

УДК 547.13+661.781.6

ХИМИЯ

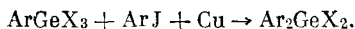
Н. В. ФОМИНА, Н. И. ШЕВЕРДИНА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

**СИНТЕЗ ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ТИПА Ar_2GeX_2**

Германийорганические соединения типа Ar_2GeX_2 обычно получают деариллированием полнозамещенных германийорганических соединений. В литературе описано деариллирование с помощью брома в среде дибромэтана⁽¹⁾ и галоидными солями германия в присутствии галогенидов алюминия^(2, 3). Соединения типа Ar_2GeX_2 получали также взаимодействием диарилртути с двуиодистым германием⁽⁴⁾.

Как правило, все эти реакции приводят к образованию смеси германийорганических соединений различной степени ариллирования, что создает значительные трудности в очистке конечного продукта.

Ранее мы показали⁽⁵⁾, что в определенных условиях соли германия легко алкилируются и арилируются галоидными алкилами и арилами в присутствии порошка меди до образования соединений типа $RGeX_3$. Лишь при реакции четырехбромистого германия с иодбензолом, образовывались незначительные количества Ar_2GeX_2 . Предположив, что введение второго арильного радикала требует более жестких условий реакции, мы показали, что соединения типа Ar_2GeX_2 могут быть получены дальнейшим ариллированием трехгалоидного арилгермания в присутствии порошка меди, при более высокой температуре и в присутствии избытка $ArGeX_3$ по уравнению:



Таким образом, были получены 1) двубромистый дифенилгерманий (53,4%), 2) двуиодистый дифенилгерманий (63%), 3) а также двубромистый фенилтолилгерманий (55,5%).

Реакция трехгалоидного арилгермания с иодистым бутилом и трехбромистого бутилгермания с иодбензолом идет своеобразно. Методом газохроматографического анализа мы показали, что при действии иодбензола на трехбромистый бутилгерманий в соотношении 1:1 при 240° в реакционной смеси было найдено 6,7% трехбромистого фенилгермания и 11% двубромистого бутилфенилгермания. При увеличении в реакционной смеси трехбромистого бутилгермания увеличивалось содержание трехбромистого фенилгермания.

При реакции трехбромистого фенилгермания с иодистым бутилом происходит лишь обмен радикалами, и в реакционной смеси наряду с исходным трехбромистым фенилгерманием было найдено 20% трехбромистого бутилгермания. После действия иодистого бутила на трехбромистый бутилгерманий обнаружены лишь исходные компоненты.

Все реакции проводят в атмосфере инертного газа — аргона.

Реакция трехбромистого фенилгермания и иодбензола. 0,3 мол. трехбромистого фенилгермания, 0,15 мол. иодбензола и 0,5 г-ат. порошка меди нагревают в запаянной ампуле при 250° в течение 10 час. Осадок отфильтровывают, промывают изоктаном, фильтрат перегоняют в вакууме. Получают 53,4% двубромистого дифенилгермания. Физико-химические константы и анализ соответствуют формуле $(C_6H_5)_2GeBr_2$. Выход двубромистого дифенилгермания сильно зависит от соотношения

исходных реагентов. Так, при соотношении исходных трехбромистого фенилгермания и иодбензола 1 : 1 выход 28,7%.

Реакция триодистого фенилгермания и иодбензола. Смесь 0,06 мол. триодистого фенилгермания, 0,04 мол. иодбензола и 0,1 г-ат. порошка меди нагревают при перемешивании в течение 5 час. при 180—200° С. Осадок отсасывают, промывают горячим бензолом, фильтрат перегоняют в вакууме. После двукратной перегонки выход диодистого дифенилгермания 63%. Физико-химические константы и анализ соответствуют формуле $(C_6H_5)_2GeI_2$.

Реакция трехбромистого фенилгермания и подтолуола. Смесь 0,2 мол. трехбромистого фенилгермания, 0,1 мол. подтолуола и 0,32 г-ат. порошка меди помещают в ампулу (500 мл ампулу вакуумируют при температуре жидкого азота и помещают в качающуюся печь с регулируемым обогревом). Реакционную смесь нагревают в течение 10 час. при 250°. Осадок отсасывают, промывают горячим толуолом и фильтрат перегоняют в вакууме. Физико-химические константы и анализ соответствуют формуле $C_6H_5CH_2C_6H_4GeBr_2$. Выход дубромистого фенилтолилгермания 55,5%.

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

Поступило
17 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. H. Johnson, D. M. Harris, *Inorg. Syntheses*, **5**, 74 (1957). ² F. Rijkens, G. J. M. Van der Kerk, *Investigations in the Field of Organogermanium Chemistry*, Germanium Research Committee, Nederland, 1964. ³ M. Lesbre, P. Mazerolles, *C. R.*, **253**, 544 (1962). ⁴ Л. И. Емельянова, В. Н. Виноградова и др., *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 53. ⁵ Н. В. Фомина, В. В. Поздеев и др., *ДАН*, **200**, № 6 (1971).