



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.VIII.1964 (P 105 454)

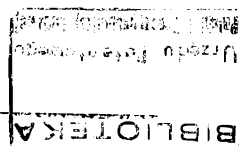
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.X.1966

Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07 f 4/00

UKD



Współtwórcy wynalazku: Rozalia Zabłotna, Karol Akerman, Andrzej Szuchnik

Właściciel patentu: Instytut Badań Jądrowych, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania alkilodogermanu

1

Wynalazek dotyczy otrzymywania alkilodogermanu o ogólnym wzorze $RGeJ_3$, w którym $R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ itd., a w tym metylodogermanu o ogólnym wzorze $(CH_3)_n GeJ_{4-n}$, w którym $n = 1, 2$ i 3 , a szczególnie nieznanego dotychczas dwumetylodwujodogermanu $(CH_3)_2 GeJ_2$. Związki te stanowią substancje wyjściowe do wytwarzania całego szeregu różnych związków germanoorganicznych.

Ogólnie alkilodogerman otrzymuje się przez działanie jodu na czteroalkilogerman w obecności AlJ_3 , przy czym powstaje mieszanina trójalkilodogermanu, dwualkilodwujodogermanu i alkilotrójjodogermanu. Dotychczasowe metody produkcji metylodogermanu polegają na tym, że dla otrzymania trójmetylodogermanu poddaje się jodowaniu jodowodorem w obecności pyłu aluminiowego czterometylodogermanu, zaś metylotrójjodogerman otrzymuje się w reakcji Grignarda przy niedomiarze jodku metylomagnezowego. Dwumetylodwujodogerman był dotychczas nieznan. Metody te są skomplikowane, mało wydajne i nie nadają się do produkcji tych związków na większą skalę. Poza tym wymagają one uprzedniej syntezy wyjściowego czteroalkilodogermanu.

Stwierdzono, że alkilodogerman można wytworzyć na drodze bezpośredniej syntezy przez działanie w temperaturach $280-450^\circ C$ jodkiem alkilowym na gąbkę germanową, otrzymywaną przez redukcję dwutlenku germanu wodorem. Znane są

2

analogiczne reakcje tylko z chlorkami metylu, etylu i propylu oraz z bromkiem metylu, przy czym do reakcji stosowano zamiast gąbki germanowej sproszkowany metaliczny german, natomiast takiej bezpośredniej syntezy nie prowadzono z żadnym jodkiem alkilowym. W przypadku otrzymywania metylodogermanu, reakcję tę prowadzi się korzystnie w temperaturze $300-400^\circ C$, przy czym w przypadku jodku metylu otrzymuje się mieszaninę metylodogermanu z przewagą w zależności od warunków reakcji trójmetylodogermanu, dwumetylodwujodogermanu lub metylotrójjodogermanu.

W mieszaninie tej jest tym więcej produktów wyżej jodowanych, im jest wyższa temperatura reakcji. Natomiast w przypadku jodku etylu i wyższych jodków alkilowych w warunkach tworzenia się alkilodogermanu powstaje wyłącznie alkilotrójjodogerman. Temperatura reakcji ma wpływ na wydajność tworzącego się alkilodogermanu, natomiast stosunki molowe reagentów (szybkość dodawania jodku alkilowego) wpływają nieznacznie na przebieg reakcji i na ilość przereagowanych substratów. Tworzenie się wyżej jodowanego alkilodogermanu, a mianowicie alkilotrójjodogermanu, jest korzystne, gdyż łatwo z niego można otrzymać metodą Grignarda dwualkilodwujodogerman i trójalkilodogerman.

Przykład I. Reakcję prowadzi się w rurze szklanej wypełnionej szklanymi pierścieniami

Penskego z osadzoną na nich gąbką germanową i ogrzewaną elektrycznie, z regulacją ogrzewania. W temperaturze 320°C wkrapla się do rury 212 g jodku metylu z szybkością 4 ml/godz. Otrzymany kondensat zawiera 23,6 g trójmetylojodogermanu i 63,9 g metylotrójjodogermanu, co stanowi 32% wydajności w przeliczeniu na dodany jodek metylu, a odpowiednio 27,6% i 72,3% licząc na przereagowany jodek metylu.

Przykład II. Podobnie jak w przykładzie I wkrapla się w temperaturze 360°C 113,0 g jodku metylu. Kondensat zawiera 23,7 g dwumetylodwujodogermanu i 63,9 g metylotrójjodogermanu. Ogólna wydajność reakcji wynosi 68,2% w przeliczeniu na dodany jodek metylu i odpowiednio 27% oraz 73% licząc na przereagowany jodek metylu. Nieprzereagowany jodek metylu po oddestylowaniu używa się do dalszej reakcji. Reakcję prowadzi się aż do całkowitego zużycia gąbki osadzonej na pierścieniach Penskego. Własności dwumetylodwujodogermanu: jasnożółta ciecz, temperatura wrzenia 204°C, $d_4^{20} = 2,8648$, $n_D^{20} = 1,6381$.

Przykład III. W analogicznych warunkach jak w przykładzie I w temperaturze 280°C wkrapla się 128,0 jodku n-propylu i otrzymuje 71 g n-propylotrójjodogermanu oraz 18 g czterojodku germanu. Wydajność sumaryczna reakcji wynosi 75,5%, a w przeliczeniu na przereagowany jodek n-propylu wynosi odpowiednio 79,8% i 20,2%.

Własności n-propylo-trójjodogermanu: temperatura wrzenia 86°C/0,5 mm Hg, $d_4^{20} = 2,8639$, $n_D^{20} = > 1,7$.

5 Przykład IV. Podobnie można otrzymać inne alkilojodogermany jak np. w temperaturze 280°C z 152 g jodku etylu otrzymuje się 70 g etylo-trójjodogermanu (wydajność sumaryczna 44,8%, wydajność w przeliczeniu na przereagowany jodek etylu 100%), a z 120 g jodku n-butyli 43 g n-butylo-trójjodogermanu, co stanowi 38,7% wydajności w przeliczeniu na dodany jodek n-butyli i 100% na przereagowany jodek n-butyli.

10 Własności etylo-trójjodogermanu: temperatura wrzenia 280°C, $d_4^{20} = 2,9879$; $n_D^{20} = > 1,70$.

15 Własności n-butylo-trójjodogermanu: temperatura wrzenia 111°C/0,35 mm Hg; $d_4^{20} = 2,677$, $n_D^{20} = > 1,70$.

20

Zastrzeżenia patentowe

25 1. Sposób otrzymywania alkilojodogermanu, **znamienny tym**, że ciekłymi jodkami alkilowymi działa się na gąbkę germanową w temperaturze 280—450°C.

30 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania metylojodogermanu działa się jodkiem metylu na gąbkę germanową w temperaturze 300—400°C.