

УДК 547.1'3+661.719+661.723-16

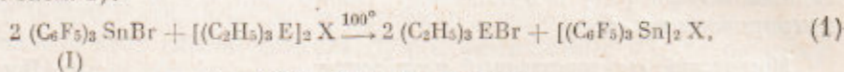
ХИМИЯ

М. Н. БОЧКАРЕВ, Н. С. ВЯЗАНКИН, Л. П. МАЙОРОВА

БИС-(ТРИСПЕНТАФТОРФЕНИЛСТАНИЛ)-СУЛЬФИД И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 12 IV 1971)

Полифторароматические производные металлов и металлоидов исследуются интенсивно (1). Аналогичные производные со связями металл — металл между однородными или различными по природе атомами металлов из-за отсутствия приемлемых методов их синтеза изучены более слабо. Нами показано, что взаимодействие триспентафторфенилбромстанна (I) с бис-(триэтилсилил)-селенидом и его изологами в среде толуола при 100° и соотношении реагентов 2 : 1 приводит к образованию бис-(триспентафторфенилстанил)-сульфида (II), -селенида (III) или -теллурида (IV) (см. табл. 1).



E = Si, Ge, Sn; X = S, Se, Te

В зависимости от природы исходного халькогенида вторым продуктом реакции является триэтилбромсилан, -герман или -станнан. Их выходы, как это установлено методом г.ж.х., близки к количественным. Следовательно, для этих обменных и, по-видимому, обратимых реакций равновесные состояния сильно сдвинуты вправо и не зависят существенно от природы исходного халькогенида. Исключение составляет бис-(триэтилсилил)-сульфид, не реагирующий в принятых условиях с $(C_6F_5)_3 SnBr$. Вероятно, это объясняется стерическими затруднениями, так как обменные реакции между $(CH_3)_3 SnBr$ и соединениями ряда $(CH_3)_3 SiSR$ (R-алкил) про-

Таблица 1

Взаимодействие $(C_6F_5)_3 SnBr$ (I) с элементоорганическими халькогенидами типа $[(C_2H_5)_3 E]_2 X$

Исходный халькогенид	Т-ра реакции, °C	Продолж. реакции, час.	Полученное соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Р. %	
						най-дено	вычис-лено
$[(C_2H_5)_3 Ge]_2 S$	100	1	I. $[(C_6F_5)_3 Sn]_2 S$ *	37,0	145—147	44,80	44,81
$[(C_2H_5)_3 Sn]_2 S$	100	10		51,8	144—146		4
$[(C_2H_5)_3 Si]_2 Se$	100	10	II. $[(C_6F_5)_3 Sn]_2 Se$	61,4	132—133		
$[(C_2H_5)_3 Ge]_2 Se$	100	10		51,3	133—135	43,72	43,24
$[(C_2H_5)_3 Si]_2 Te$	100	1	III. $[(C_6F_5)_3 Sn]_2 Te$	51,4	116—118		
$[(C_2H_5)_3 Ge]_2 Te$	70	1		56,6	118—119	41,51	41,08
					Т. кип.		
$[(C_2H_5)_3 Ge]_2 S$	100	2	IV. $(C_2H_5)_3 GeSSn(C_6F_5)_3$	51,1	160—162°/1 мм **	34,85	35,11
					Т. кип.		
$[(C_2H_5)_3 Ge]_2 Se$	100	1,5	V. $(C_2H_5)_3 GeSeSn(C_6F_5)_3$	59,4	172—175°/1 мм ***	33,99	33,19

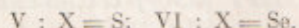
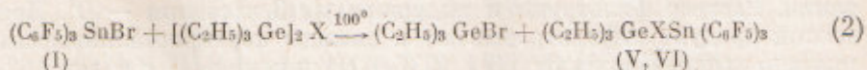
Примечание. Все реакции проводились в растворе толуола. Соединения IV и V получены при соотношении 1 : $[(C_2H_5)_3 E]_2 X = 1 : 1$; остальные — при соотношении 2 : 1.

* Мол. вес: найдено 1223; вычислено 1271.

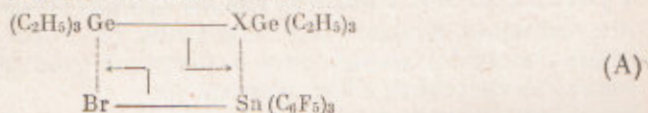
** n_D^{20} 1,5259.

*** n_D^{20} 1,5388.

текают гладко (²). На примерах бис-(триэтилгермил)-сульфида и -селенида установлено, что при соотношении реагентов 1:1 реакции с $(C_6F_5)_3 \cdot SnBr$ в толуоле протекают с образованием триэтилбромгермана (выход $\sim 97\%$) и триэтилгермил-(триспентафторфенилстаннил)-сульфида (V) или его Se-аналога (VI), изолированных с выходами 57 и 59% соответственно

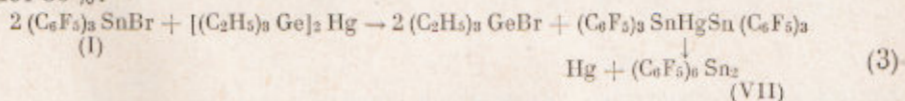


Исходных халькогенидов, а также соединений II или III в продуктах этих реакций обнаружить не удалось. Такой состав продуктов становится понятным, если допустить, что обсуждаемые реакции протекают с поэтапным обменом $(C_2H_5)_3E$ -групп, где $E = Si, Ge$ или Sn , на $(C_6F_5)_3Sn$ -фрагменты через четырехцентровые переходные состояния, характеризующиеся гетеролитическим перераспределением связей. Например, для первой стадии частный случай которой описывается уравнением (2), переходное состояние можно представить схемой



Строение полученных соединений подтверждено методом и.к. спектроскопии. Так, и.к. спектры соединений II—IV в области $1700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ содержат полосы поглощения с частотами 1650, 1523, 1480, 1385, 1290, 1090, 1020, 977, 810 и 615 см^{-1} , характерными для C_6F_5 -группы, связанной с атомом олова. Варьирование центрального элемента (S, Se, Te) не оказывает влияния на положение и интенсивность указанных полос поглощения. Кроме того, в спектрах соединений V и VI содержатся частоты, характерные для фрагмента $(C_2H_5)_3Ge$ (³). Более высокое значение частот валентных колебаний $Ge\text{--}C$ в соединении VI (539 и 586 см^{-1}) по сравнению с $(C_2H_5)_3GeSeSn(C_2H_5)_3$ (534 и 578 см^{-1}) (³) свидетельствует о большей электроотрицательности группы $(C_6F_5)_3Sn$ по сравнению с $(C_2H_5)_3Sn$.

Нами показано также, что соединение I в мягких условиях вступает в обменную реакцию с бис-(триэтилгермил)-ртутью. В среде толуола при $\sim 20^\circ$ (3 часа) и соотношении реагентов 2:1 эта реакция приводит к образованию триэтилбромгермана (выход 90%), ртути (73%) и ранее не известного гексакиспентафторфенилдистаннана (VII), выход которого достигает 80%.



Соединение VII — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. $296\text{--}298^\circ$ (из толуола), очень слабо растворимое в бензоле и толуоле.

Найдено %: F 45,46; $C_{36}F_{30}Sn_2$. Вычислено %: F 45,97

Ранее аналогичная схема постулировалась для обменных реакций бис-(триметилсилил)-ртути с производными ряда R_3SnX , где $R = \text{алкил}$, $X = OCH_3$, $N(C_2H_5)_2$ и т. п. (⁴). Встречный синтез дистаннана (VII) осуществлен с выходом до 67% нагреванием смеси $(C_6F_5)_3SnBr$ и $(C_2H_5)_3GeH$ до 100° (3 часа) в отсутствие растворителей. Наряду с триэтилбромгерманом (выход до 90%) вначале образуется, вероятно, $(C_6F_5)_3SnH$, распадающийся в принятых условиях с образованием соединения VII и водорода. Все реакции проводились в эвакуированных запаянных ампулах по методике (⁵). Ниже приведен типовой опыт.

Бис-(триспентафторфенилстанил)-селенид (III). Смесь 1,1 г бис-(триэтилгермил)-селенида, 3,6 г соединения I и 6 мл толуола нагревают 2 часа до 100°. Растворитель и летучие продукты отделяют перегонкой в вакууме. Методом г.ж.х. обнаруживают в конденсате 1,2 г (100%) триэтилбромгермана. Т. кип. 65—67°/10 мм, n_D^{20} 1,4829.

Остаток растворяют в петролейном эфире (т. кип. 40—70°) при нагревании. Раствор фильтруют и выдерживают 3 часа при -10°. Кристаллический продукт отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают, как указано выше. Получают 1,8 г (53%) соединения III с т. пл. 132—133°.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
2 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. C. Cohen, A. G. Messey, *Advance Fluorine Chem.*, 6, 83 (1970). ² E. W. Abel, D. A. Armitage, D. B. Brady, *J. Organomet. Chem.*, 5, № 2, 130 (1966).
³ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., *ЖОХ*, 37, № 5, 1165 (1967). ⁴ T. N. Mitchell, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 22, № 3, C 25 (1970). ⁵ N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev et al., *J. Organomet. Chem.*, 6, № 5, 474 (1966).