

УДК 547.43+661.781.6

ХИМИЯ

Н. В. ФОМИНА, Н. И. ШЕВЕРДИНА, Е. И. ДОБРОВА,
И. В. СОСНИНА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

АЛКИЛИРОВАНИЕ СОЛЕЙ ГЕРМАНИЯ ИОДИСТЫМИ АЛКИЛАМИ И АРИЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ ЦИНКА

В последние годы для получения металлоорганических соединений неоднократно применялась реакция алкилирования солей металлов галсидными алкилами или арилами в присутствии другого металла



В реакции использовались магний⁽¹⁾, алюминий⁽²⁾, медь^(3, 4). Носек⁽⁵⁾ с целью получения оловоорганических соединений провел реакцию между галогенидами олова, иодистыми алкилами и цинком в водной среде. Одновременно Миронов и Федотов⁽³⁾ сообщили о попытке использовать цинк в реакции солей германия с иодистыми арилами, однако, не приведшей к цели. Мы показали, что при соблюдении некоторых условий такая реакция может быть осуществлена в качестве удобного препаративного метода получения германийорганических соединений ароматического и алифатического ряда⁽⁶⁾. Необходимые условия: ведение реакции в атмосфере инертного газа и последовательность прибавления реагентов (см. экспериментальную часть). В реакцию вступают только иоди-стые алкилы и арилы.

В реакции могут быть получены как германийорганические соединения типа $RGeX_3$, так и R_4Ge . Направление реакции зависит от соотношения взятых исходных компонентов.

Таким образом, были получены: трехиодистый амилгерманий (48%), *n*-гексилгерманий (54,5%), *n*-гептилгерманий (54,5%), фенилгерманий (53,0%), а также тетрабутилгерманий (85%) и тетрафенилгерманий (58 и 52%).

Все операции по получению германийорганических соединений проводились в атмосфере инертного газа — азот, аргон.

Тетрабутилгерманий. 0,5 г-ат. цинковой пыли нагревают с 1 мл иодистого бутила до начала бурной реакции, постепенно добавляя 0,43 моля четырехиодистого германия и продолжают нагревание до полного плавления GeI_4 , затем прибавляют 0,5 моля иодистого бутила и реакционную смесь нагревают в течение 10 час. К концу нагревания температура реакционной смеси поднимается до 160°. По охлаждении фильтруют, осадок промывают гексаном и фильтрат перегоняют под вакуумом. Получают тетрабутилгерманий с выходом 85%. Анализ и физико-химические константы соответствуют формуле $(C_4H_9)_4Ge$.

Тетрафенилгерманий. Аналогично из 1 г-ат. цинковой пыли, 0,09 молей GeI_4 и 1 моля иодбензола при нагревании реакционной смеси в течение 8 час. при 200–210° после обычной обработки получают тетрафенилгерманий с выходом 58%. При нагревании 0,5 г-ат. цинковой пыли, 0,1 моля $GeBr_4$ и 0,5 моля иодбензола — нагревание 5 час. при 190–200° получают тетрафенилгерманий с выходом 52%. Анализ и физико-химические константы соответствуют формуле $(C_6H_5)_4Ge$.

Трехиодистый амилгерманий. 0,2 г-ат. цинковой пыли нагревают с 1 мл иодистого амила, добавляют 0,09 молей GeI_4 и нагревают до плавления четырехиодистого германия, при этом температура повы-

шается до 170–180°. Добавляют 0,2 моля иодистого амила и нагревают реакционную смесь при перемешивании и температуре 170–180° в течение 5 час. При этом реакционная смесь превращается в темно-серую массу. Осадок отсасывают, промывают гексаном и фильтрат перегоняют в вакууме. Получают $C_5H_{11}GeI_3$ с выходом 48%. Анализ и физико-химические константы соответствуют формуле $C_5H_{11}GeI_3$.

Трехиодистый гексилгерманий получают аналогично из 0,3 г-ат. цинковой пыли, 0,17 молей GeI_4 и 0,3 моля иодистого гексила нагреванием при 200–210° в течение 5 час. После обычной обработки получают трехиодистый гексилгерманий с выходом 51,5%. Анализ и физико-химические константы соответствуют формуле $C_6H_{13}GeI_3$.

Трехиодистый гептилгерманий. Аналогично из 0,2 г-ат. цинковой пыли, 0,17 молей GeI_4 и 0,2 моля иодистого гептила получают трехиодистый гептилгерманий, выход 54,5%. Анализ и физико-химические константы соответствуют формуле $C_7H_{15}GeI_3$.

Трехиодистый фенилгерманий. Аналогично из 0,23 г-ат. цинковой пыли, 0,17 молей GeI_4 и 0,23 моля иодбензола при нагревании в течение 5 час. при 220° получают $C_6H_5GeI_3$ с выходом 53%. Физико-химические константы соответствуют литературным данным.

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

Поступило
27 XII 1972 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Б. Н. Струнин, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2254. ² Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Б. Н. Струнин, Журн. прикл. химии, 36, 2034 (1963). ³ В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, ЖОХ, 36, 556 (1966). ⁴ Н. В. Фомина, В. В. Поздеев и др., ДАН, 200, 1376 (1974). ⁵ J. Nosek, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 29, 597 (1964); 29, 3177 (1964). ⁶ Н. В. Фомина, Н. И. Севердина, К. А. Кочешков, Заявка № 1696467/23—4 от 12/VII—1972 г.