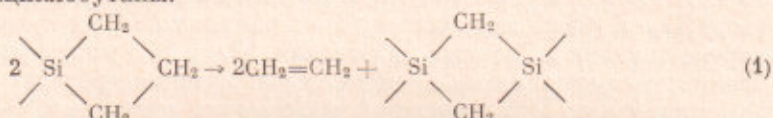


Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Л. Е. ГУСЕЛЬНИКОВ,  
Р. Л. УШАКОВА, В. Ю. ОРЛОВ, О. В. КУЗЬМИН, В. М. ВДОВИН

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД 1,1-ДИМЕТИЛ-1-ГЕРМАЦИКЛОБУТАНА

Сравнительно недавно было найдено<sup>(1-3)</sup>, что производные моносила-циклобутана при термоллизе 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 IVB 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<sup>(4)</sup> и очищено посредством препаративной газо-жидкостной хроматографии.

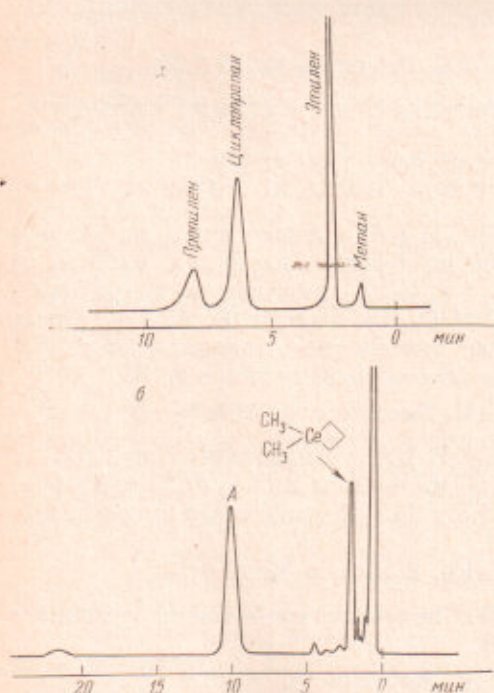


Рис. 1. Пиролиз 1,1-диметил-1-гермациклобутана в импульсной проточной системе. Хроматограмма пиролизата. а — СКГ, 45°, пламенно-ионизационный детектор. б — Apiezon L, 142°, катарометр.

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.

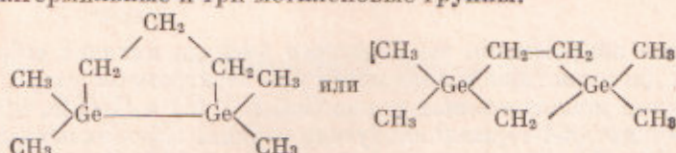
Полученное соединение имело следующие характеристики:  $n_D^{20}$  1,5105;  $d_4^{20}$  1,2743 и элементарный состав (в %): Ge 58,8; С 34,2; Н 7,3.

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

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, характерные для четырехчленных циклов, содержащих один ( $1115 \text{ см}^{-1}$ ) (<sup>2</sup>) или два (в положении 1,3)  $950 \text{ см}^{-1}$  атома германия; также отсутствуют полосы (<sup>6</sup>) 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 диметилгермилльные и три метиленовые группы:

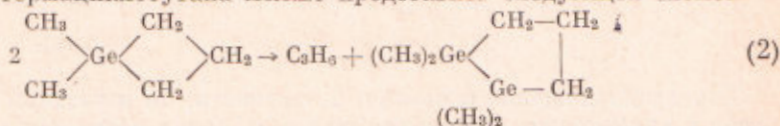


Интенсивные в и.к. спектре полосы  $920, 1010$  и  $1075 \text{ см}^{-1}$  обусловлены, по-видимому, деформационными колебаниями C—H-связей метиленовых групп пятичленного кольца \*\*.

Для того чтобы выбрать одну из двух возможных структурных формул, соединение А исследовалось методом к.р. В спектре комбинационного рассеяния есть полоса  $285 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к валентному колебанию Ge—Ge-связи (<sup>7</sup>); 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  $\alpha$ -метиленовым протонам, а мультиплет при  $1,65$  м.д. (2) обусловлен  $\beta$ -метиленовыми протонами. В целом спектр п.м.р. этого соединения напоминает спектр 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисиалациклопентана (<sup>8</sup>).

Образование 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигермадициклопентана при термоллизе 1,1-диметил-1-гермадициклобутана можно представить следующей схемой:



При времени контакта 12 сек. и температуре  $590^\circ$  степень превращения 1,1-диметил-1-гермадициклобутана в импульсной системе составляла 80%, а выход 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигермадициклопентана 38% (в расчете на превратившийся моногермадициклобутан). Несмотря на то, что в последнем имеется Ge—Ge-связь, он более стабилен в условиях термоллиза, чем первый. В отличие от исходного моногермадициклобутана, 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-дисиалациклопентана эти полосы не наблюдаются.

\*\*\* В скобках указаны интенсивности пиков.



Таким образом, направление термического распада 1,1-диметил-1-гермадициклобутана существенно отличается от направления распада его кремниевого аналога. Определяющую роль в механизме реакций, протекающих при термоллизе 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-дигермадициклопентан.

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-дигермадициклобутан 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

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

Поступило  
29 IV 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., Изв. АН СССР, сер. хим. 1966, 584.
- <sup>2</sup> Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников и др., ДАН, 171, № 3, 630 (1966).
- <sup>3</sup> M. C. Flowers, L. E. Gusel'nikov, J. Chem. Soc., B, 1968, 419. <sup>4</sup> Н. С. Наметкин, О. В. Кузьмин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 4, 976.
- <sup>5</sup> J. Dubac, Synthese et Proprietes des germanocycloalcanes, Theses, 1969, Universite de Toulouse, № A, 92604, p. 96. <sup>6</sup> Н. А. Чумаевский, Усп. хим., 32, в. 9, 1152 (1963).
- <sup>7</sup> M. P. Brown, E. Cartmell, G. W. A. Fowles, J. Chem. Soc., 1960, 506.
- <sup>8</sup> M. Kumada, K. Tamao et al., J. Organometal. Chem., 9, 43 (1967).
- <sup>9</sup> Н. Я. Черняк, Р. А. Хмельницкий и др., ЖОХ, 36, 1, 96 (1966).
- <sup>10</sup> D. Seyferth, S. S. Washburne et al., J. Organomet. Chem., 16, 503 (1969).
- <sup>11</sup> P. Mazerolles, J. Dubac, M. Lesbre, J. Organomet. Chem., 12, 143 (1968).