

УДК 542.957.1+546.814

ХИМИЯ

Л. С. МЕЛЬНИЧЕНКО, Н. Н. ЗЕМЛЯНСКИЙ, И. В. КАРАНДИ,
Н. Д. КОЛОСОВА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КЛАССА $R(C_6H_5)_2SnX_2$

Соединения класса $R(C_6H_5)_2SnX_2$ описаны очень кратко. В настоящей работе нами впервые получены amino-алкокси-, меркапто- и ацильные производные алкилфенилолова и дана сравнительная характеристика некоторых свойств соединений ряда R_2SnX_2 ; $R(C_6H_5)_2SnX_2$ и $(C_6H_5)_2SnX_2$.

Так, диэтиламин лития (2 мол.) образует с двуххлористым этилфенилоловом (1 мол.) в смеси эфира с гексаном бис-(диэтиламино)-этилфенилолово (выход 73,8%, т. кип. 90—92%/0,015 мм). Это соединение экзотермически реагирует с метанолом. После удаления избытка спирта и выделившегося в результате реакции диэтиламина в вакууме получают вязкую жидкость, элементарный анализ которой соответствует диметоксиэтилфенилолову (выход количественный). Как алкокси-, так и аминопроизводное этилфенилолова легко гидролизуются влагой воздуха. Их синтез и очистку проводят в атмосфере сухого аргона.

Последовательная обработка дихлоридов алкилфенилолова щелочью, а образующихся оксидов трет.-октилмеркаптаном в бензоле (нагревание в течение 2 час.) приводит к бис-(трет.-оксимеркаптидам) метил- и *n*-бутилфенилолова. Это вязкие бесцветные жидкости с n_D^{25} 1,5604 и 1,5660 соответственно. При нагревании до 200° в вакууме (0,02 мм) они разлагаются, не перегоняясь.

В ряде случаев соединения класса $R(C_6H_5)_2SnX_2$ целесообразнее получать по реакции:



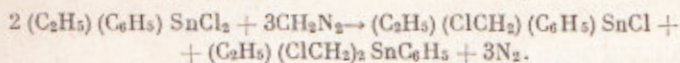
(Подобного рода реакция была описана недавно на примере синтеза хлористого метилнеофилфенилолова (¹)). Образующийся в качестве побочного продукта фтористый триметилкремний имеет т. кип. 16,4—17° и легко удаляется из реакционной смеси. Остаток представляет собой индивидуальное соединение класса $R(C_6H_5)_2SnX_2$. Таким путем были получены диметоксиэтилфенилолово, диацетат бутилфенилолова (n_D^{25} 1,5248), а также диунидистое этил- (n_D^{20} 1,6748, d_4^{20} 2,280) и *n*-бутилфенилолово (n_D^{20} 1,6504, d_4^{20} 2,093).

Состав всех полученных соединений был доказан полным элементарным анализом.

Какие-либо данные, сравнивающие химические свойства соединений класса $R(C_6H_5)_2SnX_2$ с соответствующими производными диалкил- и дифенилолова, в литературе отсутствуют. В то же время вопрос о влиянии характера органического радикала у атома олова на реакционную способность оловоорганических соединений представляет несомненный интерес.

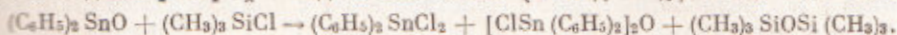
Как известно, дихлориды диалкил- и дифенилолова реагируют с диазометаном в различных условиях (²). Мы нашли, что двуххлористое этилфенилолово вступает в эту реакцию в тех же условиях, что и двуххлористое диалкилолово. При прибавлении эфирного раствора диазометана (3 мол.) к раствору двуххлористого этилфенилолова (1 мол.) и эфире при температуре —10÷—5° выделяется азот и образуется хлористое этил-(хлорме-

тил)-фенилолово (т. кип. $87^{\circ}/0,07$ мм, n_D^{20} 1,5870) и этилбис-(хлорметил)-фенилолово (т. кип. $107-108^{\circ}/0,065$ мм n_D^{20} 1,5744):



Различие в свойствах соединений диалкил-, алкилфенил- и дифенилолова проявляется также в реакциях соответствующих окисей с триметилхлорсиланом. Так, непосредственно после смешения окисей метилфенил-, этилфенил- или *n*-бутилфенилолова с триметилхлорсиланом при обычной температуре образуются дихлориды алкилфенилолова (количественный выход) и гексаметилдисилоксан. При этом каких-либо температурных изменений не наблюдается. Аналогичным образом проходит реакция с окисями диметил-⁽³⁾, диэтил- или ди-*n*-бутилолова.

В тех же условиях окись дифенилолова экзотермически реагирует с триметилхлорсиланом с образованием смеси двуххлористого дифенилолова и дихлортетрафенилдиистанноксана (выход 50%, т. пл. $181-182^{\circ}$):



Таким образом, в изученных реакциях соединения класса $R(C_6H_5)_2 SnX_2$ ведут себя подобно соединениям алифатического, а не ароматического ряда.

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

Поступило
15 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. J. Peddle, G. Redl, J. Organometal. Chem., 23, 461 (1970). ² D. Seyferth, E. G. Rochow, Inorganic Synthesis, 6, 37 (1960); K. Kramer, N. Wright, Ber., 96, 1877 (1963). ³ R. Okawara, D. G. White et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 4342 (1961).