

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.271+547.415

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИБУТИЛБОРАНА С НЕКОТОРЫМИ
 АМИНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 14 I 1971

В ходе работ, предпринятых с целью изучения боразотных соединений, нами исследовано взаимодействие трибутилборана с пиперидином (I), индолом (II) и N-метилпиперидином (III).

Взаимодействие трибутилборана с пиперидином имеет место уже при комнатной температуре. Реакция протекает с саморазогреванием, приводя к вязкому аддукту—пиперидинотрибутилборану (85%), при нагревании которого при температуре бани 150° в течение 30 часов образуются бутен-1 и водород с выходами ~70%. Основное количество газов образуется в течение 20 часов.

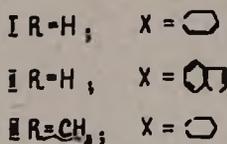
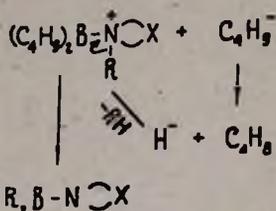
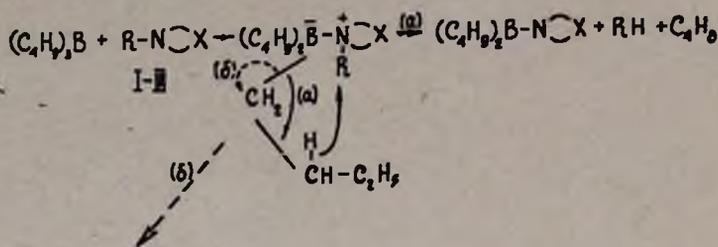
Образование бутена-1 и водорода с выходами ~80% наблюдалось и при нагревании трибутилборана с индолом при 150° в течение 23 часов. Однако выделить комплекс нам не удалось ни при комнатной температуре, ни при нагревании при 110°. В обоих случаях компоненты без изменения выделены обратно. Следует отметить, что индол очень плохо растворяется в трибутилборане.

Полученные данные свидетельствуют том, что в этом случае комплекс получается при более высокой температуре.

Согласно литературным данным, первичные амины при взаимодействии с трибутилбораном, наряду с бутеном-1, образуют бутан. Соотношение последних меняется в зависимости от природы взятого амина [1]. Нам не удалось обнаружить и следов бутана ни при разложении пиперидинотрибутилборана, ни при нагревании индола с трибутилбораном. Причина такого различия в поведении первичных аминов и исследованных вторичных аминов нами не выяснена.

Нам не удалось выделить комплекса и при взаимодействии трибутилборана с III. Однако нагревание эквимолекулярной смеси этих веществ при 150° в течение 30 часов привело к образованию бутена-1 и метана с выходами ~10%, что могло иметь место только при промежуточном образовании комплекса.

Взаимодействие аминов I—III с трибутилбораном может протекать по одной из данных схем, одна из которых включает в себя промежуточное образование бутильного аниона (б), вторая—схема шестичленного циклического переноса (а).



Мы отдаем предпочтение схеме (а).

Рассмотрение полученных данных еще раз говорит в пользу того, что в образовании аминборанов решающую роль играет не основность амина, а стерические факторы [2].

Экспериментальная часть

Пиперидинотрибутилборан. К 9,4 г (0,0516 моля) трибутилборана по каплям прибавлено 4,4 г (0,0516 моля) пиперидина. Уже при прибавлении первых капель амина наблюдается сильное разогревание и загустение смеси. Реакционная смесь оставлена на ночь. Перегонкой получено 11,6 г (85%) пиперидинотрибутилборана с т. кип. 110—112°/10,5 мм: d_4^{20} 0,8486; n_D^{20} 1,4688. Найдено %: С 75,75; Н 14,42; В 3,91. $C_{17}H_{28}B$. Вычислено %: С 76,40; Н 14,23; В 4,12.

Разложение аминборанов. Пиперидинотрибутилборан нагревался в течение 30 часов в колбе с обратным холодильником, последовательно соединенным с змеевиковым приемником, охлаждаемым до $-70 \pm -80^\circ$, и газометром, при температуре бани 150° . Бутен собирался в змеевиковом приемнике, а водород—в газометре.

В двух других опытах на такой же установке нагревалась эквимолекулярная смесь амина с трибутилбораном.

Полученные газы идентифицированы с помощью ГЖХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959).
2. В. Джерард, «Химия органических соединений бора», Изд. «Химия», Москва, 1966, стр. 122.