

УДК 542.957.1:546.811:547.514.72

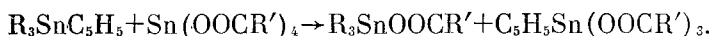
ХИМИЯ

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

СИНТЕЗ ТРИАЦИЛАТОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛОЛОВА И (ХЛОР)-АЦЕТАТА ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛОЛОВА

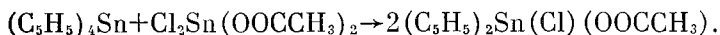
Соединения типа $C_5H_5SnX_3$ и $(C_5H_5)_2SnX_2$ неизвестны. Имеющиеся в литературе (см., например, обзорные статьи (¹, ²)) сведения о треххлористом циклопентаденилолове и двуххлористом дициклопентаденилолове ошибочны. В оригинале патента (³), на реферат которого ссылаются авторы этих работ, речь идет о треххлористом циклопентил- и двуххлористом циклопентаметиленолове, а не о соответствующих хлоридах циклопентаденилолова.

С целью синтеза соединений типа $C_5H_5SnX_3$ и $(C_5H_5)_2SnX_2$ нами исследованы реакции перераспределения радикалов, а также реакции тетрациклопентаденилолова с органическими кислотами. Найдено, что триацилаты циклопентаденилолова образуются при взаимодействии триалкилциклопентаденилолова с тетраацилатами олова (⁴):



Синтез проводят при 85—90° в течение 30—40 мин. Ацилат триалкилолова отгоняют в вакууме, а остаток очищают молекулярной перегонкой или пропусканием через колонку, наполненную прокаленным силикагелем. Выходы продуктов составляют 85—90%.

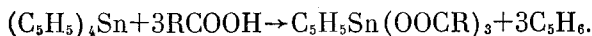
Попытки синтеза соединений типа $(C_5H_5)_2SnX_2$ взаимодействием четыреххлористого олова или тетраацилатов олова с тетрациклопентаденил- или диалкилдициклопентаденилоловом не приводят к образованию индивидуальных веществ. В отличие от этого при реакции (дихлор)-диацетата олова с тетрациклопентаденилоловом получен чистый (хлор)-ацетат дициклопентаденилолова:



При 80° реакция проходит за 15 мин.

Что касается реакции тетрациклопентаденилолова с органическими кислотами, то в течение нескольких часов при комнатной температуре тетрациклопентаденилово не реагирует с уксусной кислотой, а при нагревании с 2 мол. кислоты в среде инертных органических растворителей или без них по данным спектра п.м.р. образуется смесь тетрациклопентаденилолова, триацилата циклопентаденилолова и, по-видимому, диацилата дициклопентаденилолова. Двукратная молекулярная перегонка не изменяет соотношения компонентов этой смеси.

Нагревание при 85—90° тетрациклопентаденилолова с 3 мол. или избытком органической кислоты приводит к триацилатам циклопентаденилолова (⁴):



Полученные соединения охарактеризованы элементным анализом и спектрами п.м.р. (табл. 1). Изучены масс-спектры трипропионата и три-

изобутирата циклопентаденилолова (5):

$C_5H_5Sn(OOCC_2H_5)_3$										
m/e		339	331	301	283	257	237	222	193	185
M^+ , m/e 404, %		100	42	1,3	3,3	10	4,7	4,7	83	24
$(W_M = 0,06\%)*$										
m/e		74	73	58	57	56	55	45	40	39
M^+ , m/e 404, %		18	6,7	1,0	4,7	14	2,0	1,3	0,6	1,7
$(W_M = 0,06\%)*$										

$C_5H_5Sn(OOCC_3H_7-изо)_3$												
m/e		381	359	337	329	311	295	271	207	185	137	
M^+ , m/e 446, %		100	37	9,7	6,5	4,8	3,2	9,7	90	11	35	
$(W_M = 0)*$												
m/e		120	88	73	71	66	65	43	42	41	40	39
M^+ , m/e 446, %		4,8	6,5	21	6,5	22	27	67	4,8	22	3,2	15
$(W_M = 0)*$												

Отсутствие в масс-спектре триизобутирата циклопентаденилолова молекулярного иона можно объяснить большей вероятностью разрыва связи C_5H_5-Sn по сравнению с таковой для трипропионата циклопентаденилолова. Все синтезы проводились в атмосфере сухого аргона.

Трипропионат циклопентаденилолова. а) Смесь 0,036 мол. тетрапропионата олова и 0,036 мол. трипропилциклопентаденилолова ** нагревают при 80—85° до образования прозрачного расплава,

Таблица 1

Химические сдвиги соответствующих протонов в шкале (δ , м.д.) *

Соединение	C_5H_5	$CH_2(CH)$	CH_3
$C_5H_5Sn(OOCC_2H_5)_3$	6,00(с.)	2,3(кв.)	1,13(т.)
$C_5H_5Sn(OOCC_3H_7-изо)_3$	6,07(с.)	2,60(сеп.)	1,20(д.)
$(C_5H_5)_2Sn(Cl)(OCCCH_3)$	6,00(с.)	—	2,56(с.)

* с.— синглет; кв.— квадруплет; сеп.— септет; т.— триплет; д.— дублет.

а затем еще 15 мин. Колбу соединяют с насадкой Вюрца и пропионат трипропилолова отгоняют в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм при температуре бани 80—90°. Получают 99,1% пропионата трипропилолова в виде белоснежных кристаллов с т. пл. 72—73°, что соответствует литературным данным (1). Остаток после отгонки пропионата трипропилолова растворяют в бензоле и пропускают через колонку длиной 25 см и диаметром 8 мм, наполненную прокаленным силикагелем (элюент — бензол). Раствор выдерживают в вакууме 1 мм до постоянного веса. Выход трипропионата циклопентаденилолова 87%.

Анализ полученного соединения соответствует формуле $C_{14}H_{20}O_6Sn$. Трипропионат циклопентаденилолова представляет собой вязкую жидкость светло-желтого цвета сравнительно устойчивую на воздухе.

б) Смесь 0,0273 мол. тетрациклопентаденилолова и 0,0819 мол.+5% избытка пропионовой кислоты нагревают при температуре бани 85—90° в течение 30 мин. Избыток пропионовой кислоты и выделившийся в результате реакции циклопентадиен отгоняют в вакууме 1 мм над щелочью. Остаток очищают молекулярной перегонкой в вакууме $8 \cdot 10^{-4}$ мм при тем-

* Стабильность молекулярных ионов к распаду.

** Везде *n*-пропил.

пературе бани 130—140°. Выход трипропионата циклопентадиенилолова 93,2%.

Найдено %: С 41,64; Н 4,94; Sn 29,27

Триизобутират циклопентадиенилолова. а) Вещество получено аналогично предыдущему из 0,045 мол. тетраизобутирата олова и 0,045 мол. трипропилциклопентадиенилолова. Выход изобутирата трипропилолова 93,7%, т.пл. 75—76° из гексана.

Анализ вещества соответствует формуле $C_{13}H_{28}O_2Sn$. Из остатка после отгонки изобутирата трипропилолова получают 90,5% триизобутирата циклопентадиенилолова с т.кип. 120° (температура бани)/ $3 \cdot 10^{-3}$ мм.

Найдено %: С 45,76; Н 5,98; Sn 26,47
 $C_{17}H_{26}O_6Sn$. Вычислено %: С 45,95; Н 5,89; Sn 26,67

б) Триизобутират циклопентадиенилолова получен также из 0,0242 мол. тетрациклопентадиенилолова и 0,0726 мол. изомасляной кислоты в условиях, описанных для синтеза трипропионата циклопентадиенилолова. Выход 94,5%, т.кип. 120° (температура бани)/ $3 \cdot 10^{-3}$ мм.

Найдено %: С 45,88; Н 5,92; Sn 26,65

(Хлор)-ацетат дициклопентадиенилолова. Смесь 0,0164 мол. (дихлор)-диацетата олова и 0,0164 мол. тетрациклопентадиенилолова нагревают при 80° в течение 20 мин. По охлаждении до комнатной температуры содержимое колбы представляет собой вязкую воскообразную массу желтого цвета, которая через несколько дней полностью закристаллизовывается. 2 г вещества растворяют в 15 мл CCl_4 , если нужно фильтруют, и растворитель отгоняют в вакууме. Получают чистый (хлор)-ацетат дициклопентадиенилолова в виде аморфного порошка желтого цвета. При нагревании до 45—48° вещество смокает, разлагается при 108—110°. Элементный анализ вещества соответствует формуле $C_{12}H_{13}O_2ClSn$.

(Хлор)-ацетат дициклопентадиенилолова хорошо растворяется на холоду в ацетоне, этилацетате, диоксане, хлороформе, CCl_4 , ароматических углеводородах, татрагидрофуране, при нагревании — в гексане и петролейном эфире. В метиловом и этиловом спиртах и эфире не растворяется даже при нагревании.

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

Поступило
11 III 1974

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Ингам, С. Розенберг и др., Оловоорганические и германийорганические соединения, ИЛ, 1962. ² E. W. Abel, M. O. Dunster, A. Waters, J. Organomet. Chem., v. 49, 287 (1973). ³ H. E. Ramsden, U. S. Pat. 2 873 287, 1959. ⁴ К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 738. ⁵ А. А. Азизов, П. И. Захаров и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 960.