

УДК 547.34+547.269.1+541.144.7

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНЦОВ, В. И. РАХЛИН, Р. Г. МИРСКОВ

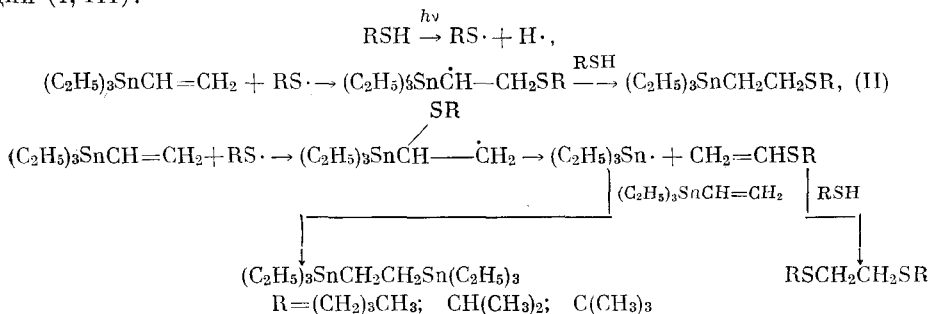
## СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ МЕРКАПТАНОВ К ТРИАЛКИЛВИНИЛСТАННАНАМ

Реакции присоединения к винилстаннанами могут служить одним из перспективных методов получения новых типов карбофункциональных оловоорганических соединений. Однако успешному протеканию этих реакций препятствует недостаточная прочность связи винильной группы с атомом олова. Так, Сейфертс (<sup>1</sup>), исследовав взаимодействие винилстаннанов с галогенами, галогеноводородами, спиртами и меркаптанами, во всех случаях выделил только продукты расщепления связи Sn—C. Это привело его к выводу, что любой реагент, способный к электрофильной атаке  $\alpha$ -углеродного атома, будет вступать в такую реакцию (т. е. расщеплять связь углерод—олово) преимущественно по отношению к реакции присоединения по кратной связи даже в условиях свободнорадикального процесса. В то же время Штамм (<sup>2</sup>) показал, что при  $-70^\circ$  и у.ф. освещения сероводород гладко присоединяется к винильным соединениям олова.

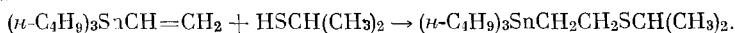
Несмотря на имеющиеся указания (<sup>1</sup>) на невозможность получения аддуктов меркаптанов к триорганилвинилстаннанами, нам удалось найти условия, в которых алкантиолы реагируют с триалкилвинилстаннанами с преимущественным образованием продуктов присоединения —  $\beta$ -(триалкилстаннил)-этилакилсульфидов. Указанная реакция протекает при  $40-50^\circ$  в запаянных ампулах из стекла «Пирекс» при небольшом избытке триалкилвинилстаннана. Процесс инициируется освещением реакционной смеси у.ф. светом (лампа ПРК-4). По данным газожидкостной хроматографии реакционная смесь, полученная при взаимодействии триэтилвинилстаннана с *n*-бутилмеркаптаном состоит из трех продуктов (отношение площадей пиков 19:60:21). Продукты реакции выделены хроматографированием на окиси алюминия и идентифицированы как бис-(триэтилстаннил)-этан (I);  $\beta$ -(триэтилстаннил)-этилбутилсульфид (II) бис-(*n*-бутилтио)-этан (III). Аналогичная картина наблюдалась при взаимодействии триэтилвинилстаннана с изопропилмеркаптаном и трет.-бутилмеркаптаном. По данным г. ж. х. содержание  $\beta$ -(триэтилстаннил)-этилакилсульфидов (II) составляло при этом 64 и 67% соответственно.

На основании полученных результатов можно предложить следующую схему механизма реакции. Как известно, скорость (и направление) реакций радикального присоединения определяется стабильностью образующегося радикала, стерической доступностью атакуемого атома углерода, а также электрофильностью (или нуклеофильностью) атакующего радикала и, следовательно, распределением электронной плотности в реагирующей молекуле. Если в случае присоединения меркаптанов к триалкилвинилстаннанами первые два фактора способствуют атаке тиольного радикала на конечный углеродный атом винильной группы и образованию продуктов нормального присоединения (II), то третий фактор способствует атаке  $\alpha$ -углеродного атома. Это связано с электрофильностью тиольного радикала и повышенной электронной плотностью на  $\alpha$ -углеродном атоме винильной группы, обусловленной сдвигом электронной плотности двойной связи в сторону атома олова вследствие эффекта  $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения

и положительным индуктивным эффектом триалкилстаннильной группы. Образующийся в этом случае радикал  $(C_2H_5)_3SnCH(SR)\dot{C}H_2$  подвергается реакции « $\beta$ -распада» с образованием триэтилстаннильного радикала и молекулы алкилвинилсульфида. Они-то, реагируя соответственно с триэтилвинилстаннаном и меркаптаном, и образуют побочные продукты реакции (I, III).



Выход основного продукта реакции (II) падает от перехода от трет.-бутилмеркаптана к изопропилмеркаптану и далее к *n*-бутилмеркаптану. Это можно объяснить как увеличением электрофильности соответствующих тильных радикалов, так и уменьшением стерических затруднений для атаки  $\alpha$ -углеродного атома. Подтверждением приведенной схемы механизма реакции служит и тот факт, что введение в молекулу триалкилвинилстаннана более объемистых бутильных радикалов вызывает исчезновение побочных продуктов. Так, при реакции три-*n*-бутилвинилстаннана с изопропилмеркаптаном получается только  $\beta$ -(три-*n*-бутилстаннил)-этилпропилсульфид



Реакция триэтилвинилстаннана с *n*-бутилмеркаптаном. Смесь 6,6 г (0,0283 мол.) триэтилвинилстаннана и 1,6 г (0,0184 мол.) *n*-бутилмеркаптана освещают у.-ф. светом в ампуле из стекла «Пирекс» лампы ПРК-4 в течение 6 час. при 40–50°. Непрореагировавший триэтилвинилстаннан отгоняют в вакууме. Остаток состоит из трех соединений (хроматография отношение площадей пиков 19:60:21). При хроматографировании на окиси алюминия второй степени активности (элюэнт — пентан) выделено: 1) 3,2 г (54%)  $\beta$ -(триэтилстаннил)-этилбутилсульфида  $(C_2H_5)_3SnCH_2CH_2S(CH_2)_3CH_3$  т. кип. 100° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5050;  $d_4^{20}$  1,1829; *MR* найдено 81,07; вычислено 81,86.

Найдено %: С 44,48; Н 8,72; S 9,99; Sn 36,89  
 $C_{12}H_{28}SSn$ . Вычислено %: С 44,6; Н 8,74; S 9,92; Sn 36,74

Спектр п.м.р.  $(CH_3CH_2)_3\overset{\beta'}{Sn}\overset{\alpha'}{CH_2}\overset{\alpha}{CH_2}\overset{\beta}{CH_2}\overset{\gamma}{CH_2}\overset{\alpha}{CH_3}$ : 9,16 $\tau$ ( $CH_3Sn$ ); 9,2 $\tau$ · ( $\beta'$ - $CH_2Sn$ ); 8,83 $\tau$ ( $CH_3CSn$ ); 8,6 $\tau$ ( $\beta$ - и  $\gamma$ - $CH_2$ ); 7,55 $\tau$ ( $\alpha$ - $CH_2S$ ); 7,30 $\tau$ · ( $\alpha'$ - $CH_2$ ). 2) 0,7 г бис-(триэтилстаннил)-этана  $(C_2H_5)_3SnCH_2CH_2Sn(C_2H_5)_3$  т. кип. 106° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5145;  $d_4^{20}$  1,3432; *MR* найдено 98,67; вычислено 99,09.

Найдено %: С 38,60; Н 7,76; Sn 53,84  
 $C_{14}H_{34}Sn_2$ . Вычислено %: С 38,23; Н 7,79; Sn 53,93

3) 0,6 г бис-(*n*-бутилтио)-этана  $CH_3(CH_2)_3SCH_2CH_2S(CH_2)_3CH_3$ , т. кип. 99° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4988. Лит. данные: т. кип. 121–124° (5 мм);  $n_D^{20}$  1,4987 (4).

$\beta$  - (Триэтилстаннил) - этил - трет. - бутилсульфид.  $(C_2H_5)_3SnCH_2CH_2C(CH_3)_3$  (выход 60%) т. кип. 101° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5015,  $d_4^{20}$  1,1751. *MR* найдено 81,07; вычислено 81,86.

Найдено %: С 44,6; Н 8,72; S 9,76; Sn 36,69  
 $C_{12}H_{23}Sn$ . Вычислено %: С 44,6; Н 8,74; S 9,92; Sn 36,74

Спектр п.м.р.:  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ : 9,16τ( $\text{CH}_2\text{Sn}$ ); 9,2τ( $\beta'$ - $\text{CH}_2\text{Sn}$ ); 7,71τ( $\beta$ - $\text{CH}_3$ ); 7,26τ( $\alpha'$ - $\text{CH}_2\text{S}$ ).

$\beta$ - (Триэтилстаннил) - этилизопропилсульфид.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\cdot\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$  (выход 54,5%), т. кип. 92° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5042;  $d_4^{20}$  1,1915;  $MR$  найдено 76,84; вычислено 77,21.

Найдено %: С 43,06; Н 8,77; S 10,25; Sn 38,63  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{SSn}$ . Вычислено %: С 42,74; Н 8,48; S 10,37; Sn 38,41

Спектр п.м.р.:  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ : 9,16τ( $\text{CH}_2\text{Sn}$ ); 9,2τ( $\beta'$ - $\text{CH}_2\text{Sn}$ ); 8,78τ( $\beta$ - $\text{CH}_3\text{C}$ ); 7,27τ( $\alpha'$ - $\text{CH}_2\text{S}$ ); 7,10τ( $\alpha$ - $\text{CHS}$ ).

В описанных условиях при взаимодействии 4,7 г (0,015 мол) трибутилвинилстаннана и 0,8 г (0,0105 мол) изопропилмеркаптана выделено 3,9 г (94%)  $\beta$ -(трибутилстаннил)-этилизопропилсульфида, т. кип. 139° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4952;  $d_4^{20}$  1,0913;  $MR$  найдено 105,12; вычислено 105,1.

Найдено %: С 51,71; Н 9,52; S 7,92; Sn 30,70  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{SSn}$ . Вычислено %: С 51,92; Н 9,74; S 8,15; Sn 30,18

Иркутский институт органической химии  
 Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
 30 X 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc., 79, 2133 (1957). <sup>2</sup> D. Seyferth, J. Org. Chem., 22, 1252 (1957). <sup>3</sup> W. Stamm, J. Org. Chem., 28, 3264 (1957). <sup>4</sup> Б. В. Айвазов, С. М. Петров и др., Физико-химические константы сераорганических соединений, М., 1964.