

УДК 546.289

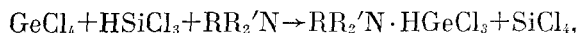
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Н. А. ЛЕПЕТУХИНА,
О. В. КУЗЬМИН, К. П. КОБРАКОВ, В. К. КОРОЛЕВ

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНАТОВ ТРИХЛОРГЕРМАНА

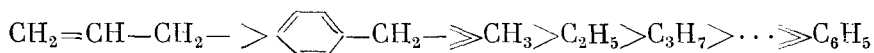
Комплексы тригалогенгерманов с простыми эфирами и аминами проявляют высокую реакционную способность в ряде химических превращений с галоидными алкилами, карбонилсодержащими соединениями, олефинами (^{1, 2}). При этом образуются продукты, отличные от тех, которые получаются при взаимодействии чистых тригалогенгерманов с теми же реагентами. Эти особенности в химическом поведении комплексосвязанных тригалогенгерманов объясняются их строением. В настоящее время доказано, что комплексы тригалогенгерманов с аминами и простыми эфирами образуются в результате доноро-акцепторного взаимодействия электронных пар азота и кислорода с гермилевыми водородом, а не с вакантными *d*-орбиталями атома германия, т. е. построены по типу оксониевых соединений и солей аммония $[L \cdot H^+][GeX_3^-]$ (где L — эфир, амин, X=Cl, Br, J) (^{2, 3}). Можно считать также доказанным существование и участие в химических реакциях аниона GeX_3^- .

В настоящей работе изучено поведение аминатов трихлоргермана при повышенных температурах. Аминаты получены по реакции водородно-галоидного обмена между $GeCl_4$ и $HSiCl_3$ в присутствии третичного амина:



где $R=R'=CH_3$; C_2H_5 ; C_4H_9 ; C_7H_{15} ; $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$; $R=C_6H_5$; $R'=CH_3$; $R=C_4H_9$; $R'=C_2H_5$; $R=CH_3$; $R'=C_4H_9$; $R=-CH_2CH=CH_2$; $R'=C_2H_5$. Все синтезированные комплексы представляют собой маслообразные вещества желтоватого цвета. Структура и состав комплексов подтверждены спектрами п.м.р. и и.-к., элементным анализом.

Учитывая аналогию в строении аминатов трихлоргермана и гидрогалогенидов третичных аминов, можно было ожидать, с одной стороны, аналогии в химическом поведении, с другой стороны, появления некоторых особенностей, вызванных участием в реакции сложного аниона $GeCl_3^-$. Для гидрогалогенидов третичных аминов и четвертичных аммониевых солей известна реакция термического расщепления с образованием соответственно вторичного или третичного амина и галоидного алкила (^{4, 5}). При этом по легкости отрыва от атома азота заместители располагаются в следующий ряд:



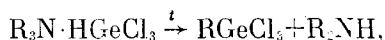
Наряду с галоидными алкилами в реакции получают также олефины (⁵). Приведенный ряд сохраняется для деалкилирования третичных аминов цианбромидом (⁶) и четвертичных аммониевых солей аминами при повышенных температурах (⁷).

Аминаты трихлоргермана подвергались термическому разложению при температурах 200–250° при непрерывном токе сухого инертного газа через комплекс. Продукты реакции улавливались в приемнике, помещенном к холодильнику колбы, а также в ловушке, охлаждаемой смесью сухой лед — ацетон. Установлено, что в выбранных условиях аминаты трихлоргермана подвергаются расщеплению с образованием алкилтрихлоргерманов. Так из $(C_2H_5)_3N \cdot HGeCl_3$ был получен $C_2H_5GeCl_3$, а из $(C_4H_9)_3N \cdot HGeCl_3$ — $C_4H_9GeCl_3$. Однако выходы алкилтрихлоргерманов были крайне низкими: 26 и 11% соответственно. Одновременно в кубе образуется темно-коричневая масса, выделить из которой какие-либо индивидуальные продукты не удалось.

Таблица 1

№№ п.п.	Комплексы	Органотрихлоргерман	Выход, %
1	$(CH_3)_3N \cdot HGeCl_3$	CH_3GeCl_3	60
2	$(C_2H_5)_3N \cdot HGeCl_3$	$C_2H_5GeCl_3$	64
3	$(n-C_4H_9)_3N \cdot HGeCl_3$	$n-C_4H_9GeCl_3$	67
4	$(n-C_7H_{15})_3N \cdot HGeCl_3$	$n-C_7H_{15}GeCl_3$	61
5	$(C_6H_5)(CH_3)_2N \cdot HGeCl_3$	CH_3GeCl_3	56
6	$CH_3(n-C_4H_9)_2N \cdot HGeCl_3$	CH_3GeCl_3	48
		$n-C_4H_9GeCl_3$	23
7	$n-C_4H_9(C_2H_5)_2N \cdot HGeCl_3$	$C_2H_5GeCl_3$	43
		$n-C_4H_9GeCl_3$	14
8	$(CH_2=CHCH_2)(C_2H_5)_2N \cdot HGeCl_3$	$C_2H_5GeCl_3$	32

Можно предположить, что образующиеся алкилтрихлоргерман и вторичный амин вступают между собой в реакцию, а получающийся аминогерман в жестких условиях реакции распадается с образованием сложных продуктов конденсации:



При пропускании через комплекс вместо инертного газа сухого газообразного HCl (связывающего вторичный амин) выходы алкилтрихлоргерманов заметно возрастают (табл. 1). При этом проявляется ряд характерных особенностей реакции.

При термическом разложении комплексов №№ 1–4 (табл. 1) выходы алкилтрихлоргерманов практически одинаковы и не позволяют сделать вывод об относительной легкости отщепления заместителя от атома азота. Однако в тех случаях, когда в молекуле амина содержатся два различных заместителя, наблюдается преимущественный отрыв более легкого из них (см. табл. 1, комплексы №№ 6, 7). Фенильный заместитель вообще не отщепляется в изученных условиях: из N,N-диметиланилина получен только CH_3GeCl_3 .

Эти факты совпадают с приведенными выше данными по термическому распаду гидрогалогенидов третичных аминов. Однако при расщеплении комплекса с $CH_2=CHCH_2N(C_2H_5)_2$ образуются $CH_2=CH-CHCl$, $GeCl_4$, $C_2H_5GeCl_3$, но не удается выделить алкилтрихлоргерман, что, очевидно, связано с его неустойчивостью в условиях реакции.

В соответствии с предполагаемой схемой реакции одним из продуктов термического распада аминатов должен быть вторичный амин в виде хлоргидрата. В ряде опытов кубовый остаток обрабатывался концентри-

рованным раствором щелочи и экстрагировался эфиром. Из эфирных вытяжек выделены соответствующие вторичные амины. Так, из опыта с $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{HGeCl}_3$ получен $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (выход $\sim 50\%$), а из $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N} \cdot \text{HGeCl}_3$ получен $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ (выход 60%).

Показана также возможность образования непредельных соединений в изучаемой реакции. При разложении $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HGeCl}_3$ выделяется этилен, который был идентифицирован в виде $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$.

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

Поступил
31 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Lesbre, P. Mazerolles, J. Satge, *The Organic Compounds of Germanium*, Toulouse, 1972. ² Т. К. Гар, Е. М. Берлинер и др., ЖОХ, т. 40, 2061 (1970). ³ О. М. Нефедов, С. П. Колесников и др., ДАН, т. 162, 589 (1965). ⁴ A. W. Hofmann, *Jahresber. Fortschr. Chem.*, 1860, S. 343. ⁵ J. V. Brown, *Lieb. Ann. Chem.*, B. I, 382 (1911). ⁶ Сборн. органические реакции, № 7, ИЛ, 1956, стр. 260. ⁷ S. Hunig, W. Baron, *Ber. B.* 90, 395 (1957).