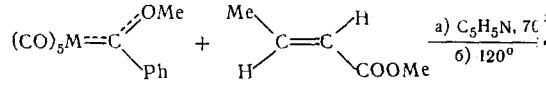
В этой группе комплексов мы также наблюдали понижение частот колебаний CO- и NO-групп при введении карбеновых лигандов, что связано с большей σ-донорной и меньшей π-акцепторной способностью последних по сравнению с CO- и NO-лигандами.

Это явление можно наблюдать и на примере трикарбонильных комплексов никеля, если сравнить величину среднего арифметического двух частот колебаний CO-групп в комплексе с соответствующей частотой в молекуле Ni(CO)<sub>4</sub> (табл. 7).

**III. КАРБЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ КАК РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЧАСТИЦЫ**

В последней части доклада я рассмотрю новые результаты по изучению взаимодействия некоторых органических субстратов с метоксифенилкарбеновыми лигандами, отщепляющимися в процессе реакции от комплексов типа (CO)<sub>5</sub>CrC(OMe)Ph. Полученные данные свидетельствуют о том, что открыт интересный путь к органическим производным.

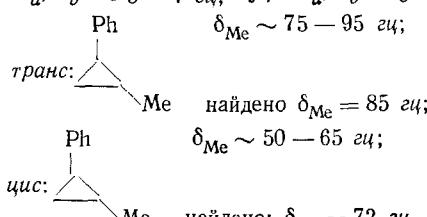
**1. Реакции метоксифенилкарбенпентакарбонил-хрома (0), -молибдена (0) и -вольфрама (0) с метиловым эфиrom  
транс-кротоновой кислоты**



*транс-C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>:* бесцветные кристаллы, *M* вычислено: 220,2; найдено: 220 (масс-спектр); ПМР-спектр (CDCl<sub>3</sub>): τ(Ph) 2,64 (5, сингл.), τ(COOMe) 6,54 (3, сингл.), τ(OMe) 6,83 (3, спирнгл.), τ(H<sub>b</sub>) 7,82 (1, мульт.), τ(H<sub>a</sub>) 8,10 (1, дубл.), τ(Me) 8,58 (3, дубл.), *J*<sub>H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub></sub>=6,5 շ.

*цис-C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>:* бесцветная маслянистая жидкость, *M* вычислено: 220,2; найдено: 220 (масс-спектр); ПМР-спектр (CDCl<sub>3</sub>): τ(Ph) 2,80 (5, мульт.), τ(COOMe) 6,83 (3, сингл.), τ(OMe) 7,07 (3, сингл.), τ(H<sub>b</sub>) 7,78 (1, мульт.), τ(H<sub>a</sub>) 8,02 (1, дубл.), τ(Me) 8,79 (3, дубл.), *J*<sub>H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub></sub>=6,5 շ.

(*J*<sub>транс-H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub></sub> ~ 5—7 շ; *J*<sub>цис-H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub></sub> ~ 9—11 շ)

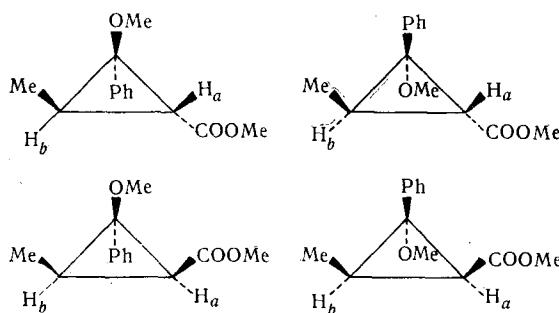


*Влияние центрального атома металла*

Время реакции: 2—6 часов; температура 90—140°

	транс	цис
M=Cr	70	30 ( $\pm 3\%$ )
M=Mo	85	15 ( $\pm 3\%$ )
M=W	68	32 ( $\pm 3\%$ )

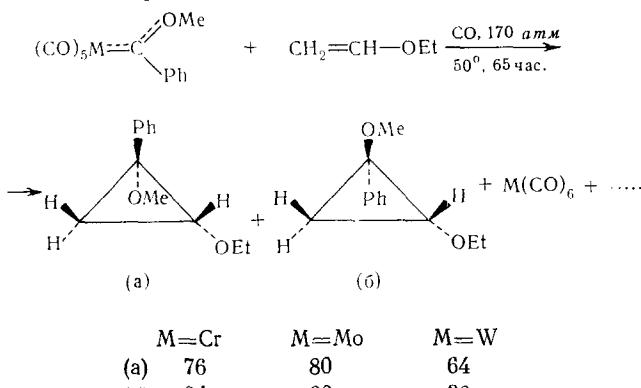
## Возможные стереоизомеры



Ранее мы показали, что метоксифенилкарбеновый лиганд, отщепленный от  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -остатка различными методами, образует с этиловым эфиром *транс*-кротоновой кислоты два изомерных 1-метокси-1-фенил-2-карбометокси-3-метилциклоопропана, т. е. происходит стереоспецифическое присоединение карбена к поляризованной двойной связи<sup>25</sup>. Строение полученных изомеров доказано с помощью ПМР-спектров. Оставался, однако, невыясненным вопрос о том, реагирует ли карбен в свободном или координированном состоянии. Мы полагаем, что теперь ответ на этот вопрос найден, так как, исследуя в одинаковых условиях метоксифенилкарбенпентакарбонильные комплексы хрома, молибдена и вольфрама, мы обнаружили существенную зависимость соотношения изомеров от центрального атома металла<sup>26</sup>. На этом основании мы считаем, что с субстратом взаимодействует не свободный, а координированный карбен.

## 2. Реакции метоксифенилкарбенпентакарбонил-хрома (0), -молибдена (0) и -вольфрама (0) с окисью углерода в этиловиниловом эфире

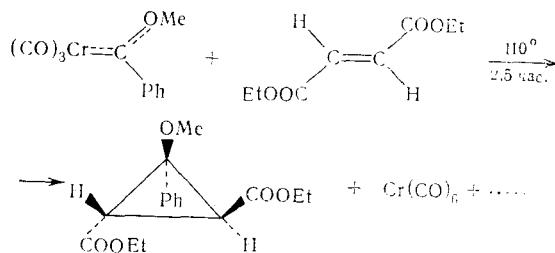
Таким же образом метоксифенилкарбеновый лиганд реагирует с этиловиниловым эфиром под давлением  $\text{CO}$  и дает два изомерных 1-метокси-1-фенил-2-этоксициклоопропана (а и б), соотношение выходов которых зависит от центрального атома металла<sup>16</sup>.



Эти результаты, по-видимому, свидетельствуют о том, что метоксифенилкарбеновый лиганд реагирует не в свободном, а в координированном состоянии, так как в первом случае нельзя ожидать столь сильного влияния атома металла на соотношение (а) к (б).

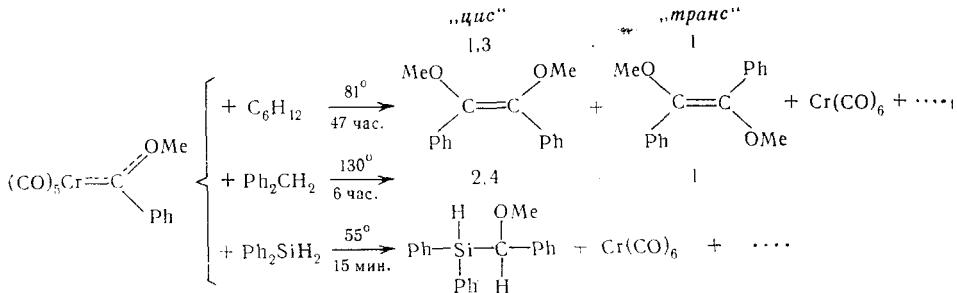
### 3. Реакция метоксифенилкарбенпентакарбонилхрома (0) с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты

Мы нашли, что диэтиловый эфир фумаровой кислоты также взаимодействует с метоксифенилкарбенпентакарбонилхромом (0) с образованием циклопропанового производного — 3-метокси-3-фенил-*транс*-1,2-дикарбетоксициклического пропана<sup>26</sup>. Как и ожидалось, был получен только один изомер. Этот факт свидетельствует о том, что для реакции не обязательна комбинация типа «тяни-толкай» электроноакцепторных и электронодонорных заместителей у С-атомов двойной связи; важна, по-видимому, общая пониженная  $\pi$ -электронная плотность на двойной связи:



### 4. Реакция метоксифенилкарбенпентакарбонилхрома (0) с циклогексаном, дифенилметаном и дифенилсиланом

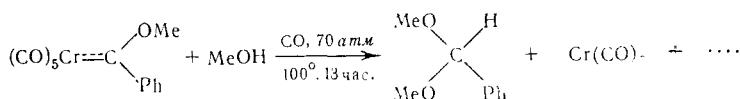
Мы установили, что при взаимодействии метоксифенилкарбенпентакарбонилхрома (0) с циклогексаном и дифенилом не происходит внедрения метоксифенилкарбена по связи С—Н; продуктами реакции являются только *цис*- и *транс*-*a*, *a'*-диметоксистильбены<sup>26</sup>. Напротив, дифенилсилан, содержащий значительно более полярную Si—H-связь, реагирует с метоксифенилкарбенпентакарбонилхромом (0) при 55° в течение 15 мин с образованием *α*-метоксибензилдифенилсилана<sup>26</sup> — продукта, формально соответствующего внедрению карбена по связи Si—H:



ПМР-спектр ( $CCl_4$ ):  $\tau$  2,74 Ph (10, мульт.);  $\tau$  5,29 Si—H (1, дубл.);  $\tau$  2,99 Ph (5, мульт.);  $\tau$  5,58 CH (1, дубл.);  $\tau$  6,73 OMe (3, сингл.);  $J_{SiH} = 1,8$  Гц.

### 5. Реакция метоксифенилкарбенпентакарбонилхрома (0) с окисью углерода в метаноле

Замещение карбенового лиганда в метоксифенилкарбенпентакарбонилхроме (0) на CO-лиганд в присутствии метанола приводит к образованию продукта формального внедрения карбена по связи O—H в молекуле метанола — диметилацеталю бензальдегида<sup>26</sup>.



Следует отметить, что сырые продукты взаимодействия карбеновых комплексов с органическими субстратами всегда содержат некоторое количество примесей. Тем не менее, применение карбеновых комплексов в органической химии кажется перспективным. Новые пути к интересным соединениям открыли, например, Сава, Руанг, Цуцуми<sup>27</sup> и Коннор<sup>28</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. O. Fischer, A. Maasböhl, Angew. Chem., **76**, 645 (1964); Angew. Chem. Internat. Ed., **3**, 580 (1964).
2. R. Aumann, E. O. Fischer, Angew. Chem., **79**, 900 (1967); Angew. Chem. Internat. Ed., **6**, 879 (1967).
3. U. Schöllkopf, F. Gerhart, Angew. Chem., **79**, 578 (1967); Angew. Chem. Internat. Ed., **6**, 560 (1967).
4. H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönhegg, Angew. Chem., **80**, 154 (1968); Angew. Chem. Internat. Ed., **7**, 141 (1968).
5. E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, Chem. Commun., **1969**, 1322.
6. M. H. Chisholm, H. C. Clark, Там же, **1970**, 763.
7. B. Crociani, T. Boschi, J. Organomet. Chem., **24**, C 1 (1970).
8. O. S. Mills, A. D. Redhouse, Angew. Chem., **77**, 1142 (1965); Angew. Chem. Internat. Ed., **4**, 1082 (1965); J. Chem. Soc. A, **1968**, 642.
9. E. O. Fischer, Pure Appl. Chem., **24**, 407 (1970).
10. E. O. Fischer, S. Riedmüller, (Неопубликованные результаты).
11. M. L. H. Green, L. C. Mitchard, M. G. Swanwick, J. Chem. Soc. A, **1971**, 794.
12. M. L. H. Green, C. R. Hurley, J. Organomet. Chem., **10**, 188 (1967).
13. U. Klabunde, E. O. Fischer, J. Am. Chem. Soc., **89**, 7141 (1967).
14. E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, Chem. Ber., (в печати).
15. E. O. Fischer, G. Kreis, (Неопубликованные результаты).
16. E. O. Fischer, H. J. Kollmeier, Angew. Chem., **82**, 325 (1970); Angew. Chem. Internat. Ed., **9**, 309 (1970).
17. E. O. Fischer, E. Winkler, C. G. Kreiter, G. Huttner, B. Krieg, Angew. Chem., (в печати); Angew. Chem. Internat. Ed., (в печати).
18. E. O. Fischer, F. Kreißl, (Неопубликованные результаты).
19. K. Öfele, M. Herberhold, Angew. Chem., **82**, 775 (1970); Angew. Chem. Internat. Ed., **9**, 739 (1970).
20. E. O. Fischer, E. Offhaus, Chem. Ber., **102**, 2449 (1969). (Неопубликованные результаты).
21. G. Huttner, D. Regler, (Неопубликованные результаты).
22. E. O. Fischer, V. Kiener, D. St. P. Bulpury, E. Frank, P. F. Lindley, O. S. Mills, Chem. Commun., **1968**, 1378. E. O. Fischer, V. Kiener, J. Organomet. Chem., **23**, 215 (1970).
23. E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller, E. Winkler, Chem. Ber., (в печати).
24. E. O. Fischer, E. Winkler, (Неопубликованные результаты).
25. E. O. Fischer, K. H. Dötz, Chem. Ber., **103**, 1278 (1970).
26. E. O. Fischer, K. H. Dötz, (Неопубликованные результаты).
27. Y. Sawawa, M. Ryang, S. Tsutsumi, Tetrahedron Letters, **1969**, 5189 и ссылки там.
28. J. A. Connor, E. M. Jones, Chem. Commun., **1971**, 570.

Лаборатория неорганической химии  
Высшая техническая школа, Мюнхен, ФРГ