

УДК 547.258.11

**СИНТЕЗ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ
СО СВЯЗЬЮ ОЛОВО — АЗОТ**

Ю. И. Дергунов, В. Ф. Герега, О. С. Дьячковская

Обобщен материал по методам получения, свойствам и практическому применению оловоорганических соединений со связью Sn—N.
Библиография — 343 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 2139 |
| II. Получение соединений со связью Sn—N | 2140 |
| III. Реакционная способность аминостаннанов | 2152 |
| IV. Химические свойства псевдогалогенидов олова со связью Sn—N | 2160 |
| V. Физико-химические свойства и строение оловоазотсодержащих органических соединений | 2165 |
| VI. Применение оловоазотсодержащих органических соединений | 2167 |

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы оловоорганические соединения с ковалентной связью олово — азот привлекли пристальное внимание исследователей и практиков. Изучение их свойств позволило открыть новые типы процессов, например реакции внедрения изоцианатов по связи Sn—N. Непрерывно расширяются области практического применения этих соединений¹⁻⁹. Рассматриваемому вопросу было посвящено несколько обзоров¹⁰⁻¹⁷ и отдельная глава монографии¹⁸. Частично материал обобщен в книге¹⁹.

Данная работа преследует цель дать обзор сведений по синтезу, реакционной способности, физико-химическим свойствам и применению оловоорганических соединений со связью олово — азот, содержащихся в монографиях, журнальных статьях и патентах, вышедших до 1975 г. Основной задачей обзора является привлечение внимания отечественных химиков к этой быстро развивающейся области элементоорганической химии, перспективной не только в теоретическом, но и практическом планах. Особенности строения, физико-химические свойства, возможности применения оловоорганических азотсодержащих продуктов пока изучены явно недостаточно.

Рассматриваемые соединения разделяют на две группы¹⁸. К первой относят аминостаннаны, $\equiv\text{Sn}-\text{NR}_2$, а ко второй — оловоорганические псевдогалогениды, $\equiv\text{Sn}-\text{N}=\text{R}\backslash$ ($\text{R}=\text{C, N, P}$). Соединения первой и второй групп имеют близкие методы получения, однако их физико-химические свойства и реакционная способность в некоторых случаях значительно различаются.

Синтез и свойства аминостаннанов исследованы детально, тогда как оловоорганические псевдогалогениды изучены гораздо хуже.

II. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СО СВЯЗЬЮ ОЛОВО — АЗОТ

Оловоорганические амины типа $R_{4-n}Sn(NR'R'')_n$ ($n=1-4$), в отличие от соответствующих соединений кремния и германия, не могут быть синтезированы реакцией аминов с оловоорганическими галогенидами. Это объясняется тем, что получающиеся при этом взаимодействии комплексы при нагревании разлагаются на исходные продукты^{20, 21}. Исключением являются случаи, когда комплекс имеет высокую термостабильность. Например, из хлорида трифенилолова и пурина можно синтезировать трифенилоловупурин²².

Оловоорганические амины получают с помощью реакций переметаллирования, переаминирования, а также присоединения и обмена.

1. Реакции переметаллирования

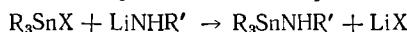
Если синтезы вторичных и третичных аминостаннанов хорошо разработаны, то приемлемый метод получения первичных аминов оргаололова типа R_3SnNH_2 на примере *трет*-бутильных производных предложен только в 1974 г.²³. Он заключается в обработке *трис*(*трет*-бутил)фенилолова раствором амида калия в жидким аммиаке:



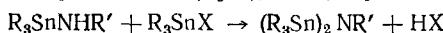
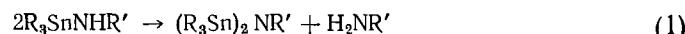
Вторичные и третичные аминостаннаны легко получают взаимодействием литиевых солей аминов с оловоорганическими галогенпроизводными^{4, 8, 22, 24-37}:



R, R', R'' — алкильная или арильная группы, X — галоген. Реакция протекает легко и с высокими выходами целевых продуктов в среде инертного сухого растворителя. Вместе с тем в общем методе имеются определенные особенности, на которые следует обратить внимание. В частности, лишь реакция монолитиевых солей первичных ароматических аминов приводит к образованию вторичных оловоорганических аминов^{27, 38}.



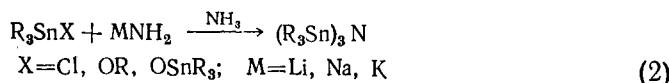
При использовании алкильных оловоорганических производных и солей алифатических аминов были получены соответствующие дистанно-замещенные. По-видимому, это объясняется последующими превращениями алкиламиноалкилолова:

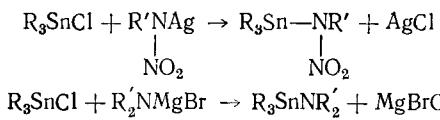


Для синтеза *трис*(триалкил- и арилолово)аминов или гидразиновых производных используют нитриды или амиды лития^{33, 39-41}:

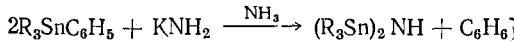


Различные оловоорганические амины и амиды, в том числе производные сульфамидов и гетероциклических соединений (имидаэолы, триазолы и др.), получают через соответствующие соли натрия, калия^{2-4, 42-45}, серебра⁴⁶ и диалкиламиомагнийбромид⁴⁷. Наряду с оловоорганическими галогенидами применяют их нитратные и ацетатные⁴⁸, а также окисные производные^{49, 50}:



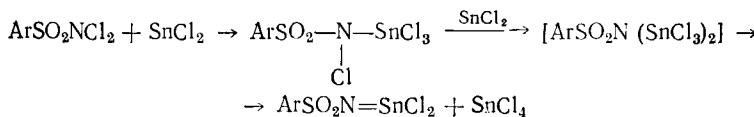


В реакции (2) наряду с третичным получен и вторичный амин — $(R_3Sn)_2NH$ ⁵¹. Одновременное получение вторичных и третичных амино-сттананов отмечалось также при взаимодействии фенилтрициклогексил-олова и гексациклогексилдистанана с амидом калия⁵²⁻⁵⁴.



R — циклогексил.

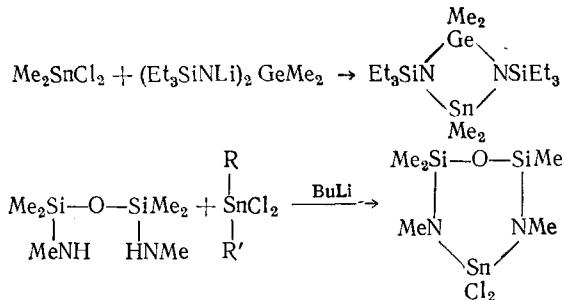
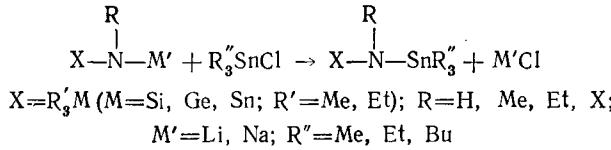
Использование металлоорганических производных и солей для синтеза аминостаннанов не исчерпывается применением металлов первой и второй групп. Через хлористое олово синтезировали четырех- и шестичленные циклостаннозаны⁵⁵ и дихлорстанноазосульфониларены, первые соединения, содержащие связь $\text{Sn}=\text{N}$ ⁵⁶:



Однако существование таких продуктов, достаточно устойчивых в обычных условиях, вызывает некоторое сомнение. С нашей точки зрения, эти производные, вероятно, имеют структуру димеров или тримеров (см. реакцию (3)).

Реакция переметаллирования широко применяется также для получения смешанных оловокремнийорганических аминов типа $X-N^+|Y^-R$

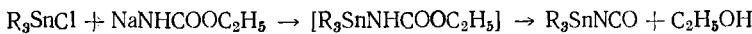
^{29-31, 38, 57-61}, в том числе циклических производных, имеющих элементоорганические фрагменты германия и кремния ^{29, 62}:



Смешанные кремнийорганические аминостаннаны могут быть получены и обратной реакцией, т. е. из литиевых солей аминооловоорганических соединений и хлоридов триалкилэлементоорганических соединений IV⁶ группы⁶³ или триалкилстаниллития и N-бромгексаметилдисилазана⁴⁸.

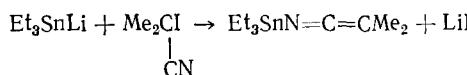
Обменные реакции вполне пригодны и для синтеза оловоорганических псевдогалогенидов. Таким путем из оловоорганических галогенидов и цианатов или тиоцианатов натрия, калия, серебра, аммония получены

триалкил- и триарилоловоизоцианаты⁶⁴⁻⁶⁸, триалкил- и триарилоловоизотиоцианаты^{64, 69, 70}, диалкил- и диарилоловодизотиоцианаты⁷¹⁻⁷⁴, дизотиоцианаты, дизотиоцианаты и гидроксизотиоцианаты тетраалкилдистанноксанов, $R_2(SCN)SnOSn(NCS)R_2$ и $R_2(SCN)SnOSnR_2(OH)$ ^{6, 71, 75}, трифенилолово-N-сelenоцианат⁷⁶. Через калиевую соль синильной кислоты получают изоцианиды триалкилолова⁶⁹, которые при нагревании с элементарной серой легко превращаются в изотиоцианаты⁷⁷. Трифенил- и трибутилоловоизоцианаты можно синтезировать также обработкой оловоорганических хлоридов в ксилоле супензией натрий-N-этилкарбамата⁶⁵:

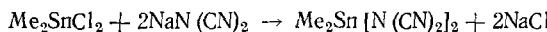


Соответственно через соли азидов получены триалкил- и триарилоловоазиды^{24, 43, 44, 78, 79, 80, 81} и гексаалкил-1,5-диазидотристанноксан, $N_3Sn(R)_2OSn(R)_2OSn(R)_2N_3$ ⁸².

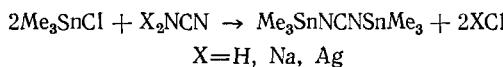
Иминопроизводные оловоорганических соединений могут быть синтезированы с использованием солей триалкилолова и иодцианпроизводных²⁸



или, соответственно, солей иминов и оловоорганических галогенидов⁸³⁻⁸⁵. Аналогично получен трифенил- и триметилоловодицианамиды и бис(дицианамид)диметилолово^{41, 86, 87}:



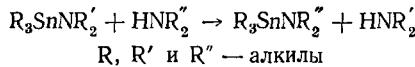
Для выяснения строения оловоорганических соединений с карбодиимидным фрагментом через калиевую соль цианамида синтезирован N,N' -бис(трифенилолово)карбодиимид, однако условия этой реакции и константы вещества авторами⁴³ не приведены. В дальнейшем было осуществлено получение алкильных производных⁸⁸⁻⁹¹ и тетрамерного дибутилкарбодиимидостаннана⁹²:



С помощью названных выше методов получают также оловоорганические гипонитриты. Однако авторы⁹³, на основании дипольных моментов и ИК-спектров, склоняются к мысли, что в этих соединениях нет связи $Sn-N$, и поэтому окончательного решения этого вопроса пока нет.

2. Реакция переаминирования

Для синтеза оловоорганических аминов часто используют обменные реакции диалкиламиностаннанов со вторичными алифатическими аминами. Они протекают легко и количественно^{26, 27}:

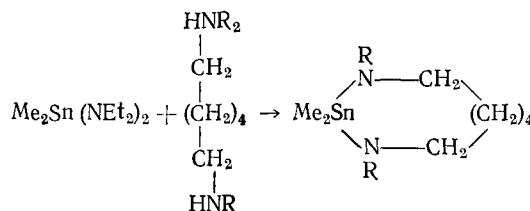


Для простых алифатических аминостаннанов порядок замещения аминогрупп падает в ряду²⁷:



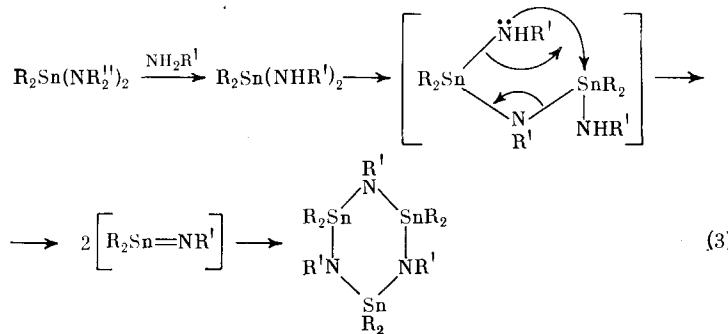
Этот метод применяют в качестве препаративного не только для синтеза линейных, но и циклических оловоорганических аминов⁹⁴⁻⁹⁹, на-

пример:



Диалкиламиностаннаны подвергают трансаминированию и первичными аминами^{26, 27}. При использовании в этой реакции *трет*-бутиламина или анилина выделены, соответственно, *трет*-бутил- или фениламиностаннаны¹⁰⁰. В то же время реакция с метил- или этиламином приводит к образованию только соответствующих дистаннозанов даже в присутствии избытка амина. Это еще раз подтверждает, что конденсация оловоорганических аминов типа $R_3SnNHAlk$ в дистаннозаны по уравнению (1) протекает быстро и необратимо.

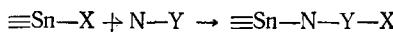
Интересным примером внутримолекулярного переаминирования является синтез шестичленных^{24, 26, 101} и четырехчленных¹⁰² циклостананозов через первичные амины. В первом случае реакция представляется собой четырехстадийный процесс, включающий собственно переаминирование, межмолекулярную конденсацию, 1,3-нуклеофильную перегруппировку с последующим элиминированием и циклополимеризацию:



Аммиак, как и амины, с успехом может быть использован в реакциях переаминирования для получения третичных оловоорганических аминов, при этом легкость замещения уменьшается в ряду^{27, 103}: $\text{H}_2\text{N} \rightarrow \text{RNH} \rightarrow \text{R}_2\text{N} \rightarrow (\text{R} = \text{Alk})$.

3. Реакции присоединения оловоорганических соединений по кратным связям

Присоединение оловоорганических соединений по кратным связям является препаративно удобным методом синтеза оловоорганических формамидов, карбаматов, амино- и иминопроизводных, замещенных мочевин и родственных им продуктов. В данном разделе рассмотрены главным образом реакции внедрения по схеме:

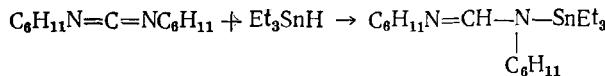


N—Y — азотсодержащее ненасыщенное соединение; X=H, O, N, P, As

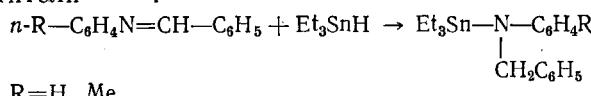
Эти реакции удобно рассматривать отдельно для разных X.

а) Внедрение по связи Sn—H

Взаимодействие гидрида триэтилолова с дициклогексилкарбодиимидом в присутствии азоизобутиродинитрила или хлористого цинка приводит к образованию N-циклогексил-N'-триэтилолово-N'-циклогексиламидина¹⁰⁴:

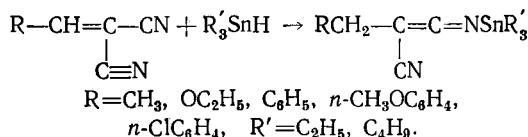


Аналогично протекает реакция с азометинами, содержащими ароматические заместители¹⁰⁴⁻¹⁰⁷:



R=H, Me.

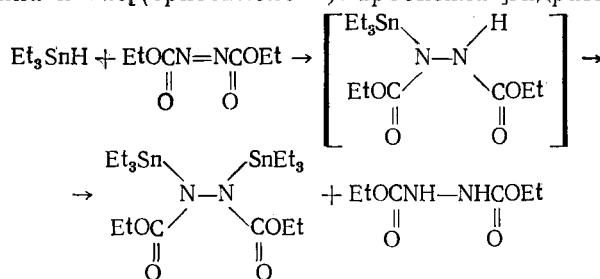
Подобные реакции нитрилов азокарбоновых кислот²⁸ динитрилов алкилidenмалоновой кислоты^{108, 109} также приводят к образованию связи Sn—N:



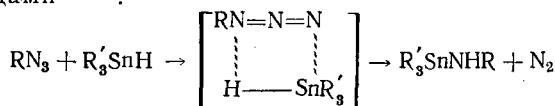
Различным образом реагируют с азобензолом гидриды трифенил- и триэтилолова. В то время как первый образует N-трифенилолово-N,N'-дифенилгидразин, соответствующий продукт присоединения второго не выделен. При использовании в этой реакции ароматических азосоединений типа RN=NXR' и RXN=NXR' (где X=SO₂, OCH₂) присоединения гидрида триэтилолова не происходит¹¹⁰, например:



При реакции гидрида триэтилолова с диэтилазодикарбоксилатом первичный продукт 1,2-присоединения диспропорционирует до дикарбоксилата гидразина и бис(триэтилолово)карбоксилатгидразина¹¹¹:



Примером промежуточного образования продуктов присоединения ненасыщенной связи азот — азот к молекуле оловоорганического гидрида, видимо, является получение триалкилоловоанилина и N-трибутилолово-арилсульфониламидов при взаимодействии гидридов с фенил- и арилсульфонилазидами^{63, 112}:

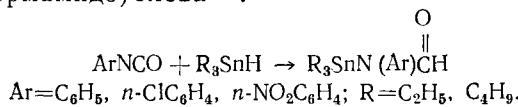


R=C₆H₅, n-CH₃C₆H₄SO₂, n-CH₃OC₆H₄SO₂, n-NO₂C₆H₄SO₂, SO₂C₆H₅; R'=C₂H₅, C₄H₉.

Аналогичная реакция для бензоилазида сопровождается перегруппировкой Курциуса и образованием фенилизоцианата, который в свою

очередь при взаимодействии с оловоорганическим гидридом дает производное мочевины¹¹³. В отличие от вышесказанного, при взаимодействии ароматических оловоорганических гидридов с азидом трифенилолова не выделено соединений со связью Sn—N¹¹⁴. Несомненно, такие продукты промежуточно образуются¹¹⁶, однако авторы, видимо, не подобрали необходимых условий их выделения.

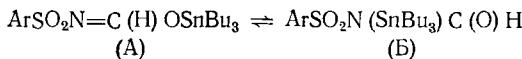
Наибольший интерес с препартивной и теоретической точек зрения вызывают реакции гидридов триалкил- и триарилолова с изоцианатами и изотиоцианатами^{115—117}. Состав образующихся продуктов показывает, что в зависимости от природы реагентов наблюдается различный тип присоединения. Реакция между гидридами триалкилолова и ароматическими изоцианатами приводит к образованию с высоким выходом триалкил(N-арилформамидо)олова¹¹⁶:



Аналогично взаимодействуют дигидрид диэтилолова с двумя молями фенилизоцианата и *n*-фенилендиизоцианат с двумя молями гидрида триэтилолова.

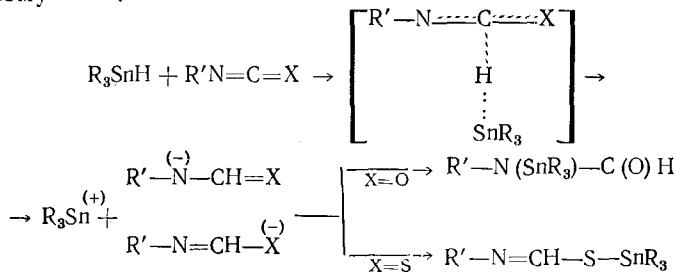
Та же картина наблюдается в реакциях алифатических изоцианатов. Например, присоединение гидрида триэтилолова к циклогексилизоцианату приводит к образованию соединений со связью Sn—N¹¹⁸, хотя в более ранней работе¹¹⁵ автор считал, что результатом этого процесса является только триэтил-(N-циклогексилкарбамоил)олово.

Аллилизоцианат реагирует с гидридом трибутилолова с возможным образованием формамида производного, которое распадается до трибутилоловоизоцианата и пропилена¹¹⁹. Алкил- и арилизотиоцианаты с гидридом триэтилолова дают алкилоловотиометиленимины. Сходным образом проходит гидростаннилирование арилсульфонилизоцианатов гидридом трибутилолова¹²⁰. ИК-спектрофотометрически и термографически показано, что образующийся N-(трибутилоловооксиметилен)аренсульфониламид (А) находится в таутомерном равновесии с N-(трибутилолово)аренсульфонилформамидом (Б):



Использование избытка гидрида триарилолова в реакции с ароматическими изоцианатами приводит к разрушению образующегося оловоорганического формамида и в конечном итоге к восстановлению изоцианатов до N-арилформамидов¹²¹.

Исследование механизма гидростаннилирования органических изоцианатов и изотиоцианатов указывает на нуклеофильную атаку водорода гидрида на углеродный атом изоцианата в стадии, определяющей скорость реакции¹¹⁷. Полагают, что эта реакция протекает по полярному механизму^{122, 123}:

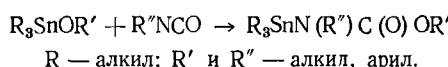


По-видимому, предложенная схема не может быть однозначной, поскольку она не учитывает возможных таутомерных превращений полученных соединений.

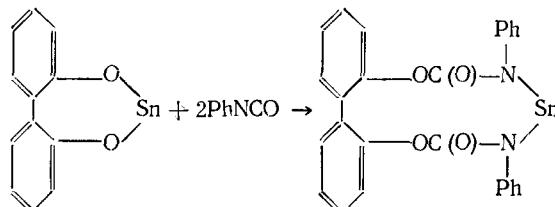
б) Внедрение по связи Sn—O

Эти реакции имеют не только препаративное значение. Они важны для понимания дискуссионного до сих пор вопроса о механизме катализического взаимодействия спиртов с изоцианатами в присутствии оловоорганических соединений^{124—126}.

К образованию N-станилкарбаматов приводит взаимодействие изоцианатов и алcoxипроизводных оловоорганических соединений^{118, 127—130}:

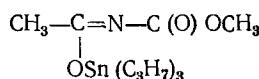


Аналогично реагируют этил- и фенилизоцианаты с диметоксибутылоловом. Реакция протекает ступенчато, на первой стадии образуется аддукт 1:1, на второй — 2:1. Последние при нагревании с дигалогенбутылоловом диспропорционируют с образованием галогензамещенных карбаматов¹³¹. Интересным примером внедрения фенилизоцианата по связи Sn—O является получение новых гетероциклов, в которых олово двухвалентно¹³²:

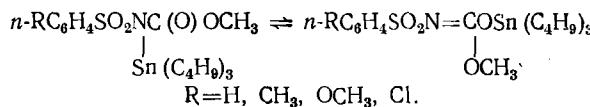


Авторы¹³² отдают предпочтение карбаматной форме этого соединения.

Следует отметить, что аддукту ацетилизоцианата и метокситрипипилолова приписано строение не карбамата, а соответствующего оловоорганического имида¹³³,

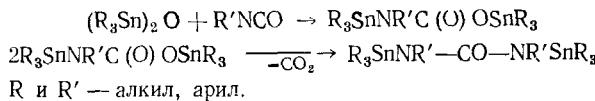


Можно предположить, что последний является результатом изомеризации соединения карбаматной формы в имидную за счет миграции триалкилстанильного фрагмента. Мысль об этом была высказана в работах^{118, 129}, однако никаких доказательств такого явления предложено не было. Подтвердить возможность таутомерных превращений оловоорганических карбаматов в имиды удалось на примере продуктов взаимодействия арилсульфонилизоцианата и метокситрибутилолова¹³⁴:

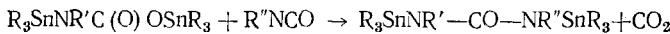


Синтез оловоорганических мочевин легко осуществить взаимодействием гексаалкилдистанноксанов и алкил(арил)изоцианатов. Первоначально при этом образуются O-триалкилолово-N-триалкилоловоалкил(арил)карбаматы, которые при нагревании декарбоксилируются до

*N,N'-бис(триалкилолово)диалкил(арил)мочевин и станиоксанов*¹³⁵⁻¹³⁷:

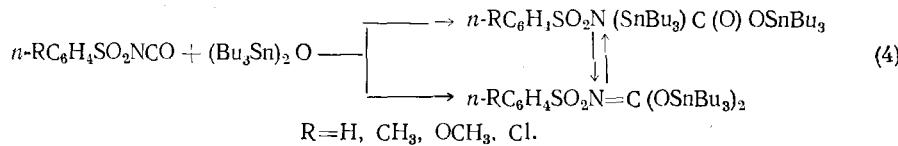


Оловозамещенные мочевины получают и при реакции оловоорганических карбаматов с изоцианатами^{137, 138} при нагревании:



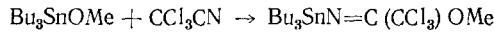
При проведении этой реакции при комнатной температуре образуются гексаалкилдистаноксаны и органические изоцианураты^{125, 138}. Интересно отметить, что подобная реакция, видимо, лежит в основе катализитической тримеризации изоцианатов, которая имеет место в присутствии оловоорганических соединений^{125, 126}.

Аналогично реакциям арилсульфонилизоцианатов с оловоорганическими гидридами и алcoxипроизводными, взаимодействие указанных изоцианатов с окисью трибутилолова сопровождается выделением смеси таутомерных соединений, которым на основании ИК-спектров присдана структура соответствующих карбаматов и станноксиметиленинов (схема (4)). При использовании изоцианата и окиси в соотношении 2:1 удалось получить оловоорганические дисульфонилмочевины¹³⁹.

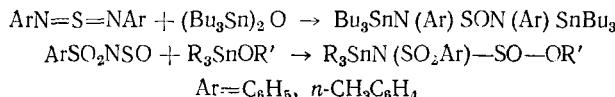


Попытка синтеза триэтилолово-N-фенилкарбамата из гидроокиси триэтилолова и фенилизоцианата была безуспешной¹³⁶. Напротив, взаимодействие арилсульфонилизоцианатов с гидроокисями триэтил- и трифенилолова проходит легко и в случае этильного производного сопровождается образованием оловоорганических арилсульфониламидов, а фенильного — смеси соответствующих арилсульфониламидов и арилсульфонилкарбаматов¹⁴⁰.

Оловоорганические мочевины можно также получать при взаимодействии гексаалкилдистаноксанов или алcoxипроизводных олова с карбодиимидаами^{94, 141}. Последние более реакционноспособны по сравнению с изоцианатами и изотиоцианатами. Нитрилы с сильными электроноакцепторными группами реагируют с кислородсодержащими оловоорганическими соединениями с образованием замещенных имидов со связью $\text{Sn}—\text{N}$ ^{9, 94, 131}:



Диарилсульфодиимида и N-сульфиниламида легко реагируют с алкил-оловооксипроизводными с раскрытием одной или двух связей N=S и промежуточным образованием продуктов внедрения по связи Sn—O₁₄₂₋₁₄₄.

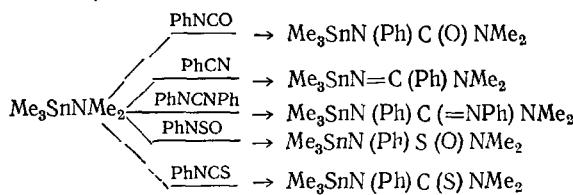


Получаемые при этом оловоорганические сульфинилдиамиды, сульфиматы и другие соединения, как правило, термически неустойчивы.

Наконец, достаточно стабильные *тетр*-бутил-N-алкил-N-трифенилоловопероксикарбаматы, $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{Alk})\text{C}(\text{O})\text{O}\text{OBu}$ -*тетр*, получены в результате реакции трифенилолово-*тетр*-бутилперекиси с алкилизоцианатом¹⁴⁵.

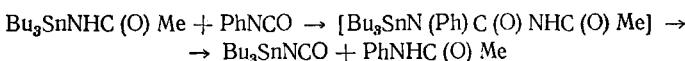
в) *Внедрение по связи Sn—N*

Присоединение ненасыщенных соединений по связи Sn—N является наиболее типичным примером реакции внедрения. Ее применяют для синтеза оловоорганических мочевин, иминов, имидов, сульфинилдиаминов и других соединений из аминостаннанов и изоцианатов, изотиоцианатов, органических цианпроизводных, карбодиимидов, сульфинилпроизводных^{12, 26, 108, 146–149}.

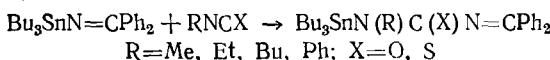


Реакции протекают в мягких условиях с выходами, близкими к количественным. Ароматические изоцианаты менее активны в этих реакциях по сравнению с алифатическими.

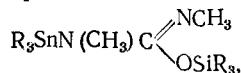
Фенилизоцианат способен присоединяться к N-трибутилолово-N-метилформамиду и N-трибутилоловоацетамиду, однако полученный в случае последнего аддукт разлагается до трибутилоловоизоцианата и N-ацетиламилина^{7, 150}:



С образованием неустойчивых аддуктов реагируют также аминостаннаны с ароматическими сульфонилиминами¹⁴³ и фенилизоцианат с хлористым диэтиламинодиметилоловом¹⁵¹. Взаимодействие алкил(арил)-изоцианатов и изотиоцианатов с дифенилметиленимино-N-трибутилоловом приводит к образованию соответствующих оловоорганических мочевин (тиомочевин)¹⁵²:

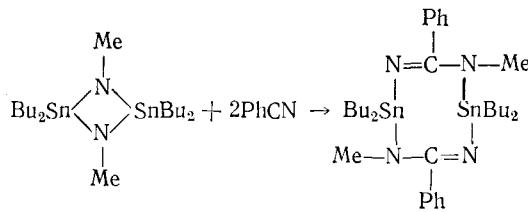


В ряде работ изучено присоединение гептаметилсилилстаннозана к изоцианатам и изотиоцианатам и показано, что строение получаемых при этом продуктов различно^{12, 153}. Так, в реакции с метилизоцианатом в основном образуется иминоэфир,

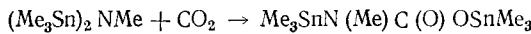


в случае фенилизоцианата — карбамид $\text{R}_3\text{SnN}(\text{Ph})\text{CON}(\text{CH}_3)\text{SiR}_3$. Взаимодействие силилстаннозана с фенилизотиоцианатом приводит к получению равновесной смеси продуктов того и другого строения. Реакция внедрения изоцианатов по связи Sn—N оловоорганических цианамидов использована для синтеза оловоорганических цианмочевин, обладающих биологической активностью¹⁵⁴. Интересным примером присоединения рассматриваемого типа является получение восьмичленных оловоорганических гетероциклов при взаимодействии бензонитрила с диазостан-

нетидинами¹⁰²:

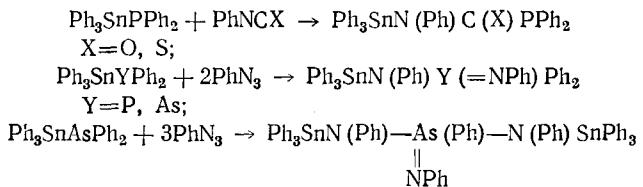


Предложен простой способ синтеза О-триметилолово-N-метил(триметилолово)карбамата при пропускании углекислого газа через раствор гептаметилдистаннозана¹⁵⁵:



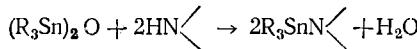
г) *Внедрение по связям Sn—P и Sn—As*

К такому типу реакций внедрения можно отнести взаимодействие изоцианатов, изотиоцианатов и фенилазида с трифенилоловодифенилфосфином и трифенилоловодифениларсином^{156—158}:

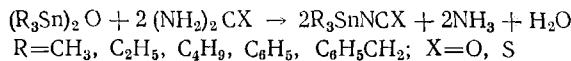


4. *Реакции обмена и замещения оловоорганических соединений*

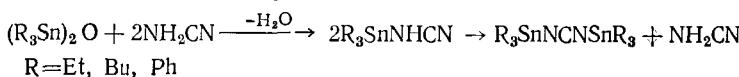
Для синтеза достаточно гидролитически стабильных соединений со связью Sn—N предложены обменные реакции оловоорганических окисей и гидроокисей и азотсодержащих реагентов, имеющих активный атом водорода:



По этой схеме получают оловоорганические производные пиррола, имидазола,ベンзтриазола^{22, 43—45}, амидосоединения^{118, 159}, нитроамины⁴⁶, а также толуолсульфамид триалкилолова^{42, 150}. Эту реакцию используют в препаративных методах получения оловоорганических изоцианатов и изотиоцианатов при взаимодействии окисей или гидроокисей триалкил(арил)олова с мочевиной, биуретом, тиомочевиной или их алкил(арил)-замещенными при нагревании в плаве^{69, 159—161} или в растворе ксилола и толуола^{162, 163} с одновременным удалением воды:

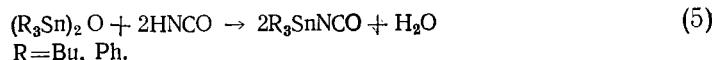


При взаимодействии окиси дибутилолова с мочевиной получен полимер $[\text{R}_2\text{SnOSnR}_2(\text{NCO})_2]_n$ ^{160, 161}, а гексафенилдистанноксана с тиомочевиной или ее производными в кипящем ацетонитриле — N,N'-бис(трифенилолово)-карбодиимид или N-(трифенилолово)-N'-трифенилметилкарбодиимид^{164, 165}. Однако триалкил(арил)оловоорганические производные карбодиимидов проще и с высоким выходом можно получить при взаимодействии цианамида с соответствующими окисями^{90, 91, 166}:

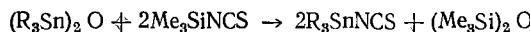


причем первую стадию реакции можно применить для получения ароматических оловоорганических производных цианамида¹⁶⁷.

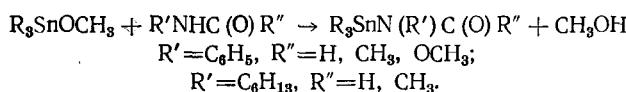
Подобным же образом можно количественно получить и оловоорганические изоцианаты^{160, 162, 168}:



Использование окиси диалкилолова и изоциановой или изотиоциановой кислот дает возможность синтезировать соответствующие дизоцианаты и дизотиоцианаты тетраалкилстаниоксанов⁶. Аналогично из гидроокисей алкилолова и азотистоводородной кислоты получены оловоорганические азиды⁸⁰. Изменение условий проведения реакции (5) (повышение температуры, исключение растворителя) дает возможность получать вместо оловоорганических изоцианатов N',N'',N'''-трис[триалкил(арил)олово]изоцианураты — интересный, но крайне мало изученный класс оловоорганических соединений¹⁶². К этим же соединениям приводит также сплавление гексаалкил(фенил)дистанноксанов с циануровой кислотой^{159, 160}. Однако последнюю реакцию в случае ароматических производных авторам обзора не удалось воспроизвести. Бутильные оловоорганические изоцианураты получены также при нагревании окиси или гидроокиси трибутилолова с цианурхлоридом¹⁶⁹. Для синтеза оловоорганических изотиоцианатов пригодны реакции оловоорганических окисей, гидроокисей и алкоксипроизводных с тиоцианатом аммония¹⁷⁰, а также окиси триалкилолова и изотиоцианата триметилкремния¹⁷¹:

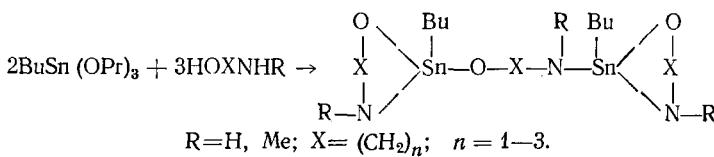


Для получения оловоазотсодержащих соединений можно применять также оловоорганические галогениды или алкоксипроизводные, например¹¹⁸:



Устойчивость амидов зависит от R''. При их разложении получают соответствующие мочевины или изоцианаты^{159, 172}.

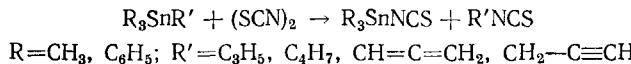
Циклические оловоорганические производные с фрагментом OSnN были синтезированы при реакции бутил(триизопропокси)олова с различными алканоламинами¹⁷³:



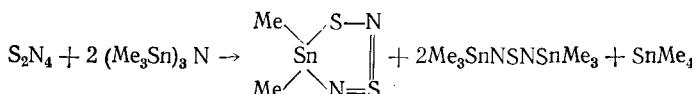
Примером обменных реакций может быть также получение оловоорганических изо(изотио)цианатов при взаимодействии хлоридов триалкилолова с мочевиной и тиомочевиной^{69, 161}, частично замещенных оловоорганических гидразинов при реакции гидразина с оловоорганическими хлоридами¹⁷⁴ и оловоорганических мочевин через оловоорганические хлориды, и карбаматы^{130-137, 175}.

Вместе с тем существует целый ряд реакций, не относящихся к перечисленным выше, с помощью которых можно синтезировать оловоорганические амины и их производные. В частности, сообщалось о получении *трис*(триметилстанил)амина из натрийтриметилолова и иодбензола в жидком аммиаке⁹⁶, аминодиметилнатрийстаннана из

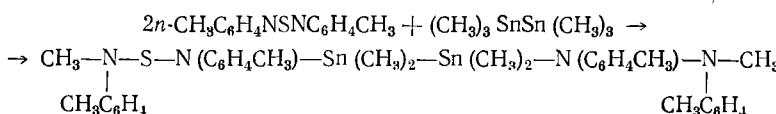
динатрийдиметилолова и аммиака¹⁷⁶, оловоорганических нитроаминов из тетраалкилолова и нитроаминов⁴⁶. Перспективной с синтетической точки зрения выглядит реакция расщепления связи в тетраалкил(арил)-олове тиоцианатом, ведущая к образованию триалкил(арил)изотиоцианатов олова¹⁷⁷:



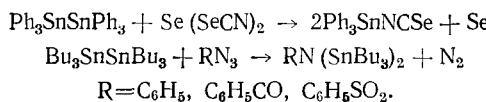
а также новый способ одновременного получения пятичленных циклических и линейных соединений, содержащих олово, серу и азот¹⁷⁸:



Для пятичленного цикла предложена димерная форма, но брутто-формула не отражает его действительного строения. Вероятно, классических двойных связей в этом соединении нет и все связи в значительной степени выравнены. Подобным образом получен N,N'-бис(триметилолово)сульфодиимид из диэтиламинотриметилолова и нитрида серы¹⁷⁹. Оловоорганические сульфураны синтезированы из ароматических серодиимидов и гексаметилдистанана¹⁴⁴.

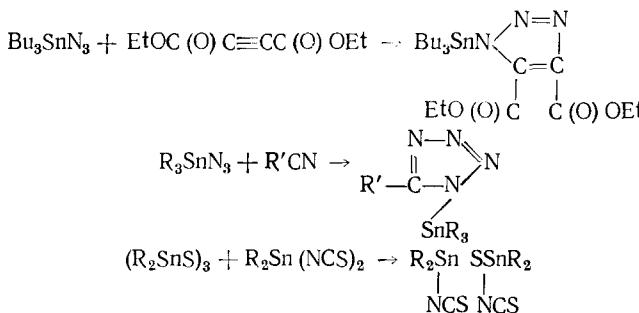


При внедрении соединений азота по связи Sn—Sn можно также получать азотоловоорганические соединения, например изоселеноцианаты¹⁸⁰, амины и амиды^{181, 182}.



Образование соединений со связью Sn—N возможно и с помощью гомолитических реакций. Например, при действии радикалов R_3Sn на 1-арилтриазин, $Ar-N=N-NR_2$ получен амин R_3SnNR_2 ¹⁸³.

Более сложные подобные соединения можно синтезировать из про-
стых производных со связью Sn—N, но без ее расщепления^{79, 148, 184-189}.



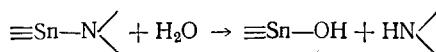
Более подробно такие реакции будут рассмотрены в следующем разделе.

III. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЬЮ Sn—N

Реакции оловоорганических соединений со связью Sn—N предложено подразделять на реакции с протонными реагентами, с элементоорганическими гидридами, реакции обменного разложения и присоединения¹⁸.

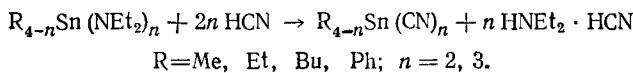
1. Реакции с протонными реагентами

Наиболее характерным свойством оловоорганических аминов^{33, 44, 47, 147, 182, 190}, иминов^{83, 191, 192}, мочевин^{130, 136}, карбаматов^{127, 128, 129, 145}, триазинов¹⁹³, амидов^{112, 140, 159, 182}, сульфинилдиаминов¹⁴², трифенилоловодоцианамида⁸⁶ является их гидролитическая нестабильность.



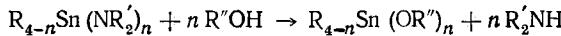
С наибольшей легкостью водой гидролизуются аминостаннаны с менее объемными заместителями, вследствие стерического фактора³⁰. При проведении этих реакций на воздухе вместе с гидролизом идут процессы карбоксилирования аминостаннанов, приводящие к оловоорганическим карбонатам^{33, 47, 106, 155, 194}.

Различные оловоорганические аминопроизводные легко расщепляются по связи Sn—N хлористым водородом или соляной кислотой^{47, 49, 145, 147, 194}, сероводородом^{127, 129}, цианистым водородом¹⁹⁵. Последняя реакция применяется для синтеза оловоорганических щианидов:



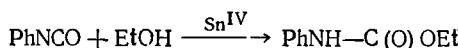
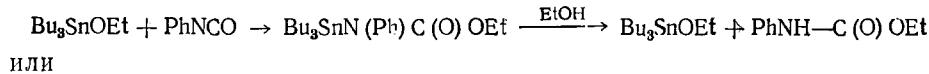
При обработке станиламинов^{194, 196}, триалкилстанилкетениминов¹⁹², оловоорганических карбаматов^{127, 129, 134, 139}, N,N'-бис(триалкилстанил)-сульфиниламинов¹⁴², фенилсульфонил-N,N-бис(трибутилолово)амида¹⁸² уксусной кислотой количественно образуются оловоорганические ацетаты.

Спирты легко и в мягких условиях реагируют с аминостаннанами^{34, 141, 147, 182, 194, 197, 198}, N-триалкилстанилкетениминами^{191, 192}, N,N'-диарил-N,N'-бис(триалкилстанил)сульфинилдиаминами¹⁴², станилкарбаматами^{128, 129, 138, 139, 175, 193} по связи Sn—N, что приводит к получению оловоорганических алcoxидов и аминов. Подобные реакции используются, например, для синтеза чистого метокситриметилолова¹⁹⁷:



Аналогично спиртам взаимодействуют с аминостаннанами бутилселенол^{199, 200}, бутантиол²⁰¹, силенол³⁴.

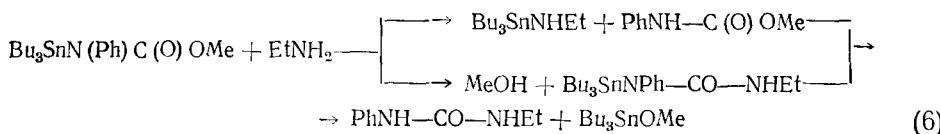
Реакции спиртов с оловоорганическими карбаматами особенно интересны с точки зрения объяснения механизма катализа последними синтеза уретанов^{129, 202}:



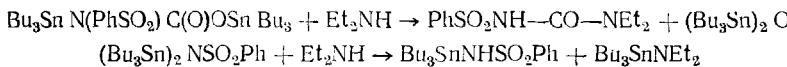
Однако отсутствие количественных данных, на основании которых можно было бы сопоставить скорости известных каталитических реакций, предлагаемых в работе¹²⁹, не дает возможности однозначно судить об этом механизме. Можно лишь добавить, что в¹²⁴ обсуждается и доказывается иной вариант механизма каталитического образования уретанов.

Сходным образом реагируют с аминостаннанами органические гидроперекиси и перекиси. Реакция *трет*-бутилгидроперекиси с диалкиламинонтриалкилоловом дает триалкил-*трет*-бутилпероксиолово и диалкиламин. В случае перекиси бензоила основными продуктами были бензоат триалкилолова и О-бензоил-*N,N*-диалкилгидроксиленамин. Механизм последней реакции не является свободнорадикальным, несмотря на использование типичного генератора свободных радикалов — перекиси бензоила²⁰³.

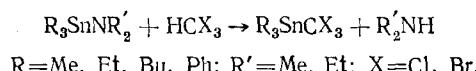
Реакции переаминирования аминостаннанов частично уже обсуждались в главе II. Здесь же интересно рассмотреть взаимодействие метил-*N*-фенил-*N*-трибутилоловокарбамата с этиламином, продуктами которого являются метокситрибутилолово и *N*-этил-*N'*-фенилмочевина, вместо ожидаемых продуктов переаминирования¹²⁹ (уравнение (6)). По мнению авторов¹²⁹, реакция может протекать двумя равновероятными путями. С нашей точки зрения, более предпочтительным является второй путь, поскольку возникающее по первому пути этиламинонтрибутилолово должно быстро подвергаться конденсации с выделением дистаннозанов (уравнение (1)), которые в реакции не отмечены.



При взаимодействии сульфонилкарбаматов олова с диэтиламином также получаются соответствующие замещенные мочевины и окись трибутилолова¹³⁹. Переаминирование *bis*(трибутилолово)фенилсульфониламида диэтиламином протекает стандартно¹⁸²:

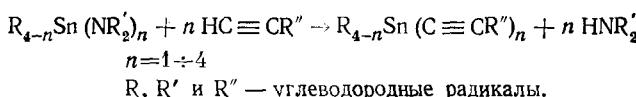


Станниламины вступают в реакцию с галогенуглеводородами, которая проходит различно в зависимости от природы галогена и строения его производного. Так, при действии на диалкиламинонтриалкилолово хлоро- или бромоформом или хлорпроизводными этилена выделены тригалогенметильные производные олова^{131, 204–207}:



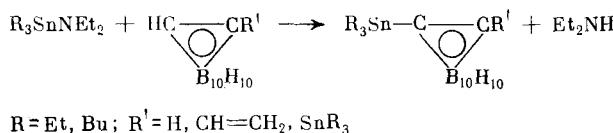
Осуществлен синтез триметил(пентафторфенил)олова при реакции диметиламинонтриметилолова с пентафторбензолом в кипящем бензole²⁰⁸. Однако эта реакция не происходит для иодистых, фтористых или смешанных фторхлорпроизводных метана типа HCFCl_2 .

Взаимодействие аминостаннанов с ацетиленом и его производными является препаративным методом введения непредельной связи в молекулу оловоорганического соединения. Реакция протекает количественно, чему способствует возможность эффективного удаления образующегося в реакции летучего алкиламина^{147, 148, 194, 208, 209, 210, 211}:



В случае аминов типа $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NR}'_2)_2$ ацетилен образует полимерный комплекс^{147, 194}. Подобно ацетилену реагируют с аминостаннанами циклопентадиен, инден и их производные^{147, 194, 212}.

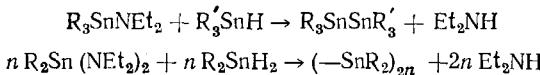
Другие соединения, содержащие активный атом водорода при углеродном атоме (нитрилы, нитрометан), также способны вступать в протонный обмен с аминостаннанами¹⁹⁴. Так, диазометан реагирует с диметиламинотриметилоловом с последовательным замещением двух водородных атомов на оловоорганические фрагменты^{186, 213, 214}, активность его производных растет в ряду $\text{MeCHN}_2 < \text{CH}_2\text{N}_2 < \text{CH}[\text{C}(\text{O})\text{OEt}]_2$ ²¹⁴⁻²¹⁶. Подобным образом реагируют *o*-, *m*-, *n*-карбораны^{217, 218}.



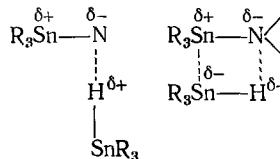
Хотя декарборан имеет активный атом водорода, с аминостаннаном он образует только комплекс типа $[\text{Me}_3\text{Sn}]^+[\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{Me}_2\text{NH}]^-$ ²¹⁹. Механизм реакций аминостаннанов с протонными реагентами не ясен. Вместе с тем можно предположить, что в его основе лежит электрофильная атака атома водорода протонного реагента НА на атом азота аминостаннана $\equiv \text{Sn}-\text{N} \swarrow$ с последующей координацией фрагмента А с атомом олова¹⁸.

2. Реакция аминопроизводных олова с элементоорганическими гидридами

Оловоорганические гидриды с аминостаннанами²²⁰⁻²²⁸, станилгидразинами¹¹⁷ и амидами^{111, 226, 229} образуют с почти количественным выходом ди- и полистаннаны, например:



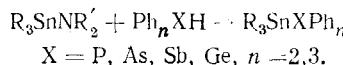
Относительная активность R_3SnH зависит от R и растет в рядах^{222, 224} *трет*-*Bu* < *изо*-*Bu* < *Bu* < *Ph* и $\text{R}_3\text{SnSnR}_2\text{H} < \text{R}_3\text{SnH} < \text{R}_2\text{SnH}_2$. С другой стороны, активность аминостаннанов в этих реакциях возрастает с повышением основности азота: $\text{R}_3\text{SnNHR}'' < \text{R}_3\text{SnNR}_2''$ ²²². Изучение кинетики реакции диэтиламинотриэтилолова с гидридом триэтилолова показало, что она имеет суммарный второй порядок и первый порядок по каждому реагенту²³⁰. В полярных растворителях наблюдается механизм S_E2 , а для неполярных предложен механизм S_Ei ²²⁰, при этом промежуточные состояния имеют вид:



Иногда основная реакция сопровождается побочной реакцией обмена, которую, однако, можно свести к минимуму^{220, 222, 224}. Например, для синтеза продуктов с более чем двумя атомами олова лучше использовать дигидрид диалкилолова, а не диаминостаннан, поскольку в системе $\text{R}_3\text{SnH}/\text{R}'_2\text{Sn}(\text{NET}_2)_2$ обменные реакции более вероятны²²⁴.

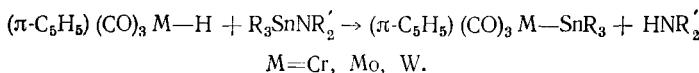
Типичными примерами синтеза соединений, имеющих связь олово — элемент, являются реакции диметиламинотриалкилолова с гидридами трифенилгермания^{223, 228}, фосфинами^{147, 194}, арсинами^{103, 147, 231} и стиби-

нами¹⁰³.



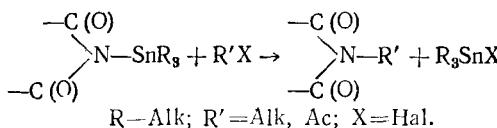
Реакция использована для синтеза функциональных оловогерманий производных при обработке оловогерманий аминов водой, фенолом, производными ацетилена и другими реагентами²²⁸. Вместе с тем аминостаннаны не реагируют с триалкилгерманом и триалкил(арил) силанами, по-видимому, вследствие меньшей активности атома водорода в этих соединениях^{157, 222, 228}.

Обладающие активным водородом карбонильные и циклопентадиенильные производные хрома, молибдена, ванадия, марганца, рения, родия, платины и других металлов также реагируют с аминостаннанами, что дает возможность синтезировать металлоорганические соединения, содержащие связи Sn—Cr^{232, 233}, Sn—Mo^{232—235}, Sn—W^{232, 233, 236}, Sn—Rh^{79, 233}, Sn—Mn, Sn—Fe, Sn—Co, Sn—Ni²³⁵.

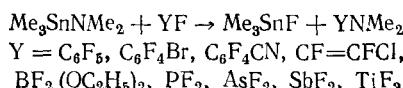


3. Реакция замещения

Реакции замещения аминостаннанов, протекающие с разрывом связи Sn—N, можно рассматривать как реакции аминирования и, соответственно, оловоорганические амины — как аминирующие агенты^{18, 237}. К этому типу реакций относятся алкилирование или ацилирование имидных оловоорганических производных (фталимида, сукцинимида, имидазола и изатина) с помощью алкил(ацил)галогенидов²³⁸, избирательное замещение трибутилстанильных групп в оловоорганических тетразолах иодистым метилом²³⁹, получение *трист*(бензоил)изоцианурата при обработке оловоорганического изоцианурата хлористым бензоилом^{193, 238}.

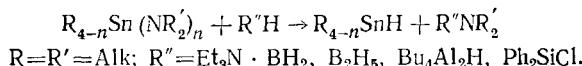


Взаимодействие аминооловопроизводных с галогенуглеводородами зависит от природы реагентов. Так, сообщалось о взрывообразном протекании реакции *бис*(диметиламино)диметилолова с четыреххлористым углеродом²⁴⁰. При взаимодействии диэтиламинотрибутилолова с хлористым бутилом наряду с диэтилбутиламином выделены трибутиламин, триэтиламин и дибутилэтиламин²⁴¹, в случае диметиламинотриметилолова идет дегидрохлорирование с образованием *цис*- и *транс*-2-бутенов²⁴². То же наблюдается при использовании пентахлорэтана²⁰⁴ и хлорметил-ацетилена²¹⁹. Напротив, при взаимодействии с фторалканами (алкенами) и другими фторсодержащими соединениями аминостаннаны ведут себя обычным образом^{101, 196, 237, 241, 243—246}.

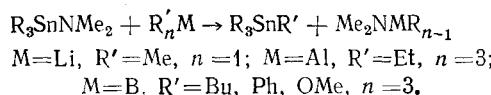


Аналогично реагируют хлор-, бром- и иодэлементоорганические и неорганические производные^{79, 196, 237, 241, 242, 247}. В отличие от рассмотренных выше реакций аминостаннанов с элементоорганическими гидридами,

приводящих к образованию связи элемент — элемент, гидриды металлов и некоторые водородсодержащие бор-, алюминий- и кремнийпроизводные дают гидриды олова ^{46, 196, 237, 242, 248}:



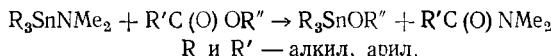
Известны реакции замещения аминостаннанов с алкильными (алоксильными) элементоорганическими соединениями ^{49, 196, 237, 249}:



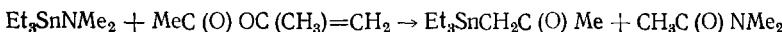
К реакциям рассматриваемого типа можно отнести получение дизамещенных элементоорганических алкилстаннанов типа $R_3SnC\equiv CMR_3$ ($R=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}; M=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Pb}$) при нагревании смеси диалкиламино-триалкил(арил)олова, ацетиленода натрия и элементоорганических хлоридов IV_b группы ²⁵⁰.

Своеобразно протекает взаимодействие диэтиламинотриалкилолова с бис(триметилсилил)ртутью, которое приводит к образованию гекса-алкилдистаннана, диэтиламино trimetilsilana и металлической ртути ²⁵¹.

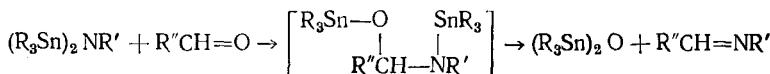
Аминостаннаны реагируют и со сложными эфирами, однако эти реакции глубоко не исследованы и полного объяснения не имеют ^{148, 196, 249, 252}. Как показано, в случае метилметакрилата, алкил- и арилацетатов имеет место обмен с разрушением связи углерода карбонильной группы с аллоксильным фрагментом ^{196, 249}:



Эта же реакция с винилацетатом идет с образованием триалкилолово-ацетата и с разрывом связи C—O в аллоксильной группе ²⁵². При взаимодействии аминостаннанов с изопропенилацетатом получены ацетат триалкилолова и диметилацетамид ^{194, 253}:

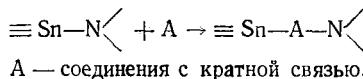


Определенные альдегиды также вступают в реакции обмена. Так, хлораль, расщепляя связь Sn—N в диалкиламино триалкилолове, образует триалкил(трихлорметил)олово и диалкилформамид ^{254, 255}. Взаимодействие N-фенилгексабутилдистаннозана с ацетальдегидом протекает в мягких условиях с замещением кислорода карбонильной группы и образованием этилиденамина ¹⁰⁰:



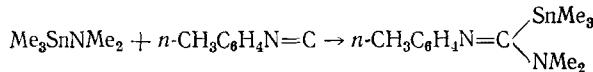
4. Реакции присоединения аминостаннанов

В настоящем разделе систематизированы реакции станиламинов с ненасыщенными соединениями, протекающие с расщеплением связи Sn—N и внедрением последних по общей схеме ^{26, 148, 155, 249}:

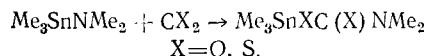


Было показано, что возможны различные варианты реакции, в том числе реакции по типу 1,1-, 1,2-, 1,3- и 1,4-внедрения.

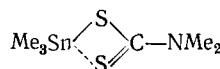
Примером 1,1-внедрения является взаимодействие диметиламинотри-
метилолова с *n*-толилизоцианидом^{148, 157}:



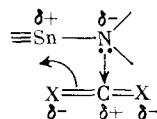
Значительно лучше изучено 1,2-внедрение. Типичными являются реакции аминостаннанов с двуокисью углерода и серы, сероуглеродом и сероокисью углерода, которые протекают при комнатной температуре и сопровождаются образованием соответствующих оловоорганических карбаматов, тиокарбаматов и родственных продуктов^{26, 146, 151, 155}, например:



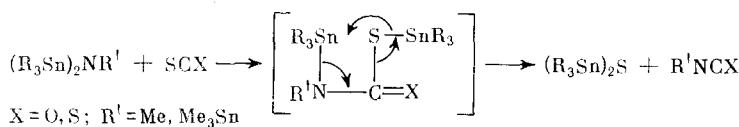
Кислородсодержащие соединения являются полимерами, в которых атом олова координационно связан с кислородом. Тиопроизводные аналоги карбаматов в бензольном растворе мономерны, но олово в этих соединениях также находится в пятивкоординационном состоянии:



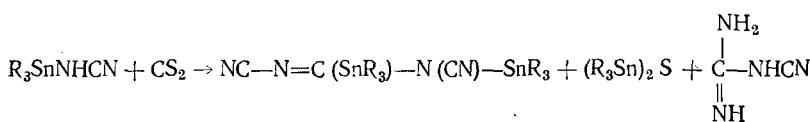
Реакционная способность N-арилзамещенных аминостаннанов по сравнению с алкильными значительно ниже. Например, фениламинотриметилолово реагирует с двуокисью углерода гораздо медленнее, а дифениламинотриметилолово не вступает во взаимодействие с CO_2 и CS_2 . Это согласуется с предположением, что механизм реакции внедрения включает первоначально нуклеофильную атаку атома азота станиламина на положительно заряженный углеродный атом 1,2-диполя (в данном случае $-\text{O}=\text{C}=\text{O}$ или $\text{S}=\text{C}=\text{S}$). Ароматический заместитель делокализует свободную пару электронов азота и тем самым затрудняет атаку этого атома^{146, 155}.



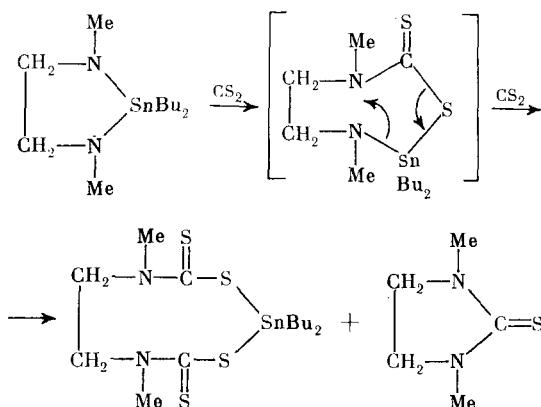
Следует вместе с тем отметить, что в определенных случаях эти реакции не останавливаются на первой стадии образования продукта внедрения. Так, при взаимодействии фениламинотриметилолова с сероуглеродом образуются *бис*(триметилолово)сульфид и *симв.-дифенилтиомочевина*, а *N*-метилгексаметилдистаннозан и *трикс*(триметилстанил)амин реагируют с COS и CS_2 с образованием *бис*(триметилолово)сульфида и соответствующих органических или оловоорганических изо(тио)цианатов. Предполагают, что только на первой стадии реакции происходит образование неустойчивого 1,2-аддукта^{155, 254, 256, 257}.



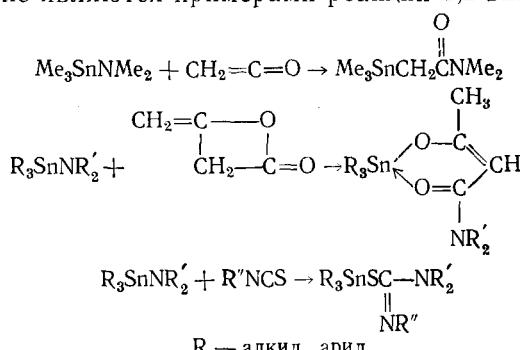
Использование в этих реакциях триалкил(арил)оловоцианамида приводит к неожиданным продуктам¹⁸⁷:



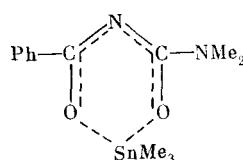
бис(Диалкиламино)станнаны с двуокисью углерода и сероуглеродом образуют соответствующие *бис*-карбаматы и -тиокарбаматы. Так же реагирует тетра(диметиламино)олово с CS_2^{155} . При присоединении последнего к диазостаннантидинам, $R_2Sn\begin{array}{c} NR' \\ | \\ NR' \end{array}SnR_2$ получают стабильные дитиостаннанетаны¹⁰². Взаимодействие циклических диаминостаннанов, например, 2,2-диалкил-1,3-диаза-2-оловоцикlopентанолидина, с сероуглеродом протекает по типу 1,2-внедрения, но реакция сопровождается параллельным разрушением 1,2-аддукта до диазацикlopентанов²⁵⁸:



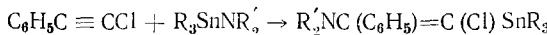
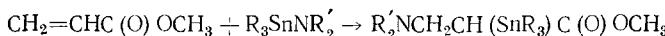
Реакции аминопроизводных олова с кетенами^{18, 146, 253, 259}, дикетеном^{260, 261}, изотиоцианатами^{26, 146, 148, 262}, изоцианатами и карбодиимида-ми^{149, 263-265} также являются примерами реакции 1,2-внедрения:



Взаимодействие диметиламинотриметилолова с бензоилизоцианатом, N-бензоил-*N'*-*трет*-бутилкарбодиимидом^{149, 263, 264} и тиобензоилизоцианатом²⁶⁵ приводит к шестичленным циклам за счет внутримолекулярной координации кислорода с атомом олова:

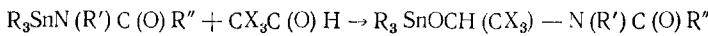


К тому же типу внедрения относится присоединение станиламинов по двойной и тройной углерод-углеродной связи, активированной сильными электроноакцепторными заместителями. В качестве таких реагентов исследованы эфиры акриловой кислоты, акрилонитрил, акролеин, кротоновый альдегид, диэтиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты, 1-хлор-2-дифенилацетилен и др.^{148, 243, 249, 252}. Аминогруппа, как правило, присоединяется к β -углеродному атому, а оловоорганический фрагмент — к α -углеродному. Реакции идут в мягких условиях с высокими выходами целевых продуктов:



$\text{R}=\text{R}'$ — алкильная группа.

Однако альдегиды, имеющие сильные электроноакцепторные заместители, присоединяются к станилформамидам и -мочевинам с раскрытием связи C=O альдегида^{138, 150}:



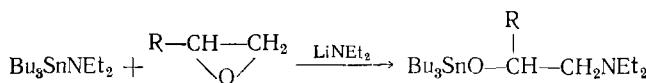
$\text{R}=\text{Bu}$, $\text{R}'=\text{Me}$, $\text{R}''=\text{H}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br ;

$\text{R}=\text{Et}$, $\text{R}'=\text{Ph}$, $\text{R}''=\text{H}$, $\text{X}=\text{Br}$; $\text{R}=\text{Bu}$,

$\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{Me}$, $\text{X}=\text{Br}$.

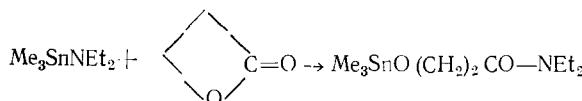
Станиламины и -карбаматы при взаимодействии с уксусным ангидрилом возможно также образуют продукт 1,2-внедрения, но выделить последний не удалось^{129, 196, 252}.

В определенных условиях весьма непрочная связь $\text{Sn}-\text{N}$ может разрушаться кетонами. В этом случае взаимодействие протекает сложно, на что указывает образование в реакции алкиламиностаннанов с ацетоном гексаалкилдистанноксана, органических аминов, окиси мезитила, триалкилоловоацетона и других продуктов^{194, 266}. Исследование возможных путей протекания этой реакции и влияние на нее стерических и электронных факторов проведено в²⁶⁷. В то же время гексафторацетон с аминостаннанами реагирует с образованием 1,1-аддукта²⁶⁸. Аналогичные продукты 1,2-присоединения получены при взаимодействии диэтиламинотриалкилолова с циклопентаноном и циклогексаноном^{244, 269}. Реакции 1,3-внедрения аминостаннанов наблюдались на примере их взаимодействия с эпоксипроизводными, в том числе с окисью бутилена, стирола и циклогексена²⁷⁰.



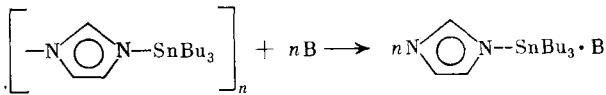
Этилен- и пропиленсульфиды образуют соответственно $\text{R}_3\text{SnS}-\text{CH}(\text{R}'')\text{CH}_2\text{NR}'_2$, где $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{Me}$, Et ²⁴³.

Примером 1,4-внедрения является взаимодействие диэтиламинотриалкилолова с γ -бутиrolактоном и β -пропиолактоном, которое протекает с раскрытием кольца²⁷¹⁻²⁷³:



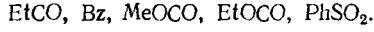
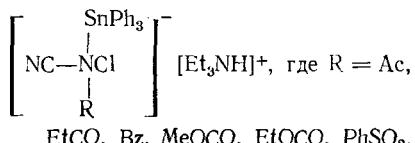
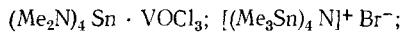
5. Прочие реакции аминостаннанов

Аминостаннаны могут проявлять как акцепторные (атом олова), так и донорные (атом азота) свойства и, таким образом, могут быть как апротонными кислотами, так и апротонными основаниями. Однако такие реакции для них нехарактерны и малочисленны за счет низкой прочности связи Sn—N. N-Трибутилстанилимидацол образует комплексы с основными лигандами^{18, 274}, в которых олово имеет координационное число пять и выступает как кислота Льюиса:

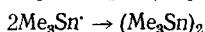
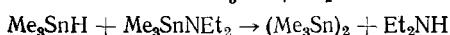
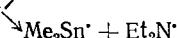
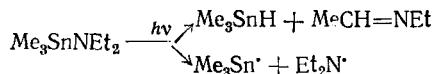


Другим примером соединений, в которых проявляются акцепторные свойства олова, являются оловоорганические производные нитрамина, имеющие хелатную структуру⁴⁶.

Свойства аминостаннанов как оснований Льюиса характеризуется образованием комплексов^{18, 256, 275, 276}:



Отдельно от перечисленных выше стоят реакции фотохимического разложения аминостаннанов, исследование которых только началось. К настоящему времени показано, что фотораспад диэтиламиноотриметилолова, изученный с помощью метода ЭПР, протекает с расщеплением связи азот—олово и является сложным многостадийным процессом, приводящим в конечном итоге к образованию гексаметилдистаннана, диэтиламина и метил-N-этилимина²⁷⁷.

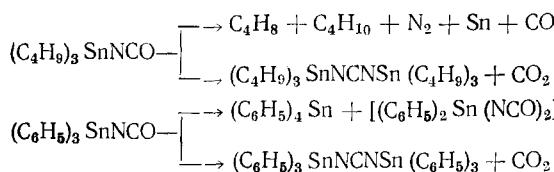


IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПСЕВДОГАЛОГЕНИДОВ, ИМЕЮЩИХ СВЯЗЬ Sn—N

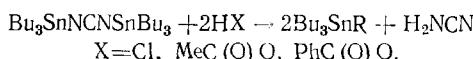
Учитывая заметные различия в реакционной способности аминостаннанов и псевдогалогенидов олова, мы сочли целесообразным в данном разделе рассмотреть специфические химические свойства типичных представителей последних, в том числе оловоорганических азидов, изоцианатов и изотиоцианатов, карбодиимидов, иминов и родственных им соединений.

Исследователи в первую очередь отмечают большую термостабильность псевдогалогенидов. Так, азидтрифенилолово, в противоположность органическим аналогам, разлагается при высокой температуре ($>200^\circ$)

с образованием в качестве оловосодержащего соединения только тетрафенилолова²⁷⁸. Повышенной стабильностью отличаются и ароматические или алифатические оловоорганические изоцианаты типа R_3SnNCO . Последние устойчивы при действии кислорода, ультрафиолетового облучения, длительном нагревании до 200°. Термораспад таких изоцианатов является сложным процессом, по-видимому, включающим как гомолитические, так и гетеролитические реакции. Разложение изоцианата трибутилолова проходит при 250° с выделением бутана, бутилена, двуокиси углерода, окиси углерода и металлического олова. В случае изоцианата трифенилолова наблюдалось как диспропорционирование до тетрафенилолова и диизоцианата дифенилолова, так и его разложение с образованием двуокиси углерода и оловоорганического карбодиимида^{91, 163, 279}.



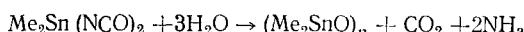
По-разному взаимодействуют оловоорганические псевдогалогениды с протонными реагентами. Под действием хлористого водорода связь Sn—N в трифенилоловоизоцианате расщепляется, однако из реакционной смеси удалось выделить только трифенилоловохлорид (44%) и тетрафенилолово (33%)¹⁶³. Напротив, *N,N*-бис(трибутилолово)карбодиимид в мягких условиях вступает в обменные процессы с HCl, уксусной и бензойной кислотами с образованием соответствующих оловоорганических производных и цианамида^{91, 280, 281}.



В отличие от аминостаннанов, типичные оловоорганические псевдогалогениды (моноизоцианаты, карбодиимида), как правило, гидролитически сравнительно устойчивы, что позволяет синтезировать их посредством реакций, протекающих с отщеплением воды. Тем не менее гидролиз бутильных и фенильных производных оловоорганических диизоцианатов приводит к высокомолекулярным соединениям типа $Bu_8Sn_4(NCO)_4O_2$, $Bu_8Sn_4(NCO)_2(OH)_2O_2$, $Ph_8Sn(NCO)_2(OH)_2$ ⁶⁵.

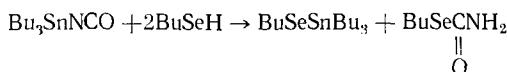
Трибутилоловоизоцианат гидролизуется нацело с образованием гидроокиси трибутилолова и производных мочевины только кипящей водой в течение 28 часов. Щелочи заметно ускоряют этот процесс⁹¹. В тех же условиях расщепляется водой связь Sn—N в N,N'-бис(трибутилолово)-карбодиимиде²⁸².

Однако дизиоцианат диметилолова водой разрушается легко и полностью²⁸³.

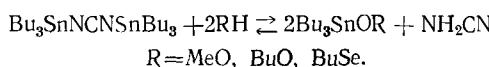


Имеется неподтвержденное экспериментом сообщение о том, что трибутилоловоизоцианат реагирует со спиртами и фенолами с образованием оловоорганических карбаматов¹⁶⁰. Как было установлено позднее, получаемый при взаимодействии этого изоцианата и избытка метилового или бутилового спирта аддукт имеет по данным ИК-спектра уретановую группировку, однако неустойчив при нагревании и вакуумной перегонкой выделен быть не может^{91, 284}. При действии бутилселенола на Bu_3SnNCO в соотношении 2:1 наряду с расщеплением связи олово — азот происходит присоединение к изоцианатной группе с образованием

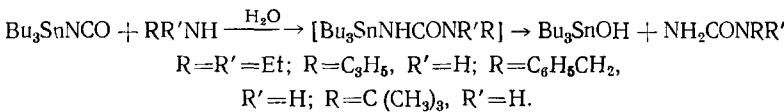
бутилселенуретана²⁸⁵:



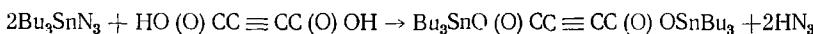
Взаимодействие спиртов и бутилселенола с оловоорганическими карбодиимидаами является равновесной реакцией, но равновесие смещается вправо вследствие вывода цианамида, который превращается в меламин^{281, 286}:



Литературные данные о взаимодействии аминов с оргаоловоизоцианатами противоречивы. В¹⁵⁹ констатировано отсутствие реакции между этими соединениями: в то же время получена соответствующая оловоорганическая мочевина при обработке Bu_3SnNCO алифатическими аминами¹⁶⁰ и выделена мочевина и гидроокись трибутилолова при реакции трибутилоловоизоцианата и аммиака в этаноле⁶⁵. Показано^{91, 284, 287}, что при нагревании трибутилоловоизоцианата с первичными и вторичными аминами образуются соответствующие N -алкил- N' -станилмочевины, которые легко разлагаются на исходные реагенты при выделении. Проведение этой реакции в присутствии воды приводит к образованию алкилмочевин и гидроокиси трибутилолова:



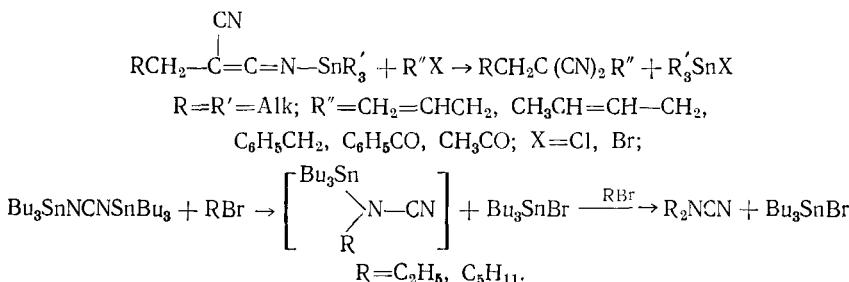
Вопреки ожиданию, взаимодействие трибутилоловоизоцианата с цианамидом приводит не к цианзамещенной оловоорганической мочевине по аналогии с вышеприведенным уравнением, а к получению N,N' -бис(трибутилолово)карбодиимида²⁸⁸. О реакциях других оловоорганических псевдогалогенидов с протонными реагентами известно немного. Трибутилоловоазид проявляет псевдогалогенидные свойства при взаимодействии с ацетилендикарбоновой кислотой, вступая с ней в обменное взаимодействие⁴⁴:



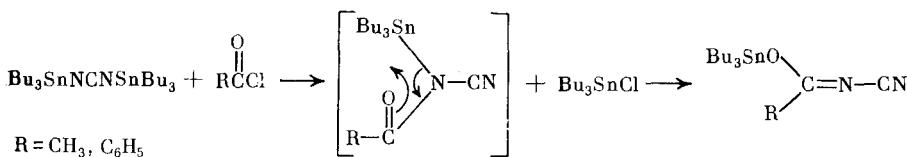
Триметилоловоазид реагирует с элементоорганическими гидридами типа $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoH}$, что приводит к продуктам со связью олово — металл²¹⁵. Оловоорганические имины, в том числе триалкилолово(трифенилфосфин)имин, взаимодействуют с такими протонными реагентами, как HCl , H_2O , ROH , H_2S и RNH_2 с расщеплением связи $\text{Sn}—\text{N}$ ^{79, 191}.

Интересны реакции псевдогалогенидов олова с различными галогенпроизводными. Так, алкильные производные оловоорганических изоцианатов при нагревании с алкилгалогенидами обменивают галоген на изоцианатную группу. В то же время фенильные аналоги разрушаются бромистым этилом до трифенилоловобромида, при этом изоцианатный фрагмент претерпевает сложные превращения, природа которых авторами не выяснена^{133, 163}. Триметилхлорилан вступает в обменное взаимодействие с трибутилоловоизоцианатом, давая с высоким выходом соответствующий кремнийизоцианат¹⁷². N -Триалкилстанилкетенимины и N,N' -бис(трибутилолово)карбодиimid активно реагируют с органическими галогенпроизводными^{91, 191, 280}. Реакции протекают, по-видимому, с

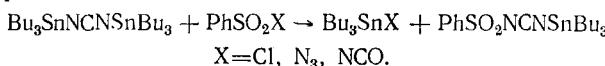
переносом реакционного центра.



При использовании карбодиимида олова и эквимолекулярных количеств хлористого ацетила или бензоила происходит разрыв только одной связи Sn—N в карбодиимиде и параллельная миграция оловоорганической группы на кислород. В результате получены N-(метил- или фенилтрибутилоловооксиметилен)цианамиды вместо ожидаемых N-(ацетил- или бензоил)-N-(трибутилолово)цианамидов²⁸⁹:

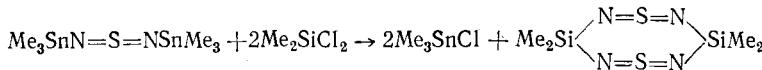


Интересно, что и в случае фенилсульфонилхлорида, а также -азида и -изоцианата, проявляющих псевдогалогенидные свойства, этот процесс проходит с обменом только одного R_3Sn -фрагмента вне зависимости от соотношения реагентов^{181, 290}:

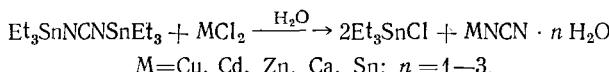


Как показано в²⁹¹, взаимодействие *bis*(трифенилолово)карбодиимида с органическими галогенпроизводными проходит несколько иначе. При нагревании с бромистым бензилом этот реагент дает продукт изомеризации — дibenзилицианамид. При использовании трифенилхлорметана, имеющего три объемных заместителя, процесс сопровождается образованием неизомеризованного соединения — N,N'-*bis*(трифенилметил)карбодиимида.

Обычные обменные процессы проходят при обработке N,N'-*bis*(триметилолово)сульфодиимида триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом. В последнем случае получается восьмичленное циклическое соединение, содержащее атомы кремния, серы и азота^{179, 292}:



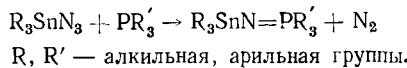
Хлориды металлов II—IV групп реагируют с N,N'-*bis*(триэтилолово)карбодиимидом с образованием хлорида триэтилолова и цианамидов металлов. Реакция ускоряется в присутствии воды²⁸²:



Взаимодействие оловоорганических имидов типа $\text{Me}_3\text{SnN=C(CF}_3)_2$ с галогенидами Pt, Rr, Ir сопровождается образованием металлалкилен-

имидов²⁹³. В отличие от этого трифенилоловоазид образует аддукты 1:1 с BBr_3 и SnCl_4 ²⁹⁴.

Достаточно подробно изучены реакции триалкил(арил)оловоазидов с алифатическими и ароматическими фосфинами, которые, как правило, протекают с образованием оловоорганических фосфиниминов^{79, 295-297}:

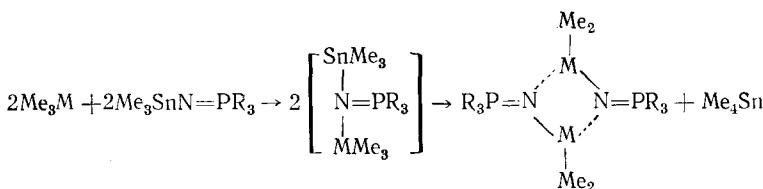


Реакция Me_3SnN_3 с метил-, этил- и фенилфосфинами осложняется реакциями диспропорционирования и приводит к образованию также диметил(азид)оловофосфинимина, $\text{Me}_2\text{Sn}-\text{N}=\text{PR}_3$, и тетраметилолово-

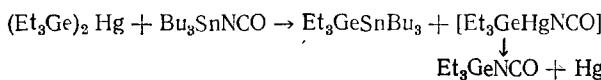
$\begin{array}{c} \text{N}_3 \\ | \\ \text{Ph}_3\text{SnN}_3 \end{array}$

ва²⁹⁵. В мягких условиях Ph_3SnN_3 не реагирует с Ph_3X ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)⁸⁰.

Оловоорганические фосфинимины легко разрушаются триэтилалюминием, -галлием, -индием, что приводит к образованию димера [(диметилметалл)имино]триалкилфосфорана²⁹⁸:



bis(Триэтилгермил)ртуть вступает в обменное взаимодействие с трибутилоловоизоцианатом²⁹⁹:



Оловоорганическим псевдогалогенидам мало свойственны реакции внедрения, столь характерные для аминостаннанов. Примером таких реакций является присоединение фенилизотиоцианата к $\text{Ph}_3\text{SnNCNSnPh}_3$ и фенилизоцианата к $\text{Bu}_3\text{SnNCNSnBu}_3$, которые сопровождаются образованием соответствующих аддуктов 1,2-внедрения^{291, 300}. В последнем случае наблюдается дальнейшее последовательное циклоприсоединение второй и третьей молекулы изоцианата, которое в итоге приводит к образованию оловоорганического трифенилизоаммелида. Достаточно хорошо изучено присоединение трибутилоловоазида по тройной связи нитрилов и эфиров ацетилендикарбоновой кислоты. Однако реакция протекает без разрушения связи $\text{Sn}-\text{N}$, и функция азидной группы при этом не отличается от таковой для органических азидов^{185, 186, 301}.

Для исследования реакционной способности бирадикала $\text{Ph}_3\text{SnN}^{\cdot-}$ изучен фотолиз ароматических оловоорганических азидов, который проходит с расщеплением связи $\text{Sn}-\text{N}$, а не $\text{N}-\text{N}$, как предполагалось³⁰². Наконец, характерным свойством триалкилоловоизотиоцианатов и дигалкилоловодизотиоцианатов является способность к комплексообразованию^{71, 303}, в том числе с пиридином, 2,2-бипиридином, 1,10-фенантролином и другими основаниями^{233, 304-306}.

Отличие свойств рассмотренных псевдогалогенидов и аминопроизводных олова объясняется, по-видимому, электронным перераспределением между атомом олова и группой $-\dot{\text{N}}=\text{C}\backslash$, обладающей высокой ненасыщенностью и неподеленными электронными парами. В результате этого триалкилстанильный фрагмент пассивирует связь $\text{N}=\text{C}$ в реак-

циях нуклеофильного замещения. Присоединение второй изоцианатной группы к атому олова или электронодонорного заместителя к атому азота уменьшает степень перераспределения и тем самым увеличивает реакционную способность связи $\text{Sn}—\text{N}$ псевдогалогенидов, приближая ее к таковой для аминостаннанов. Примеры реакций этих соединений приведены выше. Следует отметить, что подробного исследования влияния различных заместителей на связь $\text{Sn}—\text{N}=\text{A}$, где $\text{A}=\text{C, O, P}$ и другие элементы, не проводилось. Имеющиеся физико-химические данные по прочности связи $\text{Sn}—\text{N}$ суммированы в следующей главе.

V. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ОЛОВОАЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Систематическое исследование физико-химических свойств элементоорганических соединений, имеющих связи $\text{Sn}—\text{N}$, началось сравнительно недавно. Поэтому не удивительно, что опубликованные данные иногда неполны и противоречивы. По целому ряду узловых вопросов, касающихся молекулярного строения этих производных (геометрическая конфигурация молекул, квантовомеханическое описание и определение энергетических параметров связи $\text{Sn}—\text{N}$) имеются лишь единичные публикации. Как следствие этого, весьма ограничены сведения о механизме реакций с участием соединений рассматриваемого типа. Приводимые в работах по синтезу аминостаннанов физические характеристики (температура плавления и кипения, показатель преломления и плотность) могут служить лишь для оценки степени чистоты получаемых продуктов. Эти параметры систематизированы в¹⁸, дополнительные данные приведены в работах^{307, 308}.

Большинство оловоазотсодержащих органических соединений является летучими жидкостями, что позволило при использовании также данных ИК-, КР-, ЯМР-спектров сделать вывод о ковалентности связи $\text{Sn}—\text{N}$ в этих продуктах^{33, 103, 198, 309}. Однако до настоящего времени остается открытым вопрос о степени делокализации неподеленной электронной пары азота вследствие $d_{\pi}—p_{\pi}$ -взаимодействия. В работе³¹⁰ сделана попытка решить его, связав с основностью модельных соединений типа Me_3MNMe_2 и $(\text{Me}_3\text{M})_3\text{N}$ (где $\text{M}=\text{Sn, Ge, Si}$).

Относительная основность указанных аминостаннанов исследовалась при взаимодействии с CHCl_3 и CDCl_3 , которые рассматривались как псевдокислоты. При этом смещение частот $\Delta\nu(\text{C—D})$, $\Delta\nu(\text{C—H})$ в ИК-спектрах свободных CHCl_3 и CDCl_3 и в комплексах последних с аминостаннанами коррелировали с величиной основности. Было показано, что основность падает в ряду $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$, причем для $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ она оказалась эквивалентной основности обычных алифатических аминов³¹⁰. На этом основании был сделан вывод о полной локализации в аминостаннанах неподеленной электронной пары азота. Как было отмечено в³¹, делокализация электронной пары азота в $\text{Me}_3\text{MN}(\text{GeMe}_3)\text{Me}$, ($\text{M}=\text{Si, Ge, Sn, Pb}$), исследованная с помощью спектров ЯМР, понижается в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$. Тот же порядок изменения основности аминостаннанов нашли в³¹¹. Число параметров, коррелирующих с величиной основности, было расширено, однако однозначных результатов не получено^{312, 313}. Это привело к выводу, что экспериментальные данные не подтверждают наличия $d_{\pi}—p_{\pi}$ -сопряжения в оловоорганических аминах³¹³. Однако на основании измснения дипольных моментов ($\mu=1,7$) связи $\text{Sn}—\text{N}$ для большой серии соединений общей формулы $\text{R}_{4-n}\text{Sn}(\text{NR}_2')_n$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и $n=1—4$) объяснена значительная полярность связи $\text{Sn}\overset{\curvearrowleft}{\text{N}}$. Делокализа-

цией неподеленной пары азота³¹⁴. Показано, что этот эффект вносит существенный вклад в энергию связи Sn—N³¹⁵. Заметное смещение неподеленной пары электронов азота наблюдалось и на примере фторароматических производных аминостаннанов³¹⁶.

Термическая стабильность аминостаннанов понижается в ряду $R_3SnNR_2' > RSn(NR_2')_3 \approx Sn(NR_2')_4 > R_2Sn(NR_2')_2$ ²⁴⁴. Термоплота сгорания $(C_2H_5)_3SnN$ (C_2H_5)₂, $-\Delta H^\circ_{\text{ст.ж.}} = 1883 \pm 1$ ккал/моль позволила рассчитать стандартную теплоту образования этого соединения $-\Delta H^\circ_{\text{обр.ж.}} = 50$ ккал/моль и среднюю энергию диссоциации связи Sn—N $D(Sn—N) = 62$ ккал/моль³¹⁷. Последняя величина несколько завышена по сравнению с полученными ранее значениями E (Sn—N) для $(CH_3)_3SnN(CH_3)_2$, $[(CH_3)_3Sn]_2 \cdot NCH_3$, $[(CH_3)_3Sn]_3N$, равными соответственно 43,5, 48,7 и 40,0 ккал/моль^{11, 18}. Согласно³¹⁸, энергия связи Sn—N в трибутилоловоизоцианате и N,N'-бис(трибутилолово)карбодиимиде значительно больше и равны соответственно 102 ± 5 и 100 ± 5 ккал, что свидетельствует об изменении характера этих связей в оловоорганических изоцианатах и карбодиимидах по сравнению с аминостаннанами. Энергия диссоциации связи M—N (M=Si, Ge, Sn) падает от Si и Sn³¹⁷ (79,9 ккал/моль³¹⁹, 63,4 ккал/моль¹⁸, 40 ккал/моль¹⁸), что указывает на относительную слабость связи Sn—N в станиламинах.

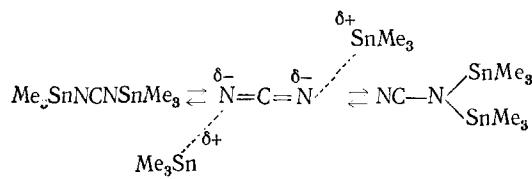
Отмечается успешное использование ИК-спектроскопии для установления молекулярного строения Sn—N-производных^{33, 43, 44, 116, 146, 148}, а также при исследовании скоростей реакций, затрагивающих связи Sn—N¹¹¹. Проведен расчет и сделано отнесение полос поглощения в соединениях типа R_3SnNR_2' , $(R_3Sn)_2NR'$, $R_2Sn(NR_2')_2$ ³²⁰. Тем не менее вопрос относительно характеристичности и отнесения валентных колебаний связей Sn—N полностью не разрешен. Для $(R_3Sn)_3N$ значение $\nu_{\text{асим}}$ определено в области 712 — 728 см^{-1} ; $\nu_{\text{сим}}$ связывают с частотами ниже 400 см^{-1} ³³. В случае $Me_3SnN(Ph)CONMe_2$ относят к $\nu_{\text{Sn—N}}$ полосу 510 см^{-1} ¹⁴⁶. В ИК-спектрах $(CH_3)_3SnNH(C_6H_5)$ с изотопами ^{14}N и ^{15}N частоте $\nu_{\text{Sn—}^{14}\text{N}}$ соответствует полоса 843 см^{-1} , а $\nu_{\text{Sn—}^{15}\text{N}}$ — 835 см^{-1} ; полосы 535 и 508 см^{-1} рассматриваются как $\nu_{\text{сим}}$ и $\nu_{\text{асим}}$ колебания скелета SnC_3 ³²¹. Анализ ИК- и КР-спектров в свою очередь показал, что геометрия скелета описывается пирамидальной симметрией C_{3v} , а не D_{3h} ¹⁰³. Сильно поляризованная полоса спектра КР при 514 см^{-1} приписана к $\nu_{\text{сим}}(Sn_3—N)$, а 672 см^{-1} — к $\nu_{\text{асим}}(Sn_3—N)$.

Другие примеры отнесения полос к валентному колебанию связи Sn—N: 596 и 592 см^{-1} для $Ph_3SnN(Ph)P(=NPh)Ph_2$ и $[Ph_3SnN(Ph)]_2P(=NPh)Ph$ ¹⁵⁷; 880 см^{-1} для $\nu_{\text{асим}}(Sn—N_2)$ в $R_2Sn(NR_2')_2$ ³²², 479 , 480 и 472 см^{-1} в $Me_3SnN(SiMe_3)(CMe_3)$, $R_3SnN[CMe_2(SiMe_3)]$ и $Me_3C(Me_3Si)NSnMe_2Cl$, соответственно³²; 480 см^{-1} для Me_3SnNCO ³²³, $\nu_{\text{асим}}=690$ см^{-1} и $\nu_{\text{сим}}=602$ см^{-1} в $Bu_2Sn(NR_2)_2$ (где R=Me, Et, Bu)³²⁰. Подобные сведения приведены также в работах^{33, 43, 69, 86, 92, 103, 313}. Необходимо отметить практически полное отсутствие публикаций, посвященных исследованию интенсивности полос в колебательных спектрах азотоловоорганических соединений.

Спектры ЯМР рассматриваемых соединений исследованы в работах^{31, 32, 40, 57—59, 60, 61, 95, 97, 98, 240, 309, 312, 313, 324—326}, а эффект Мессбауэра — в^{46, 323, 327—329}. Во всех случаях интерпретации спектров соответствуют предложенным молекулярным структурам. Приведены также данные о $J^{119}_{\text{Sn—H}}$ и $J^{117}_{\text{Sn—H}}$ в системах Sn—N—C—H^{30, 95, 198, 309}. Для $R_nSn(NEt_2)_{4-n}$ (R=Ph, Me) при $0 \leq n \leq 3$ такого взаимодействия обнаружено не было^{198, 309} и расщепления полос не наблюдалось даже при -50°C ⁹⁵. Однако для Et_3SnNMe_2 отмечено расщепление полос при низких температурах, которое исчезало при 150°C ³²⁴.

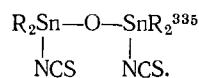
Физико-химические характеристики азотоловоорганических псевдогалогенидов по сравнению с последними для аминостанианов изучены гораздо хуже. Анализ спектров Мессбауэра алкилоловоизоцианатов показывает, что связь $\text{Sn}—\text{N}$ является ковалентной, атом олова находится в четырехкоординационном состоянии и соединения имеют *изо*-строение³²³. Однако Ph_3SnNCO ассоциирован за счет мостиковых NCO-групп и атом олова находится в пятикоординационном состоянии³²⁷.

Межмолекулярная координация предлагается и для N,N' -*бис*(триметилолово)карбодиимида³³⁰. Это соединение, по мнению авторов^{88, 330}, имеет промежуточное строение между карбодиimidной, цианамидной и ионной формами:



Однако изучение ИК-спектров и дипольных моментов этильных и бутильных оловоорганических карбодиимидов однозначно указывает на карбодиimidное строение таких продуктов^{90, 308}.

Исследование строения оловоорганических изотиоцианатов с помощью ИК- и мессбауэровских спектров показывает, что соединение имеет изоцианатную форму, а атом олова является пентакоординационным^{68, 69, 331-333}. Наличие межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий отмечено и для диметилоловодиизоцианата, который представляет собой полимер, имеющий цепи слабо связанных молекул³³⁴, для *бис*(дицианамида)диметилолова, имеющего карбодиimidное строение^{86, 87}, дибутилоловокарбодиimidостаннана⁹², дистанноксанов типа



VI. ПРИМЕНЕНИЕ ОЛОВОАЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Использование оловоазотсодержащих элементоорганических соединений во многом традиционно для оловоорганических производных, которые, как известно, широко внедряются в практику как гербициды, дезинфектанты, стабилизаторы полимеров, катализаторы.

Предложено использовать трифенил- и трибутилоловоизоцианаты^{1, 336} и N,N' -*бис*[триалкил(арил)олово]карбодиimid^{337, 338} в качестве стабилизатора поливинилхлорида. Подробно изучено стабилизирующее действие смесей органических фосфинов с триалкил(арил)оловоизоцианатами и -изотиоцианатами при термодеструкции поливинилхлорида^{339, 340}. Аминостанианы пригодны для стабилизации резин^{2, 3}, как фунгициды, бактерициды, гербициды^{8, 9, 37} и пластификаторы⁷. Через аминопроизводные олова предложено получать органические карбодиимины²⁶². Значительное количество данных посвящено применению рассматриваемых соединений для катализа реакций изоцианатов с соединениями, имеющими активный атом водорода^{4-6, 341, 342}. Как показано в³⁴³, при совместном каталитическом действии оловоорганических соединений и аминов на реакцию бутилизоцианата с фенолом наблюдается синергический эффект. Применение оловоазотсодержащих соединений как катализаторов синтеза уретанов³⁴⁴ вместо известных оловоорганических производных жирных кислот может иметь определенный экономический эфф-

фект, учитывая дешевизну и доступность таких исходных азотсодержащих продуктов, как амины, мочевина, циануровая кислота и их производные по сравнению с органическими кислотами.

Вместе с тем области применения аминостананов и их аналогов широко не исследованы, поскольку удобные препаративные методы их синтеза стали известны сравнительно недавно.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, В. Н. Седельникова, Авт. свид. СССР № 252600 (1967); Бюлл. изобр., 1969, № 29, 87.
- Пат. США 2618625 (1952); С. А., 47, 1977 (1953).
- Пат. США 2634281 (1953); С. А., 48, 1420 (1954).
- Пат. ФРГ 1121050 (1962); С. А., 56, 14328 (1962).
- Пат. ФРГ 1206901 (1965); С. А., 64, 9767 (1966).
- Япон. пат. 8015 (1967); С. А., 67, 108759 (1967).
- Франц. пат. 1438111 (1966); С. А., 66, 38050 (1967).
- Англ. пат. 1026405 (1966); С. А., 65, 2299 (1966).
- Пат. США 3347890 (1967); С. А., 68, 49775 (1968).
- J. Luijten, F. Rijkens, G. van der Kerk, Adv. Organometal. Chem., 3, 397 (1965).
- K. Jones, M. Lappert, Organometal. Chem. Rev., 1, 67 (1966).
- O. J. Scherer, Angew. Chem., 81, 871 (1969).
- G. Coates, K. Wade, Organometallic Compounds, v. 1, Methuen, London, 1967.
- W. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1967.
- M. Lappert, H. Pyszora, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, v. 9, Acad. Press, N. Y., 1966, p. 133.
- J. Thayer, Organometal. Chem. Rev., 1, 157 (1966).
- J. Thayer, R. West, Advances in Organometallic Chemistry, v. 5, Acad. Press, N. Y., 1967, p. 169.
- K. Jones, M. Lappert, Organotin Compounds, ed. A. K. Sawyer, v. 2, N. Y., 1971, p. 509.
- К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский, Н. И. Шевердина, Е. М. Панов, Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец, «Наука», М., 1968, стр. 164—530.
- H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 74, 1421 (1952).
- R. Ingham, S. Rosenberg, H. Gilman, Chem. Rev., 60, 459 (1960).
- E. J. Kupchik, E. F. McInerney, J. Organometal. Chem., 11, 291 (1968).
- H. Götze, Angew. Chem., 86, 104 (1974).
- E. W. Abel, D. B. Brady, B. R. Lerwill, Chem. Ind., 1962, 1333.
- G. Baum, W. L. Lehn, C. Tamborski, J. Org. Chem., 29, 1264 (1964).
- K. Jones, M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc., 1962, 358.
- K. Jones, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1965, 1944.
- W. P. Neumann, R. Sommer, H. Lind, J. Lieb. Ann. Chem., 688, 14 (1965).
- O. J. Scherer, D. Biller, Z. Naturforsch., 22b, 1079 (1967).
- O. J. Scherer, P. Hornig, J. Organometal. Chem., 8, 465 (1967).
- I. Schumann-Ruidisch, B. Jufzi-Mebert, Там же, 11, 77 (1967).
- I. Schumann-Ruidisch, W. Kalk, R. Brüning, Z. Naturforsch., 23b, 307 (1968).
- K. Sisido, S. Kozima, J. Org. Chem., 29, 207 (1964).
- I. M. Thomas, Canad. J. Chem., 39, 1386 (1961).
- T. Civigny, H. Normant, Compt. Rend., C, 268, 834 (1969).
- O. J. Scherer, D. Biller, Angew. Chem., 79, 410 (1967).
- Пат. США 3794670 (1973); С. А., 80, 108670 (1974).
- A. J. Oliver, W. A. Graham, J. Organometal. Chem., 19, 17 (1969).
- N. Wiberg, M. Veith, Chem. Ber., 104, 3191 (1971).
- W. L. Lehn, J. Am. Chem. Soc., 86, 305 (1964).
- H. Köhler, B. Seifert, J. Organometal. Chem., 12, 253 (1968).
- G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, J. Appl. Chem., 6, 49 (1956).
- G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, M. J. Janssen, Chimia, 16, 10 (1962).
- J. G. A. Luijten, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, Rec. trav. chim., 81, 202 (1962).
- J. G. A. Luijten, G. J. M. van der Kerk, Там же, 82, 1181 (1963).
- L. J. Winters, D. T. Hill, Inorg. Chem., 4, 1433 (1965).
- K. Sisido, S. Kozima, J. Org. Chem., 27, 4051 (1962).
- J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 19, 435 (1969).
- O. J. Scherer, J. F. Schmidt, M. Schmidt, Z. Naturforsch., 19b, 447 (1964).
- F. Civigny, H. Normant, Compt. rend., C, 269, 1398 (1969).
- P. E. Highsmith, H. H. Sisler, Inorg. Chem., 8, 996 (1969).
- O. Schmitz-Dumont, H. J. Götze, H. Götze, Z. anorg. allgem. Chem., 366, 180 (1969).
- O. Schmitz-Dumont, H. J. Götze, Там же, 371, 38 (1969).

54. H. J. Götze, J. Organometal. Chem., 47, c25 (1973).
 55. D. Hänssgen, J. Kuna, B. Ross, Там же, 92, C49 (1975).
 56. A. M. Пичук, А. М. Хмарук, Ж. общ. химии, 44, 1651 (1974).
 57. O. J. Scherer, M. Schmidt, Angew. Chem., 75, 642 (1963).
 58. O. J. Scherer, M. Schmidt, J. Organometal. Chem., 1, 490 (1964).
 59. O. J. Scherer, M. Schmidt, Там же, 3, 156 (1965).
 60. H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc., 85, 2336 (1963).
 61. M. Schmidt, I. Ruidisch, Angew. Chem., 76, 686 (1964).
 62. U. Wannagat, F. Rabet, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 156 (1970).
 63. H. Schumann, S. Ronecker, J. Organometal. Chem., 23, 451 (1970).
 64. H. Anderson, J. Vasta, J. Org. Chem., 19, 1300 (1954).
 65. A. S. Mufti, R. Poller, J. Chem. Soc., 1965, 5055.
 66. T. N. Srivastava, S. K. Tandon, Indian J. Appl. Chem., 26, 171 (1963).
 67. T. N. Srivastava, S. N. Bhattacharya, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1873 (1967).
 68. J. S. Thayer, D. P. Strommen, J. Organometal. Chem., 5, 383 (1966).
 69. R. A. Cummins, P. Dunn, Austral. J. Chem., 17, 411 (1964).
 70. T. N. Srivastava, S. N. Bhattacharya, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2445 (1966).
 71. M. Wada, M. Nishino, K. Okawara, J. Organometal. Chem., 3, 70 (1965).
 72. T. N. Srivastava, S. K. Tandon, J. Indian Chem. Soc., 45, 732 (1968).
 73. D. Seyferth, E. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 77, 1302 (1955).
 74. B. S. Green, D. B. Sowerby, K. J. Wilksne, Chem. Ind., 1960, 1306.
 75. Япон. пат. 8366 (1967); C. A., 67, 108760 (1967).
 76. H. Bochland, E. Nieman, Z. Chem., 8, 191 (1968).
 77. D. Seyferth, N. Kahlen, J. Org. Chem., 25, 809 (1960).
 78. T. N. Srivastava, S. N. Bhattacharya, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1480, (1966).
 79. J. Lorberth, H. Krapf, H. Nöth, Chem. Ber., 100, 3511 (1967).
 80. J. S. Thayer, R. West, Inorg. Chem., 3, 406 (1964).
 81. I. S. Trayer, R. West, Там же, 3, 889 (1964).
 82. H. Matsuda, F. Mori, A. Kashiwa, S. Matsuda, N. Kasai, K. Jitsumori, J. Organometal. Chem., 34, 341 (1972).
 83. L.-H. Chan, E. G. Rochow, Там же, 9, 231 (1967).
 84. H. Schmidbaur, G. Jonas, Angew. Chem., 79, 413 (1967).
 85. O. J. Scherer, P. Hornig, Chem. Ber., 101, 2533 (1968).
 86. H. Köhler, W. Beck, Z. anorg. allgem. Chem., 359, 241 (1968).
 87. J. Chow, Inorg. Chem., 10, 1938 (1971).
 88. R. Forder, G. Sheldrick, Chem. Commun., 1970, 1023.
 89. В. Ф. Герега, Ю. И. Дергунов, Е. А. Кузьмина, Ю. И. Мушкин, Ю. А. Александров, Ж. общ. химии, 39, 1307 (1969).
 90. В. Ф. Герега, Ю. И. Дергунов, А. В. Павлычева, Ю. И. Мушкин, Ю. А. Александров, Там же, 40, 1099 (1970).
 91. В. Ф. Герега, Канд. дисс., ГПИ, Горький, 1974.
 92. H. Köhler, U. Lange, Z. Chem., 12, 146 (1972).
 93. W. Beck, H. Engelman, H. S. Smedal, Z. anorg. allgem. Chem., 357, 134 (1968).
 94. A. J. Bloodworth, A. G. Davies, S. C. Vasishta, J. Chem. Soc., C, 1967, 1309.
 95. J. Lorberth, M.-R. Kula, Chem. Ber., 98, 520 (1965).
 96. R. H. Bullard, W. R. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 49, 1368 (1927).
 97. Р. К. Костяновский, А. К. Прокофьев, Изв. АН ССР, сер. хим., 1967, 473.
 98. O. J. Scherer, J. Schmidt, J. Wokulat, M. Schmidt, Z. Naturforsch., 20b, 183 (1965).
 99. Ю. И. Дергунов, И. А. Востоков, А. С. Гордецов, В. А. Гальперин, Ж. общ. химии, 46, 1573 (1976).
 100. A. G. Davies, J. D. Kennedy, J. Chem. Soc., C, 1971, 68.
 101. H. Wieser, H. Roesky, VII Int. Symp. Fluorine Chem., Santa Cruz., Calif., 1973; РЖХим., 1971, 7B92.
 102. D. Hänssgen, I. Pohl, Angew. Chem., 86, 676 (1974).
 103. R. E. Hester, K. Jones, Chem. Commun., 1966, 317.
 104. W. Neumann, E. Heymann, J. Lieb. Ann. Chem., 683, 24 (1965).
 105. W. Neumann, H. Niermann, R. Sommer, Angew. Chem., 73, 768 (1961).
 106. W. Neumann, E. Heymann, Там же, 75, 166 (1963).
 107. W. P. Neumann, Angew. Chem., 76, 849 (1964).
 108. W. Neumann, R. Sommer, E. Müller, Там же, 78, 545 (1966).
 109. E. Müller, R. Sommer, W. Neumann, J. Lieb. Ann. Chem., 718, 1 (1968).
 110. W. Neumann, H. Lind, Angew. Chem., 79, 52 (1967).
 111. J. G. Noltes, Rec. trav. chim., 83, 515 (1964).
 112. Г. П. Балабанов, Ю. И. Дергунов, Н. И. Мысин, Ж. общ. химии, 42, 898 (1972).
 113. M. Frankel, D. Wagner, D. Gertner, A. Zilkha, J. Organometal. Chem., 7, 518 (1967).
 114. T. T. Tsai, W. L. Lehn, C. J. Marshall, Там же, 22, 387 (1970).
 115. J. G. Noltes, M. J. Janssen, Rec. trav. chim., 82, 1055 (1963).
 116. J. G. Noltes, M. J. Janssen, J. Organometal. Chem., 1, 346 (1964).
 117. A. J. Leusink, J. G. Noltes, Rec. trav. chim., 84, 585 (1965).

118. *J. G. Noltes*, Там же, **84**, 799 (1965).
119. Ю. И. Дергунов, А. В. Павлычева, В. Д. Шелудяков, И. А. Востоков, Ю. И. Мушкин, В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, Ж. общ. химии, **42**, 2501 (1972).
120. Г. П. Балабанов, Ю. И. Дергунов, Ю. И. Мушкин, Н. И. Мысин, Там же, **42**, 627 (1972).
121. *D. Lorenz, E. Becker*, J. Org. Chem., **28**, 1707 (1963).
122. *H. M. J. Creemers, J. C. Noltes*, Rec. trav. chim., **84**, 590 (1965).
123. *A. J. Leusink, H. A. Budding, J. C. Noltes*, Там же, **85**, 151 (1966).
124. *C. Г. Энелис, О. В. Несторов*, Успехи химии, **35**, 2178 (1966).
125. *A. J. Bloodworth, A. G. Davies*, J. Chem. Soc., **1965**, 6858.
126. *A. Bloodworth, A. Davies*, Chem. Commun., **1965**, 24.
127. *A. J. Bloodworth, A. G. Davies*, Proc. Chem. Soc., **1963**, 264.
128. *W. P. Neumann, E. Heymann*, J. Lieb. Ann. Chem., **683**, 11 (1965).
129. *A. J. Bloodworth, A. G. Davies*, J. Chem. Soc., **1965**, 5238.
130. *A. J. Bloodworth, A. G. Davies*, Chem. Ind., **1965**, 1868.
131. *A. G. Davies, P. G. Harrison*, J. Chem. Soc., **C**, **1967**, 1313.
132. *P. G. Harrison, J. J. Zuckermann*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **5**, 545 (1969).
133. В. А. Чаузов, Ю. И. Бауков, Ж. общ. химии, **42**, 1868 (1972).
134. Ю. И. Дергунов, Н. И. Мысин, Ю. И. Мушкин, Там же, **44**, 813 (1974).
135. *S. K. Mehrotra, G. Srivastava, R. C. Mehrotra*, Indian J. Chem., **12**, 629 (1974).
136. *A. J. Bloodworth, A. G. Davies*, J. Chem. Soc., **1965**, 6245.
137. *A. J. Bloodworth, A. G. Davies*, Там же, **C**, **1966**, 299.
138. *A. J. Bloodworth, A. G. Davies, S. C. Vasishtha*, Там же, **C**, **1968**, 2640.
139. Н. И. Мысин, Ю. И. Дергунов, Ж. общ. химии, **44**, 1520 (1974).
140. Ю. И. Дергунов, Н. И. Мысин, Г. П. Балабанов, Там же, **42**, 2034 (1972).
141. *K. Itoh, S. Kobayashi, S. Sakai, Y. Ishii*, J. Organometal. Chem., **10**, 451 (1967).
142. *A. G. Davies, J. D. Kennedy*, J. Chem. Soc., **C**, **1968**, 2631.
143. *A. G. Davies, J. Kennedy*, Там же, **C**, **1970**, 1570.
144. *D. Hansgen, W. Roelle*, J. Organometal. Chem., **63**, 269 (1973).
145. *A. J. Bloodworth*, J. Chem. Soc., **C**, **1968**, 2380.
146. *T. A. George, K. Jones, M. F. Lappert*, Там же, **1965**, 2157.
147. *K. Jones, M. F. Lappert*, Proc. Chem. Soc., **1964**, 22.
148. *T. A. George, M. F. Lappert*, J. Organometal. Chem., **14**, 327 (1968).
149. *I. Matsuda, K. Itoh, Y. Ishii*, Там же, **69**, 353 (1974).
150. *A. G. Davies, T. N. Mitchell*, Там же, **17**, 158 (1969).
151. *A. G. Davies, J. D. Kennedy*, J. Chem. Soc., **C**, **1970**, 759.
152. *P. G. Harrison*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, **1972**, 130.
153. *K. Itoh, T. Katsuura, I. Matsuda, Y. Ishii*, J. Organometal. Chem., **34**, 63 (1972).
154. *E. Kupchik, M. Pisano, D. Parikh, M. D. 'Amido*, J. Pharm. Sci., **63**, 261 (1974).
155. *R. F. Dalton, K. Jones*, J. Chem. Soc., **A**, **1970**, 590.
156. *H. Schumann, P. Jutzi*, Chem. Ber., **101**, 24 (1968).
157. *H. Schumann, A. Roth*, J. Organometal. Chem., **11**, 125 (1968).
158. *H. Schumann, A. Roth*, Chem. Ber., **102**, 3731 (1969).
159. *A. G. Davies, T. N. Mitchell, W. R. Symes*, J. Chem. Soc., **C**, **1966**, 1311.
160. *W. Stamm*, J. Org. Chem., **30**, 693 (1965).
161. Пат. США 3311647 (1967); РЖХим., **1968**, 17Н1441.
162. Нидерл. пат. 6411318 (1963); С. А., **63**, 13316 (1965).
163. Л. М. Терман, В. Н. Седельников, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2506.
164. *R. A. Cardona, E. J. Kupchik*, J. Organometal. Chem., **34**, 129 (1972).
165. *R. A. Cardona, E. J. Kupchik, H. E. Hanke*, Там же, **24**, 371 (1970).
166. В. Ф. Герега, Ю. И. Дергунов, А. В. Павлычева, Ю. И. Мушкин, Ю. А. Александров, Авт. свид. СССР № 281452 (1969); Бюлл. изобр., **1970**, № 29, 36.
167. *J. Feiccarbino, E. Kupchik*, J. Organometal. Chem., **56**, 167 (1973).
168. Пат. США 3417115 (1968); С. А., **70**, 37925 (1969).
169. Ю. И. Дергунов, Е. А. Кузьмина, В. Д. Воротынцева, В. Ф. Герега, А. И. Финкельштейн, Ж. общ. химии, **42**, 372 (1972).
170. *K. C. Pande*, J. Organometal. Chem., **13**, 187 (1968).
171. *H. H. Anderson*, J. Org. Chem., **19**, 1766 (1954).
172. В. А. Чаузов, О. В. Литвинова, Ю. И. Бауков, Ж. общ. химии, **36**, 952 (1966).
173. *D. P. Ganr, G. Srivastava, R. C. Mehrotra*, J. Organometal. Chem., **65**, 195 (1974).
174. *N. Wiberg, M. Veith*, Chem. Ber., **104**, 3176 (1971).
175. *A. J. Bloodworth, A. G. Davies*, Chem. Ind., **1965**, 900.
176. *S. F. A. Kettle*, J. Chem. Soc., **1959**, 2936.
177. *M. L. Bullpitt, W. Kitchind*, J. Organometal. Chem., **34**, 321 (1972).
178. *H. Roesky, H. Wiezer*, Angew. Chem., **85**, 722 (1973).
179. *D. Haensgen, W. Roelle*, J. Organometal. Chem., **56**, C14 (1973).
180. *E. E. Aynsley, N. N. Greenwood, G. Hunter, M. J. Sprague*, J. Chem. Soc., **A**, **1966**, 1344.

181. *Н. И. Мысин, Ю. И. Дергунов, В. Ф. Герега*, Тр. по химии и хим. технол., 5 (44), 23 (1975).
182. *Ю. И. Дергунов, Н. И. Мысин*, Ж. общ. химии, 45, 2684 (1975).
183. *J. Hollaender, W. Neumann, G. Alester*, Chem. Ber., 105, 1540 (1972).
184. *D. Seyfert, N. Kahlen*, J. Am. Chem. Soc., 82, 1080 (1960).
185. *J. G. A. Luijten, G. J. M. van der Kerk*, Rec. trav. chim., 83, 295 (1964).
186. *M. F. Lappert, J. S. Poland*, Chem. Commun., 1969, 156.
187. *K. Sisido, K. Nabika, T. Isida, S. Kozima*, J. Organometal. Chem., 33, 337 (1971).
188. *P. Dunn, D. Oldfield*, Austral. J. Chem., 24, 645 (1971).
189. *A. G. Davies, P. G. Harrison*, J. Organometal. Chem., 8, P19 (1967).
190. *O. J. Scherer, M. Schmidt*, Angew. Chem. Int. Ed., 2, 478 (1963).
191. *R. Sommer, W. Neumann*, Angew. Chem., 78, 546 (1966).
192. *R. Sommer, E. Müller, W. P. Neumann*, J. Lieb. Ann. Chem., 718, 11 (1968).
193. *Ю. И. Дергунов, А. С. Гордецов*, Ж. общ. химии, 46, 612 (1976).
194. *K. Jones, M. F. Lappert*, J. Organometal. Chem., 3, 295 (1965).
195. *L. Lorberth*, Chem. Ber., 98, 1201 (1965).
196. *T. A. George, M. F. Lappert*, J. Chem. Soc., A, 1969, 992.
197. *E. Amberger, M. R. Kula, J. Lorberth*, Angew. Chem., 76, 145 (1964).
198. *L. Lorberth, M. R. Kula*, Chem. Ber., 97, 3444 (1964).
199. *И. А. Востоков*, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1972.
200. *И. А. Востоков, В. Т. Бычков, Ю. И. Дергунов*, Ж. общ. химии, 41, 1571 (1971).
201. *E. W. Abel, D. A. Armitage, D. B. Brady*, J. Organometal. Chem., 5, 130 (1966).
202. *Дж. Х. Саундерс, К. Фрици*, Химия полиуретанов, «Химия», М., 1968.
203. *Г. А. Раззуаев, В. А. Добонов, Н. И. Мысин, Т. И. Старостина*, Ж. общ. химии, 42, 152 (1972).
204. *T. Chivers, B. David*, J. Organometal. Chem., 13, 177 (1968).
205. *A. G. Davies, T. N. Mitchell*, J. Chem. Soc., C, 1969, 1896.
206. *T. Chivers, B. David*, J. Organometal. Chem., 10, P35 (1967).
207. *A. G. Davies, T. N. Mitchell*, Там же, 6, 568 (1966).
208. *A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava*, Там же, 23, 165 (1970).
209. *J. Lorberth*, Там же, 16, 327 (1969).
210. *Б. С. Завгородний, Э. С. Сивенков, В. Н. Щипакова, А. А. Петров*, Ж. общ. химии, 40, 2257 (1970).
211. *С. В. Пономарев, М. Б. Эрман, С. А. Лебедев, С. Я. Печурин, И. Ф. Луценко*, Там же, 41, 127 (1971).
212. *E. Abel, S. Moorhouse*, J. Organometal. Chem., 29, 227 (1971).
213. *M. F. Lappert, J. Lorberth*, Chem. Commun., 1967, 836.
214. *M. F. Lappert, J. Lorberth, J. S. Poland*, J. Chem. Soc., A, 1970, 2954.
215. *M. F. Lappert, J. S. Poland*, Chem. Commun., 1969, 1061.
216. *J. Lorberth*, J. Organometal. Chem., 15, 251 (1968).
217. *В. Ф. Миронов, С. Я. Печурин, В. И. Григос, А. Ф. Жигач, В. Н. Сиряцкая*, ДАН СССР, 202, 1345 (1972).
218. *В. И. Григос, А. Ф. Жигач, В. Ф. Миронов*, Химия гетероциклических соединений, 1971, 998.
219. *G. Chandra, M. F. Lappert*, J. Chem. Soc., A, 1968, 1940.
220. *H. M. J. C. Creemers, F. Verbeek, J. G. Noltes*, J. Organometal. Chem., 8, 469 (1967).
221. *W. P. Neumann, E. Petersen, R. Sommer*, Angew. Chem., 77, 622 (1965).
222. *W. P. Neumann, B. Schneider, R. Sommer*, J. Lieb. Ann. Chem., 692, 1 (1966).
223. *R. Sommer, W. P. Neumann, B. Schneider*, Tetrahedron Letters, 1964, 3875.
224. *R. Sommer, B. Schneider, W. P. Neumann*, J. Lieb. Ann. Chem., 692, 12 (1966).
225. *W. P. Neumann, J. Pedain, R. Sommer*, Там же, 694, 9 (1966).
226. *H. M. J. C. Creemers, J. G. Noltes*, Rec. trav. chim., 84, 382 (1965).
227. *W. Neumann, B. Schneider*, Angew. Chem., 76, 891 (1964).
228. *H. Greemers, J. Noltes*, J. Organometal. Chem., 7, 237 (1967).
229. *H. M. J. C. Creemers, J. G. Noltes, G. J. M. van der Kerk*, Rec. trav. chim., 83, 1284 (1964).
230. *H. M. J. C. Creemers*, Hydrostannolysis. A General Method for Establishing Tin-Metal Bonds, Utrecht, N. Y., 1967.
231. *E. W. Abel, R. Honigschmidt-Grossich, S. M. Hilingworth*, J. Chem. Soc., A, 1968, 2623.
232. *D. J. Cardin, S. A. Keppie, M. F. Lappert*, Там же, A, 1970, 2594.
233. *Y. Forhandi, D. Graddon*, J. Organometal. Chem., 87, 67 (1975).
234. *D. J. Cardin, S. A. Keppie, M. F. Lappert*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 365 (1968).
235. *E. Abel, M. Dunster*, J. Organometal. Chem., 49, 435 (1973).
236. *D. J. Cardin, M. F. Lappert*, Chem. Commun., 1966, 506.
237. *T. A. George, M. F. Lappert*, Там же, 1966, 463.
238. *S. Freireich, D. Gertner, A. Zilkha*, J. Organometal. Chem., 35, 303 (1972).
239. *T. Isida, T. Akiyama, K. Nabika, K. Sisido, S. Kozima*, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2176 (1973).
240. *E. W. Randall, C. H. Yoder, J. J. Zuckermann*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1, 105 (1966).

241. *J. Pommier, A. Duchene, J. Valade*, Bull. soc. chim. France, 1968, 4677.
242. *D. J. Cardin, M. F. Lappert*, Chem. Commun., 1967, 1034.
243. *G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava*, J. Chem. Soc., A, 1970, 2550.
244. *J. Lorberth*, J. Organometal. Chem., 16, 235 (1969).
245. *H. Roesky, H. Wieser*, Chem. Ber., 106, 280 (1973).
246. *H. Roesky, H. Wieser*, Там же, 104, 2258 (1971).
247. *R. E. Highsmith, H. H. Sisler*, Inorg. Chem., 8, 1029 (1969).
248. *M. R. Kula, J. Lorberth, E. Amberger*, Chem. Ber., 97, 2087 (1964).
249. *G. Chandra, T. A. George, M. F. Lappert*, Chem. Commun., 1967, 116.
250. *W. Findeiss, W. Davidsohn, M. C. Henry*, J. Organometal. Chem., 9, 435 (1967).
251. *T. N. Mitchell, W. P. Neumann*, Там же, 22, Р25 (1970).
252. *G. Chandra, T. A. George, M. F. Lappert*, J. Chem. Soc., C, 1969, 2565.
253. *С. В. Пономарев, З. М. Лисина, И. Ф. Луценко*, Ж. общ. химии, 36, 1818 (1966).
254. *Y. Ishii, K. Itoh, Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku*, 14, 39 (1968); С. А., 72, 43812 (1970).
255. *K. Itoh, M. Fukui, Y. Ishii*, Tetrahedron Letters, 1968, 3867.
256. *K. Itoh, I. K. Lee, I. Matsuda, S. Sakai, Y. Ishii*, Там же, 1967, 2667.
257. *K. Itoh, Y. Fukumoto, Y. Ishii*, Там же, 1968, 3199.
258. *S. Sakai, Y. Fujimura, Y. Ishii*, J. Organometal. Chem., 50, 113 (1973).
259. *А. С. Костюк, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко*, Ж. общ. химии, 43, 603 (1973).
260. *J. R. Horder, M. F. Lappert*, Chem. Commun., 1967, 485.
261. *J. R. Horder, M. F. Lappert*, J. Chem. Soc., A, 1969, 173.
262. Пат. США 3442947 (1969); С. А., 71, 38609 (1969).
263. *K. Itoh, I. Matsuda, Y. Ishii*, Tetrahedron Letters, 1969, 2675.
264. *K. Itoh, I. Matsuda, Y. Ishii*, J. Chem. Soc., C, 1971, 1870.
265. *K. Itoh, I. Matsuda, T. Katsuura, Y. Ishii*, J. Organometal. Chem., 19, 347 (1969).
266. *J. C. Pommier, A. Roubineau*, Там же, 17, Р25 (1969).
267. *J. C. Pommier, A. Roubineau*, Там же, 50, 101 (1973).
268. *E. Abel, J. Crow*, J. Chem. Soc., A, 1968, 1361.
269. *J. C. Pommier, A. Roubineau*, J. Organometal. Chem., 16, Р23 (1969).
270. *A. Tzschach, E. Reiss*, Там же, 8, 255 (1967).
271. *K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii*, Tetrahedron Letters, 1966, 4941.
272. *Y. Ishii, Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku*, 13, 479 (1967); С. А., 69, 96842 (1968).
273. *K. Itoh, Y. Kato, Y. Ishii*, J. Org. Chem., 34, 459 (1969).
274. *M. J. Janssen, J. G. A. Luijten, G. J. M. van der Kerk*, J. Organometal. Chem., 1, 286 (1964).
275. *M. F. Lappert, G. Srivastava*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1, 53 (1965).
276. *J. Feicabrino, E. Kupchik*, J. Organometal. Chem., 73, 319 (1974).
277. *M. Lehnig*, Tetrahedron Letters, 37, 3323 (1974).
278. *W. T. Reichle*, Inorg. Chem., 3, 402 (1964).
279. *О. С. Дьячковская, Ю. И. Дергунов, И. П. Малышева, В. Ф. Герега*, Тр. по химии и хим. технол., 2, (33), 123 (1973).
280. *Ю. И. Дергунов, В. Ф. Герега, Е. Н. Бойцов*, Ж. общ. химии, 42, 375 (1972).
281. *Ю. И. Дергунов, В. Ф. Герега, Ю. И. Мушкин*, Там же, 42, 378 (1972).
282. *А. В. Павличева, Ю. И. Дергунов, В. Ф. Герега, Ю. И. Мушкин*, Там же, 41, 175 (1971).
283. *E. G. Rochow, D. Seyferth, A. G. Smith*, J. Am. Chem. Soc., 75, 3099 (1953).
284. *В. Ф. Герега, Ю. И. Дергунов, Ю. И. Мушкин*, Ж. общ. химии, 42, 473 (1972).
285. *Ю. И. Дергунов, И. А. Востоков*, Там же, 42, 380 (1972).
286. *Ю. И. Дергунов, И. А. Востоков, В. Т. Бычков*, Там же, 42, 371 (1972).
287. *В. Ф. Герега, Ю. И. Дергунов, Ю. И. Мушкин*, Там же, 41, 875 (1971).
288. *Ю. И. Дергунов, В. Ф. Герега*, Там же, 44, 229 (1974).
289. *Ю. И. Дергунов, В. Ф. Герега, В. Г. Водопьянов, Е. Н. Бойцов*, Там же, 46, 714 (1976).
290. *Ю. И. Дергунов, А. С. Гордецов, И. А. Востоков, В. А. Гальперин*, Там же, 45, 2234 (1975).
291. *R. Cardona, E. Kupchik*, J. Organometal. Chem., 43, 163 (1972).
292. *H. Roesky, H. Wieser*, Chem. Ztg., 97, 661 (1974).
293. *M. Lappert, J. McMeeking, B. Çetinkaya, D. Palmer, D. Harris*, U. S. Nat. Techn. Inform. Serv. AD Rep., 1972, № 76324051; С. А., 79, 126593 (1973).
294. *J. S. Thayer, R. West*, Inorg. Chem., 4, 114 (1965).
295. *H. Schmidbauer, W. Wolfsberger*, Chem. Ber., 101, 1664 (1968).
296. Пат. США 3112331 (1963); РЖХим., 1965, 16H61.
297. *W. L. Lehn*, Inorg. Chem., 6, 1061 (1967).
298. *W. Wolfsberger, H. Schmidbauer*, J. Organometal. Chem., 17, 41 (1969).
299. *О. А. Круглая, Б. И. Петров, Г. Н. Бортников, Н. С. Вязанкин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2242.

300. Ю. И. Дергунов, А. С. Гордецов, И. А. Востоков, В. Ф. Герега, Ж. общ. химии, 44, 2166 (1974).
301. S. Kozima, T. Itano, N. Mirana, K. Sisido, T. Isida, J. Organometal. Chem., 44, 117 (1972).
302. J. Jappy, P. N. Preston, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 503 (1968).
303. M. Wada, K. Kawakami, R. Okawara, J. Organometal. Chem., 4, 159 (1965).
304. D. L. Alleston, A. G. Davies, J. Chem. Soc., 1962, 2050.
305. A. Mufti, R. C. Poller, J. Organometal. Chem., 3, 99 (1965).
306. J. H. Holoway, G. P. McQnillan, D. S. Ross, J. Chem. Soc., A, 1969, 2505.
307. Е. З. Журавлев, В. Ф. Герега, Ю. И. Дергунов, Ж. общ. химии, 41, 1783 (1971).
308. Е. З. Журавлев, В. Ф. Герега, В. Д. Селиванов, П. В. Мулянов, Ю. И. Дергунов, Там же, 45, 1042 (1975).
309. M. R. Kula, C. G. Kreiter, J. Lorberth, Chem. Ber., 97, 1294 (1964).
310. E. W. Abel, D. A. Armitage, D. B. Brady, Trans. Faraday Soc., 62, 3459 (1966).
311. J. Mack, C. H. Yoder, Inorg. Chem., 8, 278 (1969).
312. E. W. Randall, C. H. Yoder, J. J. Zuckermann, Там же, 6, 744 (1967).
313. E. W. Randall, J. J. Zuckermann, J. Am. Chem. Soc., 90, 3167 (1968).
314. J. Lorberth, H. Nöth, J. Organometal. Chem., 19, 203 (1969).
315. H. A. Тарасенко, Канд. дисс., МГУ, М., 1970.
316. M. G. Hogben, A. J. Oliver, W. A. G. Graham, Chem. Commun., 1967, 1183.
317. Г. М. Кольякова, И. Б. Рабинович, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, 200, 111 (1971).
318. Е. З. Журавлев, В. Д. Селиванов, В. Ф. Герега, Ю. И. Дергунов, Ж. общ. химии, 43, 1095 (1973).
319. J. C. Baldwin, M. F. Lappert, J. B. Pedloy, J. A. Treverton, J. Chem. Soc., A, 1967, 1980.
320. A. Marchand, C. Lemerle, M.-T. Fogel, J. Organometal. Chem., 42, 353 (1972).
321. E. W. Randall, J. J. Ellner, J. J. Zuckermann, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1, 109 (1966).
322. C. H. Yoder, J. J. Zuckermann, Inorg. Chem., 5, 2055 (1966).
323. K. Leund, R. H. Herber, Там же, 10, 1020 (1971).
324. E. W. Randall, C. H. Yoder, J. J. Zuckermann, J. Am. Chem. Soc., 89, 3438 (1967).
325. E. W. Randall, J. J. Zuckermann, Chem. Commun., 1966, 732.
326. J. Müller, J. Organometal. Chem., 51, 119 (1973).
327. R. C. Poller, J. N. R. Ruddick, Там же, 39, 121 (1972).
328. R. F. Dalton, K. Jones, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 5, 785 (1969).
329. R. H. Herber, H. Stöckler, W. T. Reichle, J. Chem. Phys., 42, 2447 (1965).
330. R. A. Forder, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., A, 1971, 1107.
331. R. A. Forder, G. M. Sheldrick, J. Organometal. Chem., 22, 611 (1970).
332. R. A. Forder, G. M. Sheldrick, Chem. Commun., 1969, 1125.
333. R. A. Forder, G. M. Sheldrick, J. Organometal. Chem., 21, 115 (1970).
334. J. Chow, Inorg. Chem., 9, 794 (1970).
335. M. Wada, R. Okawara, J. Organometal. Chem., 8, 261 (1967).
336. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. Н. Малышев, А. Ф. Лепаев, Л. С. Троицкая, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, А. П. Армянинов, Авт. свид. СССР № 362033 (1971); Бюлл. изобр., 1973, № 2, 56.
337. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, А. Ф. Лепаев, Л. С. Троицкая, Авт. свид. СССР № 399512 (1971); Бюлл. изобр., 1973, № 39, 64.
338. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, А. Ф. Лепаев, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, Л. С. Троицкая, Авт. свид. СССР № 390113 (1971); Бюлл. изобр., 1973, № 30, 82.
339. G. A. Rasuwaev, B. B. Troitskii, O. S. D'yachkovskaya, European Polymer. J., 10, 211 (1974).
340. В. Н. Седельникова, Л. М. Терман, Ю. Б. Крупенников, Высокомол. соед., Краткие сообщ. Б 16, 264 (1974).
341. Нидерл. пат. 6412532 (1965); С. А., 64, 5267 (1966).
342. Япон. пат. 19414 (1966); С. А., 66, 46485 (1967).
343. Л. А. Бакало, Т. Э. Липатова, А. Л. Сиротинская, А. А. Благонравова, И. А. Пронина, Синтез и физико-химия полимеров, Респ. межвед. сб., «Наукова думка», Киев, 1973, сб. 15, стр. 54.
344. Ю. И. Дергунов, Г. П. Балабанов, В. Ф. Герега, Е. З. Журавлев, В. Д. Селиванов, Н. М. Носков, Хим. пром-сть, 1975, № 3, 172.

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
азотной промышленности и продуктов органического синтеза,
Дзержинский филиал,
Институт химии АН СССР, Горький