

УДК 547.717+244.258.11

ХИМИЯ

В. Ф. МИРОНОВ, С. Я. ПЕЧУРИНА, В. И. ГРИГОС,  
А. Ф. ЖИГАЧ, В. Н. СИРЯТСКАЯ

## НОВЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ КАРБОРАНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 8 VII 1971)

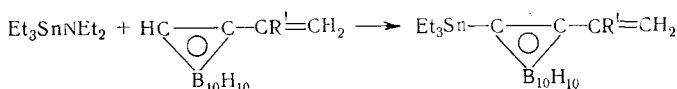
До настоящего времени станилзамещенные карбораны получались исключительно металлоорганическим путем, а именно конденсацией литийпроизводных карборанов с галогенстанными (<sup>1-5</sup>).

Мы обнаружили, что *о*-, *м*- и *п*-карбораны взаимодействуют при нагревании со станилламинами, вытесняя из них амин, по следующей схеме



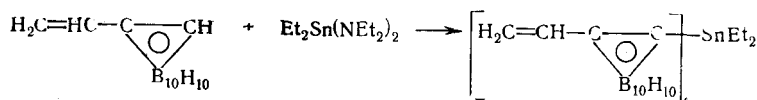
где R = Me, Et, *n*-Bu. Эту реакцию можно проводить как с применением растворителя (ксилон), так и без него. Реакция начинается заметно протекать (выделение амина) для *о*-карборана при 90—100° и выход триалкилстанил-*о*-карборанов достигает через 2—3 часа 70—75%. Необходимая температура реакции повышается, а выход соответствующих станилкарборанов понижается при переходе от орто- к мета- и паракарборанам, что хорошо согласуется с более высокой кислотностью протонов (C—H) у *о*-карборана по сравнению с *м*- и *п*-карбораном (<sup>6</sup>). Двойное станилирование *о*-, *м*- и *п*-карборанов проходит в более жестких условиях (160—180° C). Однако даже применение значительного избытка станилламина приводит к образованию смеси моно- и дистанилкарборанов, которые, впрочем, в большинстве случаев легко разделяются перегонкой.

При проведении реакции станилламинов с монозамещенными карборанами также были выделены соответствующие станилкарбораны: R' = H;



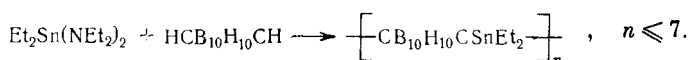
R' = H; IV (выход 40%); R' = CH<sub>3</sub>; V (выход 25%).

С еще худшим выходом вступает в реакцию 1-винил-*о*-карборан с диаминостаннаном:



XVII (Выход 13%)

Взаимодействие бис-(диэтиламино)-диэтилолова с *о*- и *м*-карбораном приводит к получению низкомолекулярных полимеров:



В этом случае реакция, вероятно, проходит не до конца, так как остаются концевые C—H- и Sn—N-связи, идентифицированные по п.-к. спектру и элементарному анализу.

Свойства станилзамещенных карборанов  $\text{RCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CR}'$ 

| № соеди-<br>нения               | R                                    | R'                | Т. кип. °C (p, мм)                              | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Найдено, % |      |       | Брутто-формула                                                  | Вычислено, % |      |       |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|------------|------------|------------|------|-------|-----------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|
|                                 |                                      |                   |                                                 |            |            | С          | Н    | В     |                                                                 | С            | Н    | В     |
| Производные <i>о</i> -карборана |                                      |                   |                                                 |            |            |            |      |       |                                                                 |              |      |       |
| I                               | H                                    | SnEt <sub>3</sub> | 125—130 (1,5)                                   | 1,5601     | 1,2102     | 28,00      | 7,50 | 30,90 | C <sub>8</sub> H <sub>23</sub> B <sub>10</sub> Sn               | 27,52        | 7,50 | 31,00 |
| II                              | SnEt <sub>3</sub>                    | SnEt <sub>3</sub> | 165—170 (0,25)                                  | 1,5508     | 1,2252     | 29,87      | 7,05 | —     | C <sub>14</sub> H <sub>47</sub> B <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> | 30,35        | 7,28 | 19,50 |
| III                             | H                                    | SnBu <sub>3</sub> | 170—179 (1,5)<br>Т. пл. 38—39,5 (из<br>гексана) | —          | —          | 39,50      | 8,80 | 24,10 | C <sub>14</sub> H <sub>38</sub> B <sub>10</sub> Sn              | 38,81        | 8,84 | 24,95 |
| IV                              | —CH=CH <sub>2</sub>                  | SnEt <sub>3</sub> | 168,5—169,5 (1,5)                               | 1,5700     | 1,1988     | 31,33      | 7,73 | —     | C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> Sn              | 32,02        | 7,52 | 28,81 |
| V                               | —C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> | SnEt <sub>3</sub> | 170—172 (2)                                     | 1,5671     | 1,2155     | 34,41      | 7,14 | 25,90 | C <sub>11</sub> H <sub>30</sub> B <sub>10</sub> Sn              | 33,95        | 7,77 | 27,78 |
| Производные <i>м</i> -карборана |                                      |                   |                                                 |            |            |            |      |       |                                                                 |              |      |       |
| VI                              | H                                    | SnMe <sub>3</sub> | 110—115 (1,5)                                   | 1,5542     | —          | 19,60      | 6,78 | 36,60 | C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> B <sub>10</sub> Sn               | 19,56        | 6,57 | 35,20 |
| VII *                           | SnMe <sub>3</sub>                    | SnMe <sub>3</sub> | 150—154 (1,5)<br>Т. пл. 58 (из мета-<br>нола)   | —          | —          | 20,97      | 5,97 | 22,90 | C <sub>8</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub>  | 20,45        | 6,01 | 23,01 |
| VIII                            | H                                    | SnEt <sub>3</sub> | 115—117 (1,5)                                   | 1,5519     | 1,1914     | 27,40      | 7,50 | 32,20 | C <sub>8</sub> H <sub>26</sub> B <sub>10</sub> Sn               | 27,52        | 7,50 | 31,00 |
| IX                              | SnEt <sub>3</sub>                    | SnEt <sub>3</sub> | 156—161 (1,5)                                   | 1,5560     | —          | 30,11      | 7,70 | 21,80 | C <sub>14</sub> H <sub>47</sub> B <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> | 30,35        | 7,28 | 19,50 |
| X                               | H                                    | SnBu <sub>3</sub> | 156—158 (1,5)                                   | 1,5309     | 1,1162     | 39,80      | 8,83 | 24,80 | C <sub>11</sub> H <sub>38</sub> B <sub>10</sub> Sn              | 38,81        | 8,84 | 24,95 |
| XI *                            | SnBu <sub>3</sub>                    | SnBu <sub>3</sub> | 232—235 (1,5)                                   | 1,5335     | 1,1542     | 43,03      | 8,45 | —     | C <sub>26</sub> H <sub>64</sub> B <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> | 43,24        | 8,93 | 14,97 |
| XII                             | SnEt <sub>3</sub>                    | SnBu <sub>3</sub> | 225—230 (2)                                     | 1,5361     | 1,1952     | 37,85      | 8,26 | 18,50 | C <sub>20</sub> H <sub>52</sub> B <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> | 37,65        | 8,21 | 16,94 |
| Производные <i>п</i> -карборана |                                      |                   |                                                 |            |            |            |      |       |                                                                 |              |      |       |
| XIII                            | H                                    | SnMe <sub>3</sub> | Т. пл. 139—139,5<br>(из метанола)               | —          | —          | 21,78      | 6,54 | 22,90 | C <sub>8</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub>  | 20,45        | 6,01 | 23,01 |
| XIV                             | SnMe <sub>3</sub>                    | SnMe <sub>3</sub> |                                                 |            |            |            |      |       |                                                                 |              |      |       |
| XV                              | H                                    | SnEt <sub>3</sub> | 120 (1,5)                                       | 1,5481     | 1,2155     | 28,10      | 7,45 | 30,20 | C <sub>8</sub> H <sub>26</sub> B <sub>10</sub> Sn               | 27,52        | 7,50 | 31,00 |
| XVI                             | SnEt <sub>3</sub>                    | SnEt <sub>3</sub> | 220—224 (1,5)<br>Т. пл. 51                      | —          | —          | 30,47      | 7,24 | 19,40 | C <sub>14</sub> H <sub>40</sub> B <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> | 30,35        | 7,28 | 19,50 |

\* По литературным данным (6).

Для всех синтезированных соединений были сняты и.к. спектры. В спектрах всех станнилкарборанов характерными являются полосы поглощения В—Н-связи ( $\sim 2600 \text{ см}^{-1}$ ) и Sn—С-связи ( $500\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ ), а для монозамещенных станнилкарборанов присутствует еще полоса погло-

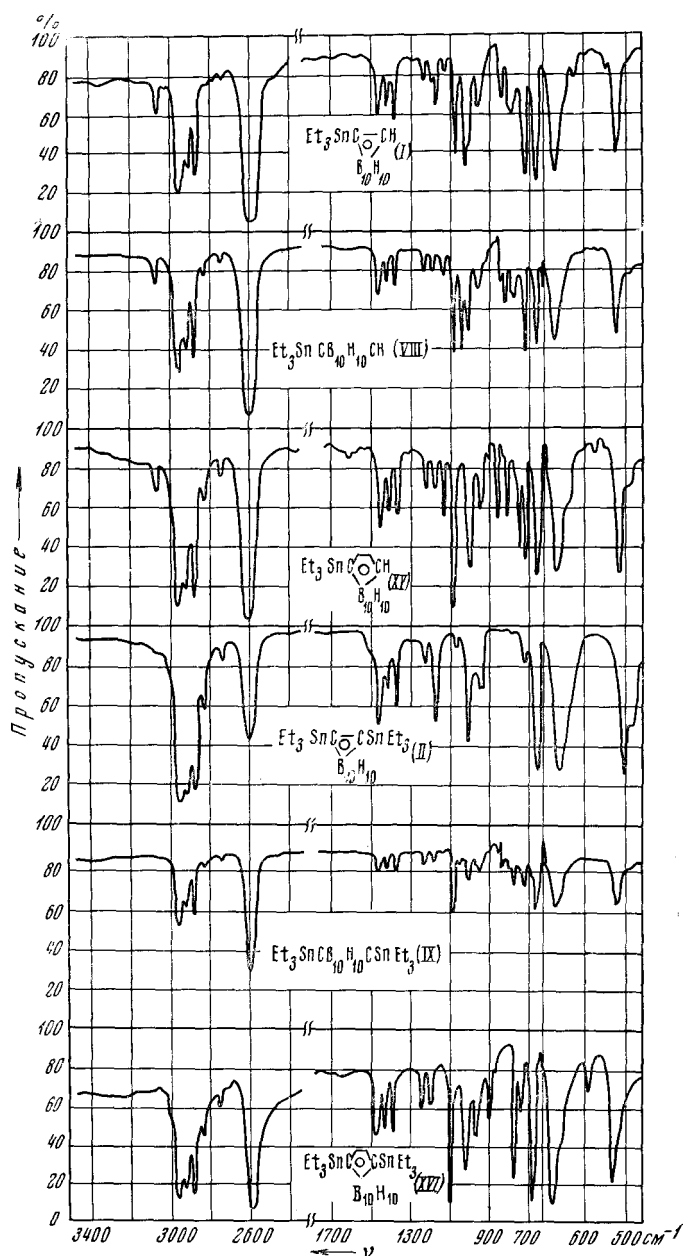


Рис. 1. И.к. спектры станниламещенных карборанов

щения С—Н-связи ( $3060\text{--}3090 \text{ см}^{-1}$ ). На рис. 1 представлено несколько характерных и.к. спектров станниламещенных карборанов. Чистота синтезированных соединений контролировалась с помощью г.ж.х. на хроматографе ЛХМ-7А (длина колонки 2 м, 10% ПЭГ 20 000 на хромосорбе W,  $225\text{--}250^\circ$ , газ-носитель — гелий). Свойства и данные анализа синтезированных соединений представлены в табл. 1.

И.-к. спектры снимали на спектрофотометре UR-10. Все операции по синтезу оловосодержащих карборанов проводили в атмосфере сухого азота.

Триэтилстаннил-*о*-карборан (I). К 6,8 г триэтилдиетил-аминостаннана было добавлено 1,75 г *о*-карборана. Наблюдалось саморазогревание реакционной смеси до 35°. Затем смесь выдерживали 2 час. при 110—120° до прекращения выделения диэтиламина и остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,2 г (75%) I.

Триэтилстаннил-*м*-карборан (VIII) и ди-(триэтил-станнил)-*м*-карборан (IX). К 6,8 г триэтилдиетиламиностаннана добавляли 2,8 г *м*-карборана. Саморазогревания не наблюдалось. Растворение *м*-карборана и выделение диэтиламина происходит лишь при 130—135°. Далее нагревали реакционную смесь в течение 2 час. при 140—150°. После разгонки остатка в вакууме получено 4,2 г (60%) VIII и 0,9 г IX.

Аналогичным образом были получены соединения II—XI и XIII—XVI (табл. 1).

Триэтилстаннилтрибутилстаннил-*м*-карборан (XII). Из 10,8 г трибутилстаннил-*м*-карборана и 9,12 г триэтилстаннилдиетил-аминостаннана получено 11,8 г (74,4%) XII, который был также получен в аналогичных условиях из триэтилстаннил-*м*-карборана с трибутилдиетиламиностаннана.

Ди-(винил-*о*-карборанил)-диэтилолово (XVII). Смесь 5 г диэтиламинодиэтилстаннана и 2,5 г 1-винил-*о*-карборана нагревали 5 час. при 110—120° и остаток затем перегоняли. Получено 1 г (13%) вещества XVII с т. кип. 168—174° (2 мл),  $n_D^{20}$  1,5562, т. пл. 38°.

Найдено %: С 29,00; Н 7,40  
C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>B<sub>20</sub>Sn. Вычислено %: С 28,00; Н 7,05

Полимер диэтилстаннил-*о*-карборана. 12 г (0,0375 мол.) диэтиламинодиэтилстаннана и 4,6 г (0,0310 мол.) *о*-карборана нагревали 4 час. при 130—140° до прекращения выделения диэтиламина. После удаления в вакууме (1,5 мм) непрореагировавших *о*-карборана и диэтиламинодиэтилстаннана получили коричневое неперегоняющееся масло. Его прогревали несколько часов при 150—170° в вакууме. Молекулярный вес остатка (в бензоле) ~ 2000.

Найдено %: С 23,90; Н 6,85  
—[—C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>B<sub>10</sub>Sn—]<sub>n</sub>—. Вычислено %: С 22,60; Н 6,32

Полимер диэтилстаннил-*м*-карборана. 12 г (0,0375 мол.) *м*-карборана нагревали 5 час., с отгонкой диэтиламина, поднимая температуру от 130 до 160°. На следующий день грели еще 7 час. при 160—180°. После отгонки непрореагировавшего аминостаннана и легколетучих фракций в вакууме получен полимер —[—Et<sub>2</sub>SnCB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C—]<sub>n</sub>— темно-вишневого цвета с мол.вес 2100 (в бензоле).

Найдено %: С 24,03; Н 6,85  
—[—C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>B<sub>10</sub>Sn—]<sub>n</sub>—. Вычислено %: С 22,60; Н 6,32

Поступило  
2 VII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. I. Zakharkin, V. I. Bregadze, O. Yu. Okhlobystin, J. Organometal. Chem., 4, 211 (1965). <sup>2</sup> H. Schroeder, S. Papetti et al., Inorg. Chem., 8, 2444 (1969). <sup>3</sup> H. Schroeder, Inorg. Macromol., Rev., 1, 45 (1970). <sup>4</sup> S. Bresadola, F. Rossetto, I. Tagliavini, Ann. chim., 58, 597 (1968). <sup>5</sup> S. Bresadola, J. Plazzogna et al., Gazz. chim. ital., 100, 175 (1970). <sup>6</sup> D. Grafstein, J. Dvorka, Inorg. Chem., 2, 1128 (1963).