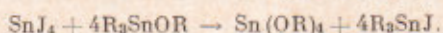


Л. С. МЕЛЬНИЧЕНКО, Н. Н. ЗЕМЛЯНСКИЙ, академик К. А. КОЧЕШКОВ

СИНТЕЗ АЛКОКСИСОЕДИНЕНИЙ ТИПА $\text{Sn}(\text{OR})_4$, $\text{RSn}(\text{OR})_3$
И $\text{Sn}(\text{OR})_2$

Благодаря своей высокой реакционной способности алкоксисоединения олова играют важную роль в химии оловоорганических соединений. Но до настоящего времени отсутствовал достаточно удобный метод синтеза триалкоксилалкил-, ди- и тетраалкоксиолова. Соединения типа $\text{Sn}(\text{OR})_4$ и $\text{RSn}(\text{OR})_3$ получали, например, взаимодействием спиртов со станиламидами (^{1, 2}). Однако последние являются неустойчивыми соединениями, синтез которых связан с известными трудностями (он проходит в три стадии с выходом, не превышающим 30—40%). К тетраалкоксиолову приводит с хорошим выходом взаимодействие тетрагалогенидов олова со спиртами и аммиаком (^{3, 4}), но конечный продукт не всегда удается выделить в достаточно чистом виде (^{3, 5}). Наконец, тетраалкоксиолово образует при обменной реакции тетрагалогенидов олова с алкоголятами натрия. Реакция осложняется процессами комплексообразования, поэтому выделение конечного продукта проводят в четыре стадии (⁶). Что касается диалкоксиолова, то его получают из двухлористого олова и алкоголятов натрия (⁷) или действием спирта на двухлористое олово в присутствии триэтиламина (⁸). Первая из этих реакций также осложняется процессами комплексообразования.

Мы нашли, что алкоксисоединения олова целесообразно получать исходя из легкодоступного (⁹) алкокситриалкилолова:



Галогенид олова и алкокситриалкилолово (небольшой избыток) смешивают в среде гексана или нагретого до кипения четыреххлористого углерода. Образующиеся вещества легко разделяются простым фильтрованием смеси. Выход алкоксисоединений олова практически количественный. Тем же методом получено диметоксиолово (исходя из двухлористого олова). Синтез и очистку алкоксисоединений олова проводят в атмосфере сухого инертного газа (азота или аргона), применяя тщательно высушенные растворители.

Получение триметоксиэтилолова. К 13,09 г (3 мол. + 2,7% избытка) метокситриэтилолова в 30 мл гексана при энергичном перемешивании (магнитная мешалка) прибавляют по каплям 9,49 г (1 мол.) трехподистого этилолова. Происходит энергичная экзотермическая реакция и выделяется осадок белого цвета. Его отфильтровывают (пористый фильтр № 4), промывают 150 мл сухого гексана (до отрицательной пробы фильтрата на галонид) и высушивают в вакууме. Получают 3,95 г (91,4%) триметоксиэтилолова, т. пл. 164—165°, что соответствует литературным данным (²).

Найдено %: Sn 48,92
 $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Sn}$. Вычислено %: Sn 49,33

Из фильтрата после удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме выделяют 15,38 г (86,1%) подистого триэтилолова с т. кип. 97—98° / 12 мм, n_D^{20} 1,5640. Чистота вещества подтверждена газохроматографическим анализом.

Триметоксиэтилолово хорошо растворяется при нагревании в этилацетате, диоксане, хлороформе, четыреххлористом углероде, толуоле, тетрагидрофуране, пиридине и диметилформамиде, умеренно растворимо в ацетоне. Растворы в диоксане, толуоле и тетрагидрофуране окрашены в коричневый цвет. При растворении в этиловом спирте и уксусной кислоте образуются, очевидно, триэтоксиэтилолово и триацетат этилолово соответственно.

Получение тетраметоксиолова. К 53,7 г (4 мол. + 21,2% избытка) метокситриэтилолова в 100 мл нагретого до кипения четыреххлористого углерода при энергичном перемешивании прибавляют частями 29,34 г (1 мол.) четырехиодистого олова. Осадок четырехиодистого олова постепенно растворяется и одновременно выделяется белый аморфный осадок тетраметоксиолова. Для завершения реакции смесь кипятят при перемешивании в течение 5 час. По охлаждении осадок отфильтровывают, промывают 100 мл четыреххлористого углерода и высушивают в вакууме (0,02 мм) до постоянного веса. Получают 11,05 г (97,2%) тетраметоксиолова в виде порошка белого цвета с т. разл. > 200°.

Найдено %: С 19,79; Н 4,74; Sn 48,52
C₄H₁₂O₄Sn. Вычислено %: С 19,78; Н 4,95; Sn 48,93

Из фильтрата после удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме получают 58,4 г (93,7%) подистого триэтилолова, чистота которого подтверждена газо-хроматографическим анализом.

Тетраметоксиолово растворяется при нагревании в метаноле и этаноле. В остальных обычных органических растворителях не растворяется даже при нагревании. С целью идентификации тетраметоксиолово растворяют в уксусной кислоте. Избыток кислоты и выделившийся в результате реакции метанол удаляют в вакууме. В остатке получают тетраацетат олова с т. пл. 237—238° (в запаянном капилляре). Смешанная проба с веществом, полученным, как описано нами ранее⁽¹⁰⁾, без депрессии.

Получение диметоксиолова. К 64,74 г (2 мол. + 1,7 избытка) метокситриэтилолова в 75 мл метанола при энергичном перемешивании прибавляют по каплям раствор 25,5 г (1 мол.) двуххлористого олова в 75 мл того же растворителя. Реакция проходит с незначительным разогреванием. Выделившийся осадок отфильтровывают (пористый фильтр № 4), промывают метанолом и высушивают в вакууме. Получают 22,28 г (91,8%) белого аморфного порошка, данные элементарного анализа которого соответствуют диметоксиолову.

Найдено %: С 13,05; Н 3,30; Sn 66,03
C₂H₆O₂Sn. Вычислено %: С 13,28; Н 3,32; Sn 65,70

Из фильтрата после удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме получают 57,82 г (89,5%) хлористого триэтилолова, константы соответствуют литературным данным. Чистота вещества подтверждена газо-хроматографическим анализом.

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

Поступило
16 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. M. Thomas, *Canad. J. Chem.*, **39**, 1386 (1961). ² J. Lorberth, M. R. Kula, *Ber.*, **97**, 3444 (1964). ³ J. C. Maigre, *Ann. Chim. (Paris)*, 1961, 969. ⁴ А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, В. А. Дубовицкая, *ДАН*, **134**, 1363 (1960). ⁵ R. K. Multani, *Indian J. Chem.*, **2**, 335 (1964). ⁶ D. C. Bradley, E. V. Caldwell, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1957, 4775. ⁷ E. Amberger, M. R. Kula, *Angew. Chem.*, **75**, 476 (1963); *Ber.*, **96**, 2562 (1963). ⁸ J. S. Morrison, H. M. Haendler, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **29**, 393 (1967). ⁹ А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, С. В. Пономарев, *ДАН*, **124**, 1073 (1959). ¹⁰ Л. С. Мельниченко, Н. Н. Землянский и др., *ДАН*, **190**, 351 (1970).