

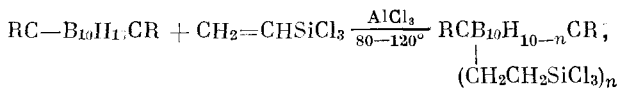
В. Н. СИРЯТСКАЯ

С *o*-, *m*- И *n*-КАРБОРАНАМИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 XII 1972)

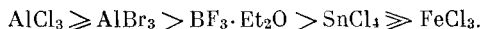
До последнего времени кремнийсодержащие карбораны могли быть получены или конденсацией С-металлоорганических производных карборанов с силанхлоридами или присоединением кремнийгидридов к С-алкенилкарборанам (1). В обоих случаях образуются соединения, в которых кремнийсодержащий радикал был связан с углеродным атомом карборанового ядра.

Мы уже предварительно сообщали, что винилтрихлорсилан в присутствии катализаторов реакции Фриделя — Крафта кремнеэтилирует карбоновое ядро по В—Н-связи ⁽²⁾.



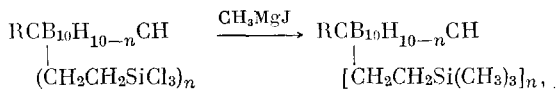
где $R=H$; *iso*-Pr, Ph; $n=1, 2, 3$.

Катализаторы этой реакции по активности можно расположить в виде



Хлорное железо оказалось неактивным.

Независимо от соотношения исходных реагентов, образуется смесь моно- ($n=1$) и ди- ($n=2$) кремнезильных производных карборанового ядра, легко разделяемая перегонкой, особенно после метиллирования:



где $n = 1, 2$.

Трисилилзамещенный карборан удалось выделить наряду с моно- и дисилилзамещенными карборанами в случае *n*-карборана, если полученную реакционную смесь без предварительной разгонки обработать метилмагниййодидом. После выделения моносилилзамещенного (X) и дисилилзамещенного карборанов (XII) разгонкой в остатке был получен три- $[\beta$ -(трихлорсил)-этил]-*n*-карборан (XIIa) в виде светло-желтой, прозрачной, очень вязкой жидкости.

Строение β -силилэтильного радикала и связь его именно с атомом бора, а не с атомом углерода карборанового ядра было доказано на основании анализа спектров и.-к., п.м.р. и масс-спектров ⁽³⁾.

В и.-к. спектрах как моно-, так дисилилзамещенных карборанов интенсивность полосы поглощения СН-связи в карборане не изменяется (3080 см^{-1}). Это указывает на то, что мы имеем дело с В-замещенными силсилкарборанами. На рис. 1 представлено несколько характерных и.-к. спектров В-силилзамещенных карборанов.

Кроме того, часть из полученных соединений была введена в реакцию с реагентами, реагирующими с активным водородом (C—H) карборанового ядра. С этой целью мы использовали недавно обнаруженную нами ⁽⁴⁾ ре-

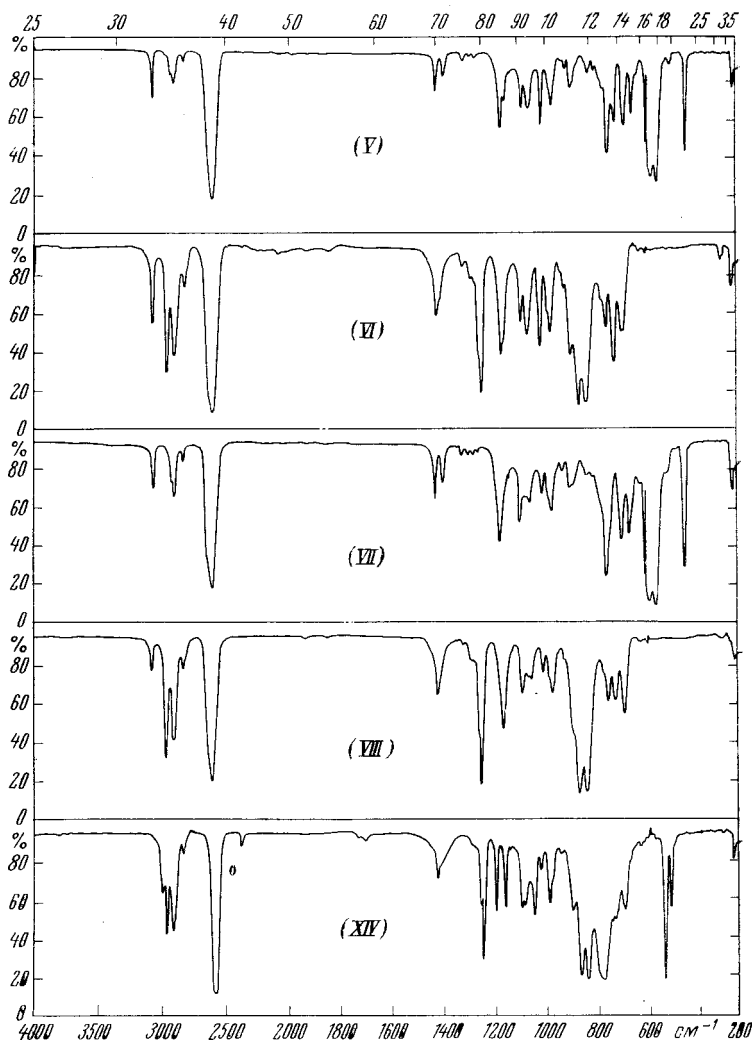
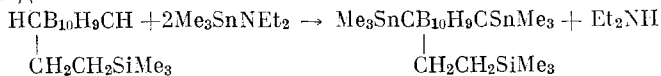


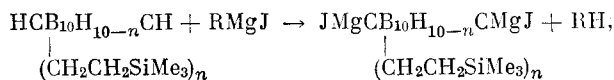
Рис. 1. И.-к. спектры В-силилзамещенных карборанов. Номера соответствуют номерам веществ в табл. 1

акцию карборанов со станныламинами и отметили выделение расчетного количества диэтиламина



В и.-к. спектре соединения XIV отсутствует полоса поглощения C—H-связи карборанового ядра и имеются полосы поглощения Sn—CH₃-связи (см. рис. 1).

Реакция с гриньяровыми реагентами, проведенная в приборе Церевитинова, позволила по объему выделившегося углеводорода количественно определить наличие СН-связей в полученных карборанах:



где R = Me, Et.

Так же была проведена реакция винилтрихлорсилана с 1,2-дифенил-о-карбораном и выделен соответствующий силилзамещенный карборан. И в

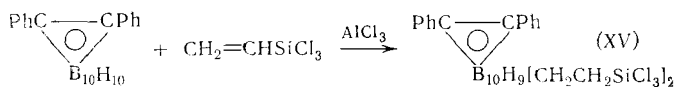
Таблица 1

Свойства силилзамещенных карборанов $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10-n}(\text{R})_n\text{CH}$

R	n	Т. кип., °C (мм)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Вы- ход, %	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %				
						C	H	B	Si	Cl		C	H	B	Si	Cl
Производные о-карборана																
I. CH ₂ CH ₂ SiCl ₃	1	138—142(1) т. пл. 29—31	1,5477		56	15,63	5,01	34,70	8,80	33,90	C ₄ H ₁₅ B ₁₀ SiCl ₃	15,72	4,94	35,36	9,19	34,79
II. CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	1	120—123(1,5)	1,5216	0,9041	60	35,05	9,71	45,90	11,20		C ₇ H ₂₄ B ₁₀ Si	34,39	9,89	44,22	11,50	
III. CH ₂ CH ₂ SiCl ₃	2	190—191(1,5)	1,5435					22,90	11,80	44,70	C ₆ H ₁₈ B ₁₀ Si ₂ Cl ₆			23,14	12,02	45,53
IV. CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	2	162—164(1,5) т. пл. 34—36				40,43	10,52		15,33		C ₁₂ H ₃₆ B ₁₀ Si ₂	41,81	10,53	31,36	16,29	
Производные м-карборана																
V. CH ₂ CH ₂ SiCl ₃	1	105—109(1)	1,5380	1,1924	60	15,94	4,95	35,50	9,40	34,80	C ₄ H ₁₅ B ₁₀ SiCl ₃	15,72	4,94	35,36	9,19	34,79
VI. CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	1	91,5—92(1,5) т. заст. —30—32	1,5145	0,8849	76	34,69	9,88	44,80	11,30		C ₇ H ₂₄ B ₁₀ Si	34,39	9,89	44,22	11,50	
VII. CH ₂ CH ₂ SiCl ₃	2	170—171(1,5)	1,5405	1,2885				22,70	11,90	44,80	C ₆ H ₁₈ B ₁₀ Si ₂ Cl ₆			23,14	12,02	45,53
VIII. CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	2	129—131(1)	1,5036	0,8791	71	44,24	10,26	32,40	15,90		C ₁₂ H ₃₆ B ₁₀ Si ₂	41,81	10,53	31,36	16,29	
Производные п-карборана																
IX. CH ₂ CH ₂ SiCl ₃	1	115—120(1,5)	1,5341	1,1919	32	16,60	4,47			34,53	C ₄ H ₁₅ B ₁₀ SiCl ₃	15,72	4,94	35,36	9,19	34,79
X. CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	1	90—95(2)	1,5110	0,8927	75	34,34	9,79				C ₇ H ₂₄ B ₁₀ Si	34,39	9,89	44,22	11,50	
XI. CH ₂ CH ₂ SiCl ₃	2	158—160(1,5)	1,5367	1,2751	—	15,87	4,15	24,00	10,30	42,00	C ₆ H ₁₈ B ₁₀ Si ₂ Cl ₆	15,42	3,88	23,14	12,02	45,53
XII. CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	2	132—134(2)	1,5025	0,8889	70	42,53	10,70				C ₁₂ H ₃₆ B ₁₀ Si ₂	41,81	10,53	31,36	16,29	
XIIa. CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	3		1,5195	—	—	44,73	10,87				C ₁₇ H ₄₉ B ₁₀ Si ₃	45,79	11,08	24,24	18,89	

7*

этом случае кремнеэтилирование протекает только по В—Н-связи карборанового ядра, не затрагивая фенильные кольца:



Продукты кремнеэтилирования карборанов и их метильные аналоги представляют собой бесцветные, перегоняющиеся в вакууме жидкости. Трихлорсилильные производные легко гидролизуются на воздухе, в то же время их триметильные аналоги устойчивы и в течение длительного времени могут храниться на воздухе без изменения.

Свойства и данные анализа синтезированных соединений представлены в табл. 1.

Все операции по синтезу кремнийсодержащих карборанов проводили в атмосфере сухого азота. Чистота синтезированных соединений контролировалась с помощью г.ж.х. на хроматографе ЛХМ-7А (длина колонки 2 м, 10% ПМС-15 000 на хромосорбе W, 225–275° С, газ-носитель — гелий).

В - (β - трихлорсилилэтил) - о - карборан (I) и бис - В - (трихлорсилилэтил) - о - карборан (III). К 15,4 г о-карборана в присутствии 7,1 г хлористого алюминия при перемешивании добавляли 17,2 г винилтрихлорсилана. Реакционную смесь постепенно нагревали до 120° и выдерживали при этой температуре два часа. После охлаждения реакционной массы до 30° добавляли 8,2 г POCl₃ и затем 200 мл сухого гексана. Гексановый раствор сливали, отгоняли гексан, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 18,1 г вещества I и 3,8 г III.

Аналогичным образом были получены соединения II, IV–XII (см. табл. 1).

1-Изопропил-В - (β - трихлорсилилэтил) - о - карборан (XIII). По этой же методике из 16,2 г винилтрихлорсилана и 18,6 г 1-изопропилкарборана в присутствии 6,7 г безводного AlCl₃ получено 12,8 г (выход 37%) XIII с т. кип. 161–165° (1 мм), n_D^{20} 1,5395.

Найдено %: С 23,91; Н 6,04; В 31,40; Cl 30,60; Si 8,10
C₇H₂₁B₁₀SiCl₃. Вычислено %: С 24,17; Н 6,09; В 31,08; Cl 30,58; Si 8,08

1,2-Бис - (триметилстаннил) - В - (β - триметилсилилэтил) - м - карборан (XIV). К 14,7 г триметилдиэтиламиностаннана добавляли 5,3 г VI и выдерживали смесь при 130–160° до прекращения выделения диэтиламина. После перегонки остатка в вакууме получено 11,2 г (выход 81%) XIV с т. кип. 170–176° С (7,5 мм), т. пл. 95–97° (из спирта) в виде белых блестящих игольчатых кристаллов.

Найдено %: С 27,85; Н 7,36; В 19,50; Si 4,93; Sn 40,80
C₁₃H₄₀B₁₀SiSn₂. Вычислено %: С 27,39; Н 7,07; В 18,97; Si 4,93; Sn 41,64

1,2-Дифенил-В-ди[β - (трихлорсилил) - этил] - о - карборан (XV). К 11 г 1,2-дифенил-о-карборана в присутствии 2,68 г безводного AlCl₃ добавили 3,5 г винилтрихлорсилана и грели 1 час при 75–100°. После обычной обработки реакционной смеси получено 4,5 г (выход 70% от теории) вещества XV в виде коричневой очень вязкой жидкости (при комнатной температуре течет) с n_D^{20} 1,5961.

Найдено %: С 35,86; Н 4,52
C₁₈H₂B₁₀Si₂Cl₆. Вычислено %: С 34,90; Н 4,23

Поступило
17 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. N. Grimes, Carboranes, N. Y.—London, 1970. ² В. Ф. Миронов, В. И. Григос и др., ЖОХ, 42, 2583 (1972). ³ В. Н. Бочкарев, А. Н. Поливанов и др., ЖОХ, 43, в. 3, 681 (1973). ⁴ В. И. Григос, А. Ф. Жигац, В. Ф. Миронов, Хим. гетероциклич. соед., № 7, 998 (1971).