

УДК 542.957.1:546.811:547.514.72

ХИМИЯ

Н. Д. КОЛОСОВА, Н. Н. ЗЕМЛЯНСКИЙ, А. А. АЗИЗОВ, Ю. А. УСТЫНЮК,
Н. П. БАРМИНОВА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

СИНТЕЗ ХЛОРИДОВ ТРИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-, АЛКИЛ- И ФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛОЛОВА

Соединения типа $(C_5H_5)_3SnX$, $R_2(C_5H_5)SnX$, $R(C_5H_5)_2SnX$ и $R(C_5H_5)SnX_2$ неизвестны. Нами найдено, что при соблюдении соответствующих условий оловоорганические хлориды указанных типов могут быть получены теми же методами, которые применяются для синтеза оловоорганических хлоридов алифатического или алкилароматического ряда⁽¹⁻³⁾.

Так, хлористое трициклопентадиенилолово получено постепенным прибавлением 2,36 г (1 мол) свежеперегнанного хлорного олова в 6 мл сухого CCl_4 к раствору 10,28 г (3 мол.) тетрациклопентадиенилолова в 30 мл того же растворителя. Смесь нагревают при 50° в течение 10 мин., отфильтровывают от небольшого количества смолы темно-вишневого цвета, и фильтрат упаривают в вакууме до начала обильной кристаллизации осадка. Получают 9,15 г (72,3%) хлористого трициклопентадиенилолова в виде кристаллов желтого цвета с т. пл. $83-84^\circ$.

Найдено %: C 51,40; H 4,32; Cl 9,83; Sn 34,17
 $C_{15}H_{15}ClSn$. Вычислено %: C 51,55; H 4,30; Cl 10,16; Sn 33,99

К хлоридам диалкил- и дифенилциклопентадиенилолова приводит реакция⁽⁴⁾:



Эквимолекулярные количества реагентов смешивают при комнатной температуре. На следующий день образующиеся вещества очищают молекулярной перегонкой. Таким образом получены: хлористое диметилциклопентадиенилолово, выход 92,7%, т. кип. $40^\circ/0,04$ мм (здесь и в дальнейшем указана температура бани);

Найдено %: C 33,89; H 4,32; Cl 14,41; Sn 47,79
 $C_7H_{11}ClSn$. Вычислено %: C 33,71; H 4,41; Cl 14,25; Sn 47,63

хлористое диэтилциклопентадиенилолово, выход 93,5%, т. кип. $50^\circ/6 \cdot 10^{-3}$ мм;

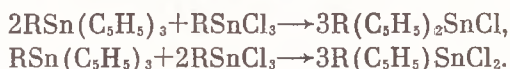
Найдено %: C 39,10; H 5,39; Cl 12,51; Sn 42,68
 $C_8H_{15}ClSn$. Вычислено %: C 38,96; H 5,45; Cl 12,80; Sn 42,80

хлористое циклопентадиенилдифенилолово получено нагреванием при 90° в течение 40 мин. 2,7245 г (1 мол.) дициклопентадиенилдифенилолова с 2,3265 г (1 мол.) двуххлористого дифенилолова. Выход 4,32 г (85,5%), т. кип. $120^\circ/8 \cdot 10^{-4}$ мм;

Найдено %: C 54,44; H 4,06; Cl 9,82; Sn 31,63
 $C_{17}H_{15}ClSn$. Вычислено %: C 54,16; H 4,02; Cl 9,51; Sn 31,81

Что касается хлоридов алкил-⁽⁵⁾ и фенилдициклопентадиенилолова, а также дихлоридов алкил- и фенилциклопентадиенилолова, то для их син-

теза применялось следующее сочетание компонентов:



Интересно отметить, что прибавление треххлористого метиллолова к метилтрициклопентаденилолову сопровождается некоторым понижением температуры, тогда как в случае соответствующих этильных и фенильных соединений происходит экзотермическая реакция. Все реакции заканчиваются при комнатной температуре. Анализ реакционных смесей спектроскопией п.м.р. показывает, что образующиеся продукты представляют собой практически чистые хлориды алкил- или фенилциклопентаденилолова. Эти вещества могут быть дополнительно очищены молекулярной перегонкой. Так получены: хлористое метилдидициклопентаденилолово, выход 90,5%, т. кип. $70^\circ/7 \cdot 10^{-4}$ мм;

Найдено %: C 44,19; H 4,36; Cl 11,92; Sn 39,69
 $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClSn}$. Вычислено %: C 44,12; H 4,34; Cl 11,87; Sn 39,67

хлористое этилдидициклопентаденилолово, выход 93,8%, т. кип. $80-85^\circ/8 \cdot 10^{-4}$ мм;

Найдено %: C 45,87; H 4,81; Cl 11,51; Sn 38,19
 $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClSn}$. Вычислено %: C 45,98; H 4,79; Cl 11,32; Sn 37,91

хлористое дидициклопентаденилфенилолово, выход 88,6%, т. пл. $66-67^\circ$ (из гексана);

Найдено %: C 53,31; H 4,03; Cl 10,04; Sn 32,96
 $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClSn}$. Вычислено %: C 53,16; H 4,15; Cl 9,83; Sn 32,87

двухлористое метилциклопентаденилолово, выход 94,4%, т. кип. $45-48^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ мм;

Найдено %: C 26,76; H 2,89; Cl 26,48; Sn 44,13
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Sn}$. Вычислено %: C 26,69; H 2,97; Cl 26,33; Sn 44,01

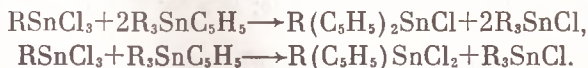
двухлористое этилциклопентаденилолово, выход 93,7%, т. кип. $53-56^\circ/3 \cdot 10^{-2}$ мм;

Найдено %: C 29,73; H 3,48; Cl 24,90; Sn 41,70
 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Sn}$. Вычислено %: C 29,61; H 3,53; Cl 25,02; Sn 41,84

Двухлористое фенилциклопентаденилолово, жидкость желтого цвета, которая при нагревании до $80-90^\circ$ в вакууме $7 \cdot 10^{-4}$ мм разлагается, не перегоняясь;

Найдено %: C 40,03; H 2,89; Cl 21,63; Sn 35,56
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Sn}$ Вычислено %: C 39,80; H 3,01; Cl 21,41; Sn 35,79

Хлористое алкилдидициклопентаденилолово и двухлористое алкилциклопентаденилолово, как показано нами на примере соответствующих этильных соединений, образуются также в результате следующих реакций:



Образующееся в качестве побочного продукта хлористое триэтилолово отгоняют в вакууме и циклопентаденильное соединение очищают молекулярной перегонкой. Следует подчеркнуть, что хлориды трициклопентаденил-, алкил- и фенилциклопентаденилолова легко разлагаются на воздухе. Их синтез и очистка проводились в атмосфере сухого аргона в защищенной от действия света аппаратуре.

Строение всех полученных соединений подтверждено спектрами п.м.р. (табл. 1). Наличие синглета в области циклопентаденильных протонов

Таблица 1

Соединение	Химические сдвиги соответствующих протонов *, м.д.			
	C ₅ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
(C ₅ H ₅) ₃ SnCl	6,00 с.	—	—	—
(CH ₃) ₂ (C ₅ H ₅)SnCl	6,13 с.	0,2 с.	—	—
(C ₂ H ₅) ₂ (C ₅ H ₅)SnCl	6,17 с.	—	1,17 м.	—
(C ₆ H ₅) ₂ (C ₅ H ₅)SnCl	6,19 с.	—	—	7,30 м.
(CH ₃)(C ₅ H ₅) ₂ SnCl	6,66 с.	0,44 с.	—	—
(C ₂ H ₅)(C ₅ H ₅) ₂ SnCl	6,03 с.	—	1,0 м.	—
(C ₆ H ₅)(C ₅ H ₅) ₂ SnCl	6,16 с.	—	—	7,23 м.
(CH ₃)(C ₅ H ₅)SnCl ₂	6,38 с.	0,57 с.	—	—
(C ₂ H ₅)(C ₅ H ₅)SnCl ₂	6,36 с.	—	1,21 м.	—
(C ₆ H ₅)(C ₅ H ₅)SnCl ₂	6,20 с.	—	—	7,18 с.

* с. — синглет; м. — мультиплет.

указывает на протекание в исследованном ряду соединений быстрой вырожденной металлотропной перегруппировки по циклопентадиенильному кольцу по механизму 1,2-сдвига (6).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский и др., Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец, «Наука», 1968. ² Л. С. Мельниченко, Н. Н. Землянский, К. А. Кочешков, ДАН, т. 190, 597 (1970). ³ Л. С. Мельниченко, Н. Н. Землянский и др., ДАН, т. 198, 1094 (1971). ⁴ К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 959. ⁵ К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 5. ⁶ К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 738.