有機ゲルマニウム化合物の合成

Synthesis of Organogermanium Compounds

及 川 浩*・塩田三千夫**

Hiroshi OIKAWA

Michio SHIOTA

ゲルマニウムは周期律表のほぼ中央に位置していて、非金属と金属との中間の性質を示している。すなわち、周期律表の縦の関係では、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛のグループに属していて、有機化合物の骨組をなす炭素と似た性質をもつ一方、スズや鉛のような金属的な性質も持っている。また、周期律表の横の関係では、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、臭素の順に配列している。元素のこのような性質から、ゲルマニウム化合物は化学的に有機化学、無機化学の両分野にわたる興味ある性質が期待せられる。

有機ゲルマニウム化合物についても種々の興味ある反応が知られているが、本稿では、主として有機ゲルマニウム化合物についてその合成反応を中心に記述することにした。またこれらの化合物がゲルマン GeH_4 の誘導体と考えられ、 Ge-H や Ge-H ハロゲンなどの結合の性質は有機ゲルマニウム化合物の合成にも重要な意味を持つていると思われるので、有機原子団を含まないゲルマン類やハロゲルマン類の合成法をもあわせて記述することとする。なお、 Ge-C 結合を含まないオルトゲルマン酸エステルそのほかの物質も、その性質からゲルマン誘導体としてあつかうのが適当と思われるので、これらの化合物の合成についてもあわせて紹介することとする¹⁾。

I. 合成の出発物質

まず合成の出発物質について簡単に説明しておく²⁾。

1 二酸化ゲルマニウム GeO_2 、二硫化ゲルマニウム GeS_2 最も普通に入手できるゲルマニウム化合物で前者はアルカリ、濃塩酸にかけ、濃塩酸溶液から蒸留すると四塩化ゲルマニウム GeCl_4 (bp 83°C) が留出してく

る。量が多ければ塩酸層の下に油状になつてとどまるが、このとき塩酸層には GeCl_6^{4-} イオンとして一部溶けている。二硫化ゲルマニウムは二酸化ゲルマニウムの 6 N あるいはそれ以上の塩酸溶液に硫化水素を通ずると沈殿として得られる。このものもアルカリに溶ける。

2 一酸化ゲルマニウム GeO 、一硫化ゲルマニウム GeS 二酸化ゲルマニウムの塩酸溶液を次亜リン酸ナトリウムで還元し、アンモニア水で中和すると Ge(OH)_2 の白色沈殿(空気にふれると一部酸化されて黄色となる)が生じ、これを空気を断つて加熱乾燥するとカッ色固体の GeO が得られる。また上述のアンモニア水で中和してできた Ge(OH)_2 の懸濁液に硫化水素を通ずると GeS のトウ赤色の沈殿が生ずる。この GeS は GeS_2 の昇華によつても得られる。

3 単体ゲルマニウム 二酸化ゲルマニウムを水素気流中で $320\sim 50^\circ\text{C}$ に熱すると単体ゲルマニウムの黒色粉末が得られる。このものは常温では空気中で安定である。

4 四塩化ゲルマニウム GeCl_4 1 で述べた湿式法のはかに単体ゲルマニウムを塩素ガス気流中で $320\sim 50^\circ\text{C}$ に熱しても得られる。塩素のかわりに塩化水素をつかうと GeCl_4 と GeHCl_3 との混合物が得られる。臭化物、ヨウ化物も同様にして得られ、四ヨウ化ゲルマニウムは赤色の安定な結晶である。フッ化物は、 GeO_2 をフッ化水素酸に溶かしてこれに塩化バリウムを加えて得られる BaGeF_6 を熱分解してつくる。

5 ニヨウ化ゲルマニウム GeI_2 一酸化ゲルマニウムあるいは一硫化ゲルマニウムを濃ヨウ化水素酸に加熱して溶かし、徐々に冷却すると光沢ある黄カッ色の沈殿として得られ、乾燥すれば安定で長く保存できる。塩化物 GeCl_2 、臭化物 GeBr_2 は不安定である。

6 三塩化ゲルマン酸セシウム CsGeCl_3 Ge(OH)_2

* 石炭総合研究所 (目黒区中目黒 1-839)

** お茶の水女子大学理学部 (文京区大塚町 35)

を塩酸溶液とし、これに塩化セシウムを加えると CsGeCl_3 の白色沈殿ができる。ルビジウム塩も同様にして得られる。また臭化水素酸やヨウ化水素酸によつて CsGeBr_3 や CsGeI_3 もできる。

II. ゲルマン誘導体の一般合成法

1 ゲルマン類の合成 マグネシウム-ゲルマニウム合金を酸で処理するとモノゲルマン GeH_4 、ジゲルマン Ge_2H_6 、トリゲルマン Ge_3H_8 の混合物ができ、これらは蒸留で分けられる³⁾ (沸点はそれぞれ -90°C , 29°C , 110.5°C)。またこの混合物を、ナトリウムの液体アンモニア溶液に通し、ついで臭化アンモニウムを加えると、次の反応でモノゲルマンだけを純粋に得ることができる⁴⁾。

また二酸化ゲルマニウム水溶液をカセイソーダ-アルミニウム、または濃塩酸-亜鉛などで還元してもゲルマンが得られる⁵⁾。そのほか $(\text{GeH})_x^{4-6)}$, $(\text{GeH}_2)_x^{7,8)}$ という組成の物質が報告せられているが、これらの物質についてはくわしいことはわかつていない。

2 ハロゲルマンの合成 四ハロゲン化ゲルマニウムについてはすでに述べた。 GeBrCl_3 ⁹⁾, GeClF_3 , GeCl_2F_2 , GeCl_3F ¹⁰⁾ など、二種類のハロゲンを含む化合物が知られているが、これらはいずれも不安定でハロゲンを容易に交換するために保存できない。 GeBrCl_3 は GeCl_4 と GeBr_4 との混合物の蒸留曲線からその存在が認められているだけでそのほかの性質はわかつていない。また GeClF_3 , GeCl_2F_2 , GeCl_3F は GeCl_4 と SbF_3 との反応で合成され、分離せられたが、 -78°C でもハロゲンを交換して GeCl_4 と GeF_4 になつてしまう。

HGeCl_3 , HGeBr_3 ^{11,12)} は、加熱した単体ゲルマニウムにハロゲン化水素を通して四ハロゲン化物とともに得られ、蒸留で分離せられる。また次の反応で二塩化ゲルマニウムにハロゲン化水素を作用させても得られる。

HGeI_3 ¹²⁾ は I. の 5 で述べた GeI_2 の沈殿をつくるさいに急冷すると黄色の軽い沈殿として得られる。

塩化アルミニウムの存在でモノゲルマンと塩化水素とを反応させると GeH_3Cl と GeH_2Cl_2 との混合物ができ、これらは分留で分けられる¹³⁾。

対応する臭化物は同様にして得られるが、ヨウ化水素では次の反応が起る。

3 有機ゲルマンおよび有機ハロゲルマンの合成

一般式 $\text{R}_n\text{GeX}_{4-n}$ (R: 有機原子団または水素, X: ハロゲン, n : 1~4 の整数) の化合物で、これらの合成に用いられる反応は次のように分類せられる。

単体ゲルマニウムと有機ハロゲン化物とを直接反応させて合成する方法で^{14,15)}、たとえば、塩化メチルを銅触媒の存在でゲルマニウムと反応させると、有機ゲルマニウムクロリドの混合物が得られ、

各化合物は分留で分けられる。混合物の組成は、触媒、反応温度、反応時間などで変わるが、 R_3GeCl , R_4Ge はごくわずかしかなし生成しないことが知られている。

有機ゲルマニウム化合物の合成に広く用いられる反応で、Winkler は次の反応でテトラエチルゲルマンを合成した^{16,17)}。これが初めて報告せられた有機ゲルマニウム化合物である。

また、アリルトリクロルゲルマンの合成には水銀化合物が用いられ¹⁸⁾

同様にしてベンジルトリクロルゲルマン、*p*-トリルトリクロルゲルマン、*p*-ジメチルアミノフェニルトリクロルゲルマンが合成せられた。

Grignard 試薬もゲルマニウム化合物の合成にはよく用いられている^{19~23)}。

この方法は常法にて Grignard 試薬をつくり、これに四塩化ゲルマニウムを加えて反応させる。高級アリルマグネシウムハロゲン化物については、トルエンのような高沸点溶媒を用いて反応させる。四塩化ゲルマニウムの代りにテトラアルコキシゲルマンを用いてもよい²⁴⁾。

RM として有機リチウム化合物を用いる方法も近時かなり広く用いられている^{25,26)}。たとえば

Johnson らによれば^{25,26)}、トリフェニルゲルマンとフ

フェニルリチウムとの反応では、前者が大過剰のときの生成物はヘキサフェニルシゲルマンであるが、後者が大過剰のときはテトラフェニルゲルマンができる。

Tabern, Orndorff らによつて Wurtz-Fittig 反応がゲルマニウム化合物の合成に利用せられた^{20, 22)}。四塩化ゲルマニウムとブロムベンゼンはエーテル中でナトリウムの存在で激しく反応してテトラフェニルゲルマンを与える。

Tabern らはこの方法で、テトラ-*p*-トリルゲルマン、テトラプロピルゲルマン、テトラ*i*-ソアミルゲルマン、テトラエチルゲルマンを合成している。

さきに記した Grignard 法や、この Wurtz-Fittig 反応のように GeR_4 型の化合物ができる反応でも試薬が少ないときは R_3GeX , R_2GeX_2 , RGeX_3 のような中間体ができ、これらを用いて2種以上の有機原子団をゲルマニウムに結合させることができるので、この方法によつてゲルマニウム原子の不整にもとづく光学活性体も合成されている²⁷⁾。

この方法はゲルマニウムのナトリウム化合物とハロゲン化物とを液体アンモニア中で反応させるもので^{8, 21, 28~31)}脂肪族モノハロゲン化物や1, 3位以上はなれたハロゲンを持つジハロゲン化物では次のように反応が行われる。

メチレンクロリド、クロロホルム、四塩化炭素や、1, 2-ジハロゲン化物との反応は複雑で、たとえば $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeNa}$ とメチレンクロリドとの反応では、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeCH}_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge-O-Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ などが同時に生成する²⁸⁾。また芳香族ハロゲン化物については次のような反応が起る³¹⁾。

この種の反応を用いて、シゲルマン誘導体も合成せられている²⁹⁾。

シゲルマン誘導体と K-aN 合金をエーテル中で反応

させると Ge-Ge 結合が開裂して R_3GeK の形の化合物が容易に得られ、これによつて上記と同様の反応をエーテル中で行わせることもできる³²⁾。

v その他の方法 三塩化ゲルマン酸セシウム^{2a, 33)} (あるいはルビジウム) または二ヨウ化ゲルマニウム³⁴⁾ のような二価のゲルマニウム化合物と有機ハロゲン化物との反応。

これは封管中で 100~10°C ぐらいで長時間加熱する。

テトラフェニルゲルマンと四塩化ゲルマニウムの交換反応^{27, 35)}。封管中で 300°~50° に数時間加熱する。

R_3GeH , R_2GeM の二重結合への付加^{36, 37)}。

過酸化ベンゾイルがこの反応を促進する。

GeR_4 とハロゲン化水素あるいはハロゲンとの反応^{18, 21, 38, 39)}。

Ge-H 結合は Ge-C 結合よりも切れやすく、ハロゲン化水素やハロゲンの他種々の金属ハロゲン化物やたとえばトリクロル酢酸、ベンジルブロミドのような反応性の大きいハロゲンを含む化合物によつて容易に Ge-ハロゲン結合を生ずる⁴⁰⁾。

R_3GeNa , R_3GeLi などの酸との反応^{21, 41)}。

これらの金属化合物は液体アンモニア中で臭化アンモニウムあるいは有機溶媒中で水または酸の作用で水素化物になる。

ハロゲン化物や水酸化物の LiAlH_4 による還元^{25, 42, 43)}。

またシゲルマン誘導体の合成法としては次のような反応も知られている¹⁹⁾。

4 ゲルマニウムと酸素族元素との結合を含む化合物の合成 これらの化合物は有機ハロゲルマンあるいはミノゲルマンと水あるいは硫化水素との反応で合成で

きる。たとえば

また

のように四塩化ゲルマニウムと RONa , RSNa , RSeNa などのアルコラート, フェノラートとの反応でオルトゲルマン酸エステルも合成できる^{51~55)}。

なおテトラセレンオルトゲルマン酸エステルは次の方法でも得られた⁵¹⁾。

(冷却, 混合, 塩酸で分解)

5 ゲルマニウムと窒素との結合を含む化合物の合成

この種の化合物は, 有機ハロゲルマンとアンモニヤまたはアミンとの反応で得られる。すなわちモノハロゲルマンはアンモニヤやアルカリアミドと反応して次のような生成物を与え⁵⁶⁾,

また第一, 第二アミンと反応して $(\text{R}_2\text{N})_4\text{Ge}$ あるいは $\text{R}_n\text{Ge}(\text{NR}_2)_{4-n}$ の形の化合物を生成する⁵⁷⁾。四塩化ゲルマニウムとアニリンとの反応では塩酸ジイミド $\text{Ge}(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl})_2$ が生成することが知られている⁵⁸⁾。

以上で合成法の大要を紹介したが, ペんぎのためにこれらを取りまとめて一覧表として付記しておく。

表 1 Ge-H 結合の生成

番 号	反 応	文 献
1-1	$\text{MgGe 合金} + \text{酸} \longrightarrow \text{GeH}_4, \text{Ge}_2\text{H}_6, \text{Ge}_3\text{H}_8$	3
1-2	$\text{CaGe 合金} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{GeH}_2)_x$	7
1-3	$\text{NaGe 合金} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{GeH})_x$	5, 6
1-4	$\left. \begin{array}{l} \text{NaGeH}_3 \\ \text{Na}_2\text{GeH}_2 \end{array} \right\} + \text{NH}_4\text{Br} \xrightarrow{\text{液安}} \text{GeH}_4$	4
1-5	$\text{NaGeH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow{\text{液安}} (\text{GeH}_2)_x$	8
1-6	$\text{Ge} + \text{HX} \longrightarrow \text{GeHX}_3 + \text{GeX}_4$	11, 12
1-6'	$\text{GeX}_2 + \text{HX} \longrightarrow \text{GeHX}_3$	
1-7	$\left. \begin{array}{l} \text{R}_3\text{GeNa} \\ \text{R}_3\text{GeLi} \end{array} \right\} + \text{H}_2\text{O (または酸)} \longrightarrow \text{R}_3\text{GeH}$	21, 41, 59, 65
1-8	$\left. \begin{array}{l} \text{R}_{4-n}\text{GeX}_n \\ \text{R}_3\text{GeOH} \\ (\text{R}_3\text{Ge})_2\text{O} \end{array} \right\} + \text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{R}_{4-n}\text{GeH}_n$	25, 26, 42, 43, 66
1-9	$\left. \begin{array}{l} \text{R}_3\text{GeBr} \\ (\text{R}_2\text{Ge})_2\text{S} \end{array} \right\} + \text{Zn (アマルガム)} + \text{HCl} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{R}_3\text{GeH} \\ \text{R}_2\text{GeH}_2 \end{array} \right.$	67

表 2 Ge-C 結合の生成

番 号	反 応	文 献
2-1	$\text{GeX}_4 + \text{ZnR}_2 \longrightarrow \text{R}_4\text{Ge}$	16, 17, 68
2-2	$\text{GeX}_4 + \text{HgR}_2 \longrightarrow \text{R}_4\text{Ge}$	18, 44
2-3	$\left. \begin{array}{l} \text{GeX}_4 \\ \text{Ge(OR)}_4 \end{array} \right\} + \text{RMgBr} \longrightarrow \text{R}_4\text{Ge}(\text{R}_{4-n}\text{GeX}_n, \text{R}_3\text{GeGeR}_3)$	18, 19, 20, 21, 22, 23, 44, 46, 50, 64, 69
2-4	$\text{GeX}_4 + \text{LiR} \longrightarrow \text{R}_4\text{Ge}(\text{R}_{4-n}\text{GeX}_n, \text{R}_3\text{GeGeR}_3)$	25, 26, 64, 70
2-5	$\text{GeX}_4 + \text{RBr} + \text{Na} \longrightarrow \text{R}_4\text{Ge}$	20, 22
2-5'	$\text{Ph}_3\text{GeBr} + \text{Ph}_3\text{CN}^- \longrightarrow \text{Ph}_3\text{CGePh}_3$	45
2-6	$\text{GeX}_4 + \text{R}_4\text{Ge} \longrightarrow \text{RGeX}_3$	27, 35
2-7	$\text{GeI}_2 + \text{RI} \longrightarrow \text{RGeI}_3$	34
2-8	$\text{CsGeX}_3 + \text{RX} \longrightarrow \text{RGeX}_3$	2a, 33
2-9	$\text{R}_3\text{GeH} + \left\{ \begin{array}{l} \text{RLi} \\ \text{RMgBr} \end{array} \right\} \longrightarrow \text{R}_4\text{Ge}, \text{R}_3\text{GeGeR}_3$	25, 26
2-10	$\left. \begin{array}{l} \text{GeCl}_4 \\ \text{RGeCl}_3 \end{array} \right\} + \text{CH}_2\text{N}_2 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{ClCH}_2\text{GeCl}_3 \\ \text{R} \cdot (\text{ClCH}_2)\text{GeCl}_3, \text{R}(\text{ClCH}_2)_2\text{GeCl} \end{array} \right.$	71
2-11	$\left. \begin{array}{l} \text{HGeX}_3 \\ \text{HGeR}_3 \end{array} \right\} + \text{RCH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{RCH}_2\text{-CH}_2\text{-GeX}_3 \\ \text{RCH}_2\text{-CH}_2\text{-GeR}_3 \end{array} \right.$	36, 37, 72

2-12	$\text{Ge} + \text{RX} \longrightarrow \text{R}_2, \text{RGeCl}_3^*$	14, 15, 61, 109
2-13	$\left. \begin{array}{l} \text{R}_3\text{GeNa} \\ \text{R}_3\text{GeLi} \end{array} \right\} + \text{R}'\text{Br} \longrightarrow \text{R}_3\text{R}'\text{Ge}$	8, 28, 29, 30, 31
2-14	$\left. \begin{array}{l} \text{R}_3\text{GeNa} \\ \text{R}_3\text{GeLi} \end{array} \right\} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}_3\text{GeCOOH}$	45, 108
2-15	$\text{R}_3\text{GeLi} + \left\{ \begin{array}{l} \text{HCHO} \\ \text{Ph}_3\text{CO} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{R}_3\text{GeCH}_2\text{OH} \\ \text{R}_3\text{GeC}(\text{OH})\text{Ph}_2 \end{array} \right.$	73

* R が不飽和基のとき、ビニルでは成功しない。(109)

表 3 Ge-ハロゲン結合の生成

番 号	反 応	文 献
3-1	$\text{Ge} + \text{X}_2 \longrightarrow \text{GeX}_4$	16, 83
3-2(1-6)	$\text{Ge} + \text{HX} \longrightarrow \text{GeX}_4 + \text{HGeX}_3$	11, 12
3-3	$\text{Ge} + \text{GeX}_4 \longrightarrow \text{GeX}_2$	12
3-4(2-12)	$\text{Ge} + \text{RX} \longrightarrow \text{RGeX}_3 + \text{R}_2\text{GeX}_2$	14, 15, 61
3-5(1-6')	$\text{GeX}_2 + \text{HX} \longrightarrow \text{GeHX}_3$	11
3-6	$\text{GeX}_4 + \text{GeX}'_4 \longrightarrow \text{GeX}_{4-n}\text{X}'_n$ (混合物)*	74, 75
3-7	$\text{GeO}_2 + \text{CCl}_4 \longrightarrow \text{GeCl}_4$	76
3-8	$\text{GeO}_2 + \left\{ \begin{array}{l} \text{HF} \\ \text{HCl} \\ \text{HBr} \\ \text{HI} \end{array} \right\} \text{aq.} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2^+(\text{GeF}_6)^{--} \\ \text{H}_2^+(\text{GeCl}_6)^{--}, \text{GeCl}_4 \\ \text{GeBr}_4, \text{GeI}_4 \end{array} \right.$	77, 78, 84, 85
3-9	$\text{BaGeF}_6 \xrightarrow{\text{熱分解}} \text{GeF}_4$	79
3-10	$\left. \begin{array}{l} \text{GeO} \\ \text{GeR} \end{array} \right\} + \text{HX} \longrightarrow \text{HGeX}_3, \quad (\text{I の場合は GeI}_2)$	2a, 12
3-11	$\left. \begin{array}{l} \text{GeO} \\ \text{GeS} \end{array} \right\} + \text{HX} + \left\{ \begin{array}{l} \text{CsX} \\ \text{RbX} \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{CsGeX}_3 \\ \text{RbGeX}_3 \end{array} \right.$	2a
3-12	$\text{R}_{4-n}(\text{GeOH})_n^{**} + \left\{ \begin{array}{l} \text{HX} \\ \text{RCOX} \end{array} \right\} \longrightarrow \text{R}_{4-n}\text{GeX}_n$	18, 19, 39, 70
3-13	$\text{GeR}_4 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{R}_2\text{GeX}$ $\text{R}_3\text{GeX} + \text{X}_2 \longrightarrow \text{R}_2\text{GeX}_2$	18, 24, 39, 43, 49, 70, 86
3-14	$\text{GeR}_4 + \text{HX} \longrightarrow \text{R}_3\text{GeX}$	38, 69, 88
3-15	$\text{R}_{4-n}\text{GeH}_n + \left\{ \begin{array}{l} \text{HX} \\ \text{X}_2 \\ \text{MX} \\ \text{PhCH}_2\text{Br} \\ \text{X}_3\text{CCOOH} \text{ 等} \end{array} \right\} \longrightarrow \text{R}_{4-n}\text{GeX}_n$	13, 21, 40, 43, 88
3-16	$\text{R}_3\text{GeGeR}_3 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{R}_3\text{GeX}$	59, 63

* イソシアン酸、チオイソシアン酸化合物も同様の反応をする。 ** $\text{R}_{4-n}\text{Ge}(\text{OH})_n$ は脱水縮合した物質をも含む。

§ この場合は X は F を含まない。なお I は ICH_2COOH でもこの反応を行う。

表 4 Ge-O, Ge-S, Ge-Se 結合の生成

番 号	反 応	文 献
4-1	$\text{R}_{4-n}\text{GeX}_n + \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{S} \\ \text{Ag}_2\text{O} \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{R}_{4-n}\text{Ge}(\text{OH})_n^*, (n=1\sim 4) \\ \text{R}_{4-n}\text{Ge}(\text{SH})_n \end{array} \right.$	15, 16, 21, 25, 33, 34, 39, 44, 47, 89
4-2	$\text{GeH}_4 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{GeS}_2$	90
4-3	$\text{Ge}(\text{OR})_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [(\text{RO})_3\text{Ge}]_2\text{O}, [(\text{RO})_2\text{GeO}]_x$	91
4-4	$\text{R}_{4-n}\text{GeX}_n + \left\{ \begin{array}{l} \text{R}'\text{ONa} \\ \text{R}'\text{SNa} \\ \text{R}'\text{SeNa} \\ \text{R}'\text{OH} + \text{NH}_3 \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{R}_{4-n}\text{Ge}(\text{OR}')_n \\ \text{R}_{4-n}\text{Ge}(\text{SR}')_n \\ \text{R}_{4-n}\text{Ge}(\text{SeR}')_n \end{array} \right.$	20, 51, 52, 53, 54, 55, 92, 93
4-5	$\text{RMgBr} + \text{Se} + \text{GeCl}_4 \longrightarrow \text{Ge}(\text{SeR})_4$	51
4-6	$\left. \begin{array}{l} \text{R}_3\text{GeNa} \\ \text{R}_3\text{GeH} \end{array} \right\} + \text{O}_2 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{R}_3\text{GeONa} \\ \text{R}_3\text{GeOH} \end{array} \right.$	21, 25
4-7	$\text{GeCl}_4 + \left\{ \begin{array}{l} \text{Ac}_2\text{O} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Ge}(\text{OAc})_4 \\ \text{Ge}(\text{SO}_4)_2 \end{array} \right.$	94, 95
4-8	$\left. \begin{array}{l} \text{R}_3\text{GeH} \\ \text{R}_3\text{GeX} \\ \text{R}_3\text{GeOH} \\ (\text{R}_3\text{Ge})_2\text{O} \\ \text{R}_3\text{GeOCOR}'' \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} (\text{R}'\text{CO})_2\text{O} \\ \text{R}'\text{COOH} \\ \text{R}'\text{COOM} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{R}_3\text{GeOCOR}' \\ (\text{R}_3\text{Ge})_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$	40, 48, 60, 76, 86, 87, 96, 97

* OH は脱水縮合することが多い。 $(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{S}$ のほかに $(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{S}_2$ もできる。

表5 Ge-N結合の生成

番号	反 応	文 献
5-1	$R'_nGeX_{4-n} + HNR_2 \rightarrow R'_nGe(NR_2)_{4-n}^*$	21, 56, 98
5-2	$GeCl_4 + C_6H_5NH_2 \rightarrow Ge(NC_6H_5 \cdot HCl)_2$	58
5-3	$R_3GeX + NH_3 \rightarrow R_3GeNH_2$ $R_3GeX + KNH_2 \rightarrow R_3GeNH_2$ $R_3GeNH_2 + KNH_2 \rightarrow R_3GeNHHK$ $R_3GeNH_2 \xrightarrow[真空]{200^\circ} (R_3Ge)_3N$	21, 41, 56, 59
5-4	$R_3GeX_2 + NH_3 \rightarrow R_3GeNH$	39
5-5	$RGeI_3 + NH_3 \rightarrow RGeN$	34
5-6	$GeCl_4 + NH_3 \rightarrow Ge(NH)_2$	30, 99, 100
5-7	$R_{4-n}GeCl_n + \begin{Bmatrix} AgNCO \\ AgNCS \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{Bmatrix} R_{4-n}Ge(NCO)_n \\ R_{4-n}Ge(NCS)_n \end{Bmatrix}$	101~105
5-8	$GeCl_4 + C_4H_9NK \rightarrow (C_4H_9N)_4Ge$	55

* R の1は H でもよい。

表6 Ge-Ge結合の生成

番号	反 応	文 献
6-1(2-3, 4)	$GeCl_4 + \begin{Bmatrix} RMgBr \\ RLi \end{Bmatrix} \rightarrow R_3GeGeR_3$	19, 26, 106
6-2	$R_3GeNa + R'_3GeBr \rightarrow R_3GeGeR'_3$ $R_3GeNa + R_2GeCl_2 \rightarrow R_3GeGe(R_2)GeR_3$	29 63
6-3	$R_3GeNa \xrightarrow[電解]{液安中で} R_3GeGeR_3$	65
6-4	$R_3GeBr + Na \rightarrow R_3GeGeR_3$	19
6-5	$R_2GeCl_2 + Na \rightarrow (R_2Ge)_4$	63
6-6	$RGeCl_3 + Na \rightarrow (RGe)_6$	27, 35
6-7	$GeI_2 + (n-C_4H_9)_2Hg \rightarrow (C_4H_9)_2IGeGeI(C_4H_9)_2$	107
6-8	$R_3GeLi + R_3GeCOOCH_3 \rightarrow R_3GeGeR_3$	81
6-9(1-1)	$MgGe + 酸 \rightarrow H_3GeGeH_3, H_3GeGeH_2GeH_3$	3

表7 その他の元素との結合の生成

番号	反 応	文 献
7-1	$Ge-Li$ $R_3GeSiR'_3 + Li \xrightarrow{液安} R_3GeLi$ $R_3GeH + C_4H_9Li \rightarrow R_3GeLi$	59 108
7-2	$Ge-Na, K$ $R_3GeH + \begin{Bmatrix} Na \\ K \end{Bmatrix} \xrightarrow{液安} R_3Ge \begin{Bmatrix} Na \\ K \end{Bmatrix}$ (R_3 は H の場合を含む) $R_3GeGeR_3 + Na \xrightarrow{液安} \begin{Bmatrix} R_3GeNa \\ (R_2Ge)_4 \end{Bmatrix}$ $R_3GeSiR_3 + Na-K \text{ 合金} \rightarrow R_3GeK$ $(R_3Ge)_2O + Na \rightarrow R_3GeNa + R_3GeONa$	8, 30 21, 41, 63 37, 80 56
7-3(3-11)	$Ge-Rb, Cs$ $\begin{Bmatrix} GeO \\ GeS \end{Bmatrix} + HX + \begin{Bmatrix} RbX \\ CsX \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{Bmatrix} RbGeX_3 \\ CsGeX_3 \end{Bmatrix}$	2a, 33, 62
7-4	$Ge-Si, Sn$ $R_3GeNa + \begin{Bmatrix} R'_3SiBr \\ R'_3SnBr \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{Bmatrix} R_3GeSiR'_3 \\ R_3GeSnR'_3 \end{Bmatrix}$ $R_3GeNa + R'SiCl_3 \rightarrow (R_3Ge)_3SiR'$ $R_3GeCOOMe + R_3SiLi \rightarrow R_3GeSiR_3$	21, 59 82 81
7-5	$Ge-B$ $R_3GeNa + BCl_3 \xrightarrow{エーテル} (R_3Ge)_3B(?)$	31

文 献

- 1) 有機ゲルマニウム化合物の総説: a) O. H. Johnson: *Chem. Revs.* **48**, 259 (1951); b) 及川浩: 炭研 **6**, 297 (1955). 有機金属化合物の合成の総説: R. G. Jones, H. Gilman: *Chem. Revs.* **54**, 835 (1954), 野桜俊一: 有機化学の進歩 **11**, 55 (1956)
- 2) 無機ゲルマニウム化合物の総説: a) A. Tchakirian: *Ann. de Chim.* **12** 414 (1939); b) O. H. Johnson: *Chem. Revs.* **51**, 431 (1952); c) 及川, 上掲 無機ゲルマニウム化合物の合成法については d) W. C. Fernellius: *Inorganic Syntheses* Vol. II. p. 102~9, McGraw-Hill (1946)
- 3) L. M. Dennis, R. B. Corey, R. W. Moor: *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 657 (1924)
- 4) C. A. Kraus, E. S. Carney: *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 765 (1934)
- 5) L. M. Dennis, N. A. Skow: *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2369 (1930)
- 6) L. M. Dennis, R. W. Work: *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4486 (1933)
- 7) P. Royen, P. Schwarz: *Z. anorg. allg. Chem.* **211**, 412; **215**, 295 (1933)
- 8) S. N. Glarum, C. A. Kraus: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5398 (1950)
- 9) G. S. Forbes, H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 931 (1944)
- 10) H. S. Booth, C. Morris: *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 90 (1936)
- 11) L. M. Dennis, W. R. Orndorff, D. L. Tabern: *J. Phys. Chem.* **30**, 1049 (1926)
- 12) F. M. Brewer, L. M. Dennis: *J. Phys. Chem.* **31**, 1526 (1927)
- 13) L. M. Dennis, P. R. Judy: *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2321 (1929)
- 14) E. G. Rochow: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1729 (1947)
- 15) E. G. Rochow: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1801 (1948)
- 16) C. Winkler: *J. prakt. Chem.* **144**, 177 (1887)
- 17) L. M. Dennis, F. E. Hance: *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 370 (1925)
- 18) W. R. Orndorff, D. L. Tabern, L. M. Dennis: *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2512 (1927)
- 19) G. T. Morgan, H. D. K. Drew: *J. Chem. Soc.* **127**, 1760 (1925)
- 20) D. L. Tabern, W. R. Orndorff, L. M. Dennis: *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2039 (1925)
- 21) C. A. Kraus, L. S. Foster: *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 457 (1927)
- 22) D. E. Worrall: *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3267 (1940)
- 23) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 814 (1953)
- 24) R. W. Leeper: *Iowa State Coll. J. Sci.* **18**, 57 (1943)
- 25) O. H. Johnson, W. H. Nebergall: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1720 (1949)
- 26) O. H. Johnson, D. M. Harris: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5566 (1950)
- 27) R. Schwarz, M. Lewinsohn: *Ber.* **64 B**, 2352 (1931)
- 28) C. A. Kraus, H. S. Nutting: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1622 (1932)
- 29) C. A. Kraus, C. S. Sherman: *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4694 (1933)
- 30) G. K. Teal, C. A. Kraus: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4706 (1950)
- 31) F. B. Smith, C. A. Kraus: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1418 (1952)
- 32) H. Gilman, C. W. Gerow: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5509 (1955)
- 33) A. Tchakirian, M. Lewinsohn: *Compt. rend.* **201**, 835 (1935)
- 34) E. A. Flood: *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4935 (1933)
- 35) R. Schwarz, M. Schmeisser: *Ber.* **69 B**, 579 (1936)
- 36) A. K. Fischer, R. C. West, E. G. Rochow: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5878 (1954)
- 37) H. Gilman, C. W. Gerow: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 342 (1957)
- 38) L. M. Dennis, W. I. Patnode: *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2779 (1930)
- 39) C. A. Kraus, C. L. Brown: *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3690 (1930)
- 40) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 326 (1957)
- 41) C. A. Kraus, E. A. Flood: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1635 (1932)
- 42) A. E. Finholt, A. G. Bond, K. E. Wilzbach, H. L. Schlesinger: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2692 (1947)
- 43) O. H. Johnson, D. M. Harris: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5564 (1950)
- 44) H. Bauer, K. Burschkies: *Ber.* **65 B**, 956 (1932)
- 45) A. G. Brook, H. Gilman: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 77 (1954)
- 46) R. West: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4363 (1952)
- 47) K. Burschkies: *Ber.* **69 B**, 1143 (1936)
- 48) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 194 (1950)
- 49) H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2370 (1952)
- 50) E. A. Flood: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1663 (1932)
- 51) H. J. Backer, J. B. G. Hurenkamp: *Rec. trav. Chim.* **61**, 802 (1942)
- 52) H. J. Backer, F. Stienstra: *Rec. trav. Chim.* **52**, 1033 (1933)
- 53) D. C. Bradley, L. Key, W. Wardlaw: *Chem. & Ind.* **1953**, 746
- 54) O. H. Johnson, H. E. Fritz: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 718 (1953)

- 55) R. Schwarz, W. Reinhard: *Ber.* **65 B**, 1743 (1932)
- 56) C. A. Kraus, C. A. Wooster: *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 372 (1930)
- 57) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5804 (1951)
- 58) J. S. Thomas, W. W. Southwood: *J. Chem. Soc.* **1931**, 2083
- 59) C. A. Kraus, W. K. Nelson: *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 195 (1934)
- 60) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2761 (1950)
- 61) British Thomson-Houston Co. Ltd.: *B. P.* 626,398, July, 14, (1949)
- 62) A. Tchakirian: *Compt. rend.* **192**, 233 (1931)
- 63) C. A. Kraus, C. L. Brown: *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 4031 (1930)
- 64) R. Fuchs, L. O. Moore, D. Miles, H. Gilman: *J. Org. Chem.* **21**, 1113 (1956)
- 65) L. S. Foster, G. S. Hooper: *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 76 (1935)
- 66) O. H. Johnson, L. V. Jones: *J. Org. Chem.* **17**, 1172 (1952)
- 67) R. West: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6080 (1953)
- 68) J. H. Lengel, V. H. Diebeler: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2683 (1952)
- 69) J. K. Simons, E. C. Wagner, J. H. Müller: *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3705 (1933)
- 70) H. Gilman, R. W. Leeper: *J. Org. Chem.* **16**, 466 (1951)
- 71) D. Seyferth, E. G. Rochow: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 907 (1955)
- 72) R. Reinschneider, K. Menge, P. Klang: *Z. Naturforsch.* **11 b**, 115 (1956)
- 73) H. Gilman, C. W. Gerow: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5740 (1955)
- 74) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1576 (1953)
- 75) M. L. Delwaulle: *J. Phys. Chem.* **56**, 355 (1952)
- 76) L. Dede, W. Russ: *Ber.* **61 B**, 2460 (1928)
- 77) L. M. Dennis, B. J. Staneslow, W. D. Forgeng: *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4392 (1933)
- 78) A. W. Laubengayer, O. B. Billings, A. E. Newkirk: *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 546 (1940)
- 79) L. M. Dennis, A. W. Laubengayer: *Z. phys. Chem.* **130**, 520 (1927)
- 80) H. Gilman, C. W. Gerow: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5823 (1956)
- 81) H. Gilman, C. W. Gerow: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4675 (1955)
- 82) J. G. Milligan, C. A. Kraus: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5297 (1950)
- 83) L. M. Dennis, F. E. Hance: *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2854 (1922)
- 84) H. Bauer, K. Burschkies: *Ber.* **66 B**, 277 (1933)
- 85) A. W. Laubengayer, P. L. Brandt: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 621 (1932)
- 86) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5800 (1951)
- 87) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2089 (1950)
- 88) J. K. Simons: *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1299 (1935)
- 89) British Thomson-Houston Co. Ltd.: *B. P.* 654,571, June, 20 (1951)
- 90) E. Vogelen: *Z. anorg. Chem.* **30**, 325 (1902)
- 91) R. Schwarz, K. G. Knauff: *Z. anorg. allg. Chem.* **275**, 193 (1954)
- 92) H. H. Anderson: *J. Org. Chem.* **21**, 869 (1956)
- 93) R. West, H. R. Hunt, R. O. Whipple: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 310 (1954)
- 94) H. Schmidt, C. Blohm, G. Jander: *Angew. Chem.* **A 59**, 233 (1947)
- 95) R. Schwarz, P. W. Schenk, H. Giese: *Ber.* **64 B**, 362 (1931)
- 96) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5798 (1951)
- 97) H. H. Anderson: *J. Org. Chem.* **20**, 536 (1955)
- 98) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1421 (1952)
- 99) W. C. Johnson, G. H. Morey, A. E. Kott: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4278 (1932)
- 100) R. Schwarz, P. W. Schenk: *Ber.* **63 B**, 296 (1929)
- 101) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1799 (1949)
- 102) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 193 (1950)
- 103) H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5439 (1951)
- 104) G. S. Forbes, H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 2271 (1943)
- 105) A. W. Laubengayer, L. Reggel: *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1783 (1943)
- 106) O. H. Johnson, W. H. Nebergall: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1706 (1948)
- 107) G. Jacobs: *Compt. rend.* **238**, 1825 (1954)
- 108) H. Gilman, C. W. Gerow: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5435 (1956)
- 109) A. D. Petrov, V. F. Mironof, I. Ye. Dolgii: *Izv. Akad. Nauk, SSSR*, **1956**, 1146