

Н. В. ФОМИНА, В. В. ПОЗДЕЕВ, Н. И. ШЕВЕРДИНА,  
академик К. А. КОЧЕШКОВ

### ПРЯМОЙ МЕТОД СИНТЕЗА ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $RGeX_3$ ИЗ ВЫСШИХ ГАЛОИДНЫХ АЛКИЛОВ

Одним из важных методов синтеза галогенидов алкилгермания общей формулы  $RGeX_3$  ( $X$  — галлоид) является прямое действие галлоидных алкилов на металлический германий в газовой фазе, в присутствии каталитических добавок меди. Этот метод был применен к низшим галлоидным алкилам<sup>(1)</sup> (выход  $RGeX_3$  для  $R$  — метил 70%, этил 40—50%, *n*-пропил 16%). Что касается высших алкилов, требующих для проведения реакции температуры порядка 300—500°, то в этих случаях наблюдается только разложение галлоидных алкилов. Авторы<sup>(2)</sup> при использовании губчатого германия и применении бромистых и иодистых алкилов (в отсутствие меди) снизили температуру реакции до 280—350° и получили трехбромистый или соответственно трехиодистый *n*-пропил и *n*-бутилгерманий с выходом 30—40%.

Мы показали, что проведение реакции между металлическим германием и бромистыми алкилами в жидкой фазе (в отсутствие меди) при температуре 200—260°, т. е. ниже температуры начала пиролитического разложения высших бромистых алкилов (260°) приводит к образованию соединений типа  $RGeX_3$  с выходом 55—82%. Как показал опыт, наиболее выгодная температура реакции между германием и бромистым *n*-бутилом 200—220°, *n*-гексилем и *n*-октилом 240—260°. Нами были получены: трехбромистый *n*-бутилгерманий (т. кип. 58°/1 мм выход 82%), трехбромистый *n*-гексилгерманий (т. кип. 92—94°/1 мм 65%), трехбромистый *n*-октилгерманий (т. кип. 100—101°/1 мм 55%); последнее соединение в литературе не описано.

Продукты реакции германия с бромистым *n*-бутилом мы исследовали хроматографически. Кроме основного продукта — трехбромистого *n*-бутилгермания была обнаружена примесь тетрабутилгермания и четырехбромистого германия.

#### Экспериментальная часть

Исходные вещества. Германий полупроводниковый *p*-типа использовался в виде порошка с размерами частиц 0,03—0,02 мм. Бромистые алкилы марки ч. перегонялись на ректификационной колонке и анализировались хроматографически.

Получение трехбромистого *n*-бутилгермания. Смесь 10 г порошкообразного германия и 150 мл бромистого *n*-бутила помещали в стеклянную ампулу (500 мл). Ампулу вакуумировали и заливали. Реакционную смесь нагревали в качающейся печи при температуре 220° в течение 13 час. Отфильтровывали и фильтрат перегоняли в вакууме. Получено 25,3 г трехбромистого *n*-бутилгермания, выход 82% в расчете на прореагировавший германий, 51% — на загруженный. Т. кип. 58°/1 мм;  $d_4^{20}$  2,133;  $n_d^{20}$  1,5575. По лит. данным: т. кип. 61°/1 мм;  $d_4^{20}$  2,129;  $n_d^{20}$  1,5550.

Найдено %: С 13,10; Н 2,35; Ge 19,95; Br 64,96  
С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>GeBr<sub>3</sub>. Вычислено %: С 12,99; Н 2,44; Ge 19,64; Br 64,93

Получение трехбромистого *n*-гексилгермания. Аналогично при нагревании 10 г порошкообразного германия и 200 мл бромистого *n*-гексила в течение 13 час. при 240° получено 25 г трехбромистого *n*-гексилгермания, выход 65% на прореагировавший германий, 46% на загруженный. Т. кип. 92—94° / 1 мм;  $d_4^{20}$  1,914;  $n_d^{20}$  1,5385; по лит. данным: т. кип. 150° / 10 мм (°).

Найдено %: С 18,26; Н 3,31; Ge 18,38; Br 60,31  
C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>GeBr<sub>3</sub>. Вычислено %: С 18,12; Н 3,27; Ge 18,27; Br 60,50

*MR* найдено 65,0; вычислено 64,85.

Получение трехбромистого *n*-октилгермания. Аналогично из 10 г порошкообразного германия и 200 мл бромистого *n*-октила при нагревании в течение 13 час. при 240° получают 24 г трехбромистого *n*-октилгермания. Выход 55,5% на прореагировавший германий. Т. кип. 100—101° / 1 мм;  $d_4^{20}$  1,772;  $n_d^{20}$  1,5305.

Найдено %: С 22,64; Н 4,20; Ge 17,04; Br 56,34  
C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>GeBr<sub>3</sub>. Вычислено %: С 22,50; Н 3,94; Ge 17,05; Br 56,39

*MR* найдено 74,30, вычислено 74,13.

Хроматографическое определение продуктов реакции проводилось на газожидкостном хроматографе Перкин — Эльмер, модель 451. В качестве неподвижной фазы для разделения германийорганических соединений использовался силиконовый эластомер Е 301, нанесенный на целит 545 в количестве 10% от веса носителя. Рабочая температура колонки 140°, газ-носитель водород, осушенный ангидроном, детектор — катарометр.

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

Поступило  
9 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский, Н. И. Севердина, Е. М. Павлов, Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец, «Наука», 1968.  
<sup>2</sup> R. Zablotna, K. Akerman, A. Szuchnick, Bulletin Acad. Pol. Sci. Ser. chim., 14, 731 (1968).  
<sup>3</sup> В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Органические соединения германия, «Наука», 1968.