

Е. Н. ГЛАДЫШЕВ, Н. С. ВЯЗАНКИН, Ю. А. СОРОКИН, В. И. ЕРМОЛАЕВ,  
Г. П. БОРТНИКОВ, академик Г. А. РАЗУВАЕВ

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ БИС-(ТРИЭТИЛГЕРМИЛ)-РТУТИ  
С РТУТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ  
МЕТАЛЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТРИКАРБОНИЛОВ

Метод синтеза обычных органомеркургалогенидов:  $R_2Hg + HgX_2 \rightarrow 2RHgX$  (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) недавно распространен для получения устойчивых комплексов ряда  $XHg - M(CO)_3C_5H_5$ -л, где  $X = Cl, Br, I, SCN$ ;  $M = Mo, W$  (<sup>3</sup>). Известно также (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>), что аналогичные обменные реакции бис-(триэтилгермил)-(I) и бис-(триэтилсилл)-ртути (II) с соединениями  $HgX_2$  протекают крайне легко, часто экзотермически, но своеобразно. Если  $X$  является электрооакцепторным заместителем (Cl, Br, I, CN,  $CH_2COOCH_3$  и т. п.), образующиеся  $(C_2H_5)_3E - HgX$  ( $E = Si, Ge$ ) распадаются в момент образования на ртуть и  $(C_2H_5)_3EX$ -соединения.

Казалось интересным установить, сохранится ли это своеобразие в обменных реакциях (I) и (II) с ртутными производными металлциклопентадиенилтрикарбониллов,  $Hg[M(CO)_3C_5H_5]_2$ , где  $M = Cr, Mo, W$ . Показано, что в среде толуола в отсутствие кислорода воздуха при мольном соотношении реагентов 1:1 такие обменные процессы протекают лишь при многочасовом умеренном нагревании, а их продуктами являются ртуть и соответствующее соединение с ковалентной связью между германием (или кремнием) и переходным металлом (см. табл. 1). Следовательно, и в этом случае обменным реакциям сопутствует распад промежуточно образу-

Таблица 1

Реакции бис-(триэтилгермил)- (I) и бис-(триэтилсилл)-ртути (II) с ртутными производными металлциклопентадиенилтрикарбониллов

Исходное вещество г (ммоль), формула	Т-ра реакции, °С	Продолжит. реакции, ч.	Продукты реакции						
			Hg		$(C_2H_5)_3MM'(CO)_3C_5H_5$ -π		$(C_2H_5)_3MCl$ ( <sup>6</sup> )		
			выход, %	м	м'	выход, %	т. кип., °С (мм рт. ст.)	м	выход %
2,46 (4,73) I	~20	48	80,1	Ge	Cr	40,2	150 (1,5) <sup>1</sup>		
2,86 (4,74) $[\pi-C_5H_5Cr(CO)_3]_2Hg$									
2,39 (5,41) II	60	5	93,3	Si	Mo	23,1	130-132 (0,5) <sup>2</sup>		
3,57 (5,29) $[\pi-C_5H_5Mo(CO)_3]_2Hg$									
1,31 (2,52) I	50	61	90,1	Ge	Mo	18,7	145-150 (1,0) <sup>3</sup>		
2,00 (2,90) $[\pi-C_5H_5Mo(CO)_3]_2Hg$									
1,54 (2,96) I	70	17	79,8	Ge	W	29,8	160 (0,02) <sup>4</sup>		
2,55 (2,94) $[\pi-C_5H_5W(CO)_3]_2Hg$									
3,88 (9,00) II	~20	1	90,3	Si	Mo	65,8	132 (0,5)	Si	95,1
4,00 (8,31) $\pi-C_5H_5Mo(CO)_3HgCl$									
5,50 (10,57) I	~20	1	93,6	Ge	Mo	68,5	150 (1,0)	Ge	50,0
5,20 (10,81) $\pi-C_5H_5Mo(CO)_3HgCl$									
3,56 (8,26) II	~20	1	97,6	Si	W	74,1	130-131 (0,02) <sup>4</sup>	Si	53,2
4,02 (7,38) $\pi-C_5H_5W(CO)_3HgCl$									
1,63 (3,13) I	~20	1	88,3	Ge	W	23,3 <sup>5</sup>		Ge	98,1
1,86 (3,27) $\pi-C_5H_5W(CO)_3HgCl$									

<sup>1</sup> Найдено %: C 46,78; H 6,16; Cr 13,63;  $C_{14}H_{10}CrGeO_2$ . Вычислено %: C 46,67; H 5,56; Cr 14,42.  
<sup>2</sup> Найдено %: C 47,12; H 6,04;  $C_{12}H_{10}MoO_2Si$ . Вычислено %: C 46,66; H 5,55. <sup>3</sup> Лит. данные (13): т. кип. 148-150° (1,0 мм). <sup>4</sup> Лит. данные (<sup>13</sup>): т. кип. 158° (0,02 мм). <sup>5</sup> Идентифицирован методом г. ж. х. <sup>6</sup> Найдено %: C 37,85; H 4,96;  $C_{14}H_{10}O_2SiW$ . Вычислено %: C 37,50; H 4,46. Мол. вес: найдено 416; вычислено 448,2.



## Экспериментальная часть

Реакции проводились в эвакуированных запаянных ампулах, по методике (9). Ниже приведен типовой эксперимент.

Взаимодействие бис-(триэтилгермил)-ртути (I) с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_9$ -л. Смесь 5,20 г (10,8 ммол)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_9$ -л и 5,50 г (10,6 ммол) I встряхивают при  $\sim 20^\circ$  один час. Выделяется 3,97 г (93,6%) ртути; органический слой упаривают в вакууме. К остатку добавляют 20 мл пентана и фильтруют, фильтрат фракционируют в токе азота в вакууме. Получают 2,93 г (68,5%) триэтил-(трикарбонил-л-циклопентадиенилмолибден)-германа с т. кип.  $150^\circ$  (1 мм). Легколетучие продукты, собранные в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, анализируют методом г.ж.х. Идентифицирован триэтилхлоргерман (1,03 г, 50,0%). Методика проведения других реакций аналогична.

Г.ж.х. соединений со связями металл — металл. Исследование проводилось на хроматографе Цвет-4 с детектором по теплопроводности. Колонна  $100 \times 0,3$  см. Неподвижная фаза — шарики из молибденового стекла (10) или силанизированный хромосорб W (11), на которые наносились карбовакс 20М, апиэзон L (20%) или силиконовый эластомер Е — 301 (3%). Газ-носитель — гелий. Температурный режим — см. рис. 1. Дозировка металлоорганических соединений осуществлялась микрошприцем на 10  $\mu\text{л}$  по методике (12).

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький

Поступило  
3 IV 1970

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Л. Г. Макарова, А. Н. Несмелнов, Методы элементоорганической химии. Ртуть, «Наука», 1965.
- 2 M. D. Rausch, J. R. Van Wazer, Inorg. Chem., 3, № 5, 761 (1964).
- 3 M. J. Maus, Y. D. Robb, J. Chem. Soc., A, № 2, 1968, 329.
- 4 О. А. Круглая, Б. И. Петров, Н. С. Вязанкин, ЖОХ, 39, № 10, 2365 (1969).
- 5 В. Т. Бычков, Кандидатская диссертация, Горький, 1966.
- 6 N. S. Viazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, Organomet. Chem. Rev., A, 3, № 3, 323 (1968).
- 7 N. S. Viazankin, E. N. Gladyshev et al., J. Organomet. Chem., 17, № 2, 340 (1969).
- 8 Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев и др., ДАН, 186, № 5, 1082 (1969).
- 9 N. S. Viazankin, G. A. Razuvaev et al., J. Organomet. Chem., 6, № 5, 474 (1966).
- 10 Г. Н. Бортников, Р. Г. Сдобина, Р. Н. Бортникова, Зав. лаб., 33, № 1, 143 (1967).
- 11 А. В. Киселев, Вестн. Московск. ун-в., сер. хим., № 5, 31 (1961).
- 12 Г. Н. Бортников, Н. С. Вязанкин и др., Зав. лаб., 35, № 12, 1445 (1969).
- 13 Е. Н. Гладышев, В. И. Ермолаев и др., ДАН, 179, № 6, 1333 (1968).