

УДК 547.1'13

## КОВАЛЕНТНЫЕ БИЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Н. С. Вязанкин и О. А. Круглая

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1388
II. Методы получения . . . . .	1388
III. Свойства соединений типа $(R_3M)_nM'$ ( $M=Si$ и его аналоги; $M'=Hg, Cd, Sb$ и т. п.) . . . . .	1394
IV. Свойства соединений типа $R_3MM'R_3$ ( $M$ и $M'$ — элементы IV группы) . . . . .	1400

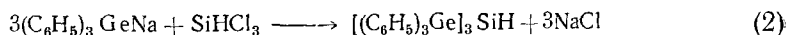
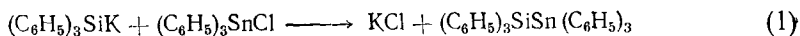
## I. ВВЕДЕНИЕ

К биэлементоорганическим соединениям мы относим соединения, в состав которых, кроме обычных элементов-органогенов (C, H, O, N, Cl и т. п.), входят два элемента-неорганогена. В том случае, когда таковыми являются металлы, соединения будут называться биметаллоорганическими.

В биэлементоорганических соединениях атомы элементов-неорганогенов могут быть разделены углеводородными группировками или находиться рядом друг с другом. В последнем случае связь между ними может быть ионной или ковалентной. В разработке методов синтеза биэлементоорганических соединений с ковалентной связью между атомами элементов-неорганогенов, а также в исследовании их реакционной способности активно участвуют Г. А. Разуваев и его сотрудники. В настоящей статье дан обзор работ в этой области. При составлении обзора использована литература до мая 1965 г. Что касается биэлементоорганических соединений с ионной связью между атомами элементов-неорганогенов, то исследования в этой области неоднократно освещались в обзорных статьях и монографиях<sup>1-5</sup>.

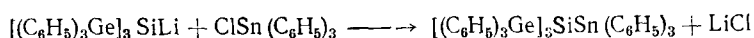
## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для получения биэлементоорганических соединений с ковалентной связью  $M-M'$  (здесь и ниже  $M$  и  $M'$  — атомы элементов-неорганогенов) обычно используются реакции  $R_3SiLi$  и изоэлогичных соединений с неорганическими или элементоорганическими галогенидами (метод А). На пример:

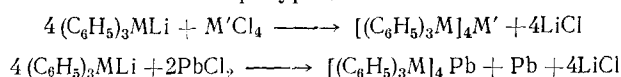


Выход трифенилстаннилтрифенилсилана по реакции (1) составляет 76%<sup>6</sup>, *трис*-(трифенилгермил)-силан образуется по уравнению (2) с количественным выходом<sup>7</sup>.

Метод А был применен для синтеза ряда соединений, содержащих группировки  $Si-Ge$ <sup>6,8-12</sup>,  $Si-Sn$ <sup>7,13-16</sup>,  $Ge-Sn$ <sup>17,18</sup>,  $Ge-Pb$ <sup>18</sup>,  $Sn-Pb$ <sup>18</sup>; аналогично были получены и ковалентные триэлементоорганические соединения<sup>1</sup>:

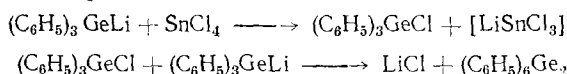


В 1964 г. этим методом синтезирована серия биметаллоорганических соединений с неопентановой конфигурацией из атомов металлов<sup>18-21</sup>:

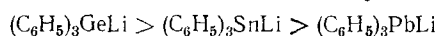


где  $\text{M}=\text{Pb}, \text{Sn}; \text{M}'=\text{Sn}, \text{Ge}$ .

Следует отметить, что попытка получить *тетраakis*-(трифенилгермил)-олово из трифенилгермиллития и  $\text{SnCl}_4$  оказалась безуспешной<sup>18</sup>, так как в этом случае преобладает реакция обмена металл — галоген, приводящая к образованию гексафенилдигермана:

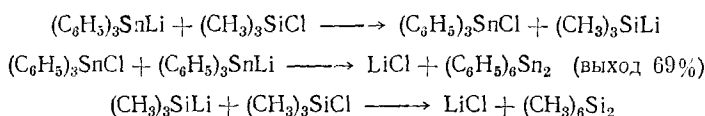


По данным тех же авторов, при синтезе соединений типа  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}]_4\text{M}'$  тенденция к реакциям обмена металл — галоген уменьшается в ряду:

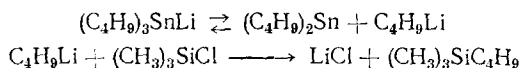


Наличие этого побочного процесса, часто приводящего к образованию трудноразделимых смесей продуктов<sup>8,17</sup>, является существенным недостатком метода А.

Так например, при взаимодействии  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$  образуется трудноразделимая смесь, содержащая  $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Si}_2$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>8,17</sup>. Попытка получения  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnSi}(\text{CH}_3)_3$  из  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnLi}$  вообще окончилась неудачей, поскольку в этой системе реакция обмена металл — галоген и сопутствующие ей процессы протекают преимущественно<sup>14</sup>:



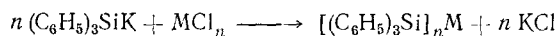
Интересное наблюдение сделали Блейк и сотрудники, установившие, что взаимодействию  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  с  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnLi}$  предшествует диссоциация последнего<sup>22</sup>:



Выход триметилбутилсилана равен 54%. Для реакции трифенилстанниллития с трифенилхлорсиланом<sup>14</sup> такой процесс не характерен.

Метод А применяли также для синтеза биэлементоорганических соединений с  $\text{Si}-\text{Hg}$ -связями. Попытка использовать для этого реакцию трифенилсилиллития с галогенидами ртути, фенилмеркурхлоридом или дифенилртутью была неудачной<sup>23</sup>.

Это позволило авторам говорить о нестабильности  $\text{Si}-\text{Hg}$ -связи в кремнийорганических соединениях ртути. Данный вывод был впоследствии опровергнут работами Виберга<sup>15</sup>, Разуваева<sup>24, 25</sup> и их сотрудников. Виберг, в частности, синтезировал методом А трифенилсилильные производные ртути, цинка и алюминия:

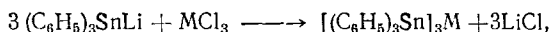


где  $\text{M}=\text{Hg}, \text{Zn}, \text{Al}; n=2, 3$ .

Он показал также, что при взаимодействии  $\text{R}_3\text{SnLi}$  с триметилхлорсиланом или диалкилдихлорсиланом в эфире при  $-20^\circ$  с выходом до 60—70%

образуются соединения типа  $R_3SnSi(CH_3)_3$  и  $(R_3Sn)_2SiR'$ , где  $R=C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_6H_5$ ;  $R'=CH_3$  и  $C_6H_5$ .

Дальнейшее развитие метод получил в работе Шумана и Шмидта<sup>26</sup>, осуществивших реакцию:



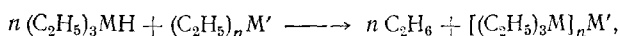
где  $M=As, Sb, Bi$ .

Выход целевых продуктов составляет  $\sim 80\%$ . Вместо  $MCl_3$  можно применять смешанные металлоорганические соединения  $R_2MCl$ . Именно этим путем авторы получили соединения с одной ковалентной связью  $Sn-As$ . Первый представитель этого класса соединений — триметилстанилдифениларсин — получен ранее другим методом<sup>27</sup>. О синтезе соединений ряда  $R_3SnM(C_6H_5)_2$ , где  $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ;  $M=As$  и  $Sb$ , см. также<sup>28</sup>. ИК спектры соединений с ковалентными связями  $Sn-As$  и  $Sn-Sb$  обсуждены в статье<sup>29</sup>.

Метод А неоднократно пытались использовать<sup>23, 30</sup> для синтеза соединений со связями  $Si-Bi$ ,  $Si-Hg$ ,  $Si-Cd$ ,  $Si-Zn$ . С этой целью были изучены реакции трифенилсилиллития с галогенидами металлов. В системе  $(C_6H_5)_3SiLi-BiCl_3$  преимущественно идет реакция обмена металл-галоген, приводящая к образованию гексафенилдисилана<sup>30</sup>. В некоторых случаях все же допускают<sup>23</sup> промежуточное образование биэлементоорганических соединений (например в реакциях с галогенидами ртути, свинца и олова). О возникновении нестойких соединений со связями  $Si-P$ ,  $Si-As$ ,  $Si-Sb$  в реакциях трифенилсилиллития с галогенидами элементов V группы см.<sup>31</sup>

Метод А применяли также для синтеза биэлементоорганических соединений со связями  $Sn-P$ <sup>32-34</sup>,  $Sn-Ti$ <sup>35</sup>,  $Sn-B$ <sup>35</sup>,  $Pb-Ti$ <sup>35</sup>. Его синтетические возможности, безусловно, еще полностью не исчерпаны.

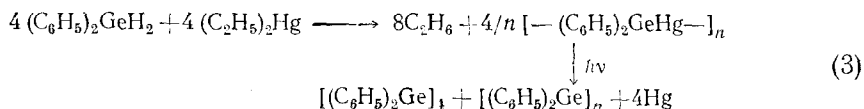
С 1963 г. Разуваев и сотрудники начали применять для синтеза соединений с ковалентными связями  $M-M'-M$  реакцию элементоорганических гидридов IV группы с металлоорганическими соединениями<sup>24, 25, 37-44</sup> (метод Б). Выход биэлементоорганических соединений, как правило, высокий:



где	$M=Ge, Si;$	$M'=Hg, Cd, Zn;$	$n=2$
	$M=Ge, Sn;$	$M'=Se;$	$n=2$
	$M=Ge, Si;$	$M'=Ti;$	$n=3$
	$M=Ge, Si, Sn;$	$M'=Bi, Sb;$	$n=3$

*бис*-(Триэтилгермил)-ртуть одновременно и независимо была получена по той же реакции Нейманом и Кюляйном<sup>45</sup>.

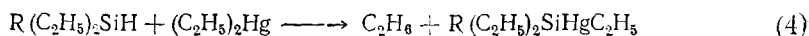
Ими же установлено<sup>46, 47</sup>, что методом Б можно синтезировать сложные биэлементоорганические соединения с цепями из атомов элементов-неоорганогенов. Например:



В 1964 г. метод Б был применен для синтеза *бис*-(трифенилстанил)-сульфида<sup>48</sup>:

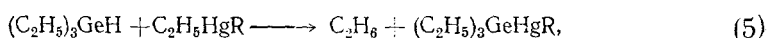


Исследуя реакции триэтилсилана<sup>24</sup> и пентаэтилдисилана<sup>25</sup> с диэтилртутью, Вязанкин, Разуваев и Гладышев нашли, что они идут в основном в сторону образования продуктов с Si—Hg—C-группировками:



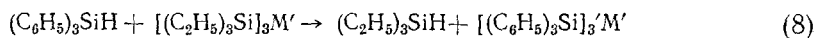
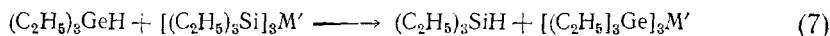
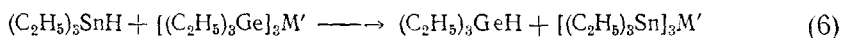
где  $R = C_2H_5, (C_2H_5)_3Si$ .

Выход симметричных продуктов—*бис*-(триэтилсиллил)-ртути и *бис*-(пентаэтилдисиллил)-ртути—составлял только 3,3 и 8,1%, соответственно. Это позволило осуществить синтез триэтилсиллил-(триэтилгермил)-ртути (26,2%) и пентаэтилдисиллил-(триэтилгермил)-ртути (50,4%), являющихся первыми триэлементоорганическими соединениями, содержащими группировку Si—Hg—Ge



где  $R = (C_2H_5)_3Si, (C_2H_5)_3SiSi(C_2H_5)_2$ .

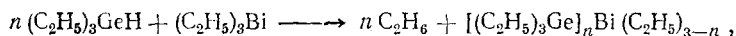
Из уравнений (4) и (5) следует, что триэтилгерман реакционноспособнее триэтилсилана. Это подтверждено реакциями (6)—(8), являющимися дальнейшим развитием метода Б, на основании которых можно сделать вывод, что реакционная способность гидридов в обсуждаемых процессах уменьшается по ряду  $(C_2H_5)_3SnH > (C_2H_5)_3GeH > (C_6H_5)_3SiH > (C_3H_7)_3SiH \approx (C_2H_5)_3SiH$ <sup>44</sup>:



где  $M' = Bi, Sb$ .

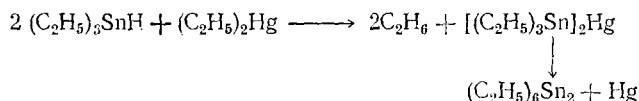
Реакция (8) даже в очень жестких условиях (230°, 20 час.) не идет до конца. Выход гидридов и соответствующих биметаллоорганических соединений по уравнениям (6), (7) количественный.

Исследуя взаимодействие триэтилгермана с триэтилвисмутом, Круглая и сотрудники<sup>42</sup> установили, что в зависимости от соотношения исходных реагентов, методом Б можно получить не только  $[(C_2H_5)_3Ge]_3Bi$ , но и продукты неполного замещения этильных групп триэтилгермилными остатками:

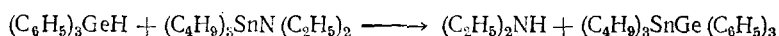


где  $n = 1, 2, 3$ .

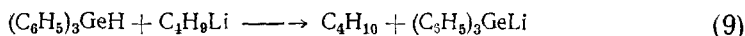
Дальнейшего развития в этом направлении метод Б пока не получил. Тем не менее, этот метод имеет некоторые ограничения. Так, он не позволяет получать соединения со связями Sn—Cd, Sn—Tl, Sn—Zn<sup>41</sup>, Sn—Hg<sup>24,25</sup>. Можно лишь предполагать, что такого рода соединения являются промежуточными продуктами взаимодействия  $(C_2H_5)_3SnH$  с этильными производными кадмия, таллия, цинка и ртути, поскольку во всех этих случаях с высоким выходом образуются этан и гексаэтилдистаннан, например<sup>24,25</sup>:



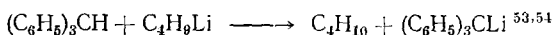
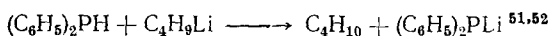
Метод Б не удалось пока широко использовать для синтеза веществ с M—M' группировками, где M и M' — элементы подгруппы кремния. Однако есть основания предполагать<sup>49</sup>, что это ограничение может быть преодолено:



Несмотря на указанные недостатки, метод Б, безусловно, является общим. Этим методом можно, в частности, получать биэлементоорганические соединения не только с ковалентной, но и с ионной связью между атомами элементов-неорганогенов. Широко известен факт металлирования германийорганических гидридов литийорганическими соединениями в среде тетрагидрофурана<sup>2,12,50</sup>. В некоторых случаях, например при взаимодействии трифенилгермана с бутиллитием, эта реакция идет с количественным выходом:

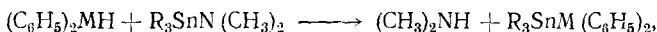
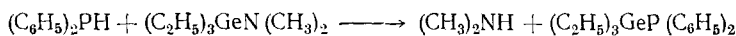


Обсуждая эту реакцию, Гилман<sup>50</sup> не без оснований указывает на ее общность с аналогичными реакциями дифенилфосфина и трифенилметана<sup>51,52</sup>:



Аналогичным путем были получены соединения с ионными связями  $\text{Sn—Li}^{55}$ ,  $\text{As—Li}^{56}$ ,  $\text{P—Mg}^{57}$ ,  $\text{Sb—Li}^{58}$ .

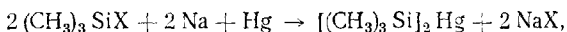
В последнее время после ряда неудачных попыток<sup>50</sup>, реакцией трифенилгермана с аллилмагниихлоридом в тетрагидрофуране был синтезирован  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeMgCl}^{59}$ . Наконец, недавно появились работы, использующие метод Б для синтеза веществ с  $\text{Ge—P}^{54}$ ,  $\text{Sn—P}^{60}$ ,  $\text{Sn—As}^{61}$  связями:



где  $\text{M}=\text{P}, \text{As}$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

Кроме общих методов А и Б, известно несколько менее разработанных путей синтеза биэлементоорганических соединений обсуждаемого типа. Так, например, триэтилсилитриэтилгерман получен в 1963 г. при действии натрия на смесь триэтилбромсилана и триэтилбромгермана в отсутствие растворителей<sup>61</sup>. Наряду с ним образуются симметричные продукты, содержащие  $\text{Si—Si}$ - и  $\text{Ge—Ge}$ -связи.

Вибберг и сотрудники<sup>15</sup>, пытаясь использовать реакцию Вюрца для получения веществ со связью  $\text{Si—Si}$ , изучили действие жидкой амальгамы натрия на триметилгалогенсиланы. Это привело их к синтезу бис-(триметилсилитрил)-ртути:



где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ .

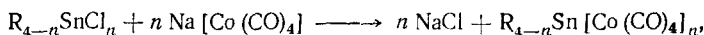
Соединения ряда  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n]_2$ , где  $n=1,2$ , получить действием амальгамы натрия на метилбромсиланы не удалось, но их промежуточное образование в этом процессе несомненно.

Несколько оригинальных методик синтеза соединений со связями  $\text{Pb—S}^{62}$ ,  $\text{Sn—Se}^{63, 64}$ ,  $\text{Sn—Te}^{63, 64}$ ,  $\text{Sn—S—Pb}^{65}$ ,  $\text{Sn—S}^{63, 66}$ ,  $\text{Ge—S}^{67}$ ,  $\text{Si—Sb}^{68}$  разработаны в 1963—1964 гг.

В последние годы интенсивно исследуются би- и полиметаллоорганические соединения с ковалентными связями между переходными металлами и металлами IVB группы.

О возможности синтеза такого рода соединений впервые сообщили Хейн и сотрудники<sup>69</sup>. Действием свинцовоорганических гидроокисей на  $\text{Ca}[\text{HFe}(\text{CO})_4]_2$  они получили два типа соединений с ковалентной связью  $\text{Pb—Fe}$ :  $[\text{R}_2\text{PbFe}(\text{CO})_4]_2$ , где  $\text{R}$ =алкильный радикал, и  $(\text{R}_3\text{Pb})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ , где  $\text{R}$ =фенил или циклогексил.

Более универсальным оказался метод, основанный на реакциях солей гидрокарбониллов с металлоорганическими галогенидами IV, В группы, например<sup>70</sup>:

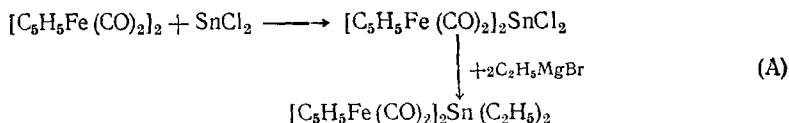


где  $n = 1, 2$ ;  $R = CH_3, C_4H_9$ .

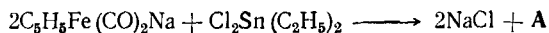
Этим путем были получены  $(C_4H_9)_2SnFe(CO)_4$ <sup>70</sup>,  $[(C_6H_5)_2PbFe(CO)_4]_2$ <sup>71</sup>,  $C_5H_5Fe(CO)_2Si(CH_3)_3$ <sup>72,73</sup>,  $(C_6H_5)_3GeMn(CO)_5$ <sup>74</sup>,  $(C_6H_5)_3GeFe(CO)_2C_5H_5$ <sup>74</sup>.

Горзих<sup>75</sup> использовал тот же метод для синтеза веществ с ковалентными связями Sn—Mn, Pb—Mn, Sn—Fe.

В последние годы были разработаны еще два новых метода синтеза веществ со связью Sn—Fe. Соединения типа  $[R_2SnFe(CO)_4]_2$ , где  $R = CH_3$  или  $C_4H_9$ , получены с невысокими выходами взаимодействием пентакарбонил-железа с  $R_2Sn(C_6H_5)_2$  в кипящем этилциклогексане<sup>76</sup>. В основе второй методики лежит реакция<sup>77</sup>:

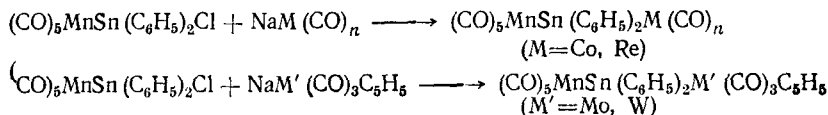


Встречный синтез вещества (A) проведен по схеме:



В 1964 г. Несмеянов и сотрудники взаимодействием металлоорганических хлоридов с  $NaRe(CO)_5$ <sup>78</sup>,  $NaMo(CO)_3C_5H_5$ ,  $NaW(CO)_5C_5H_5$ ,  $NaCr(CO)_3C_5H_5$ <sup>79</sup>, получили биметаллоорганические соединения со связями Re—M, Mo—M, W—M, где M=Sn, Pb.

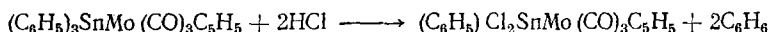
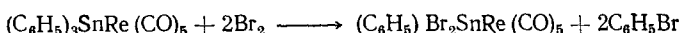
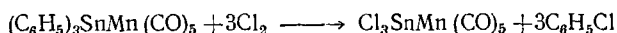
Совсем недавно те же авторы<sup>80</sup> получили новые полиметаллические соединения олова с карбонилами металлов VI, VII и VIII групп по реакциям:



Параллельно с разработкой методов синтеза обсуждаемых соединений идет исследование их структуры и реакционной способности. Еще в 1957 г. высказывалось предположение<sup>70</sup>, что в соединении  $(C_4H_9)_2Sn \cdot [Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$  атомы Sn и Co связаны непосредственно, а через карбонильные группы. Имелась и другая точка зрения (см. например<sup>72, 75</sup>), согласно которой в обсуждаемых соединениях атомы металлов связаны ковалентно. В 1964 г. Брайан<sup>81</sup> провел анализ кристаллической структуры  $(C_6H_5)_3SnMn(CO)_4P(C_6H_5)_3$ , из которого следует, что атомы Sn, Mn и P связаны ковалентно и находятся на одной прямой. Рентгеноструктурные исследования<sup>79</sup>  $C_5H_5(CO)_3Mo-Sn(C_6H_5)_3$  также подтверждают наличие  $\sigma$ -связи между атомами Mo и Sn.

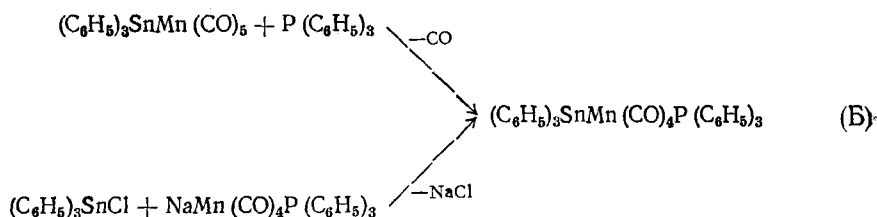
Реакционная способность рассматриваемых соединений определяется природой атомов, образующих связь металл-металл. Некоторые соединения (например со связями Sn—Co=<sup>70</sup>, Fe—Si<sup>72</sup>, Fe—Sn<sup>76</sup>, Pb—Mn<sup>75</sup>, Sn—Mn<sup>75</sup>) склонны к окислению, и их синтез проводится в атмосфере азота. Вещества со связями Cr—M, Mo—M, W—M, где M=Sn, Pb<sup>79</sup>, а также Sn—Re, Pb—Re<sup>78</sup>, напротив, достаточно устойчивы.

Хлор, бром и хлористый водород не расщепляют связи Sn—Mn<sup>75</sup>, Sn—Re<sup>78</sup>. При действии указанных реагентов расщепляется Sn—C-связь<sup>75, 78, 79</sup>:



Аналогично действует хлористый водород на  $(C_6H_5)_3SnW(CO)_3(C_5H_5)$ ,  $(C_6H_5)_2Sn[Mo(CO)_3C_5H_5]_2$ ,  $(C_6H_5)_2Sn[W(CO)_3C_5H_5]_2$  и  $(C_6H_5)_3SnFe(CO)_2C_5H_5$ <sup>77, 79</sup>.

По данным Горзиха<sup>73</sup>, трифенилстаннилпентакарбонилмарганец, подобно простым металлкарбонилам<sup>3</sup>, реагирует с  $P(C_6H_5)_3$  и  $As(C_6H_5)_3$ , вытесняя молекулу окиси углерода. Образующийся при этом продукт (Б) был получен также встречным синтезом:



Соединение (Б) при обработке хлором в среде хлористого метилена превращается в  $Cl_3SnMn(CO)_4P(C_6H_5)_3$  с выходом 64%.

### III. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $(R_3M)_nM'$ ( $M=Si$ И ЕГО АНАЛОГИ; $M'=Hg, Cd, Sb$ И Т. П.)

Бизлементоорганические соединения ряда  $(R_3M)_nM'$  очень реакционноспособны, а их химические свойства весьма своеобразны. К сожалению, их структурные аналоги  $(R_3C)_nM'$ , как правило, мало исследованы, поэтому точного сопоставления свойств и реакционной способности этих двух классов соединений произвести нельзя.

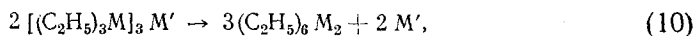
Подавляющее большинство химических реакций обсуждаемого класса веществ идет с расщеплением ковалентных связей  $M-M'$  и с сохранением  $R_3M$ -фрагментов.

#### 1. Термический и фотохимический распад

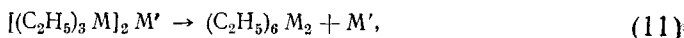
У большинства соединений типа  $(R_3M)_nM'$  исключительная реакционная способность сочетается с высокой термической стабильностью. В отсутствие кислорода воздуха *трис*-(триэтилсиллил)сурьма и все ее изологи, кроме *трис*-(триэтилстаннил)висмута, перегоняются в вакууме без заметного разложения<sup>44</sup>. Таким же свойством обладают *бис*-(триметилсиллил)ртуть<sup>15</sup>, *бис*-(триэтилсиллил)ртуть<sup>24</sup> и *бис*-(триэтилгермил)-ртуть<sup>39</sup>. На примере  $(C_2H_5)_3SiHgC_2H_5$ ,  $(C_2H_5)_3SiSi(C_2H_5)_2HgC_2H_5$ ,  $(C_2H_5)_3SiHgGe(C_2H_5)_3$  и  $(C_2H_5)_3SiSi(C_2H_5)_2HgGe(C_2H_5)_3$  показано, что вещества, содержащие группировки  $Si-Hg-C$ ,  $Si-Si-Hg-C$ ,  $Si-Hg-Ge$  и  $Si-Si-Hg-Ge$  более устойчивы по сравнению с обычными несимметричными ртутьорганическими соединениями<sup>24, 25</sup>. Несмотря на сложность их строения, они перегоняются в вакууме без разложения или симметризации.

Термическая стабильность соединений ряда  $[(C_2H_5)_3M]_3M'$  определяется прочностью  $M-M'$  связей; ее уменьшение происходит в ряду:  $Si-Sb \approx Ge-Sb > Si-Bi \approx Ge-Bi > Sn-Sb > Sn-Bi > Ge-Tl$ <sup>44</sup>. Наименее прочные соединения этого ряда, а также ряда  $[(C_2H_5)_3M]_2M'$  распадаются

ся по уравнениям



где  $M = Ge$ ,  $M' = Tl$ ;  $M = Sn$ ,  $M' = Bi$

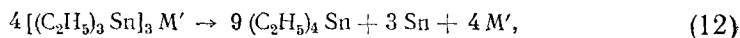


где  $M = Si$ ,  $Ge$ ,  $M' = Cd$ . По той же схеме разлагается бис-(триметилсилил)-ртуть<sup>15</sup>.

Распад *трис*-(триэтилсилил)-сурьмы идет при  $\sim 300^\circ$  с количественным выделением сурьмы и образованием  $(C_2H_5)_3Si\cdot$ -радикалов. Последние отрывают водород от окружающих молекул, давая триэтилсилан и сложную смесь высококипящих кремнийорганических соединений.

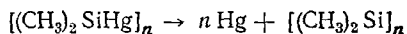
По данным Иборна и сотрудников<sup>82</sup>, разложение бис-(триметилсилил)-ртути в растворителях также идет по свободнорадикальной схеме.  $(CH_3)_3Si\cdot$ -радикалы могут димеризоваться, отрывать водород от толуола и иных растворителей, замещать метильную группу в анизоле, вступать в другие элементарные реакции.

Термический распад  $[(C_2H_5)_3M]_nM'$  соединений, независимо от его механизма, обычно протекает с количественным выделением металла  $M'$  в свободном состоянии<sup>40, 44</sup>. Наоборот, элемент  $M$  остается связанным даже в том случае, когда  $(C_2H_5)_3M$  фрагменты подвергаются свободнорадикальным атакам. Исключением является *трис*-(триэтилстаннил)-сурьма, распадающаяся с частичным выделением олова<sup>44</sup>. Совершенно иначе *трис*-(триэтилстаннил)-сурьма и ее  $Bi$ -аналог распадаются в присутствии 2—3 вес. %  $AlBr_3$ <sup>44</sup>. Реакции точно описываются уравнением



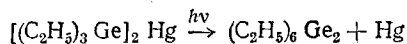
где  $M' = Sb$ ,  $Bi$ . Аналогично соединения типа  $AlCl_3$  влияют на механизм термического разложения гексаэтилдистаннана<sup>83</sup>.

Термический распад полимерной диметилсилиленртути, полученной действием амальгамы натрия на диметилдибромсилан<sup>15</sup>, по данным Виберга, идет с выделением свободного металла и образованием  $Si-Si$ -связей:

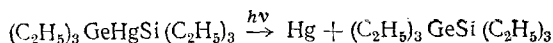


Кремний- и германийорганические соединения ртути оказались очень чувствительными к действию света. Это позволило Нейману<sup>46, 47</sup> использовать УФ свет для разложения полимера, содержащего  $(-Ge-Hg-)_n$  цепочку (см. уравнение 3).

Разуваев и сотрудники показали<sup>39</sup>, что бис-(триэтилгермил)ртуть, обладая достаточно высокой термической стабильностью, легко подвергается фотолизу даже в том случае, если УФ свет фильтруется через молибденовое стекло:



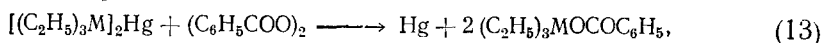
Этот процесс, по-видимому, идет без образования кинетически независимых  $(C_2H_5)_3Ge\cdot$ -радикалов, поскольку при его проведении в среде кумола, тетраэтилолова или перекиси *трет*.-бутила, последние играют роль инертных растворителей. В согласии с таким предположением находится также тот факт, что при фотолизе триэтилгермилтриэтилсилилртути не возникают соединения со связями  $Si-Si$  и  $Ge-Ge$ , как это можно было бы ожидать, если бы  $(C_2H_5)_3Ge\cdot$  и  $(C_2H_5)_3Si\cdot$ -радикалы выходили «из клетки» в объем раствора<sup>25</sup>.



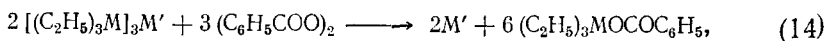




Столь же простыми стехиометрическими уравнениями описываются реакции с ацильными перекисями <sup>24, 39, 44</sup>:

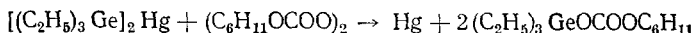


где  $M=Ge, Si$ .



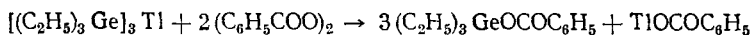
где  $M=Si, Ge, Sn$ ;  $M'=Sb, Bi$ .

Взаимодействие *бис*-(триэтилгермил)ртути с дициклогексилперкарбонатом идет по аналогичной схеме с количественным выходом ртути <sup>25</sup>:



Второй продукт неустойчив и легко декарбоксилируется с образованием триэтилциклогексилосигермана.

При взаимодействии перекиси бензоила с *бис*-(триэтилгермил)кадмием <sup>40</sup>, его Si-аналогом <sup>43</sup> или соединениями, имеющими  $Ge-Zn$ -связи <sup>41</sup>, наряду с  $(C_2H_5)_3MOCOC_6H_5$  ( $M=Ge, Si$ ) образуется бензоат кадмия (цинка). Восстановление центрального атома до элементарного состояния (ср. уравнения 13 и 14) не происходит. Реакция *трис*-(триэтилгермил)таллия с перекисью бензоила описывается уравнением:



По мнению авторов, реакции с ацильными перекисями протекают по скрыторадикальному механизму с промежуточным образованием активных циклических комплексов. С этим согласуются следующие факты:

1. Реакции ацильных перекисей с биэлементоорганическими соединениями экзотермичны. При 5—10° они заканчиваются за несколько минут. В таких условиях исходные реагенты порознь устойчивы и не инициируют свободнорадикальных процессов.

2. Свободнорадикальные реакции, как правило, сложны. Они идут с образованием многокомпонентных смесей, чего нет в разбираемых случаях.

3. Подобно ацильным перекисям с биэлементоорганическими соединениями реагирует дибромэтан (см. ниже). Реакции с монобромпроизводными, в которых возникновение активных циклических комплексов маловероятно, протекают только под действием тепла или света.

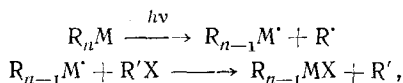
Способность биэлементоорганических соединений реагировать с ацильными перекисями в мягких условиях не является специфическим свойством веществ с  $M-M'-M$ -группировками. Так же энергично перекись бензоила взаимодействует с этил-(триэтилсилил)ртутью, имеющей одиночную  $Si-Hg$ -связь <sup>24</sup>. Наконец, в более ранних работах Разуваева, Вязанкина и сотрудников показано, что ацильные перекиси реагируют при ~20° с гексаэтилдистаннаном <sup>83, 85</sup>, диэтилоловом <sup>37</sup>, полимерная природа которого в настоящее время строго доказана <sup>86</sup>, а также с веществами, имеющими разветвленные цепи из атомов олова <sup>85, 87</sup>, гладко расщепляя  $Sn-Sn$ -связи. Полимерное дифенилолово реагирует с перекисью бензоила с частичным расщеплением  $Sn-Sn$ -связей <sup>88</sup>.

Напротив связь  $Si-Si$  в гексаэтилдисилане не расщепляется ацильными перекисями даже в условиях распада последних, когда реакция приобретает свободнорадикальный характер <sup>83</sup> и отличается большой сложностью.

В отличие от ацильных перекисей, перекись *трет*-.бутила не реагирует при комнатной температуре с биэлементоорганическими соединениями. Более того, выше уже говорилось, что в мягких условиях удается провести фотораспад *бис*-(триэтилгермил)ртути, не затрагивая перекиси *трет*-.бутила <sup>24</sup>. Это, по-видимому, первый случай гомолитического процесса, в котором перекисное соединение является инертным растворителем.

### 3. Реакции с галоидпроизводными

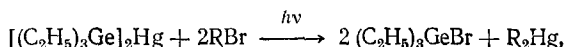
Фотохимические реакции обычных монометаллоорганических соединений с галоидпроизводными детально исследованы Разуваевым и сотрудниками и обсуждены в ряде работ<sup>89-91</sup>. Как правило, они протекают по свободнорадикальной схеме:



где R и R' — алифатическая или ароматическая группировка; M — n-валентный металл, X — хлор, бром, реже иод.

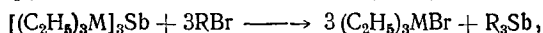
Судьба возникающих радикалов R и R' определяется их строением, а также природой галоидпроизводного R'X и свойствами исходного металлоорганического соединения R<sub>n</sub>M.

Совершенно по иной схеме идут фотохимические реакции галоидных алкилов с биэлементоорганическими соединениями, например<sup>24, 39</sup>:



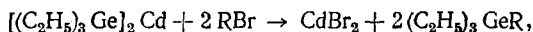
где R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

Авторы предполагают, что эти реакции протекают «в клетке» с гомолитическим расщеплением C—Br и Ge—Hg-связей. По той же схеме бромистые алкилы реагируют с соединениями типа [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>M]<sub>3</sub>Sb при нагревании<sup>44</sup>:



где M = Sn, Ge; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, цикло-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>.

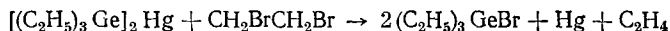
Выходы R<sub>3</sub>Sb соединений колеблются от 57 до 75%. Наконец, и бис-(триэтилсилил)кадмий в реакции с бромистым этилом (2 часа, ~80°) дает триэтилбромсилан (36%) и диэтилкадмий (76%)<sup>43</sup>. В сопоставимых условиях бис-(триэтилгермил)кадмий<sup>40</sup> реагирует с бромистыми алкилами по иному, более обычному, пути:



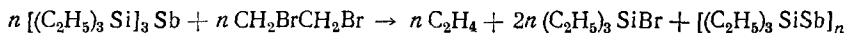
где R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>.

Реакция бис-(дибутилстибил)магния с бромистым аллилом протекает аналогично. Ее продуктами являются дибутилаллилсурьма (31%) и MgBr<sub>2</sub><sup>68</sup>. Взаимодействие бромистого этила с соединениями, имеющими Ge—Zn-связи также протекает «нормально», с образованием ZnBr<sub>2</sub> и R<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>41</sup>.

Для биэлементоорганических соединений с M—M'—M-группировками очень характерна экзотермическая реакция с 1,2-дибромэтаном, заканчивающаяся при комнатной температуре за несколько минут. Например<sup>42</sup>.

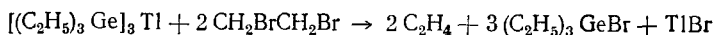


Выходы ртути, этилена и триэтилбромгермана соответственно равны 97, 75 и 58%. Аналогично реагирует трис-(триэтилсилил)сурьма с избытком дибромэтана<sup>44</sup>. В том случае, когда реагенты берутся в эквимольном соотношении, образуются этилен, триэтилбромсилан и вязкое, окрашенное, легко окисляющееся вещество, которому авторы приписывают строение полимерной триэтилсилилсурьмы:



С таким предположением согласуются реакции (цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>SbLi<sup>58</sup> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>AsLi<sub>2</sub><sup>92</sup> с дибромэтаном, в ходе которых имеет место образование Sb—Sb- и As—As-связей. Их продуктами являются тетра-циклогексилдистибин и арсенобензол, наряду с этиленом и бромистым литием.

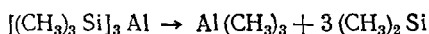
Реакция дибромэтана с *бис*-(триэтилгермил)кадмием <sup>40</sup> несколько отличается от рассмотренных выше. В этом случае центральный атом (кадмий) не восстанавливается до свободного металла. Продуктами реакции являются бромистый кадмий (74%), этилен (73%) и триэтилбромгерман (86%). При взаимодействии дибромэтана с *трис*-(триэтилгермил)таллием таллий переходит из трех- в одновалентное состояние:



#### 4. Реакции с металлами и их солями

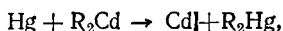
Реакции обычных монометаллоорганических соединений с металлами, сопровождающиеся переходом радикалов с металла на металл, исследованы подробно и широко применяются в синтетических целях. Попытку осуществить переход триметилсилильного радикала с металла на металл (с ртути на цинк и алюминий) впервые предприняли Виберг и сотрудники <sup>15</sup>. Они показали, что при взаимодействии *бис*-(триметилсилил)ртути с цинком, имеющем место лишь при высокой температуре, наблюдается не обмен ртути на цинк, а образование диметилртути. Механизм процесса не обсуждается. Реакция *бис*-(триметилсилил)ртути с активированным алюминием идет при более умеренной температуре (80°) с количественным выделением ртути и смеси продуктов, не содержащих связи Si—Al.

Это объясняется, по мнению авторов, нестабильностью  $\text{>Al—Si(CH}_3)_3$  группировок в промежуточно образующемся *трис*-(триметилсилил)алюминии:



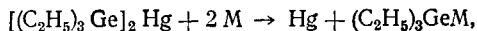
Затем следует «насыщение» диметилсилена  $(CH_3)_3Si$ -группами *бис*-(триметилсилил)ртути, в ходе которого возникают полисиланы ряда  $(CH_3)_3Si[Si(CH_3)_2]_nSi(CH_3)_3$ .

Исследуя тот же вопрос, Вязанкин, Разуваев и Бычков <sup>93</sup> показали, что металлическая ртуть при 50° вытесняет кадмий из диэтилкадмия, *бис*-(триэтилсилил)кадмия и его Ge-аналога:



где  $R = C_2H_5, (C_2H_5)_3Si, (C_2H_5)_3Ge$ .

Более энергично (за 1,5 часа при 20°) ртуть реагирует с *трис*-(триэтилгермил)таллием, выход *бис*-(триэтилгермил)ртути достигает 78%. Полученное ртутное соединение, в свою очередь, может быть исходным продуктом при синтезе триэтилгермиллития и его Na-аналога с высоким выходом:



где  $M = Li, Na$ .

Реакция легко протекает в среде тетрагидрофурана.

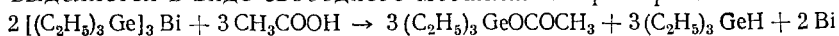
Биеlementоорганические соединения в реакциях с солями металлов являются восстановителями. Виберг и сотрудники нашли <sup>15</sup>, что *бис*-(трифенилсилил)барий и *бис*-(трифенилсилил)цинк восстанавливают  $AgNO_3$  до металлического серебра. Аналогично реагирует соединение с Al—Si-связями, полученное действием трифенилсилилкалия на  $AlCl_3$  в тетрагидрофуране.

По данным Разуваева и сотрудников <sup>93</sup>, *бис*-(триэтилгермил)кадмий реагирует с сулемой с образованием ртути (71%), хлористого кадмия (82%) и триэтилхлоргермана (31%). Реакция экзотермична.

Металлическая ртуть образуется также при взаимодействии сулемы с веществами, имеющими  $Ge—Zn—Ge$ -группировки <sup>41</sup>.

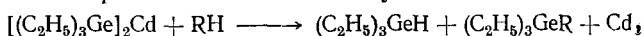
### 5. Другие реакции

Взаимодействие биеlementоорганических соединений с кислотами идет с расщеплением  $M-M'-M$ -группировки. При этом центральный атом выделяется в виде свободного металла. Например <sup>42</sup>:



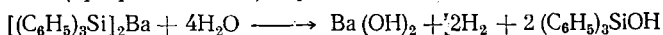
Аналогично  $CH_3COOH$  реагирует с бис-(триэтилгермил)ртутью <sup>42</sup> и бис-(триэтилгермил)кадмием <sup>93</sup>. По той же схеме бис-(триметилсилил)-ртуть реагирует с  $HCl$  <sup>15</sup>. Реакция идет количественно и может служить методом анализа на ртуть.

Бис-(триэтилгермил)ртуть и ее Si-аналог устойчивы в обычных условиях к гидролизу или алкоголизу даже при многомесячном контакте с водой или спиртами. Бис-(триэтилгермил)кадмий <sup>40,93</sup>, напротив, взаимодействует с этими реагентами в мягких условиях.



где  $R=OH$ ,  $n-C_3H_7O$ .

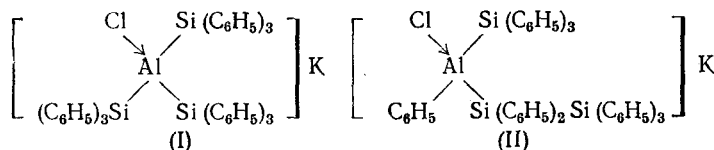
Гидролиз бис-(трифенилсилил)бария влажным метанолом протекает иначе <sup>15</sup>:



По мнению авторов, по той же схеме гидролизуется спиртовым  $KOH$  комплексное соединение состава  $KCl \cdot Al[Si(C_6H_5)_3]_3$ , являющееся первым биеlementоорганическим соединением с ковалентными связями  $Si-Al$ . Тот факт, что при этом выделяется только два, а не три моля водорода, как это можно было бы ожидать по схеме:



заставил авторов приписать гидролизуемому веществу структуру (II), а не (I)



О реакции этого вещества с  $HCl$  см. <sup>15</sup>. При гидролизе бис-(трифенилсилил)цинка <sup>15</sup> разбавленной соляной кислотой изолированы гидроокись цинка и трифенилсилан. По этому же пути гидролизуются соединения типа  $(C_2H_5)_3GeZn[Ge(C_2H_5)_2]_nGe(C_2H_5)_3$ , образующиеся при взаимодействии триэтилгермана с диэтилцинком <sup>41</sup>.

### IV. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $R_3M-M'R_3$ (M И M' — ЭЛЕМЕНТЫ IV В ГРУППЫ)

По сравнению с веществами, описанными в предыдущем разделе, соединения ряда  $R_3M-M'R_3$ , где M и M' — элементы подгруппы кремния, обладают несоизмеримо меньшей реакционной способностью. Полностью арилированные соединения  $(C_6H_5)_3SiGe(C_6H_5)_3$  <sup>8</sup>,  $(C_6H_5)_3SiSn(C_6H_5)_3$  <sup>94</sup>,  $(C_6H_5)_3GeSn(C_6H_5)_3$  <sup>17</sup> по химическим свойствам близки к гексафенилдисилану и его аналогам и резко отличаются от гексафенилэтана отсутствием тенденции к диссоциации на радикалы. Эти соединения устойчивы к кислороду воздуха, не расщепляются водой, спиртами или кислотами. В сполна фенилированных соединениях связь  $Si-Ge$  не расщепляется подом в кипящем хлороформе или литийорганическими соединениями, в то время как связь  $Ge-Sn$  неустойчива к этим реагентам. По данным Гильмана и сотрудников, замена фенильных групп на алкильные ведет к упрочению  $M-M'$ -связей в соединениях этого типа.

Весьма эффективными реагентами, расщепляющими  $M-M'$ -связи, являются металлы подгруппы лития или их сплавы. Для успешного осуществления этих реакций очень важен правильный подбор природы растворителя. Трифенилсилилтрифенилгерман расщепляется сплавом натрия с калием в эфире<sup>8</sup>. В случае трифенилстаннилтрифенилгермана тот же сплав эффективен только в тетрагидрофуране<sup>17</sup>. Трифенилсилилтриметилолово расщепляется натрием в жидком аммиаке<sup>95</sup>. Триэтилсилилтрифенилгерман расщепляется по связи  $Si-Ge$  литием в триэтиламине<sup>10</sup>. В последнее время были синтезированы алифатические производные со связями  $Si-Ge$ <sup>61</sup>,  $Si-Sn$ <sup>15</sup>, однако их химические свойства исследованы очень слабо. Установлено, что станилсиланы типа  $R_3SnSiR_3'$  и  $(R_3Sn)_2SiR_2'$ , где  $R=C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_6H_5$ ,  $R'=CH_3$ ,  $C_6H_5$ , устойчивы к действию воздуха. Они вступают в экзотермическую реакцию с  $TiCl_4$ , восстанавливая его до  $TiCl_3$ . Последний может быть выделен из смеси в полимеризационно-активном состоянии<sup>15</sup>.

\* \* \*

Из приведенного обзора видно, что имеются три типа биэлементоорганических соединений с ковалентными связями в  $M-M'$ -группировках. К наименее разнообразному типу относятся соединения, в которых  $M$  и  $M'$  являются элементами подгруппы кремния. Представители этого типа наименее реакционноспособны. Наоборот, вещества с  $M-M'-M$ -группировками ( $M-Si$  и его аналоги,  $M'-Hg$ ,  $Cd$ ,  $Al$ ,  $Bi$  и т. д.) обладают высокой реакционной способностью, а их свойства весьма своеобразны.

К третьему интенсивно исследуемому типу соединений относятся вещества со связями металл — переходный металл. Этот тип соединений уже сейчас поражает своим разнообразием и неожиданной прочностью  $M-M'$ -группировок.

Все описанные соединения представляют большой интерес для изучения природы химической связи вообще и связи метал — металл в частности. Безусловно, по мере развития исследований, они найдут применение и в практике.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Wittenberg, H. Gilman, *Quart. Rev.*, **13**, 116 (1959).
2. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германийорганические соединения, М., ИЛ, 1962.
3. Г. Цейсс, Химия металлоорганических соединений, Изд. «Мир», М., 1964.
4. F. Rijkens, G. J. M. van der Kerk, *Organogermanium Chemistry*, Utrecht, 1964.
5. L. C. Willemsens, *Organolead Chemistry*, N. Y., 1964.
6. H. Gilman, T. C. Wu, *J. Org. Chem.*, **18**, 753 (1953).
7. J. G. Milligan, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5297 (1950).
8. H. Gilman, C. W. Gerow, Там же, **78**, 5823 (1956).
9. H. Gilman, C. W. Gerow, Там же, **77**, 4675 (1955).
10. C. A. Kraus, W. K. Nelson, Там же, **56**, 195 (1934).
11. H. Gilman, C. W. Gerow, Там же, **77**, 5509 (1955).
12. R. J. Cross, F. Glockling, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4125.
13. H. Gilman, S. D. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 531 (1952).
14. C. Tamborski, F. E. Ford, E. J. Soloski, *J. Org. Chem.*, **28**, 181 (1963).
15. E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andraschek, L. Kreuzbichler, E. Staudé, *Angew. Chem.*, **75**, 516 (1963).
16. H. Gilman, S. D. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, **18**, 680 (1958).
17. H. Gilman, C. W. Gerow, Там же, **22**, 334 (1957).
18. L. C. Willemsens, G. J. M. van der Kerk, *J. Organometallic Chem.*, **2**, 260 (1964).
19. W. Drenth, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, Там же, **2**, 265 (1964).
20. W. Drenth, L. C. Willemsens, G. J. M. van der Kerk, Там же, **2**, 279 (1964).
21. W. Drenth, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, *J. A. Vliegthart*, Там же, **2**, 205 (1964).
22. D. Blake, G. E. Coates, J. M. Tate, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 618.

23. M. V. George, G. D. Lichtenwalter, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **81**, 978 (1959).
24. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, ДАН, **155**, 830 (1964).
25. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. М. Гладышев, Т. Г. Гурикова, ДАН, **155**, 1108 (1964).
26. H. Schumann, M. Schmidt, Angew. Chem., **76**, 344 (1964).
27. K. Jones, M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc., **1964**, 22.
28. J. G. M. Campbell, G. W. A. Fowles, L. A. Nixon, J. Chem. Soc., **1964**, 3026.
29. H. C. Clark, R. J. O'Brien, Proc. Chem. Soc., **1963**, 2583.
30. M. V. George, B. J. Gaj, H. Gilman, J. Org. Chem., **24**, 624 (1959).
31. M. V. George, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3288 (1959).
32. H. Schumann, H. Köpf, M. Schmidt, Angew. Chem., **76**, 607 (1964).
33. H. Schumann, H. Köpf, M. Schmidt, Ber., **97**, 2395 (1964).
34. J. G. M. Campbell, G. W. A. Fowles, L. A. Nixon, J. Chem. Soc., **1964**, 1389.
35. R. S. Dickson, B. O. West, Austral. J. Chem., **14**, 555 (1961).
36. H. Nöth, K. H. Hermannsdörfer, Angew. Chem., **76**, 377 (1964).
37. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, С. П. Корнева, ЖОХ, **33**, 1046 (1963).
38. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, С. П. Корнева, ЖОХ, **34**, 2787 (1964).
39. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, ДАН, **151**, 1326 (1963).
40. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, В. Т. Бычков, ДАН, **158**, 382 (1964).
41. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, С. П. Корнева, О. А. Круглая, Р. Ф. Галиулина, ДАН, **158**, 884 (1964).
42. О. А. Круглая, Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **35**, 394 (1965).
43. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, В. Т. Бычков, ЖОХ, **35**, 395 (1965).
44. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Г. А. Разуваев, Г. С. Семчикова, ДАН, **166**, 99 (1966).
45. K. Kühlein, Diplomarbeit, Universität Gissen, 1963.
46. W. P. Neumann, Angew. Chem., **75**, 679 (1963).
47. W. P. Neumann, K. Kühlein, Ann., **683**, 1 (1965).
48. M. Pang, E. J. Becker, J. Org. Chem., **29**, 1948 (1964).
49. R. Sommer, W. P. Neumann, B. Schneider, Tetrahedron Letters, **1964**, 3875.
50. H. Gilman, C. W. Gerow, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5435 (1956).
51. K. Issleib, A. Tzschach, Ber., **92**, 1118 (1959).
52. G. W. Parshall, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6273 (1959).
53. H. Gilman, R. V. Young, J. Org. Chem., **1**, 315 (1936).
54. J. Satge, M. Lesbre, M. Baudet, C. r., **259**, 4733 (1964).
55. G. Wittig, F. Meger, G. Lange, Ann., **571**, 167 (1951).
56. A. Tzschach, G. Pacholke, Ber., **97**, 419 (1964).
57. K. Issleib, H. J. Deyling, Ber., **97**, 946 (1964).
58. K. Issleib, B. Hamann, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **332**, 179 (1965).
59. H. Gilman, E. A. Zuech, J. Org. Chem., **26**, 3035 (1961).
60. K. Jones, M. F. Lappert, J. Organometallic Chem., **3**, 295 (1965).
61. J. M. Shackelford, H. De Schmertzing, C. H. Heuther, H. Podall, J. Org. Chem., **28**, 1700 (1963).
62. A. W. Krebs, M. C. Henry, Там же, **28**, 1911 (1963).
63. H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, Angew. Chem., **75**, 138 (1963).
64. H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, J. Organometallic Chem., **2**, 361 (1964).
65. H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, Там же, **1**, 167 (1963).
66. H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, Там же, **2**, 97 (1964).
67. J. Ruidisch, M. Schmidt, Ber., **96**, 1424 (1963).
68. S. Herbstmann, J. Org. Chem., **29**, 986 (1964).
69. F. Hein, H. Pöbloth, E. Heuser, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **248**, 84 (1941); **249**, 293 (1942); **254**, 138 (1947); **255**, 125 (1948).
70. W. Hieber, R. Breu, Ber., **90**, 1270 (1957).
71. F. Hein, P. Kleinert, W. Jehn, Naturwiss., **44**, 34 (1957).
72. I. S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, Там же, **43**, 129 (1956).
73. W. Hieber, C. Scharfenberg, Ber., **73**, 1012 (1940).
74. D. Seyferth, H. P. Hofmann, R. Burton, J. F. Helling, Inorg. Chem., **1**, 227 (1962).
75. R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2486 (1962).
76. R. B. King, F. G. A. Stone, Там же, **82**, 3833 (1960).
77. F. Bonati, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1964**, 179.
78. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хондошко, ДАН, **156**, 383 (1964).
79. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова, ДАН, **156**, 612 (1964).
80. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1122.
81. R. F. Bryan, Proc. Chem. Soc., **1964**, 232.

82. A. G. Beaumont, C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 297 (1966).
83. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. А. Круглая, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 2008.
84. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. А. Щепеткова, *ЖОХ*, **30**, 2498 (1960).
85. G. A. Razuvaev, N. S. Vyazankin, O. A. Shchepetkova, *Tetrahedron*, **18**, 667 (1962).
86. W. P. Neumann, J. Pedain, *Ann.*, **672**, 34 (1964).
87. Г. А. Разуваев, О. А. Щепеткова, Н. С. Вязанкин, *ЖОХ*, **31**, 1401 (1961).
88. H. Kuivila, E. Jakusik, *J. Org. Chem.*, **26**, 1430 (1961).
89. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, Ю. И. Дергунов, Е. Н. Гладышев, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1964**, 849.
90. А. Шенберг, *Препаративная органическая фотохимия*, М. ИЛ, 1963, стр. 348.
91. О. А. Реутов, *Теоретические проблемы органической химии*, Изд. МГУ, 1956.
92. D. A. Thornton, *J. S. African Chem. Inst.*, **17**, 71 (1964); *C. A.*, **62**, 11850 (1965).
93. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, В. Т. Бычков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1965**, 1665.
94. T. C. Wu, *Jowa State Coll. J. Sci.*, **27**, 282 (1953); *РЖХим.*, **1953**, 8498.
95. C. A. Kraus, H. Eatough, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5008 (1933).

Лаборатория стабилизации полимеров  
АН СССР, г. Горький

---