



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е
ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву—

(22) Заявлено 17.10.78 (21) 2673603/23-04

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 07.09.80. Бюллетень № 33

Дата опубликования описания 07.09.80

(11) 761472

(51) М. Кл.³

C 07 F 7/22
C 07 F 9/02

(53) УДК 547.258.11
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

О. Б. Собанова, А. И. Винокуров, А. А. Муратова,
Г. А. Кутырев и А. Н. Пудовик

(71) Заявитель

Казанский ордена Трудового Красного Знамени государственный
университет им. В. И. Ульянова (Ленина)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
ТЕТРАХЛОРО [БИС-(ДИАЛКИЛФОСФОРИЛ)ДИСУЛЬФИД]
ОЛОВА (IV)

Изобретение относится к координационной химии фосфорорганических соединений и галогенидов олова, конкретно к способу получения тетрахло-
ро [бис-(диалкилфосфорил)дисульфид] олова (IV).

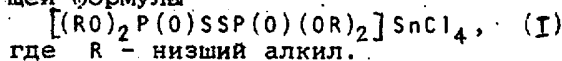
Известно, что модифицированные комплексы на основе производных четырехвалентного олова используются в промышленности в качестве катализаторов типа Циглера-Натта [1]. Кроме того, хлоридные соли тяжелых металлов, а также комплексы тиоорганических соединений и соединения, содержащие в своем составе олово и серу, фосфор и хлор, используются в качестве антипиренов. С другой стороны, тиофосфорные и оловоорганические соединения широко используются в сельском хозяйстве и медицине в качестве фунгицидов, гербицидов, инсектицидов и лекарственных препаратов. Тетрахлоро [бис-(диалкилфосфорил)дисульфид] олова (IV), являясь аналогом вышеуказанных соединений, может найти применение в промышленности в качестве катализаторов и антипиренов, в сельском хозяйстве, в медицине в качестве биологически активных веществ.

Известно, что дигалогениды олова могут вступать в реакцию окислительного присоединения по связям S-S, S-Cl с образованием соединений четырехвалентного олова [2].

Ранее была показана возможность окислительного присоединения дигалогенидов олова по связи P-Cl с образованием комплексов тетрагалогенидов олова с тетрафенилпирофосфинатом [3].

Однако, окислительное присоединение дигалогенидов олова к диалкилфосфорилсульфенхлоридам с разрывом связи S-Cl и образованием комплексов четыреххлористого олова с бис-(диалкилфосфорил)дисульфидом до настоящего времени изучено не было.

Цель изобретения — разработка способа получения тетрахло-
ро [бис-(диалкилфосфорил)дисульфид] олова (IV) общей формулы



Поставленная цель достигается тем, что способ получения тетрахло-
ро [бис-(диалкилфосфорил)дисульфид] олова (IV) заключается во взаимодействии диалкилфосфорилсульфенхлорида общей формулы $(R)_2P(O)SCl$, где значение R

указано выше, с двуххлористым оловом SnCl_2 при температуре $(-10) - (-5)^\circ\text{C}$ в среде инертного растворителя и соотношении исходных реагентов 2:1, с последующим выдерживанием реакционной смеси при $15-25^\circ\text{C}$, преимущественно 12 ч.

Реакции проводят следующим образом.

К 0,005 г-мол двуххлористого олова в 5 мл хлористого метилена по каплям при перемешивании и охлаждении $(-5) - (-10)^\circ\text{C}$ добавляют 0,01 г-мол диалкилфосфорилсульфенхлорида в 5 мл хлористого метилена. Наблюдается выделение тепла и растворение дигалогенида олова. Для завершения реакции реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре $(15-25^\circ\text{C})$ в течение 12-ти ч. Целевые соединения выделяют известными приемами, различающимися в зависимости от природы алкильной группы R.

Реакции протекают по схеме
 $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SnCl}_2 + \text{SnCl}_2 \rightarrow [(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{S}] + [\text{SnCl}_3] (\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SnCl}_2 \rightarrow [(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SSP}(\text{O}) (\text{OR})_2] \text{SnCl}_4$

Первоначально, по-видимому, происходит разрыв S-Cl связи и образуется весьма реакционноспособный комплекс ионного строения, взаимодействие которого с другой молекулой диалкилфосфорилсульфенхлорида приводит к тетрахлоро[бис-(диалкилфосфорил)дисульфид] олову (IV), то есть комплексу хлорного олова с бидентантным фосфорорганическим лигандом, что расширяет синтетические возможности на основе диалкилфосфорилсульфенхлоридов.

Условиями синтеза тетрахлоро[бис-(диалкилфосфорил)дисульфид] олова (IV) являются, во-первых, использование диалкилфосфорилсульфенхлорида и двуххлористого олова в мольном соотношении 2:1. Данное соотношение выбрано согласно уравнению реакции и экспериментальным данным, поскольку любое другое соотношение исходных реагентов ведет к уменьшению выхода целевых продуктов, во-вторых, использование инертного растворителя, не взаимодействующего с дигалогенидом олова и способного растворять исходный диалкилфосфорилсульфенхлорид. Этим требованиям удовлетворяют свойства хлористого метилена (скорость реакции в выход продуктов в этом случае выше), и, в-третьих, проведение реакции в сухой безводной атмосфере, так как наличие влаги приводит к гидролизу исходного диалкилфосфорилсульфенхлорида.

Строение тетрахлоро[бис-(диалкилфосфорил)дисульфид] олова (IV) подтверждают данными элементного анализа, ИК-, ЯМР-, ЯГР-спектроскопии. В ИК-спектрах тетрахлоро[бис-(диалкилфосфорил)дисульфид] олова (IV) имеют- 65

баний координационносвязанной фосфорильной группы $1170-1220 \text{ см}^{-1}$. В ЯМР-спектрах имеется один синглетный сигнал в области $18-21 \text{ м.д.}$ В ЯГР-спектрах изомерный сдвиг находится в области четырехвалентного олова $10,36-0,34 \text{ мм/сек.}$

Пример 1. Получение тетра-хлоро-[бис-(диметилфосфорил)дисульфида] олова (IV). К 0,95 г (0,005 г-моль) двуххлористого олова в 5 мл хлористого метилена в атмосфере сухого аргона при перемешивании при $(-10) - (-5)^\circ\text{C}$ прикапывают 1,765 г (0,01 г-моль) диметилфосфорилсульфенхлорида в 5 мл хлористого метилена. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 12 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают хлористым метиленом, сушат в вакууме и получают 1,90 г (70%) тетра-хлоро-[бис-(диметилфосфорил) дисульфида] олова (IV). Т.разл. 85°C .
 Найдено, % : C 9,28 H 2,53
 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{Sn}$
 Вычислено, % : C 8,84 H 2,21.
 Изомерный сдвиг олова $80,34 \text{ мм/сек.}$

Пример 2. Получение тетра-хлоро-[бис-(диэтилфосфорил)дисульфида] олова (IV). К 0,95 г (0,005 г-моль) двуххлористого олова в 5 мл хлористого метилена в атмосфере сухого аргона при перемешивании при $(-10) - (-5)^\circ\text{C}$ прикапывают 2,045 г (0,01 г-моль) диэтилфосфорилсульфенхлорида в 5 мл хлористого метилена. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 12 ч. Образовавшееся тетрахлоро-[бис-(диэтилфосфорил)дисульфид] олово (IV) осаждают пентаном в виде густой вязкой жидкости и отделяют от слоя растворителя. Очищают повторным пересаживанием пентаном из хлористого метилена, сушат в вакууме и получают 2,40 г (80%) тетрахлоро-[бис-(диэтилфосфорил)дисульфида] олова (IV) $n_D^{20} 1,5185$.
 Найдено, % : C 15,63 H 3,56
 $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{Sn}$
 Вычислено, % : C 16,03 H 3,34.
 Изомерный сдвиг олова $80,34 \text{ мм/сек.}$

Пример 3. Получение тетра-хлоро-[бис-(дипропилфосфорил)дисульфида] олова (IV). К 0,95 (0,005 г-моль) двуххлористого олова в 5 мл хлористого метилена в атмосфере сухого аргона при перемешивании при $(-10) - (-5)^\circ\text{C}$ прикапывают 2,325 г (0,01 г-моль) дипропилфосфорилсульфенхлорида в 5 мл хлористого метилена. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 12 ч. Образовавшееся тетрахлоро-[бис-(дипропилфосфорил) дисульфид] олово (IV) осаждают пентаном в виде низкоплавких кристаллов,

расплавляющихся на воздухе. Очищают повторным переосаждением пентаном из хлористого метилена, сушат в вакууме и получают 2,30 г (70%) тетра-хлоро-[бис-(дипропилфосфорил)дисульфид] олова (IV) .т.пл. 27°C.

Найдено, % : С 21,76; Н 4,32

$C_{12}H_{28}Cl_4O_6P_2S_2Sn$

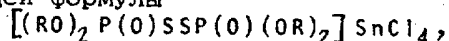
Вычислено, % : С 21,99; Н 4,28

Изомерный сдвиг олова 0,36 мм/сек.

При использовании предложенного способа получения тетрахлоро-[бис-(диалкилфосфорил)дисульфид] олова (IV) обеспечивается возможность синтеза тетрахлоро-[бис-(диалкилфосфорил)дисульфидов] олова (IV), расширяющих ассортимент тетрагалогенидов олова с бидентантными фосфорорганическими лигандами; способ осуществляется в одну стадию, целевые продукты получают с высоким выходом, в качестве исходных веществ используют доступные соединения.

Формула изобретения

Способ получения тетрахлоро [бис-(диалкилфосфонил)дисульфид] олова (IV) общей формулы



5 где R - низший алкил, отличающийся тем, что диалкилфосфорилсульфенилхлорид $(RO)_2P(O)SCl$, где значение R указано выше, подвергают взаимодействию с двуххлористым оловом, при температуре (-10) - (-5)°C в среде инертного растворителя и соотношении исходных реагентов 2:1 с последующим выдерживанием реакционной смеси при температуре 15-25°C.

10

15 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Ингам Р. и др. Оловоорганические и германийорганические соединения. М., ИЛ, 1962, с.157-161.

2. ЖОХ, 1977, 47, 1664.

20 3. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2609536/23-04, кл. С 07 F 7/22, 1978.

Составитель О.Смирнова

Редактор Т.Портная Техред А. Ач Корректор В.Синицкая

Заказ 6060/7

Тираж 495

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная,4