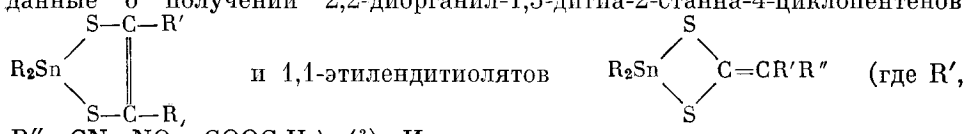


Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, Р. Г. МИРСКОВ,
О. С. ИЩЕНКО, С. П. СИТНИКОВА, Е. О. ЦЕТЛИНА

ОРГАНИЛ-(ВИНИЛТИО)-СТАННАНЫ

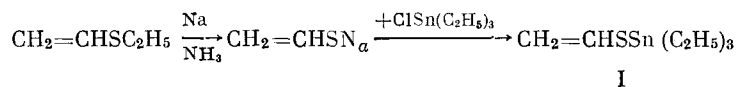
В отличие от хорошо изученных соединений, содержащих группировку $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{M}-\text{O}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ (M=Si, Ge, Sn) ⁽¹⁾, сведения о синтезе и свойствах

аналогичных производных с группировкой $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{M}-\text{S}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ почти полностью отсутствуют. Нам известны только очень неполные патентные данные о получении 2,2-диорганил-1,3-дитиа-2-станна-4-циклопентенов



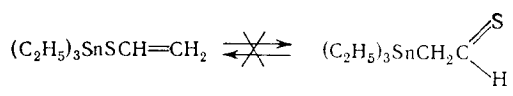
R''=CN; NO₂; COOC₂H₅) ⁽²⁾. Имеется также указание на возможность образования R₃SnSCH=CHSSnR₃ ⁽³⁾.

Нами найдены пути синтеза ранее неизвестных типов органил-(винилтио)-станнанов. Триэтил-(винилтио)-станнан (I) получен с выходом 64% из винилтиолята натрия и триэтилхлорстаннана по схеме:



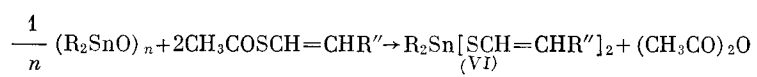
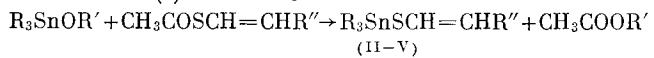
Соединение I (табл. 1) представляет собой бесцветную подвижную жидкость, в и.-к. спектре которой валентным колебаниям двойной связи соответствует сильная полоса 1582 см⁻¹. В спектре имеются также полосы валентных и деформационных колебаний =CH винильной группы в области 3090 и 960 см⁻¹ соответственно.

Спектр п.м.р. этого соединения (табл. 2) также подтверждает его структуру. Триэтил-(винилтио)-станнан (I), в отличие от известного его кислородного аналога — трипропил-(винилокси)-станнана ⁽⁴⁾, является достаточно стабильным соединением, не склонным к таутомерным превращениям по схеме:



Это можно объяснить большей прочностью связи Sn—S по сравнению со связью Sn—O вследствие дополнительного d_π-p_π-связывания атома олова с атомом серы ⁽⁵⁾.

β-Замещенные винилтиостаннаны (II—VI) табл. 1) получены нами реакцией сложных эфиров тиолкарбоновых кислот с триалкилалкоксистаннанами, триалкилстаннанолами, гексаалкилдистанноксананами или полидиалкилстанноксанами ⁽⁶⁾ по схеме:



R=C₂H₅, C₄H₉; R'=H, CH₃, Sn(C₂H₅)₃; R''=C₄H₉, C₆H₅, Si(C₂H₅)₃.

Физико-химические константы органил-(винилтрио)-станнанов

Т а б л и ц а 1

№	Формула соединения	Выход, %	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Найдено, %					Формула	Вычислено, %				
						найд.	выч.	C	H	S	Si	Sn		C	H	S	Si	Sn
I	$\text{CH}_2=\text{CHSSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	50,0	88—89	1,5375	1,3206	62,70	62,95	36,35	6,88	11,86	—	44,95	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{SSn}$	36,27	6,84	12,10	—	44,81
II	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHSSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	60,0	100—101	1,5248	1,2074	81,54	81,43	44,57	7,86	10,47	—	37,17	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{SSn}$	44,86	8,10	9,97	—	37,07
III	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHSSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	57,0	153—156	1,5109	1,0977	109,77	109,43	53,43	9,16	7,91	—	28,81	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{SSn}$	53,33	9,38	7,90	—	29,38
IV	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHSSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	80,0	143—144	1,6094	1,2892	87,27	91,66	49,30	6,53	9,31	—	34,59	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{SSn}$	49,31	6,50	9,40	—	34,81
V	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}=\text{CHSSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	86,0	136 (2)	1,5217	1,1535	100,38	100,23	43,78	8,29	8,05	7,38	31,18	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{SSiSn}$	44,34	8,51	8,45	7,41	31,30
VI	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHS})_2\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	44,0	190—192	1,5385	1,1310	128,25	128,32	51,58	8,49	13,47	—	25,34	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{S}_2\text{Sn}$	51,84	8,64	13,82	—	25,70

Параметры спектров я.м.р. триалкил-(органилвинилтрио)-станнанов $\text{R}-\underset{\text{A}}{\text{C}}=\underset{\text{B}}{\text{C}}\text{HSSnR}'$

Т а б л и ц а 2

№	R	R'	$\tau_{\text{дис.}}^{\text{м.д.}}$		$J_{\text{AB}}^{\text{дис.}}$	$\tau_{\text{транс.}}^{\text{м.д.}}$		$J_{\text{AB}}^{\text{транс.}}$	$\tau, \text{м.д.}$ CH_3Sn	$\tau, \text{м.д.}$ CH_3CSn	$\tau_{\text{R}}, \text{м.д.}$	$J_{\text{R}}, \text{Гц}$	дис/транс	$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{см}^{-1}$
			A	B		A	B							
I	H	C_2H_5	4,83	3,75	9,0	4,66	—	—	8,87	8,74	—	$J_{\text{AC}}^{\text{геом.}} = \text{C} \begin{matrix} \text{M} \\ \text{M} \end{matrix}$	—	1580
II*	C_4H_9	C_2H_5	4,35	4,09	8,9	4,25	4,18	19,8	9,48	8,73	τ_f 8,93	$J_{\text{AC}} \quad J_{\text{BC}}$	1/1	1600
											τ_{ED} 8,63 τ_{C} 7,75	дис 6,8 транс 7,0	дис 1,4 транс 1,0	
III*	C_4H_9	C_4H_9	4,37	4,16	9,5	4,24	4,24	—	8,67	9,09	τ_f 9,09	$J_{\text{AC}}^{\text{дис.}} 7,0 \quad J_{\text{BC}}^{\text{дис.}} 2,0$	3/1	1605
IV	C_6H_5	C_2H_5	3,54	3,76	10,0	3,35	3,35	—	8,85	8,72	2,19—3,16	—	1/2	1565
V	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	C_2H_5	4,42	3,07	12,0	4,14	3,51	17,0	8,99	8,73	$\tau_{\text{CH}_3\text{Si}}$ 9,38 $\tau_{\text{CH}_3\text{CSi}}$ 9,08	—	1/5	1580
VI*	C_4H_9	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	4,25	3,95	9,0	4,10	4,10	—	9,16	9,08	τ_f 9,08 τ_{ED} 8,64 τ_{C} 7,89	$J_{\text{AC}}^{\text{дис.}} 7,0$ $J_{\text{BC}}^{\text{дис.}} 0,9$	2/1	1602

Г Е D C A B
* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSSnR}_3$

Все эти реакции протекают с саморазогреванием и завершаются при 120–140° за 3–5 час. Выход соединений II–VI достигает 86%. Исходные органилвинилтиоацетаты в виде смеси цис- и транс-изомеров получены путем свободнорадикального присоединения тиолуксусной кислоты к соответствующим органилацетиленам (7). По данным п.м.р., соотношение цис- и транс-форм в исходных органилвинилтиоацетатах и полученных из них соединениях II–VI обычно не сохраняется. В и.к. спектрах веществ II–VI имеются полосы поглощения винильной группы в области 1570–1600 см⁻¹. Внеплоскостным деформационным колебанием винильной группы отвечают полосы поглощения в области 675–695 см⁻¹ для цис-изомеров и 945–960 см⁻¹ — для транс-изомеров.

Исходные гексен-1-илтиоацетат и β-фенилвинилтиоацетат получены по (7), этилвинилсульфид по (8). β-Триэтилсиллвинилтиоацетат синтезирован нагреванием смеси 3,8 г тиолуксусной кислоты, 7,0 г триэтилэтилсиллана и 0,1 г азобисизобутиронитрила в течение 1 часа при 120°. Вакуумной разгонкой выделено 6,1 г (60,0%) β-триэтилсиллвинилтиоацетата с т. кип. 78° (1,5 мм), n_D^{20} 1,4918; d_4^{20} 0,9267. MR_D найдено 66, 73, вычислено 65, 49.

Найдено %: C 56,63; H 9,63; S 12,63; Si 13,65
 $C_{10}H_{20}OSSi$. Вычислено %: C 55,44; H 9,24; S 12,10; Si 14,81

Спектр п.м.р. (смесь цис- и транс-изомеров, 1:1); цис-форма $\tau=4,15$ и 4,27 м.д. $J_{HH}^{cis} = 13,5$ гц; транс-форма $\tau=4,05$ и 3,00 м.д. $J_{HH}^{trans} = 19,0$ гц. Одновременно выделено 2,35 г (17,2%) триэтилсилл-1,2-дитиоацетилената $(C_2H_5)_3SiCH(SCOCH_3)-CH_2SCOCH_3$, с т. кип. 126–128° (2 мм), n_D^{20} 1,5145; d_4^{20} 1,0458.

Найдено %: C 50,62; H 8,38; S 21,34; Si 9,75
 $C_{12}H_{24}O_2S_2Si$. Вычислено %: C 49,07; H 8,23; S 21,83; Si 9,53

MR_D найдено 84, 65, вычислено 83, 16.

Триэтл-(винилтио)-станнан(I). К раствору 23 г натрия в 200 мл жидкого аммиака добавляют 42 г этилвинилсульфида. Избыток натрия нейтрализуется 28 г хлористого аммония. К образовавшемуся винилтиоляту натрия небольшими порциями приливают 125,3 г триэтилхлорстаннана. После 2 час. перемешивания аммиак испаряют и заменяют эфиром. Раствор фильтруют, отгоняют эфир, остаток разгоняют в вакууме. Выход I 71 г (63,7%) (табл. 1), т. кип. 88–89° (4 мм), n_D^{20} 1,5373; d_4^{20} 1,3206. MR_D найдено 62, 70, вычислено 62,95.

Триэтл-(гексен-1-илтио)-станнан(II). Получен с выходом 62% (5,2 г) нагреванием 4,29 г гексен-1-илтиоацетата (смесь цис- и транс-изомеров, 1:4) и 6,73 триэтилметоксистераннана.

По данным п.м.р. он является смесью цис- и транс-изомеров (1:1). В спектре п.м.р. $\tau_{cis} = 4,39$ и 4,09 м.д., $J_{HH}^{cis} = 8,90$ гц, $\tau_{trans} = 4,00$ –4,60 м.д.

Три-*n*-бутил-(гексен-1-илтио)-станнан(III), триэтил-(β-фенилвинилтио)-станнан(IV) и триэтил-(β-триэтилсиллвинилтио)-станнан(V) синтезированы аналогично (табл. 1).

Триэтил-(гексен-1-илтио)-станнан(II) получен с выходом 67% (6,7 г) взаимодействием эквимолекулярных количеств 4,74 г гексен-1-илтиоацетата и 12,8 г гексаэтилдиэтилоксана (2 час. при 120°). Т. кип. 96° (1,5 мм), n_D^{20} 1,5210. В качестве второго продукта образуется 6,66 г (84%) триэтил-ацетоксистераннана, который отделяется от реакционной смеси фильтрованием и после перекристаллизации из *n*-гептана имел т. пл. 120–121° (9). Нагреванием 2,37 г гексен-1-илтиоацетата и 6,3 г триэтилстераннола (2 часа при 120–140°) получено 3,21 г (65%) II с т. кип. 104° (2 мм), n_D^{20} 1,5200 и 3,06 г (77%) триэтилстеранилацетата с т. пл. 120° (гептан).

Ди-н-бутил-бис-(гексен-1-илтио)-станнан(VI). Получен с выходом 44% (2,78 г) нагреванием смеси 4,74 г гексен-1-илтиоацетата и 3,74 г полидибутилстанноксана (3 часа при 140–145°). В качестве второго продукта реакции выделено 0,8 г (50%) уксусного ангидрида.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
23 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ *Y. I. Baukov, I. F. Lutsenko*, Organomet. Chem. Rev., A6, 355 (1970). ² *W. Stamm, A. W. Breinded*, U.S.Pat. 3 317 573, 1968; Chem. Abstr., v. 68, 39819 (1968); *W. L. Mosby, E. Keinsberg*, U.S.Pat. 3 397 217; Chem. Abstr., v. 69, 77502 (1968); *W. L. Mosby*, U.S.Pat., 3 429 905, 1969; Chem. Abstr., v. 70, 115333 (1969). ³ *A. K. Sawyer*, Organotin Compounds, v. 2, N. Y., 1971. ⁴ *И. Ю. Белавин*, Канд. дисс., М., 1970. ⁵ *И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова и др.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2201. ⁶ *М. Г. Воронков, Р. Г. Мирсков и др.*, ЖОХ, т. 44, 228 (1974). ⁷ *J. A. Kampmeier, G. Chen*, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 2608 (1965). ⁸ *L. Brandsma*, Preparative Acetylenic Chemistry, Amsterdam – London – N. Y., 1971, p. 179. ⁹ *Д. А. Кочкин, И. Н. Азербасев*, Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры, Алма-Ата, 1968.