

Б. И. ПЕТРОВ, В. Р. ПОЛИЩУК, Л. С. ГЕРМАН, О. А. КРУГЛАЯ,
Н. С. ВЯЗАНКИН

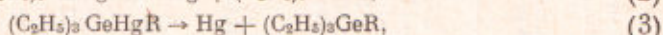
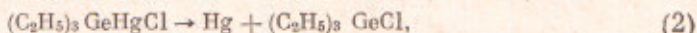
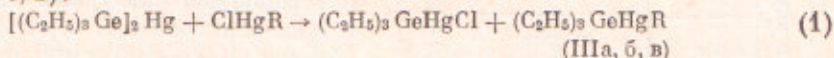
РЕАКЦИИ БИС-(ТРИЭТИЛГЕРМИЛ)-РТУТИ С ЭТИЛОВЫМИ
ЭФИРАМИ α -МЕРКУРИРОВАННЫХ ФТОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 30 I 1970)

Известно, что соединения $(C_2H_5)_3Ge-Hg-R$ (I) (R — алкильный радикал) термически стабильны (^{1, 2}), в то время как триэтилгермилмеркургалогениды, $(C_2H_5)_3Ge-Hg-X$ (II) (X — галоген), разлагаются в момент образования (^{1, 3}). Аналогичная закономерность наблюдается у Si-аналогов соединений (I) и (II) (⁴⁻⁶).

Можно было ожидать, что стабильность соединений (I) резко снизится, если радикал R будет иметь не электронодонорный, а электроноакцепторный характер. Для доказательства этого нами исследовалось взаимодействие бис-(триэтилгермил)-ртути с органомеркурхлоридами ряда $ClHgR$, где $R = CHFCO_2C_2H_5$, $CF_2CO_2C_2H_5$ и $CFCICO_2C_2H_5$. Реакции проводились при -40° в среде тетрагидрофурана (ТГФ) в отсутствие кислорода воздуха. В сопоставимых условиях бис-(триэтилгермил)-ртуть реагирует с обычными алкилмеркурхлоридами с образованием ртути, триэтилхлоргермана и соединений (I) ($R = CH_3$, C_2H_5 , $n-C_4H_9$ и т. п.), выходы которых высоки (^{1, 2}).

В нашем случае реакции можно описать схемой, предполагающей, что в ходе обменного процесса наряду с термически неустойчивым триэтилгермилмеркурхлоридом, $(C_2H_5)_3GeHgCl$, образуются нестабильные соединения (IIIa, б, в).

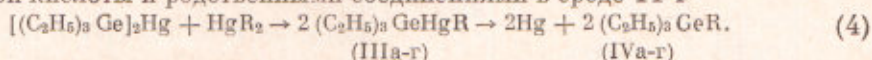


(IIIa, б, в) (IVa, б, в)

а) $R = CHFCO_2C_2H_5$, б) $R = CF_2CO_2C_2H_5$, в) $R = CFCICO_2C_2H_5$.

В согласии со схемой, выходы ртути достигают $\sim 100\%$ от общего ее содержания в исходных реагентах. Другими продуктами являются триэтилхлоргерман и этиловый эфир триэтилгермилфторуксусной кислоты (IVa) (или соответствующий его аналог). Отметим, что реакции, аналогичные (1), между обычными ртутьорганическими соединениями HgR_2 и $R'HgCl$ имеют, как правило, обратимый характер (⁷).

Как известно (⁷), обычные полнозамещенные ртутьорганические соединения HgR_2 и HgR_2' могут вступать в реакции обмена радикалами. Бис-(триэтилгермил)-ртуть вступает в подобные обменные реакции с HgR_2 соединениями при условии, если радикалы R обладают отчетливо выраженным электроноакцепторным характером (⁸). Это наблюдение позволило синтезировать ранее не описанные этиловые эфиры триэтилгермилфторуксусной (IVa), триэтилгермилдифторуксусной (IVб) и триэтилгермилфторуксусной (IVв) кислот еще одним путем, основанным на взаимодействии бис-(триэтилгермил)-ртути с диэтиловым эфиром меркур-бис-фторуксусной кислоты и родственными соединениями в среде ТГФ



а) $R = CHFCO_2C_2H_5$, б) $R = CF_2CO_2C_2H_5$, в) $R = CFCICO_2C_2H_5$, r) $R = CF_3$.

Таблица 1

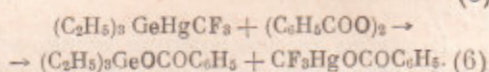
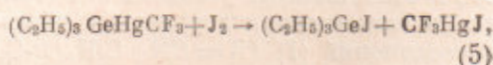
Выход, константы и анализ полученных соединений

№ соединения	Соединение	Выход, %	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	20 n _D	Брутто- формула	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	F	Ge	C	H	F	Ge
IIIr	(C ₂ H ₅) ₃ GeHgCF ₃ **	(82,0)	90 (2)	1,5140	C ₁₀ H ₁₅ FGeO ₂	45,28	8,03	7,10	27,62	45,34	8,04	7,17	27,78
IVa	(C ₂ H ₅) ₃ GeCHFClCO ₂ C ₂ H ₅	84,1 (59,7)	115—116 (14)	1,4518	C ₁₀ H ₁₅ F ₂ GeO ₂	45,28	8,03	7,10	27,62	45,34	8,04	7,17	27,78
IVб	(C ₂ H ₅) ₃ GeCF ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	69,6 (75,8)	106—107 (14)	1,4399	C ₁₀ H ₁₅ F ₂ GeO ₂	45,28	8,03	7,10	27,62	45,34	8,04	7,17	27,78
IVв	(C ₂ H ₅) ₃ GeCFClCO ₂ C ₂ H ₅	79,4 (78,6)	119—121 (25)	1,4599	C ₁₀ H ₁₅ ClFGeO ₂	40,41	6,74	6,69	24,19	40,12	6,78	6,68	24,25
IVr	(C ₂ H ₅) ₃ GeCF ₃	(79,6)	59—60 (40)	1,3990	C ₇ H ₁₅ F ₃ Ge	37,35	6,65	6,65	24,19	36,75	6,60	6,68	24,25
V	CF ₃ HgOCOC ₆ H ₅	57,1	***										

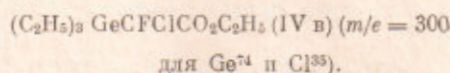
* Выходы соединений (IVa—r) рассчитаны по уравнениям (3) и (4); в скобках приведены выходы, рассчитанные по уравнению (4).
 ** Найдено: Hg 47,02, C₁₀H₁₅F₂O₂. Вычислено: Hg 47,20.
 *** Т. пл. 155—157° (из смеси гексан—THO). Найдено: C₆H₅COO 31,34, C₆H₅F₃HgO₂. Вычислено: C₆H₅COO 30,99.

Эти реакции, в отличие от рассмотренных выше, не экзотермичны. Они протекают при ~20° (24 часа); в случае Hg(CF₂CO₂C₂H₅)₂ и Hg(CF₃)₂ необходимо нагревание до 80—90° (5—14 час.). Выходы ртути составляют 87—94%. По-видимому, обмен радикалами в реакциях (4) энергетически менее выгоден по сравнению с обменом (C₂H₅)₃Ge-группы на хлор, имеющем место в реакциях (1). Промежуточное образование соединений (III a, б, в) в реакциях (4) очень вероятно. В частности, реакция с Hg(CF₃)₂ при ~20° протекает с образованием трифторметил-(триэтилгермил)-ртути (III r), а в более жестких условиях (80°) ее продуктами являются ртуть и трифторметилтриэтилгерман (IV r).

Соединение (III r) реагирует при -40° с растворами иода в толуоле или перекиси бензоила в ТГФ с расщеплением связи Ge—Hg



Строение соединений (IV a, б, в) подтверждено спектрами и.к., я.м.р. и масс-спектрами. В и.к. спектрах в области 1500—400 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения, принадлежащие (C₂H₅)₃Ge фрагментам с частотами валентных колебаний около 585 и 545 см⁻¹. Частоты валентных колебаний C=O в соединениях (IV б, в) равны 1755 см⁻¹, в (IVa) наблюдается полоса дублетной структуры (1750 и 1718 см⁻¹). Интенсивные полосы поглощения с частотами 1200 см⁻¹ в (IVa), 1280 и 1110 см⁻¹ в (IVб) и 1260 см⁻¹ в (IVв) принадлежат, по-видимому, валентным колебаниям связи C—F. Масс-спектры соединений содержат ион (C₂H₅)₃Ge (m/e = 161 для Ge⁷⁴) и продукты его дальнейшей фрагментации, а также ионы с m/e = M⁺ - 29, которые можно рассматривать как продукты отрыва этильной группы от атома германия. Молекулярный ион обнаружен только для



Спектры я.м.р. F^{19} (относительно CF_3COOH): для (IVa) в циклогексане — дублет $\delta = 148$ м.д., $J_{F^{19}-H^1} = 49,9$ гц; для (IVб) в циклогексане — синглет $\delta = 38,1$ м.д.; для (IVв) — синглет $\delta = 56,8$ м.д.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 I 1970

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. S. Vyazankin, E. N. Gladyshev et al., *J. Organomet. Chem.*, **17**, 340 (1969). ² Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев и др., *ДАН*, **186**, 1082 (1969).
³ В. Т. Бычков, Диссертация, Горький, 1966. ⁴ Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, *ДАН*, **155**, 830 (1964). ⁵ D. Seyferth, R. J. Cross, V. Prokai, *J. Organomet. Chem.*, **7**, P20 (1967). ⁶ A. G. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 321 (1969). ⁷ Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, *Методы элементоорганической химии*, Ртуль, «Наука», 1965. ⁸ О. А. Круглая, Б. И. Петров, Н. С. Вязанкин, *ЖОХ*, **39**, 2365 (1969).