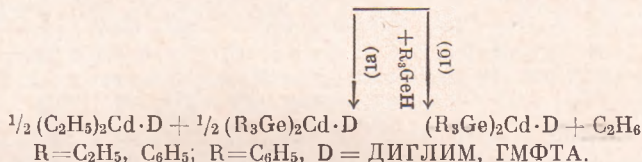


Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, В. Т. БЫЧКОВ, Н. С. ВЯЗАНКИН

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕСИММЕТРИЧНЫХ И СМЕШАННЫХ ГЕРМИЛКАДМИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В отличие от хорошо известных несимметричных гермилртутных соединений типа R_3GeHgR' (¹⁻³) аналогичные герилкадмиевые соединения ранее не были описаны. Синтез этих соединений взаимодействием эквимольных количеств диэтилкадмия с трифенилгерманом и триэтилгерманов в отсутствие растворителей, а также в среде таких растворителей, как диметиловый эфир диэтиленгликоля (ДИГЛИМ) или гексаметилфосфотриамида (ГМФТА), приводит к продуктам симметричного строения (табл. 1).

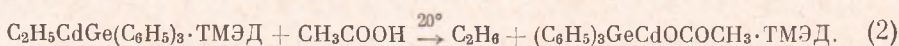
Такое направление реакций можно объяснить или легкостью симметризации несимметричных герилкадмиевых соединений и их комплексов с кислородсодержащими лигандами (уравнение (1а)), или тем, что скорость замещения второй этильной группы (уравнение (1б)) может быть больше первой.



Метод синтеза подобных комплексов описан в работе (⁴), причем было показано, что комплексы $R_2M \cdot D$ ($M = Zn, Cd$) реагируют с трифенилгерманом и трифенилэтаном в более мягких условиях, чем несольватированные диалкильные производные Zn и Cd . Мы нашли, что в присутствии N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамина (ТМЭД) диэтилкадмий реагирует при 40° с эквимольным количеством трифенилгермана преимущественно по уравнению (1) с образованием этана и комплекса $C_2H_5CdGe(C_6H_5)_3 \cdot \text{ТМЭД}$ (I). При более высокой температуре (90°), несмотря на эквимольное соотношение реагентов, продуктами взаимодействия являются этан (100%) и комплекс $[(C_6H_5)_3Ge]_2Cd \cdot \text{ТМЭД}^* \text{ (II)}$ (77%), причем часть диэтилкадмия (42%) в реакцию не вступает.

На основании этих наблюдений можно предположить, что симметричные гермилкадмиевые соединения образуются преимущественно по уравнению (1а), а не за счет последовательного замещения этильных групп в диэтилкадмии (уравнение (1б)). Исследование несимметричных соединений, подобных комплексу I, интересно в том отношении, что дает возможность сравнить относительную реакционную способность $C - Cd$ -и $Ge - Cd$ -связей. Так, взаимодействие комплекса I с эквимольным количеством ледяной уксусной кислоты происходит с гетеролизом только $Cd - C$ -связи. При этом наряду с этаном (81%) образуется соединение $(C_6H_5)_3 \cdot GeCdOCOSCH_3 \cdot \text{ТМЭД}$ (III) (86%; бесцветные кристаллы с т. разл. 170–175°).

Найдено %: C 52,66; H 5,19; Cd 19,27; Ge 13,09
 $C_{26}H_{34}CdGeO_2N_2$. Вычислено %: C 52,79; H 5,78; Cd 19,00; Ge 12,27



* Синтез комплекса II был описан в работе (⁴).

Т а б л и ц а 1

Условия синтеза, выходы, температуры разложения и данные анализа гермилкадмиевых соединений

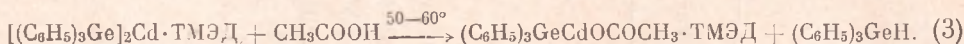
Реагенты (мол. соотношение 1 : 1)		Раствори- тель	Т, °С	Продолж., мин.	Продукты реакции	Выход, %	Т. разл., °С	Cd, %		Выход, %
								найдено	вычислено	
$[(C_2H_5)_3Ge]_2Cd$	$CdCl_2$	Толуол	80	10	$(C_2H_5)_3GeCdCl$	82	80—85	36,20	36,25	
	$CdBr_2$	»	80	20	$(C_2H_5)_3GeCdBr$	76	82—84	31,60	31,92	
	CdJ_2	»	70	10	$(C_2H_5)_3GeCdJ$	70	65	28,50	28,16	
$[(C_6H_5)_3Ge]_2Cd$	$CdCl_2$	»	100	180	$(C_6H_5)_3GeCdCl$	63	120—122	24,29	24,92	
$[(C_6H_5)_3Ge]_2Cd \cdot TM\Delta D$	C_2H_5Br	»	80	60	$(C_6H_5)_3GeCdBr \cdot TM\Delta D$ *	72	210—215	18,09	18,35	$(C_6H_5)_3GeC_2H_5$; 66
$(C_6H_5)_3GeH$	$(C_2H_5)_2Cd$	TM\Delta D	40	120	$(C_6H_5)_3GeCdC_2H_5 \cdot TM\Delta D$ **	62	175—180	19,37	20,01	C_2H_6 ; 100
	$(C_2H_5)_2Cd$	ДИГЛИМ	90	40	$(C_6H_5)_3Ge_2Cd \cdot ДИГЛИМ$ ***	70	145—147	12,83	13,15	C_2H_6 ; 90
	$(C_2H_5)_2Cd$	ГМФТА	25	120	$(C_6H_5)_3Ge_2Cd \cdot ГМФТА$	64	125—130	12,15	12,36	C_2H_6 ; 82

* Найдено %: С 46,99; Н 5,32; Br 12,41; Ge 11,84. Вычислено %: С 47,07; Н 5,09; Br 13,04; Ge 11,85.

** Найдено %: С 55,54; Н 6,22; Ge 12,17. Вычислено %: С 55,61; Н 6,46; Ge 12,93.

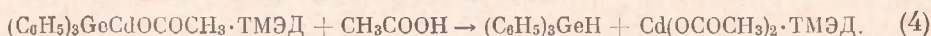
*** Найдено %: С 58,25; Н 5,16; Ge 16,05. Вычислено %: С 59,04; Н 5,18; Ge 19,99.

Соединение III паряду с трифенилгерманом образуется также при взаимодействии комплекса II с эквимольным количеством ледяной уксусной кислоты. Выходы этих продуктов соответственно равны 65 и 88 %.

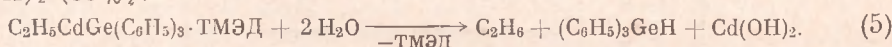


С избытком уксусной кислоты комплекс III реагирует (3 часа, 80°) с образованием трифенилгермана (93 %) и $Cd(OCOSCH_3)_2 \cdot TM\acute{E}D$ (90 %). Бесцветные кристаллы, умеренно растворимые в толуоле. Т. пл. 108—110°.

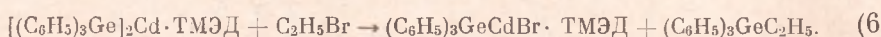
Найдено %: Cd 32,18
 $C_{10}H_{22}CdO_4N_2$. Вычислено %: Cd 32,42



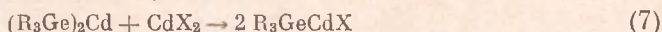
Взаимодействие соединения $C_2H_5CdGe(C_6H_5)_3 \cdot TM\acute{E}D$ (I) с избытком воды в растворе толуола (5 час. при 110°) проходит с расщеплением Ge—Cd- и Cd—C-связей и образованием этана (100 %) трифенилгермана (75 %) и $Cd(OH)_2$ (80 %):



Что касается смешанных гермилкадмиевых соединений типа R_3GeCdX ($X = Cl, Br, J$), то они могут быть получены двумя методами. Ранее было показано, что эти соединения образуются как промежуточные или конечные продукты в реакциях бис-(триэтилгермил)-кадмия с галогенидами алкилами (^{5, 6}). Подобным образом реагирует с бромистым этилом комплекс II, образуя трифенилэтилгерман и $(C_6H_5)_3GeCdBr \cdot TM\acute{E}D$:



Мы нашли, что более удобным методом синтеза смешанных соединений является взаимодействие бис-(триэтилгермил)-кадмия или его фенильного аналога с галогенидами кадмия (табл. 1)



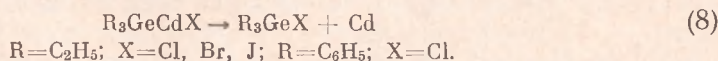
$R = C_2H_5$; $X = Cl, Br, J$; $R = C_6H_5$; $X = Cl$.

Эти реакции в растворе толуола проходят в довольно мягких условиях и не осложняются побочными процессами.

Попытки получить аналогичным образом соответствующие ртутные аналоги были безуспешны, так как R_3GeHgX -соединения являются неустойчивыми и распадаются в момент образования на ртуть и R_3GeX (^{7, 8}).

Все R_3GeCdX -соединения являются бесцветными кристаллическими веществами, чувствительными к кислороду. Этильные соединения термически мало устойчивы, причем их стабильность заметно уменьшается от иодида к хлориду. Фенильные соединения более устойчивы, чем этильные. Комплексообразование в значительной степени повышает стабильность соединения. Так, комплекс $(C_6H_5)_3GeCdBr \cdot TM\acute{E}D$ разлагается при 210—215°.

Распад R_3GeCdX -соединений в толуоле проходит по уравнению (8) с образованием кадмия и германийорганического галогенида (табл. 2):



В тетрагидрофуране (ТГФ) взаимодействие бис-(триэтилгермил)-кадмия с CdJ_2 проходит значительно легче, чем в толуоле (~1 час при 20°). Однако $(C_2H_5)_3GeCdJ$ в ТГФ неустойчив и распадается в процессе выделения. Специально поставленными опытами было показано, что распад $(C_2H_5)_3GeCdJ$ в ТГФ и диэтиловом эфире проходит значительно легче, чем в толуоле.

Вероятно, ТГФ, эфир и, как было показано ранее ⁽⁵⁾, метанол оказывают каталитическое влияние на разложение $(C_2H_5)_3GeCdX$ -соединений. Подобный каталитический эффект оказывают вещества типа эфиров и аминов на распад $(C_2H_5)_3GeHgOGe(C_2H_5)_3$ ⁽⁶⁾.

Таблица 2

Условия и продукты распада гермилкадмиевых соединений

Вещество	Условия распада		Растворитель	Выход, %	
	T, °C	продолж., час.		Cd	R_3GeX
$(C_2H_5)_3GeCdCl$	100	1	Толуол	100	X = Cl 77
$(C_2H_5)_3GeCdBr$ *	100	2	Гексан	91	X = Br 71
$(C_2H_5)_3GeCdJ$	100	10	Толуол	100	X = J 80
$(C_2H_5)_3GeCdCl$	120	3	»	100	X = Cl 68
$(C_2H_5)_3GeCdJ$	100	0,5	ТГФ	100	X = J 78
$(C_2H_5)_3GeCdJ$	100	0,5	Эфир	97	X = J 84
$[(C_2H_5)_3Ge]_2Cd$	150	15	Толуол	100	X = $(C_2H_5)_3Ge$ 90
$[(C_2H_5)_3Ge]_2Cd$	150	15	Кумол	100	X = $(C_2H_5)_3Ge$ 93

* По данным работы (6).

Термическое разложение бис-(триэтилгермил)-кадмия в толуоле и кумоле проходит с образованием кадмия и гексаэтилдигермана. Судя по отсутствию триэтилгермана и других германийсодержащих продуктов взаимодействия с растворителем не происходит.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
22 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев и др., ЖОХ, 38, 1803 (1968). ² N. S. Vyazankin, E. N. Gladyshev et al., J. Organomet. Chem., 17, 340 (1969). ³ Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев и др., ДАН, 186, 1082 (1969). ⁴ F. J. A. des Tombe, G. J. M. van der Kerk et al., J. Organomet. Chem., 44, 247 (1972). ⁵ N. S. Vyazankin, V. T. Bychkov et al., J. Organomet. Chem., 31, 311 (1971). ⁶ В. Т. Бычков, Н. С. Вязанкин и др., ДАН, 202, 593 (1972). ⁷ A. G. Lee, J. Organomet. Chem., 16, 321 (1969). ⁸ О. А. Круглая, Б. И. Петров, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2413. ⁹ Г. А. Разуваев, Ю. А. Александров и др., ЖОХ, 39, 2499 (1969).