

УДК 547.433

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТАЛЛИЯ (III) *

Рокуро Окавара

Кратко обсуждаются получение реакции и строение моноалкил- и алкилцианоталлиевых соединений, а также несимметричных производных таллия с двумя органическими радикалами, причем автор, в основном, касается своих собственных работ.

Библиография — 40 наименований.

I. ВВЕДЕНИЕ

Последние достижения химии таллийорганических соединений уже рассмотрены нами в обзоре¹, в котором упоминается 452 органических производных таллия (III) и 26 производных таллия (I), описанных к концу 1969 г. Этому же вопросу посвящен еще ряд кратких обзоров^{2, 3}.

После 1930 г. получено несколько соединений таллия R_3Tl с тремя органическими радикалами. Они легко гидролизуются влагой воздуха, а некоторые из них самопроизвольно воспламеняются. Часто одна из трех органических групп этих соединений легко замещается более электроотрицательными группами, в результате образуются стабильные производные таллия с двумя органическими радикалами.

Другая замечательная особенность триалкилталлиевых соединений проявляется в их способности легко вступать в межмолекулярную реакцию обмена алкильной группы, хотя они мономерны в растворе.

С тех пор, как был получен диэтилталлий, синтезировано множество разнообразных таллийорганических производных типа R_2TlX , которые известны как одни из наиболее стабильных металлоорганических соединений. Полагают, что большинство соединений этого типа являются солями катиона R_2Tl^+ , изоэлектронного соответствующим ртутьорганическим производным R_2Hg .

Считалось, что реакция обмена алкильной группы, в которую легко вступает триалкилталлий, в случае диалкилталлиевых соединений затруднена из-за особой стабильности $C-Tl-C$ -группировки.

Мы нашли, что у некоторых метилэтилталлиевых соединений $CH_3(C_2H_5)TlX$ обмен алкильной группы все же происходит в мягких условиях с образованием продуктов диспропорционирования. Другими интересными реакциями соединений $RR'TlX$ являются замещение на алкильную группу и дезалкилирование.

Впервые в 1967 г. мы выделили несколько новых дикарбоксилатов монометилталлия из продуктов реакции карбоксилата диметилталлия с дикарбоксилатом ртути, а также разработали удобный метод получения моноалкилталлиевых производных из водного ацетата таллия с помощью мягких алкилирующих агентов в отсутствие анионов хлорида.

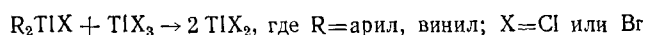
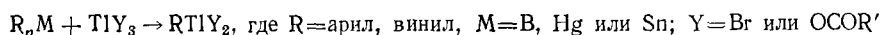
* Доклад на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, август 1971 г. (см. тезисы докладов, т. III, стр. 23). Перев. с англ. И. Тихоновой. Полный текст доклада см. J. Pure Appl. Chem., 30, № 3—4 (1972).

бромиды и иодида. Эти соединения довольно устойчивы на воздухе, но медленно разлагаются при комнатной температуре.

В этом докладе, наряду с обсуждением методов получения, свойств и некоторых интересных реакций различных таллийорганических соединений типа $RTiX_2$ и R_2TiX будут рассмотрены данные о структуре этих соединений по результатам ИК- и ПМР-спектроскопических исследований.

II. МОНОАЛКИЛТАЛЛИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Моноарил- и моновинилталлиевые производные можно получить реакцией солей таллия с соответствующими органическими соединениями бора⁴⁻⁷, ртути⁸⁻¹³ и олова¹⁴.



Синтезировать низшие моноалкильные соединения оказалось не так легко.

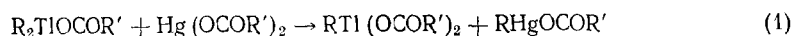
Мельников и Грачева сообщили¹⁵, что им впервые удалось получить несколько моноалкилталлийдигалогенидов $RTiX_2$ ($R=CH_3, C_2H_5, i-C_5H_{11}$).

Однако Саррах¹⁶, а также Харт и Ингольд¹⁷ не смогли подтвердить эти результаты и на основании виртуозных экспериментов предположили, что эти соединения либо не могут существовать, либо разлагаются в условиях опыта.

Мы исследовали взаимодействие $(CH_3)_2TiOAc$ с $Tl(OAc)_3$ в воде и в метаноле и установили, что при комнатной температуре реакция не идет.

При повышенной температуре образуются $TiOAc$ и CH_3OAc , которые, по-видимому, являются продуктами разложения ожидаемого соединения $CH_3Ti(OAc)_2$.

Однако при анализе данных ПМР-спектров* реакционной системы (1), где $R=R'=CH_3$, мы обнаружили¹⁸, что производное монометилталлия существует довольно продолжительное время при комнатной температуре



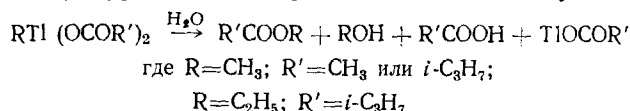
1. Получение и свойства дикарбоксилатов *i*-алкилталлия

В соответствии со схемой (1) реакцией в метаноле были получены и выделены следующие соединения:

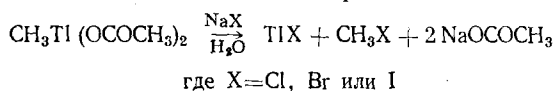
Соединение	Ссылки на литературу	Т. пл, °C
$CH_3Ti(OCOCCH_3)_2$	21, 22	102—3
$CH_3Ti(OCOC_3H_7-i)_2$	22	130—1
$C_2H_5Ti(OCOC_3H_7-i)_2$	22	121—2
$n-C_3H_7Ti(OCOC_3H_7-i)_2$	23	124—5

* Отношение константы спин-спинового взаимодействия $J(Tl-CH_3)$ монометилталлиевых производных к константе J производного катиона диметилталлия почти такое же, как отношение $J(RTi^{2+})/J(R_2Ti^{+})$, наблюдаемое в ряду винильных и ароматических производных^{19, 20}.

Эти дикарбоксилаты моноалкилталлия в водных растворах даже при комнатной температуре медленно разлагаются по следующей схеме²²⁻²⁴:



В водных растворах галогенидов натрия разложение диацетата метилталлия происходит мгновенно, как представлено ниже:



Галогенид таллия (1) осаждается почти количественно, а в газообразных продуктах был обнаружен метилгалогенид²².

Другим интересным свойством этих соединений является их ярко выраженная склонность к образованию стабильных диорганоталлиевых производных в реакциях с мягкими алкилирующими агентами.

Взаимодействие дикарбоксилата монометилталлия с тетраметилоловым приводит к образованию $(\text{CH}_3)_2\text{TlOCOR}'$, а в случае $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ получается фенилированный продукт состава $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Tl}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

С этой тенденцией может быть связано образование довольно стабильного $\text{CH}_3(\text{CN})\text{TlOAc}$ при реакции $\text{CH}_3\text{Tl}(\text{OAc})_2$ с CH_3SnCN в хлороформе²⁵.

2. Карбоксилаты алкилталлийцианидов

Мы нашли, что при алкилировании $\text{Tl}(\text{OAc})_3$ вначале образуются монометилталлиевые производные с довольно хорошим выходом. Количество образовавшегося катиона диметилталлия увеличивается со временем, а также когда молярное отношение алкилирующего агента к исходному соединению таллия было больше единицы, как показано²⁶ в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Метилирование ацетата таллия различными метилирующими агентами

Метилирующий агент	Молярное отношение Sn/Tl	Растворитель	Выход, % за время реакции			
			3 час.		24 час.	
			$\text{CH}_3\text{Tl}^{2+}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^{+}$	$\text{CH}_3\text{Tl}^{2+}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^{+}$
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	1	Метанол	70	28	26	62
	1					
	1/4	Метанол	59	0	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOAc}$	1	Метанол	78	8	22	52
	1*	Метанол	—	—	57	9
	1/3	Метанол	61	0	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SnF}_2$	1	Вода	56	8	0**	20**
	1/2	Вода	43	0	—	—

* В присутствии NaCN (молярное отношение $\text{Tl/CN}=1$).

** Монометилталлиевое производное разлагается, по-видимому, на CH_3OH и $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$.

Эти факты наводят на мысль, что метилирование соединений таллия происходит в две стадии.

Однако в присутствии NaCN дальнейшее метилирование монометилталлиевого производного значительно замедляется, что, возможно, является следствием образования стабильной C—Tl—C-группировки в $\text{CH}_3(\text{CN})\text{TlOAc}$ ^{25, 27}.

Для метилирования ацетата таллия с образованием $\text{CH}_3(\text{CN})\text{TlOAc}$ был с успехом применен $(\text{NH}_4)_2[\text{CH}_3\text{SiF}_5]$ в присутствии NaCN ²⁸. Аналогичным способом при действии тетраэтилолова в метаноле получили $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CN})\text{TlOAc}$ ²⁶.

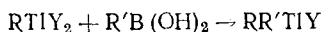
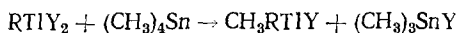
Ацетаты алкилталлийцианидов термически устойчивы и являются удобными исходными веществами для получения производных алкилталлия.

При действии избытка оксина, трополона или KSSCNR_2 ацетаты алкилталлийцианидов $\text{R}(\text{CN})\text{TlOAc}$ (где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) можно превратить в соответствующие RTlY_2 ²⁹ (где Y=оксинат, трополонат или N,N-диалкилдитиокарбамат). С эквивалентным количеством оксина или трополона образуются продукты состава $\text{R}(\text{CN})\text{TlY}$ ³⁰.

III. НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТАЛЛИЯ С ДВУМЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАДИКАЛАМИ

Несимметричные диарилталлиевые производные ($p\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4$) · $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{TlX}$ были описаны в работах ^{5, 31}, однако попытки получить несимметричные диалкилталлиевые соединения оказались безуспешными.

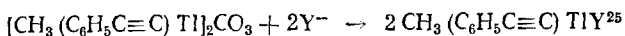
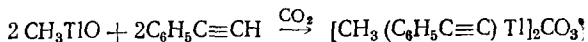
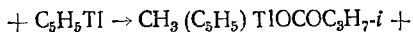
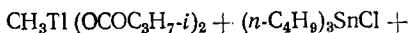
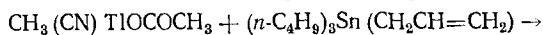
Нам удалось ^{25, 32} получить эти соединения взаимодействием моноалкилталлиевых производных с соответствующими металлоорганическими реагентами:



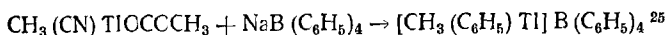
где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$ и C_6H_5 ;

$\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4$; $\text{Y}=\text{OCOC}_3\text{H}_7\text{-}i$

Другие, менее общие способы получения, приведены ниже:

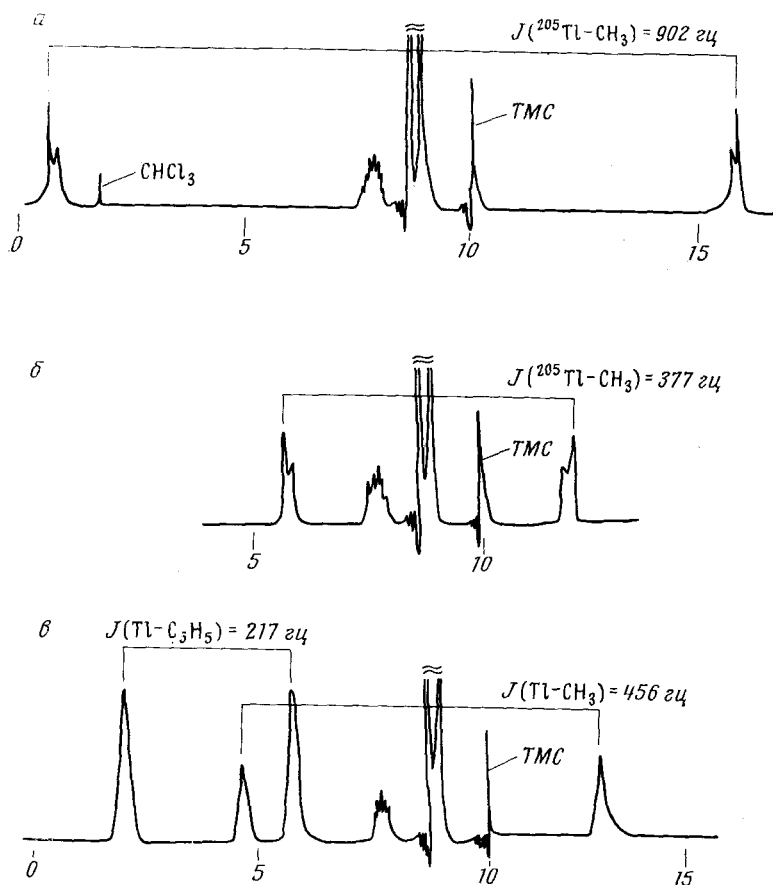


где $\text{Y}=\text{Cl}, \text{OAc}, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$



ПМР спектры типичных метилталлиевых производных представлены на рисунке.

В табл. 3 приведены константы непрямого спин-спинового взаимодействия между протонами метильной группы и ядром таллия для



ПМР-спектры в CDCl_3 при 60 Мгц и 20° а — $\text{CH}_3\text{Tl}(\text{OCOC}_3\text{H}_7\text{-}i)_2$; б — $(\text{CH}_3)_2\text{TlOCOC}_3\text{H}_7\text{-}i$; в — $\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TlOCOC}_3\text{H}_7\text{-}i$, $J(^{205}\text{Tl}-\text{CH}_3)$ и $J(^{203}\text{Tl}-\text{CH}_3)$ не разрешены

несимметричных диорганоталлиевых и монометилталлиевых карбоксилатов. Из данных табл. 3 видно, что величина $J(\text{Tl}-\text{CH}_3)$ возрастает с увеличением электроотрицательности R.

1. Реакции диалкилталлиевых производных

а. Диспропорционирование³⁵

Найдено, что метилмеркаптид или тиофенолят метилэтилталлия в хлороформе или бензоле даже при комнатной температуре легко диспропорционируются с образованием производных диметил- и диэтилталлия. С другой стороны, оксинаты, изобутилаты и трополонаты, в которых лиганды связаны с таллием через кислород и (или) азот, даже при 10-часовом кипячении в бензоле, не претерпевают значительных изменений.

Однако установлено, что в кипящем толуоле эти соединения постепенно диспропорционируются, причем при этой температуре, как видно из табл. 2, идет и обратная реакция.

ТАБЛИЦА 2

Реакция диспропорционирования в кипящем толуоле в течении 5 час.
 $(\text{CH}_3)_2\text{TIH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TIH} \rightarrow 2\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{TIH}$

X	Начальная концентрация (CH_3) ₂ TIH, моль/л*	Степень пре- вращения, %
SCN ₃	0,053	53
SC ₆ H ₅	0,038	48
SSCN (CH ₃) ₂	0,026	0
Оксинат	0,025	47
Салициловый альдегид	0,030	28
Трополонат	0,018	17
OCOC ₃ H _{7-i}	0,022	Следы

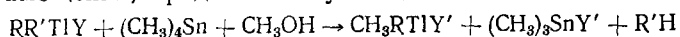
* Были использованы эквимольные количества производных диметил- и диэтилталлия.

Чрезвычайная легкость, с которой метилмеркаптид- и тиофенолят метилэтилталлия диспропорционируются, а также обратимость этой реакции, могут быть связаны с тем, что эти соединения имеют слабую TI—C-связь и более или менее ассоциированы в растворе.

С другой стороны, как было обнаружено, *мономерный* дитиокарбаматметилэтилталлия не диспропорционируется, хотя и имеет слабую TI—C-связь.

б. Дезалкилирование и замещение на алкильную группу

Было установлено²³, что тетраметилолово вступает с различными несимметричными диорганопроизводными изобутирата таллия в новую реакцию замещения, представленную ниже:



где R=CH₃, C₂H₅; R'=C₆H₅, *p*-CH₃-C₆H₄, C₆H₅C≡C, CH₂=CH;

Y=OCOC₃H_{7-i}; Y'=OCOC₃H_{7-i} и (или) OCH₃

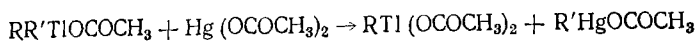
Изобутират метилэтилталлия в эту реакцию не вступает. Полагают, что источником протонов для образования углеводорода R'H является метанол, так как в хлористом метиле и хлороформе реакция не идет.

Нужно отметить, что из двух органических радикалов в соединении RR'TIY замещается более электроотрицательная группа, как это видно из данных табл. 3.

Предполагают, что в рассматриваемой реакции метилирование тетраметилоловом и разрыв TI—R'-связи происходит одновременно, по синхронному механизму без образования промежуточного CH₃RR'TI.

Недавно мы синтезировали карбоксилаты³³ метилаллилталлия. Эти соединения, в которых аллильная группа «заморожена», реагируют с замещением менее электроотрицательной аллильной группы, вопреки тенденции к легкому замещению более электроотрицательной группы.

Аналогично, в приведенных ниже реакциях производных метилаллилталлия преимущественно переносится аллильная группа:



где R и R'=CH₃, C₆H₅; CH₃, H₂C=CHCH₂; C₂H₅, CH₃; CH₃, CN

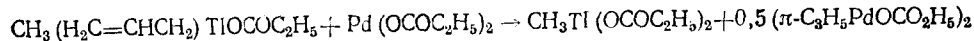


ТАБЛИЦА 3

Величины $J(\text{Ti}-\text{CH}_3)$ для $\text{CH}_3\text{RTiOCOR}'$ (при 20°C) и продукты реакции с Cl^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ и $\text{SSCN}(\text{CH}_3)_2^-$

R	R'	Растворитель	$J(\text{Ti}-\text{CH}_3)$, гц	Cl^-	$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	$\text{SSCN}(\text{CH}_3)_2^- = (\text{DTK})$
C_2H_5	C_3H_7-i	CDCl_3	331 ³⁵	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}$	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{DTK})^{35}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	C_3H_7-i	CDCl_3	365 ³³	$\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{TiCl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Ti}(\text{DTK})^{33}$
CH_3	C_3H_7-i	CDCl_3	377 ³⁶	$(\text{CH}_3)_3\text{TiCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$(\text{CH}_3)_3\text{Ti}(\text{DTK})$
$\text{CH}_2=\text{CH}$	C_3H_7-i	CDCl_3	412 ³⁶	$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{TiCl}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Ti}(\text{DTK})$
C_6H_5	C_3H_7-i	CDCl_3	426 ³⁶	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}$	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{DTK})^{34}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$	C_3H_7-i	CDCl_3	456 ³⁴	TiCl	$\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{Ti}(\text{DTK})^{34}$
CN	CH_3	D_2O	672 ²⁵	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\text{TiCl}$	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{CH}_3\text{Ti}(\text{DTK})^{36}$
	CH_3	D_2O	828 ²⁵	TiCl	$\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{Ti}(\text{DTK})^{26}$
	$(\text{C}_3\text{H}_7-i)_2$	CHCl_3	902 ²⁵	TiCl	$\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{Ti}(\text{DTK})^{29}$

Из этих результатов следует, что разрыв связи аллил—таллий в этих реакциях, вероятно, обусловлен специфическим взаимодействием между π -электронной системой и электрофильным реагентом.

в. Разные реакции

В табл. 3 перечислены продукты реакций различных карбоксилатов таллия типа CH_3RTiY , CH_3TiY_2 и $\text{CH}_3(\text{CN})\text{TiY}$ с такими реагентами как Cl^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, $\text{SSCN}(\text{CH}_3)_2^-$.

Из табл. 3 видно, что соединения с $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$; CH_3 ; $\text{CH}_2=\text{CH}$; C_6H_5 , у которых константы спин-спинового взаимодействия $J(\text{Ti}-\text{CH}_3)$, сравнимы по величине с J для диметилталлиевых производных, дают продукты реакции, содержащие фрагмент $\text{CH}_3-\text{Ti}-\text{R}$.

Продукты реакций циклопентадиенильных соединений совершенно такие же как и продукты реакции монометилных производных, несмотря на то, что величины их $J(456)$ близки к J для фенильных соединений (426). Как видно из спектроскопических данных³⁴, это можно объяснить лабильностью циклопентадиенильной группы, связанной с атомом таллия.

IV. КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ МОНОАЛКИЛТАЛЛИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

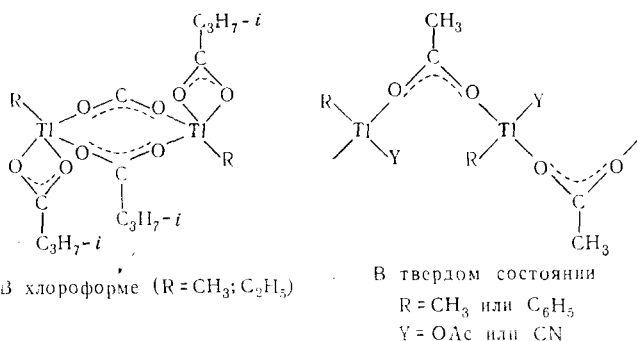
На основании данных, полученных из ИК- и УФ-спектров, сделан вывод, что мономерные хелатные соединения моноалкилталлия, такие как бис-оксинаты, бис-трополоматы и бис-дитиокарбаматы, имеют пятикоординационный атом таллия, аналогично описаным монофенилталлиевым производным $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{оксинат})_2$ ³⁷, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{TiCl}_4]^{2-}$ ^{33, 35, 37-39}.

Предполагают, что в неполярных растворителях в соединениях $\text{RTi}(\text{OCOC}_3\text{H}_7-i)_2$, где $\text{R}=\text{CH}_3$ или C_2H_5 , тоже имеется пятикоординационный таллий, что следует из результатов измерения молекулярного веса исследования ИК-спектров²².

Анализ данных об ИК-спектрах таллийорганических соединений типа $\text{RTi}(\text{Y})\text{OAc}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$; C_6H_5 ; $\text{Y}=\text{OAc}$

или CN) в дальней области показал, что в этих соединениях алкильная группа и один лиганд (Y) сильно взаимодействует с атомом таллия²⁷, как в случае $RHgY$.

Этот вывод подтверждает также аналогичное исследование⁴⁰ дикарбоксилатов монофенилталлия



На основании спектральных данных для различных моноалкилталлиевых производных найдено, что атом таллия гораздо сильнее взаимодействует с атомом серы, чем с кислородом и (или) азотом²⁹ (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

$J(Tl-CH_3)$, $\rho(CH_3)$ и $\nu(Tl-CH_3)$ для некоторых CH_3TlX_2

X	$J(Tl-CH_3)^a$ (сц)	$\rho(CH_3)^b$ (см ⁻¹)	$\nu(Tl-CH_3)^b$ (см ⁻¹)
$OCOC_3H_7-i$	902	813 (с)	В
$OCOCH_3$	892	810 (с)	527 (ср.)
Трололат	835	806 (с)	510 (ср.)
Оксинат	790	В	514 (ср.)
$SSCN(CH_3)_2$	678	781 (с)	487 (ср.)
$SSCN(C_2H_5)_2$	675	778 (с)	485 (ср.)

^a В растворе $CDCl_3$ (5 вес. %).

^b В нуклеоде.

^в Неясно из-за сильного поглощения лиганда.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kurosawa, R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev.*, **A6**, 65 (1970).
2. A. G. Lee, *Quart. Rev.*, **24**, 310 (1970).
3. K. Yasuda, R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev.*, **2**, 255 (1967).
4. F. Challenger, B. Parker, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1462.
5. F. Challenger, O. V. Richards, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 405.
6. Н. С. Наметкин, Н. Н. Мельников, Г. П. Грачева, *ЖОХ*, **5**, 1455 (1935).
7. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, М. А. Осипова, *ДАН*, **169**, 602 (1966).
8. D. Goddard, A. E. Goddard, *J. Chem. Soc.*, **1922**, 256.
9. А. Е. Борисов, М. А. Осипова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1961**, 1039.
10. В. П. Глушкова, К. А. Кочешков, *ДАН*, **103**, 615 (1955).
11. В. П. Глушкова, К. А. Кочешков, *Там же*, **116**, 233 (1957).
12. В. П. Глушкова, К. А. Кочешков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1957**, 1193.
13. H. J. Kabbe, *Ann. Chem.*, **656**, 204 (1962).
14. А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, *Там же*, **1959**, 1670.
15. Н. Н. Мельников, Г. П. Грачева, *ЖОХ*, **5**, 1786 (1935).
16. V. D. Sarrach, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **319**, 16 (1962).
17. C. R. Hart, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4372.
18. H. Kurosawa, R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 21 (1967).

19. J. V. Hatton, J. Chem. Phys., **40**, 933 (1964).
20. J. P. Maher, D. F. Evans, J. Chem. Soc., **1965**, 637.
21. H. Kurosawa, R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 93 (1967).
22. H. Kurosawa, R. Okawara, J. Organometal. Chem., **10**, 211 (1967).
23. M. Tanaka, H. Kurosawa, R. Okawara, Там же, **18**, 49 (1969).
24. H. Kurosawa, R. Okawara (неопубликованные данные).
25. H. Kurosawa, M. Tanaka, R. Okawara, J. Organometal. Chem., **12**, 241 (1968).
26. T. Fukumoto, H. Kurosawa, R. Okawara, Там же, **22**, 627 (1970).
27. H. Kurosawa, R. Okawara, Там же, **19**, 253 (1969).
28. H. Kurosawa, T. Fukumoto, R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **5**, 473 (1969).
29. H. Kurosawa, R. Okawara, J. Organometal. Chem., **14**, 225 (1968).
30. K. Tanaka, H. Kurosawa, R. Okawara, Там же, **1971**.
31. J. R. Cook, D. F. Martin, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1249 (1964).
32. M. Tanaka, H. Kurosawa, R. Okawara, Там же, **3**, 565 (1967).
33. T. Abe, H. Kurosawa, R. Okawara, J. Organometal. Chem., **25**, 353 (1970).
34. T. Abe, R. Okawara, J. Organometal. Chem. (в печати).
35. M. Tanaka, H. Kurosawa, R. Okawara, J. Organometal. Chem., **21**, 41 (1970).
36. R. Okawara (неопубликованные данные).
37. G. Faraglia, L. Roncucci, R. Barbieri, Ric. Sci. Rend., **8A**, 205 (1965).
38. G. Faraglia, L. Roncucci Fiorani, B. L. Pepe, R. Barbieri, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 277 (1966).
39. G. Faraglia, L. Roncucci Fiorani, B. L. Pepe, R. Barbieri, J. Organometal. Chem., **10**, 363 (1967).
40. A. G. Lee, Там же, **22**, 537 (1970).

Отделение прикладной химии, университет Осака,
Ямадаками, Суйта, Осака, Япония