

УДК 541.124+546.271+547.27

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИБУТИЛБОРАНА С ЭФИРАМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ γ,γ -ДИМЕТИЛАЛЛИЛЬНУЮ ГРУППУ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 6 V 1972

Метил-, этил- и фенил- γ,γ -диметилаллиловые эфиры взаимодействуют с трибутилбораном с образованием эквимольных количеств бутена-1, изоамилена и соответствующего дибутилалкоксиборана. Предполагается, что реакция протекает через промежуточное образование боркислородных комплексов. В случае *трет*-бутил- γ,γ -диметилаллилового эфира наряду с продуктами разложения выделено 15% продукта изомеризации—*трет*-бутил-3-метилбутен-1-илового эфира.

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

Ранее нами было показано, что третичные амины, содержащие γ,γ -диметилаллильную группу, под действием трибутилборана изомеризуются в соответствующие енамины. Были предложены схемы реакции, согласно которым движущим актом процесса является атака трибутилборана на кратную связь амина [1].

Интересно было изучить поведение простых эфиров, содержащих γ,γ -диметилаллильную группу, по отношению к трибутилборану. С этой целью нами были синтезированы эфиры I и II и введены во взаимодействие с трибутилбораном.

Следует отметить, что Джерардом, Лаппертом и др. [2] было изучено взаимодействие треххлористого бора с рядом простых эфиров, в том числе с эфирами с аллильной и метилаллильной группами. Во всех случаях имело место образование алкил(аллил)дихлорборинатов и соответствующих галоидопроизводных. Авторы установили, что реакция протекает через промежуточное образование кислородных комплексов бора по механизму S_{NI} .

Как показали наши опыты, при смешении эфиров I и II с трибутилбораном образования комплексов не наблюдается. Нагревание реакционной смеси в течение 30 час. при температуре бани 150° приводит к образованию эквимольных количеств бутена-1 и изоамилена (~ по 80%). В обоих случаях перегонкой реакционной смеси были выделены также дибутилалкоксибораны с выходами 75 и 67% соответственно.

Образование перечисленных продуктов представляется нам протекающим по одной из нижеследующих схем (а или б).

Таблица

 Взаимодействие трибутилборана с эфирами строения $(CH_2)_2C=CH-CH_2-O-R$

R	Суммарный выход га- зов, %	Соотноше- ние бутен- изоамилен	Изомериза- ция, %	Получен- ный обраг- но эфир, %	$(C_4H_9)_3BOR$			Молеку- лярная формула	Анализ, %						Литература
					т. кип., °C/мм	n_D^{20}	выход, %		найденно			вычислено			
									С	Н	В	С	Н	В	
CH_3	160	1:1	—	13	62,5—65,5/10,5	1,4154	75	$C_9H_{21}BO$	69,16	13,30	6,79	69,23	13,46	7,0	3
C_2H_5	160	1:1	—	15	72—75/10,5	1,4152	66,7	$C_{10}H_{23}BO$	70,57	13,49	6,25	70,53	13,52	6,47	4,5
C_6H_5	140	1:1	—	25	112—115/4	1,4730	55	$C_{14}H_{23}BO$	77,09	10,72	4,94	77,06	10,55	5,04	5
$(CH_2)_2C$	130	1:1	15	33	83—88/10,5	1,4155	34,2	$C_{12}H_{21}BO$	72,91	13,47	5,45	72,72	13,63	5,55	

I и II. При переходе же к эфиру IV с объемистым *трет*-бутильным радикалом у кислорода наряду с продуктами разложения боркислородного комплекса нам удалось выделить небольшое количество (15%) продукта изомеризации—*трет*-бутил-3-метилбутен-1-илового эфира. Строение последнего установлено образованием производного изовалерианового альдегида с раствором 2,4-динитрофенилгидразина.

Результаты взаимодействия эфиров I—IV с трибутилбораном приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Взаимодействие метил- γ , γ -диметилаллилового эфира (I) с трибутилбораном. Смесь 7,4 г (0,0739 моля) эфира I и 13,4 г (0,0739 моля) трибутилборана нагревалась при 150° в течение 30 час. Перегонкой реакционной смеси получено 8,65 г (75%) дибутилметоксидборана с т. кип. 62,5—65,5°/10,5 мм, n_D^{20} 1,4154 [3]. Данные элементного анализа приведены в таблице. Обратно получен 1 г (13%) эфира I. Изомерный виниловый эфир в продуктах реакции не обнаружен. В газометре собралось 3,1 л (160%) газовой смеси, идентифицированной с помощью ГЖХ. Разделение компонентов проводилось на хроматографе марки «Цвет—1»; длина колонки 3 м, диаметр 0,4 см. Неподвижная фаза ИНЗ-600, пропитанный 10% ПЕГ—4000 от веса носителя. Скорость газа-носителя 8 л/час. Установлено, что реакторный газ содержит 2 компонента в примерно равных количествах.

Аналогично проведены и опыты с эфирами I—IV. Результаты приведены в таблице. В случае эфира IV полученный обратно эфир содержал изомерный виниловый эфир, количество которого определялось количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 120—120,5°, в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном изовалерианового альдегида не дает депрессии температуры плавления. Выход *трет*-бутил-3-метилбутен-1-илового эфира 15%.

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼԲՈՐԱՆԻ ՓՈՆԱԶԳԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ γ , γ -ԴԻՄԵԹԻԼԱԼԼԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ γ , γ -դիմեթիլալլիլ խումբ պարունակող կրկնապատկան ամինները տրիբուտիլ-բորանի հետ փոխազդելիս առաջացնում են համապատասխան ենամիններ I:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ մեթիլ-, էթիլ- և ֆենիլ γ , γ -դիմեթիլալլիլենները տրիբուտիլբորանի հետ փոխազդելիս առաջացնում են բուտեն-1, իզոամիլեն և համապատասխան դիբուտիլալիօքսիբորան համարյա էկվիմոլյար քանակներով:

Ենթադրվում է, որ ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ բոր-ββվածնային կոմպլեքսի առաջացմամբ:

Ելային եթերին իզոմեր վինիլային եթերը (15%) հաջողվել է ստանալ միայն երրորդային բուտիլ-γ,γ-դիմեթիլալիլեթերի դեպքում:

THE INTERACTION OF TRIBUTYLBORON WITH ETHERS CONTAINING A γ,γ-DIMETHYLALLYL GROUP

H. B. BAGHDASSARIAN, S. M. MARKARIAN, K. S. BADALIAN and
M. H. INJIKIAN

It was shown in an earlier report that γ,γ-dimethylallylamines when heated with tributylboron isomerizes to corresponding enamines I. It is shown now that methyl-, ethyl- and phenyl-γ,γ-dimethylallylethers interact with tributylboron giving rise buten-1, isoamylene and corresponding dibutylalkoxyboron in almost equimolar amounts.

It is supposed that the reaction proceeds through formation of an intermediate boron-oxygen complex. Vinyl isomer of the initial ether has been obtained (15%) only in the case of tertiary-butyl-γ,γ-dimethyl allyl ether.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 741 (1971); Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., в печати.
2. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silverl, J. Chem. Soc., 1956, 3285; 4987; W. Gerrard, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1951, 1020; 1952, 1486.
3. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, 1962, 1756; Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 136, 828 (1961).
4. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, J. Chem. Soc., 1964, 740.
5. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959).