

УДК 547.1'3+546.811

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, Р. Г. МИРСКОВ,
О. С. СТАНКЕВИЧ, Г. В. КУЗНЕЦОВА, С. П. СИТНИКОВА,
Л. Н. УЛЬЯНОВА

РЕАКЦИИ ОБМЕНА ОРГАНИЛТИОГРУПП, СВЯЗАННЫХ С АТОМАМИ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА

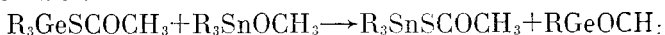
Энергия связи $M-S$ в триалкил-(органилтио)-производных элементов IVB группы R_3MSR^I ($M=Si, Ge, Sn, R, R^I$ — алкил, арил) уменьшается при переходе от $M=Si$ к $M=Sn$, хотя и не так сильно, как энергия соответствующих связей $M-O$ (табл. 1) ⁽¹⁾. Однако химическая устойчивость связей $M-S$ в соединениях R_3MSR^I , например, при реакциях гидролиза, алкоголиза и т. д., в отличие от соответствующих связей $M-O$ в R_3MOR^I , наоборот, возрастает при переходе от $M=Si$ к $M=Ge$ и далее к $M=Sn$ ⁽²⁾. Это может быть обусловлено повышением порядка связи $Sn-S$ за счет взаимодействия p -электронов атомов серы с вакантными $5d$ -орбиталями атома олова, что практически не наблюдается для связей $Si-S$ (для соответствующих связей $M-O$ наблюдается обратная картина) ⁽³⁾.

Таблица 1

Энергия связей $M-X$ (E , ккал/моль) в молекулах ряда
 R_3MXR^I ($X=O, S$) и R_3MX ($X=Cl, Br, J$)

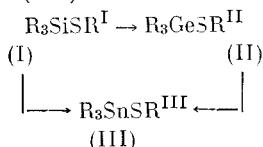
M	S	O	F	Cl	Br	J
C	54	75	104	70	57	50
Si	79,1	103	143	96,6	79,8	70
Ge	58	79		81	63,5	55
Sn	52	66		75	61	51

Ранее нами ⁽⁴⁾ на примере реакции триэтил-S-тиоацетоксигермана с триэтилметоксистаннаном показана принципиальная возможность обмена связи $Ge-S$ на связь $Sn-S$:



Нами исследована реакция триалкил-(органилтио)-силанов, -германов и -станнанов общей формулы R_3MSR^I с их кислородосодержащими аналогами R_3MOR^I , а также гексаалкилдиэлементоксанами R_3MOMR^I ($M=Si, Ge, Sn$) (табл. 2).

Триалкил-(органилтио)силаны (I) легко обменивают свою органилтиогруппу при $100-140^\circ$ за 2—4 часа с триалкилалкоксигерманами и -станнанами, а также с гексаалкилдигермоксанами и -дистанноксанами при $100-140^\circ$ за 2—4 часа. Точно так же триалкил-(органилтио)-германы (II) при реакции с триалкилметоксистаннаном образуют с высоким выходом триалкил-(органилтио)-станнаны (III):



В то же время перейти от (III) к (II) и (I), т. е. осуществить вышеуказанные реакции в обратном направлении, не удастся (реакции № 29—32,

Реакции обмена органилтиогрупп, связанных с атомом кремния германия и олова, $R_3MSR' + R_3''M'X \rightarrow R_3''M'SR' + R_3MX$

№№ п.п.	R_3MSR'	$R_3''M'X$	$R_3''M'SR'$	Выход, %	R_3MX	Выход, %
1	$(CH_3)_3SiSC_4H_9$	$(C_2H_5)_3SnOCH_3$	$(C_2H_5)_3SnSC_4H_9$	90	$(CH_3)_3SiOCH_3$	87
2	То же	$(C_2H_5)_3SnOSn(C_2H_5)_3$	То же	90	$(CH_3)_3SiOSi(C_2H_5)_3$	88
3	» »	$(C_2H_5)_3SnOC_6H_5$	» »	86	$(CH_3)_3SiOC_6H_5$	82
4	» »	$(C_2H_5)_3SnCl$	» »	76	$(CH_3)_3SiCl$	74
5	» »	$(C_2H_5)_3SnBr$	» »	19	$(CH_3)_3SiBr$	15
6	» »	$(C_2H_5)_3SnJ$	**			
7	» »	$(C_2H_5)_3GeOCH_3$	$(C_2H_5)_3GeSC_4H_9$	87	$(CH_3)_3OCH_3$	73
8	» »	$(C_2H_5)_3GeOGe(C_2H_5)_3$	То же	80	$(CH_3)_3SiOGe(C_2H_5)_3$	79
9	» »	$(C_2H_5)_3GeCl$	**			
10 *	$(CH_3)_3SiSC_2H_5$	$(CH_3)_3GeBr$	$(CH_3)_3GeSC_2H_5$	56	$(CH_3)_3SiBr$	56
11	$(CH_3)_3SiSC_4H_9$	$(C_2H_5)_3GeJ$	$(C_2H_5)_3GeSC_4H_9$	80	$(CH_3)_3SiJ$	79
12	$(CH_3)_3SiSC(S)N(C_2H_5)_2$	$(C_2H_5)_3GeOCH_3$	$(C_2H_5)_3GeSC(S)N(C_2H_5)_2$	84	$(CH_3)_3SiOCH_2$	81
13	То же	$(C_2H_5)_3GeOCH_3$	$(C_2H_5)_3GeSC(S)N(C_2H_5)_2$	85	То же	79
14	» »	$(C_2H_5)_3GeBr$	То же	72	$(CH_3)_3SiBr$	72
15	$(C_2H_5)_3GeSC_4H_9$	$(C_2H_5)_3SnOCH_3$	$(C_2H_5)_3SnSC_4H_9$	87	$(C_2H_5)_3GeOCH_3$	83
16	То же	$(C_2H_5)_3SnOC_6H_5$	То же	90	$(C_2H_5)_3GeOC_6H_5$	82
17	» »	$(C_2H_5)_3SnOSn(C_2H_5)_3$	» »	88	$(C_2H_5)_3SnOGe(C_2H_5)_3$	80
18	» »	$(C_2H_5)_3SnCl$	» »	32	$(C_2H_5)_3GeCl$	36
19	» »	$(C_2H_5)_3SnBr$	» »	10	$(C_2H_5)_3GeBr$	31
20	» »	$(C_2H_5)_3SnJ$	**			
21	» »	$(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$	**			
22	» »	$(CH_3)_3SiOC_4H_9$	**			
23	» »	$(C_2H_5)_3SiCl$	$(C_2H_5)_3SiSC_4H_9$	65	$(C_2H_5)_3GeCl$	63
24	» »	$(CH_3)_3SiBr$	$(CH_3)_3SiSC_4H_9$	66	$(C_2H_5)_3GeBr$	63
25	» »	$(C_2H_5)_3SiJ$	$(C_2H_5)_3SiSC_4H_9$	63	$(C_2H_5)_3GeJ$	63
26	$(C_2H_5)_3SnSC_4H_9$	$(CH_3)_3SiCl$	$(CH_3)_3SiSC_4H_9$	63	$(C_2H_5)_3SnCl$	35
27	То же	$(CH_3)_3SiBr$	То же	63	$(C_2H_5)_3SnBr$	72
28	» »	$(CH_3)_3SiJ$	» »	67	$(C_2H_5)_3SnJ$	66
29	» »	$(CH_3)_3SiOC_4H_9$	**			
30	» »	$(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$	**			

130—134° (2 мм); $n_D^{20}=1,5595$; $d_4^{20}=1,1645$; $MR_D=76,45$; вычислено 79,66.

Найдено %: C 42,85; H 3,15; Ge 23,50; S 20,72
 $C_{11}H_{25}S_2Ge$. Вычислено %: C 42,88; H 3,12; Ge 23,58; S 20,83

Взаимодействие триметил-(бутилтио)-силана с триэтилметоксистаннаном. Смесь 3,24 г триметил-(бутилтио)-силана и 4,74 г триэтилметоксистаннана нагревают при 120° в течение 1,5 часа, отгоняя триметилметоксисилан 1,38 г с т. кип. 54,5°; $n_D^{20}=1,3700$. Остаток разгоняют в вакууме. Выход триэтил-(бутилтио)-станнана (C_2H_5)₃SnSC₄H₉ 5,31 г (90%) с т. кип. 96—96,5° (2 мм); $n_D^{20}=1,5150$. Лит. данные (2): т. кип. 88—91° (1 мм); $n_D^{20}=1,5133$.

Аналогично осуществлены реакции триэтилметоксистаннана и гексаэтилдистанноксана с триалкил-(алкилтио)-германами и реакция триалкил-(алкилтио)-силанов с триэтилметоксигерманом и гексаэтилдигермоксаном. В этих условиях триметилбутоксисилан не реагирует с триалкил-(алкилтио)-германами и -станнанами.

Реакция триэтил-(фенилтио)-станнана с триэтилподсиланом. Смесь 8,00 г триэтил-(фенилтио)-станнана и 6,0 г триэтилподсилана нагревают при 140° в течение 5 час. и разгоняют в вакууме. Повторной реактификацией фракции с т. кип. 87—110° (5 мм) выделено 5,11 г (93%) триэтил-(фенилтио)-силана с т. кип. 95° (2 мм); $n_D^{20}=1,5387$; $d_4^{20}=0,9779$; $MR_D=71,81$; вычислено 71,64.

Найдено %: C 64,09; H 8,63; S 13,81; Si 12,41
 $C_{12}H_{20}SSi$. Вычислено %: C 64,29; H 8,92; S 14,28; Si 12,5

Реакция триэтил-(гексен-1-илтио)-станнана и триэтилбромгермана. Смесь 9,78 г триэтил-(гексен-1-илтио)-станнана и 8,4 г триэтилбромгермана после нагревания в течение 4 час. при 140° перегоняют в вакууме. Выход триэтил-(гексен-1-илтио)-германа (C_2H_5)₃GeSCH=CH—C₄H₉ 6,3 г (76%) с т. кип. 88—89° (2 мм); $n_D^{20}=1,5072$; $d_4^{20}=1,0728$; $MR_D=76,32$; вычислено 77,58. Кроме того выделено 6,2 г (72%) триэтилбромстаннана с т. кип. 110—120° (15 мм); $n_D^{20}=1,5230$. Лит. данные (2): т. кип. 97° (13 мм); $n_D^{20}=1,5240$.

При нагревании эквимолекулярных смесей триэтил-(бутилтио)-германа с триэтиллиодстаннаном и триметил-(бутилтио)-силана с триэтиллиодстаннаном при 140° в течение 5 час. и последующей разгонки в вакууме выделяют лишь исходные реагенты, что подтверждено методом г.ж.х.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
30 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. C. Baldwin, M. F. Lappert et al., J. Chem. Soc., Dalt. Trans., 1972, 1943.
² С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, Кремнеорганические производные фосфора и серы, Л., «Химия», 1968; В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Органические соединения германия, М., «Наука», 1967; К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский и др., Методы элементоорганической химии, Германий, олово, свинец, «Наука», 1968. ³ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2201. ⁴ М. Г. Воронков, Р. Г. Мирсков и др., ЖОХ, т. 44, 2462 (1974). ⁵ E. W. Abel, D. A. Armitage, D. B. Brady, J. Organomet. Chem., v. 5, 130 (1966).