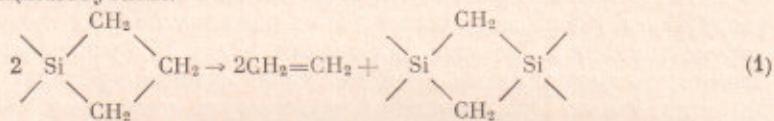


Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Л. Е. ГУСЕЛЬНИКОВ,
Р. Л. УШАКОВА, В. Ю. ОРЛОВ, О. В. КУЗЬМИН, В. М. ВДОВИН

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД 1,1-ДИМЕТИЛ-1-ГЕРМАЦИКЛОБУТАНА

Сравнительно недавно было найдено (¹⁻³), что производные моносилациклобутана при термолизе в газовой фазе превращаются в соответствующие 1,3-дисилациклобутаны.



Представлялось интересным выяснить, насколько общий характер имеет эта реакция в ряду циклобутановых соединений, содержащих другие металлы IVб группы. Так как моногермациклобутаны оказались единственными описанными соединениями этого типа, в качестве объекта исследования был взят 1,1-диметил-1-гермациклобутан; это соединение было получено по методике (⁴) и очищено посредством препаративной газо-жидкостной хроматографии.

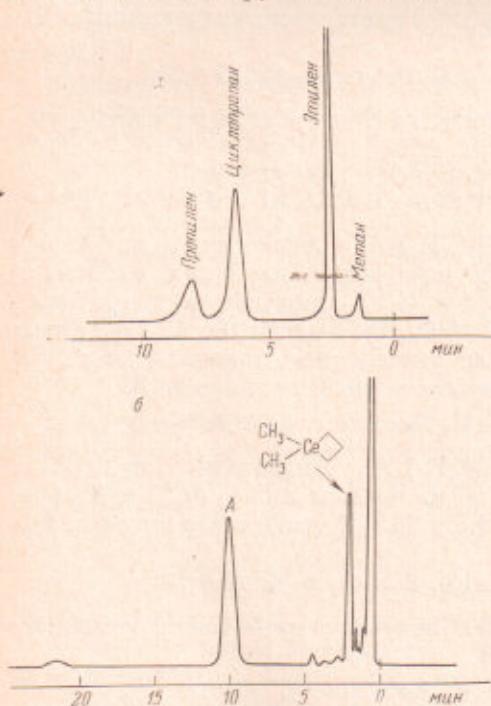


Рис. 1. Пиролиз 1,1-диметил-1-гермациклобутана в импульсной проточной системе. Хроматограмма пиролизата. а — СКГ, 45°, пламенно-ионизационный детектор. б — Apiezon L, 142°, катарометр.

Полученное соединение имело следующие характеристики: n_D^{20} 1,5105; d_4^{20} 1,2743 и элементарный состав (в %): Ge 58,8; C 34,2; H 7,3.

Определение молекулярного веса и стехиометрической формулы производилось масс-спектрометрическим методом. Распределение интенсивностей изотопных вариантов молекулярных ионов, из которых наиболее интенси-

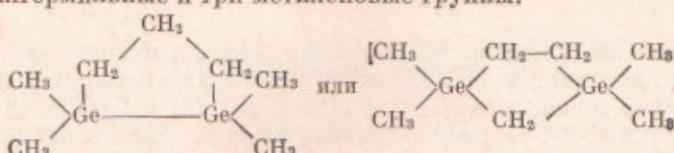
Пиролиз изучали в статической или импульсной проточной системах при температурах 400—450 и 550—600° соответственно, и временах контакта от 8 сек. до 60 мин. На рис. 1 приведены типичные хроматограммы пиролизата. Идентификация продуктов пиролиза проводилась по временам удерживания на нескольких неподвижных фазах (силикагель, phasepak Q, полипропиленгликоль, E-301, Apiezon L, ПФМС-4).

Оказалось, что основными продуктами термического распада 1,1-диметил-1-гермациклобутана являются: этилен, циклопропан, пропилен и соединение А. Последнее было выделено из реакционной смеси и исследовано масс-спектрометрически, спектрами к.р., и.-к. и п.м.р.

вен ион с $m/e = 248$, указывает на содержание в молекуле двух атомов германия, причем на долю органической части молекулы приходится $248 - 146 = 102$ а.е.м.* Это отвечает составу $\text{Ge}_2\text{C}_7\text{H}_{18}$. Элементарный состав, вычисленный для этой формулы (в %): Ge 58,68; C 33,88; H 7,33 хорошо соответствует приведенным выше данным анализа. Такую стехиометрическую формулу может иметь только циклическое или ненасыщенное соединение ($\text{M}_x\text{C}_y\text{H}_{2x+2y}$).

В и.-к. спектре соединения А не наблюдаются полосы поглощения, характеристичные для четырехчленных циклов, содержащих один (1115 см^{-1})⁽¹⁾ или два (в положении 1,3) 950 см^{-1} атома германия; также отсутствуют полосы (⁽²⁾) Ge—H-связи (область $2000 - 2200 \text{ см}^{-1}$) и винильных ($1590, 3040 - 3050 \text{ см}^{-1}$), и аллильных групп ($1633, 3070 - 3080 \text{ см}^{-1}$).

На основе этих данных, а также принимая во внимание приведенную выше стехиометрическую формулу мы пришли к заключению, что идентифицируемое соединение является пятичленным гетероциклом, содержащим две диметилгермильные и три метиленовые группы:

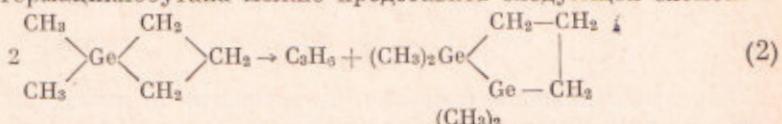


Интенсивные в и.-к. спектре полосы $920, 1010$ и 1075 см^{-1} обусловлены, по-видимому, деформационными колебаниями С—Н-связей метиленовых групп пятичленного кольца **.

Для того чтобы выбрать одну из двух возможных структурных формул, соединение А исследовалось методом к.р. В спектре комбинационного расщепления есть полоса 285 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентному колебанию Ge—Ge-связи (⁽¹⁾); это согласуется с первой структурой.

Спектр протонного магнитного резонанса также находится в соответствии с первой формулой. Он состоит из трех групп сигналов. Синглет при $0,25$ м.д. (12) *** соответствует протонам метильных групп у атома германия. Синглетная форма этих протонов указывает на отсутствие вицинальных атомов водорода (т. е. на отсутствие Ge—H-связи). Триплет при $\delta = 0,80$ м.д. (4) может быть отнесен к α -метиленовым протонам, а мультиплет при $1,65$ м.д. (2) обусловлен β -метиленовыми протонами. В целом спектр п.м.р. этого соединения напоминает спектр 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисилацикlopентана (⁽⁸⁾).

Образование 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигермацикlopентана при термолизе 1,1-диметил-1-гермацикlobутана можно представить следующей схемой:



При времени контакта 12 сек. и температуре 590° степень превращения 1,1-диметил-1-гермацикlobутана в импульсной системе составляла 80%, а выход 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигермацикlopентана 38% (в расчете на превратившийся моногермацикlobутан). Несмотря на то, что в последнем имеется Ge—Ge-связь, он более стабилен в условиях термолиза, чем первый. В отличие от исходного моногермацикlobутана, основным газообразным продуктом его термического распада является метан; кроме него в небольших количествах образуются этан, этилен, пропилен и циклопропан. Таким образом, можно считать, что этилен, циклопропан и пропилен

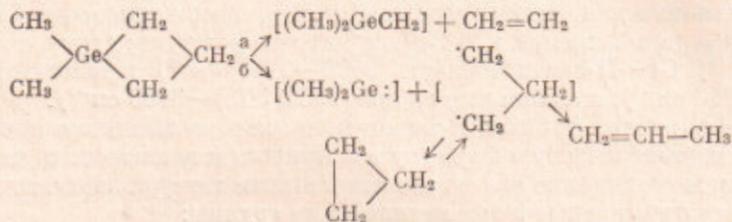
* Наиболее вероятное сочетание изотопов для двух атомов германия соответствует 146 а.е.м.

** В и.-к. спектре 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилацикlopентана эти полосы не наблюдаются.

*** В скобках указаны интенсивности пиков.

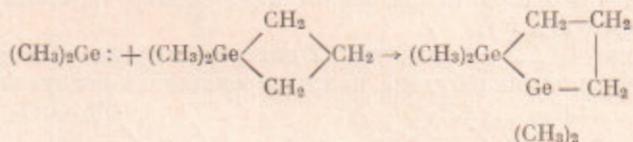
(рис. 1) являются продуктами распада исходного 1,1-диметил-1-гермациклогобутана, а не вторичными продуктами термолиза 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигермацикlopентана.

Образование этилена, по-видимому, происходит по той же схеме, что и в случае моносилациклогексана (а), тогда как отщепление C_3H_6 подразумевает образование высокореакционного промежуточного соединения — диметилгермилена (б). Ниже приводится вероятный механизм распада:



Указанные направления термического распада находят себе аналогию в процессах диссоциативной ионизации при электронном ударе. Сравнение интенсивностей моноизотопных ионов GeC_3H_5^+ (I) и GeC_2H_6^+ (II) в масс-спектре 1,4-диметил-1-гермациклогутана с ранее известными данными⁽⁹⁾ для соответствующего моносиляциклогутана — SiC_3H_5^+ (III) и SiC_2H_6^+ (IV) дают для GeC_3H_5^+ и SiC_3H_5^+ 69 и 100, для GeC_2H_6^+ и SiC_2H_6^+ 24 и 3 соответственно. Если принять, что отношение интенсивностей ионов I/II и III/IV в масс-спектрах этих соединений характеризует отношение вероятностей образования указанных ионов по реакциям аналогичным процессам а и б, то в случае германиевого соединения оно на порядок меньше, чем в случае 1,1-диметил-1-силяциклогутана. Следовательно, роль распада с отщеплением C_3H_6 для 1,1-диметил-1-гермациклогутана значительно возрастает. Качественно это согласуется с различием в термическом распаде метилзамещенных моносиля- и моногермациклогутанов.

Образование стабильных продуктов пиролиза 1,1-диметил-1-гермацикло-
бутана может быть объяснено реакциями промежуточных Me_2Ge : и
 Me_2GeCH_2 ; 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигермацикlopентан, вероятно, образует-
ся путем внедрения диметилгермилена по эндоциклической $\text{Ge}=\text{C}$ -связи
четырехчленного кольца.



Это предположение основано, в частности, на известном свойстве карбенов и карбеноидов внедряться по Ge—C-связи моногермациклогубутанового кольца (¹⁰, ¹¹), результатом которого является расширение цикла.

Интересно отметить, что при пиролизе 1,1-диметил-1-гермациклогубтана не образовывался продукт циклодимеризации $(\text{CH}_3)_2\text{GeCH}_2$ — 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дигермациклогубтан. Между тем в специальном опыте было установлено, что это соединение весьма стабильно в условиях пиролиза и поэтому оно могло бы наблюдаться среди продуктов реакции. В то же время при пиролизе кремниевого аналога, как указывалось выше, промежуточный Me_2SiCH_2 количественно образует циклический димер 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклогубтан *.

* Попытка провести совместную димеризацию Me_2SiCH_2 и Me_2GeCH_2 в условиях совместного термолиза метилзамещенных моносиала и моногермациклогубана не привела к успеху. Более того, образование 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклогубана полностью подавлялось в этом случае.

Таким образом, направление термического распада 1,1-диметил-1-гермациклогубтана существенно отличается от направления распада его кремниевого аналога. Определяющую роль в механизме реакций, протекающих при термолизе в газовой фазе, играет, по-видимому, карбеноидный отрыв диметилгермилена; последний внедряется по эндоциклической Ge—C-связи четырехчленного кольца, образуя 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигермацикло-пентан.

Спектры и.-к., к.р. и п.м.р. снимали и интерпретировали А. Я. Сидериду, А. В. Бобров и Л. А. Федоров, а 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дигермациклогубтан был любезно предоставлен В. Ф. Мироновым и Т. Н. Гар, за что авторы выражают им благодарность.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР

Поступило
29 IV 1970

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 584.
- ² Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников и др., ДАН, 171, № 3, 630 (1966).
- ³ M. C. Flowers, L. E. Guselnikov, J. Chem. Soc., B, 1968, 419.
- ⁴ Н. С. Наметкин, О. В. Кузьмин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 4, 978.
- ⁵ J. Dubac, Synthese et Propriétés des germanocycloalcanes, Theses, 1969, Université de Toulouse, № A, 92604, p. 96.
- ⁶ Н. А. Чумаевский, Усп. хим., 32, в. 9, 1152 (1963).
- ⁷ M. P. Brown, E. Cartwell, G. W. A. Fowles, J. Chem. Soc., 1960, 506.
- ⁸ M. Kishada, K. Tamao et al., J. Organometall. Chem., 9, 43 (1967).
- ⁹ Н. Я. Черняк, Р. А. Хмельницкий и др., ЖХХ, 36, 1, 96 (1966).
- ¹⁰ D. Seyferth, S. S. Washburne et al., J. Organomet. Chem., 16, 503 (1969).
- ¹¹ P. Mazerolles, J. Dubac, M. Lesbre, J. Organomet. Chem., 12, 143 (1968).