

## 几种新的 4 - 酰代吡唑啉酮衍生物的合成与结构

梁 凯<sup>a</sup> 贾殿赠<sup>a\*</sup> 卜为名<sup>b</sup> 唐新村<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 新疆大学应用化学所 乌鲁木齐 830046)

(<sup>b</sup> 吉林大学超分子结构与谱学开放实验室 长春 130023)

**摘要** 利用 4 - 酰代吡唑啉酮与氨基硫脲类化合物反应制备了新的吡唑啉酮类衍生物,并用 IR,NMR,MS 和元素分析进行表征,最后用 X 射线四圆衍射对其中的 2 个化合物进行了晶体结构测定.

**关键词** 4 - 酰代吡唑啉酮,氨基硫脲,硫甲基氨基硫脲,晶体结构

## Synthesis and Crystal Structure of a Novel type of Derives of 4 - Acyl Pyrazolone

LIANG Kai<sup>a</sup> JIA Dian - Zeng<sup>a\*</sup> BU Wei - Ming<sup>b</sup> TANG Xin - Cun<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Institute of Chemistry, Xinjiang University, Wulumuqi, 830046)

(<sup>b</sup> The Key Laboratory for Supramolecular Structure and Spectroscopy, Jilin University, Changchun, 130023)

**Abstract** Some new Compomds **1a** (PMBP - tsc), **1b** (PMBP - mtsc), **2a** (PMAP - tsc), **2b** (PMAP - mtsc), **3a** (PMCP - tsc), **3b** (PMCP - mtsc) have been synthesized by the reaction of 4 - acylpyrazolone with thiosemicarbazine or *S* - methyl - dithiocarbazate. The products were characterized by elemental analysis, IR, <sup>1</sup>H NMR and MS spectroscopy. The crystal structure of two compounds(**1a**, **3b**) were determined by X - ray diffraction analysis.

**Key words** 4 - acylpyrazolone, thiosemicarbazine, *S* - methyl - dithiocarbazate, crystal structure

含硫 Schiff 碱及其金属配合物由于具有抗癌、抗结核、抗病毒等生理活性<sup>[1,2]</sup> 及非线性光学性质<sup>[3]</sup>,近年来研究工作十分活跃. 1959 年, Jensen<sup>[4]</sup> 合成了一系列 4 - 酰代吡唑啉酮,自此,对这类化合物的萃取性质<sup>[5]</sup>、结构与光谱<sup>[6~11]</sup> 已进行了较多的研究. 但对这类化合物的衍生物<sup>[12,13]</sup>,特别是与氨基硫脲类化合物发生缩合反应生成含硫 Schiff 碱类衍生物的报道却甚少. 我们曾对 4 - 酰代吡唑啉酮与金属醋酸盐的固相化学反应<sup>[14]</sup> 及双取代吡唑啉酮<sup>[15,16]</sup> 进行过研究,作为这方面工作的继续,本文

研究了不同取代基的 4 - 酰代吡唑啉酮与氨基硫脲类化合物的缩合反应,得到 6 个含硫席夫碱新化合物. 结构研究表明,随着 4 - 酰代吡唑啉酮取代基的不同,与氨基硫脲类化合物可以发生两类不同的缩合反应.

## 1 结果与讨论

本文研究了不同取代基的 4 - 酰代吡唑啉酮分

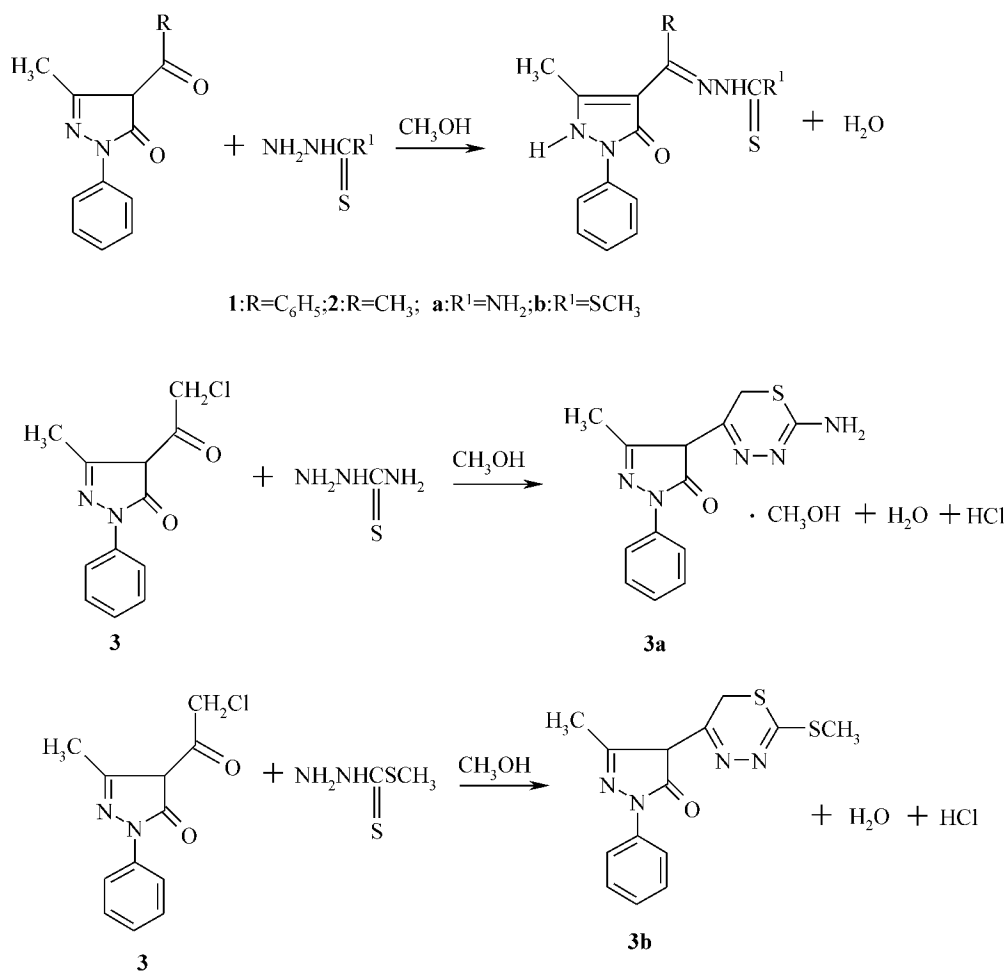
\* E - mail : yhs @xju. edu. cn

收稿日期: 2000 - 02 - 25, 修回日期: 2000 - 06 - 08, 定稿日期: 2000 - 09 - 01, 国家自然科学基金(29861002) 资助项目

(Received February 25, 2000. Revised June 8, 2000. Accepted September 1, 2000)

别与氨基硫脲、硫甲基氨基硫脲的缩合反应,得到 6 个新的吡唑啉酮衍生物,反应步骤见图式 1. 由图式 1 可以看出,随着反应物取代基不同,可以发生两类不同的缩合反应. **1a**, **1b**, **2a**, **2b** 是遵循正常的缩合反应而形成的席夫碱. 1-苯基-3-甲基-4-氯乙酰基-吡唑啉酮-5 (PMCP) 与氨基硫脲反应,除发生正常的缩合反应生成席夫碱外,还发生分子内脱去一分子氯化氢的反应,得到 **3a**,并含有一分子溶剂甲醇,而 PMCP 与硫甲基氨基硫脲反应也发生分子内脱去一分子氯化氢的反应,形成含氮、硫的六元杂环化合物 **3b**. 通过对 PMBP-tsc (**1a**) 和 PMCP-mtsc (**3b**) 进行晶体结构分析,证实了图式 1 推断的正确性. 图 1 为 **1a** 的分子结构图,从图 1 中可以看出, **1a** 存在分子间  $N-H \cdots O$  氢键,距离为 0.2632 nm. 从表 1 中可以看出,  $C(17)-S(1)$  键长为 0.1672

(2) nm,  $C(7)-O(1)$  键长为 0.1257(2) nm,均为双键,图 2 为 **3b** 分子的结构图,从表 2 中可以看出,  $C(7)-N(4)$  的键长为 0.1289(5) nm,是明显的双键特征,  $C(5)-N(3)$  的键长为 0.1336(5) nm,介于单双键之间,  $C(1)-O(1)$  的键长为 0.1249(4) nm,为双键,表明吡唑啉酮以酮式存在,  $C(7)-S(1)$  的键长为 0.1744(4) nm,为  $C-S$  单键,即在反应中,硫酮式先变为硫醇式,分子内亲核取代反应,形成六元杂环,而从 **3b** 晶胞图中可以看出, **3b** 晶体结构中无氢键存在,其中六元杂环以椅式构象存在,这与形成了  $-C=N-N-C-$  稳定的共轭体系有关. 尽管在晶体结构中 **1a**, **3b** 以吡唑啉酮的酮式存在,但在氯仿溶液中却以烯醇式存在,这从  $^1H$  NMR 中可以看出. 表 3, 4 分别为 **1a**, **3b** 的原子坐标及等当热参数.



图式 1

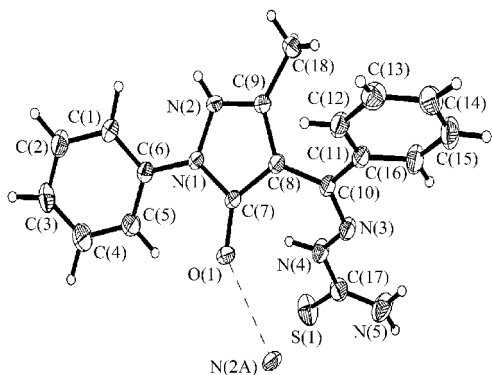


图 1 PMBP - tsc(1a) 分子结构

Fig.1 Molecular structure of Compound PMBP - tsc (1a)

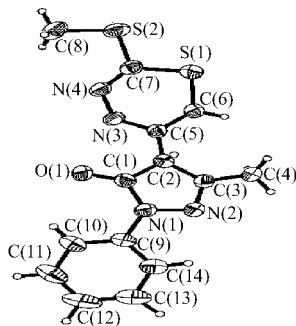


图 2 PMCP - mtsc(3b) 的分子结构

Fig.2 Molecular structure of Compound PMCP - mtsc (3b)

表 1 化合物 1a 的部分键长 (  $\times 10^{-1}$  nm) 和键角数据 (  $^{\circ}$  )

Table 1 Selected bond lengths and bond angles for compound 1a

S(1) —C(17)	1.672(2)	O(1) —C(7)	1.257(2)
N(1) —N(2)	1.371(2)	N(1) —C(7)	1.377(2)
N(1) —C(6)	1.417(2)	N(2) —C(9)	1.325(2)
N(3) —C(10)	1.295(2)	N(3) —N(4)	1.364(2)
N(4) —C(17)	1.356(2)	N(5) —C(17)	1.316(3)
C(7) —C(8)	1.428(2)	C(8) —C(9)	1.398(2)
C(8) —C(10)	1.470(2)	C(9) —C(18)	1.492(2)
N(2) —N(1) —C(7)	108.23(12)	C(9) —N(2) —N(1)	110.49(12)
C(10) —N(3) —N(4)	117.38(14)	C(17) —N(4) —N(3)	121.33(14)
N(1) —C(7) —C(8)	106.11(12)	C(9) —C(8) —C(7)	106.76(13)
N(2) —C(9) —C(8)	108.19(13)	N(5) —C(17) —S(1)	124.1(2)

表 2 化合物 3b 的部分键长 (  $\times 10^{-1}$  nm) 和键角数据 (  $^{\circ}$  )

Table 2 Selected bond lengths and bond angles for compound 3b

S(1) —C(7)	1.744(4)	C(7) —S(1) —C(6)	94.8(2)
S(1) —C(6)	1.809(4)	C(1) —N(1) —N(2)	112.2(3)
S(2) —C(7)	1.743(4)	C(3) —N(2) —N(1)	106.3(3)
S(2) —C(8)	1.789(5)	C(5) —N(3) —N(4)	127.6(3)
O(1) —C(1)	1.249(4)	C(7) —N(4) —N(3)	117.7(3)
N(1) —C(1)	1.381(5)	N(1) —C(1) —C(2)	104.1(3)
N(1) —N(2)	1.398(4)	C(3) —C(2) —C(1)	105.4(3)
N(1) —C(9)	1.423(5)	N(2) —C(3) —C(2)	112.1(3)
N(2) —C(3)	1.301(5)	N(3) —C(5) —C(6)	116.2(3)
N(3) —C(5)	1.336(5)	C(5) —C(6) —S(1)	110.1(3)
N(3) —N(4)	1.390(4)	N(4) —C(7) —S(1)	125.6(3)
N(4) —C(7)	1.289(5)	S(2) —C(7) —S(1)	113.2(2)
C(1) —C(2)	1.446(5)	C(2) —C(3)	1.426(5)
C(3) —C(4)	1.490(6)	C(5) —C(6)	1.490(5)

表 3 1a 非氢原子坐标 ( ×10<sup>4</sup>) 及等当热参数 ( ×10 nm<sup>2</sup>)  
Table 3 Atomic coordinates and thermal parameters for compound1a

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>
S(1)	982(1)	3100(1)	1596(1)	75(1)	C(7)	3121(2)	2484(1)	- 1781(1)	38(1)
O(1)	4261(2)	2803(1)	- 961(1)	52(1)	C(8)	2404(2)	1845(1)	- 1774(1)	38(1)
N(1)	2322(2)	2726(1)	- 2945(1)	39(1)	C(9)	1293(2)	1718(1)	- 2970(1)	40(1)
N(2)	1284(2)	2242(1)	- 3646(1)	42(1)	C(10)	2824(2)	1398(1)	- 721(1)	39(1)
N(3)	2722(2)	1558(1)	343(1)	44(1)	C(11)	3404(2)	719(1)	- 840(1)	41(1)
N(4)	2103(2)	2168(1)	462(1)	47(1)	C(12)	4220(3)	556(1)	- 1704(2)	48(1)
N(5)	2235(3)	1933(1)	2417(2)	76(1)	C(13)	4819(3)	- 75(1)	- 1779(2)	58(1)
C(1)	2784(3)	3308(1)	- 4659(2)	50(1)	C(14)	4593(4)	- 555(1)	- 997(2)	64(1)
C(2)	3231(3)	3878(1)	- 5139(2)	63(1)	C(15)	3750(4)	- 403(1)	- 150(2)	69(1)
C(3)	3658(4)	4436(1)	- 4427(2)	71(1)	C(16)	3134(3)	227(1)	- 72(2)	57(1)
C(4)	3598(4)	4428(1)	- 3241(2)	73(1)	C(17)	1819(3)	2358(1)	1513(2)	51(1)
C(5)	3127(3)	3868(1)	- 2760(2)	56(1)	C(18)	195(3)	1134(1)	- 3510(2)	52(1)
C(6)	2745(2)	3305(1)	- 3465(1)	41(1)					

\* U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

表 4 3b 非氢原子坐标 ( ×10<sup>4</sup>) 及等当热参数 ( ×10 nm<sup>2</sup>)  
Table 4 Atomic coordinates and thermal parameters for compound3b

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>
S(1)	3662(1)	1346(1)	5421(1)	48(1)	C(5)	3729(4)	1958(3)	3195(3)	34(1)
S(2)	4985(1)	2881(1)	7476(1)	57(1)	C(6)	4180(5)	1101(3)	4169(4)	41(1)
O(1)	2788(3)	3636(2)	1200(3)	49(1)	C(7)	4401(4)	2561(3)	5823(4)	40(1)
N(1)	2368(3)	2264(2)	- 272(3)	39(1)	C(8)	5146(5)	4244(4)	7439(4)	65(2)
N(2)	2447(3)	1194(2)	- 208(3)	42(1)	C(9)	1921(4)	2748(3)	- 1520(4)	41(1)
N(3)	3950(3)	2905(2)	3697(3)	40(1)	C(10)	2088(5)	3787(4)	- 1625(5)	51(1)
N(4)	4535(3)	3185(3)	5020(3)	42(1)	C(11)	1610(6)	4223(5)	- 2862(5)	65(2)
C(1)	2776(4)	2702(3)	952(4)	38(1)	C(12)	971(6)	3632(6)	- 3977(5)	71(2)
C(2)	3172(4)	1838(3)	1845(3)	32(1)	C(13)	828(5)	2599(5)	- 3878(4)	63(2)
C(3)	2910(4)	954(3)	1030(4)	35(1)	C(14)	1296(5)	2151(4)	- 2648(4)	51(1)
C(4)	3141(7)	- 150(4)	1408(5)	50(1)					

\* U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

熔点用北京 TX - 5 型熔点仪测定;元素分析用 PE - 1700 型元素分析仪;红外光谱用 Bio - Ran FPS - 40 红外光谱仪, KBr 压片;质谱用 HP - 5988GC/MS 色质连用仪;NMR 谱用 AC - 80 核磁共振仪(CDCl<sub>3</sub> 或 DMSO - d<sub>6</sub> 作溶剂);晶体结构用 Siemens P4 型四圆衍射仪. 1 - 苯基 - 3 - 甲基 - 4 - 乙酰基 - 吡唑啉酮 - 5(PMAP); 1 - 苯基 - 3 - 甲基 - 4 - 氯乙酰基 -

吡唑啉酮 - 5(PMCP)的合成参见文献[4], 1 - 苯基 - 3 - 甲基 - 4 - 苯甲酰基 - 吡唑啉酮 - 5(PMBP) (分析纯), 氨基硫脲(tsc) (分析纯); 硫甲基氨基硫脲(mtsc)的合成参见文献[17].

2.2 4 - 酰代吡唑啉酮衍生物的合成

2.2.1 1 - 苯基 - 3 - 甲基 - 4 - 苯甲酰基 - 吡唑啉酮 - 5 - 缩氨基硫脲(PMBP - tsc)的合成 按 1 1 的摩尔比称取 PMBP 和 tsc, 置于圆底烧瓶中, 加入 200 mL 甲醇, 在 80 ℃ 油浴下搅拌回流 3 h, 有大量白色沉淀产生, 抽滤, 用冰冷的乙醇洗三次, 真空干燥, 得到白色产物 1a (该物质具有光敏性, 见光迅速变黄

色)。

**1a** (PMBP - tsc): 淡黄色针状晶体, 产率 75 %, m. p. 223 ,  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  10.37 (br, 1H, OH,  $\text{D}_2\text{O}$  交换), 7.28 ~ 7.95 (m, 12H, phenyl +  $\text{NH}_2$ ), 8.30 (br, 1H, NH,  $\text{D}_2\text{O}$  交换), 1.77 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); IR: 3467, 3347 (m, N—H), 2526 (br, O—H), 1475 (s, pyrazolone - ring), 1556 (m, C=N), 750 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 351 ( $\text{M}^+$ , 100); Anal. Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS}$ : C 61.52, H 4.88, N 19.93; Found C 61.44, H 4.67, N 20.21.

2.2.2 1 - 苯基 - 3 - 甲基 - 4 - 苯甲酰基 - 吡唑啉酮 - 5 - 缩硫甲基氨基硫脲 (PMBP - mtsc) 的合成 按 1:1 的摩尔比称取 PMBP 和 mtsc, 置于圆底烧瓶中, 加入 200 mL 甲醇, 在 80 ° 油浴下搅拌回流 4 h, 蒸出大部分溶剂, 冰冷, 有黄色晶体产生, 抽滤, 用乙醇反复洗涤, 真空干燥。

**1b** (PMBP - mtsc): 黄色粒状晶体, 产率 40 %, m. p. 144 ,  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  10.57 (s, 1H, OH,  $\text{D}_2\text{O}$  交换), 7.20 ~ 7.95 (m, 11H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  + NH), 2.63 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 1.60 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); IR: 2918 (br, OH), 1607 (m, C=N), 1507, 1460 (pyrazolone - ring), 747 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 382 ( $\text{M}^+$ , 6.3); Anal. Calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{OS}_2$ : C 59.66, H 4.74, N 14.65; Found C 58.96, H 4.83, N 14.52.

2.2.3 **2a ~ 2b, 3a ~ 3b** 的合成如 **1a** 的合成方法

**2a** 1 - 苯基 - 3 - 甲基 - 4 - 乙酰基 - 吡唑啉酮 - 5 - 缩氨基硫脲 (PMAP - tsc): 黄绿色晶体, 产率 94 %, m. p. 250 ,  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  12.12 (br, 1H, OH,  $\text{D}_2\text{O}$  交换), 10.00 (s, 1H, NH,  $\text{D}_2\text{O}$  交换), 7.02 ~ 8.02 (m, 7H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  +  $\text{NH}_2$ ), 2.34 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); IR: 3408, 3295 (m,  $\text{NH}_2$ ), 3188 (m, OH), 1612 (s, C=N), 1491 (s, pyrazolone - ring), 748, 842 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 289 ( $\text{M}^+$ , 55.8); Anal. Calcd. for  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{OS}$ : C 53.96, H 5.23, N 24.20; Found C 54.10, H 5.46, N 24.50.

**2b** 1 - 苯基 - 3 - 甲基 - 4 - 乙酰基 - 吡唑啉酮 - 5 - 缩硫甲基氨基硫脲 (PMAP - mtsc): 黄色晶体, 产率 36 %, m. p. 125 ,  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  7.49 ~ 8.36 (m, 7H, NH + OH +  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.99 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.76 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); IR: 2916 (br, OH), 1663 (s, C=N), 1594, 1496 (m, pyrazolone - ring), 768 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 320 ( $\text{M}^+$ , 27.9); Anal. Calcd. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}_2$ : C 52.48, H 5.03, N 17.48; Found C 52.56, H 5.31, N 17.56.

**3a** 1 - 苯基 - 3 - 甲基 - 4 - [2 - 氨基 - 1 -

硫杂 - 3,4 - 二氮杂 - 2,4 - 环己二烯基 - 5] 吡唑啉酮 - 5 (PMCP - tsc), 黄色晶体, 产率 33 %, m. p. 120 ,  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  11.20 (s, 1H, OH), 7.95 ~ 8.04 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.02 ~ 7.48 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.20 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.18 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.53 (s, 1H, OH), 2.36 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); IR: 3269 (m,  $\text{NH}_2$ ), 3151 (m, OH), 1620 (m, C=N), 1568, 1491 (s, pyrazolone - ring), 715, 693 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ : C 52.65, H 5.36, N 21.93; Found C 52.25, H 5.21, N 22.00).

**3b** 1 - 苯基 - 3 - 甲基 - 4 - [2 - 硫甲基 - 1 - 硫杂 - 3,4 - 二氮杂 - 2,4 - 环己二烯基 - 5] 吡唑啉酮 - 5 (PMCP - mtsc), 黄色针状晶体, 产率 40 %, m. p. 169.5 ,  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  13.61 (s, 1H, OH), 7.14 ~ 7.49 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.66 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.50 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); IR: 1615 (s, C=N), 1486 (s, pyrazolone - ring), 756 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 318 ( $\text{M}^+$ , 100); Anal. Calcd. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}_2$ : C 52.81, H 4.43, N 17.60; Found C 52.58, H 4.29, N 17.65).

### 2.3 **1a, 3b** 的晶体结构分析

2.3.1 **1a** 的 X 射线衍射测定 **1a** 单晶在甲醇中慢慢挥发得到. 选取一粒大小为 (0.42 mm × 0.34 mm × 0.32 mm) 的化合物单晶进行结构测定, 在 Siemens P4 四圆衍射仪上, 使用石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}$  射线 ( $\lambda = 0.071073$  nm), 以  $\omega$  - 2  $\theta$  扫描方法, 在  $2.73^\circ < 2\theta < 26.03^\circ$  范围内, 共搜集 1863 个衍射数据, 其中 1863 个独立衍射点, 1749 个可观测点  $I > 2\sigma(I)$ , 全部数据经  $LP$  因子和经验吸收校正. 晶体结构用 SHELXS - 86 (Sheldrick, 1990) 解出, 用 SHELXL - 93 (Sheldrick, 1993) 修正, 用 Fourier 合成法得到全部非氢原子坐标, 对非氢原子坐标及各向异性热参数以最小二乘法进行修正, 最后偏离因子和加权偏离因子  $R = 0.0315$ ,  $R_w = 0.1004$ , 晶体属单斜晶系,  $Cc$  空间群, 分子式  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS}$ ,  $M = 351.43$ ;  $a = 0.7860(2)$  nm,  $b = 2.0508(4)$  nm,  $c = 1.1512(2)$  nm,  $\beta = 108.67(3)^\circ$ ,  $V = 1.7580(6)$  nm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.328$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000) = 736$ ,  $\mu = 0.200$  mm<sup>-1</sup>.

2.3.2 **3b** 的 X 衍射测定 **3b** 单晶在乙醚中慢慢挥发得到. 选取一粒大小 (0.06 mm × 0.22 mm × 0.7 mm) 化合物单晶, 在  $2.1^\circ < 2\theta < 24^\circ$  范围内, 共收集 2968 个衍射数据, 其中收集 2302 个独立衍射数据, 1513 个  $I > 2\sigma(I)$  衍射强度数据参加结构修正, 晶体属单斜晶系,  $P2(1)/n$  空间群; 分子式  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}_2$ ;  $M = 318.41$ ;  $a = 1.11065(12)$  nm,  $b = 1.30390(15)$  nm,  $c = 1.14789(11)$  nm,  $\beta = 118.071(11)^\circ$ ;  $V =$

1.4668(3) nm<sup>3</sup> ; Z = 4 ; D<sub>c</sub> = 1.442 g/cm<sup>3</sup> ; F(000) = 664 ; μ = 0.367 mm<sup>-1</sup> ; R = 0.0476 ; R<sub>w</sub> = 0.0641 .

References

1

Shoukry, M. M. ; Ghoneim, A. K. ; Shoukry, E. M. ; Elnagd, M. H. *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.* ,**1982** , 2 ,15.

2

West ,D. X. ; Kozub ,N. M. *Transition Met. Chem.* ,**1996** , 21 ,52.

3

Duan ,C. - Y. ; Tian ,Y. - P. ; Lu ,Z. - L. ; You ,X. - Z. ; Thomas ,C. W. M. J. *Coord. Chem.* ,**1998** , 46 ,59.

4

Jenson ,B. S. *Acta Chem. Scand* , **1959** , 13 ,1668.

5

Dong ,X. - C. ; Liu ,F. - C. ; Zhao ,Y. - L. *Acta Chimica Sinica* , **1983** , 41 ,848 (in Chinese) .

6

Feng ,A. - C. ; Song ,Y. ; Wan ,G. - J. ; Gu ,Y. - D. *Chem. J. Chin. Univ.* ,**1989** , 9 ,948 (in Chinese) .

7

Okafor ,E. C. *Spectrochimi. Acta* ,**1981** , 37A ,945.

8

Okafor ,E. C. *Spectrochimi. Acta* , **1981** , 37A ,939.

9

Okafor ,E. C. *Spectrochimi. Acta* , **1984** , 40A ,397.

10

Akama ,Y. ; Shiro ,M. ; Ueda ,T. ; Kajitani ,M. *Acta Crystallogr.* ,**1995** , C51 ,1310.

11

Akama ,Y. ; Tong ,A. - J. *Microchem. J.* **1996** , 53 ,34.

12

Mauya ,R. C. ; Mishra ,D. D. *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.* ,**1991** , 21 ,1457.

13

Raj ,D. S. ; Shah ,P. C. ; Shah J. R. *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.* ,**1992** , 22 ,321.

14

Jia ,D. - Z. ; Yang ,L. - X. ; Xia ,X. ; Xin ,X. - Q. , *Acta Chimica Sinica* **1998** , 56 ,154 (in Chinese) .

15

Shan ,C. ; Jia ,D. - Z. ; Xia ,X. J. *Inorg. Chem.* , **1997** , 13 ,433 (in Chinese) .

16

Shan ,C. ; Jia ,D. - Z. ; Xia ,X. *Chin. Chem. Lett.* ,**1997** , 8 ,455.

17

Das ,M. ; Livingstone ,S. E. *Inorg. Chim. Acta* , **1976** , 19 ,5.

(Ed. CHENG Biao)  
(DONG Hua - Zhen)