

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛ(АРИЛ)КРОТИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТРИ-*n*-БУТИЛБОРАНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VIII 1973

Показано, что алкил(арил)кротилловые эфиры взаимодействуют с три-*n*-бутилбораном при 150° с образованием бутена-1 и соответствующего ди-*n*-бутилалкокси(арокси)-борана. Обсуждается механизм реакции.

Табл. 1, библи. ссылок 9.

В одном из предыдущих исследований нами было показано, что простые эфиры, содержащие 3-метилбутен-2-ильную группу, реагируют с три-*n*-бутилбораном при 150° с образованием бутена-1, α -изоамилена и ди-*n*-бутилалкоксиборана. Исключение составил трет.бутил-3-метил-бутен-2-ильный эфир, в случае которого был выделен и изомерный виниловый эфир с выходом 15% [1].

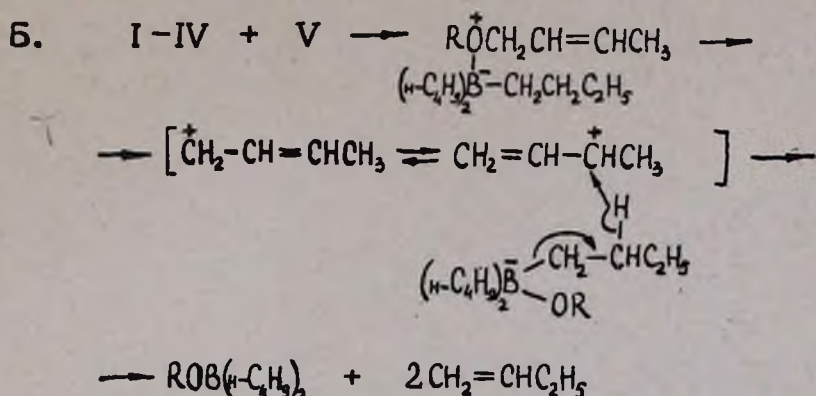
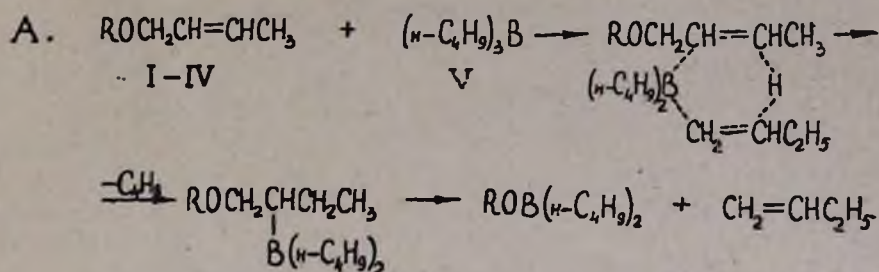
В настоящей работе установлено, что картина не меняется и при переходе к сходно построенным кротилковым эфирам. Так, взаимодействие с три-*n*-бутилбораном эфиров I—IV при 150° в течение 30 час. привело к образованию 50% бутена-1 (считая на две бутильные группы) и соответствующего ди-*n*-бутилалкоксиборана. При этом часть исходного эфира и три-*n*-бутилборана без изменений возвращалась обратно. В случае же эфира IV с трет. бутильной группой одновременно наблюдалось образование ~10% продукта изомеризации—винилового эфира, идентифицированного превращением в 2,4-динитрофенилгидразон масляного альдегида.

Для образования продуктов расщепления при взаимодействии изучаемых β , γ -непредельных эфиров с три-*n*-бутилбораном теоретически возможны следующие две схемы реакции.

Схема (А) включает в себя последовательное протекание реакции переалкилирования с образованием β -алкоксиборана и его разложения на олефин и диалкилалкоксиборан. Согласно же схеме (Б), имеет место промежуточное образование бор-кислородного комплекса с последующим его расщеплением по карбкатионному механизму.

В пользу первой схемы (А) говорят, с одной стороны, результаты, полученные Кестером [2], Михайловым с сотр. [3] и другими исследователями [4] по реакции переалкилирования триалкилборанов с олефина-

ми, с другой, имеющиеся в литературе данные о том, что β -алкоксибораны легко расщепляются, образуя олефины [5].


$$R = \text{I} - \text{CH}_3, \text{II} - \text{C}_2\text{H}_5, \text{III} - \text{C}_6\text{H}_5, \text{IV} - (\text{CH}_3)_3\text{C}$$

Против схемы (Б) с промежуточным образованием карбкатиона свидетельствует полное отсутствие в продуктах реакции кротиловых эфиров бутена-2, а сходно построенных γ,γ -диметилаллиловых эфиров—триметилэтилена [1], между тем, как известно, что реакция дикротилового эфира с треххлористым бором, протекающая через карбкатион [6], приводит к образованию смеси первичного и вторичного бутилхлоридов. Таким образом, путь (Б) отпадает и, по-видимому, остается предположить, что реакция протекает по схеме переалкилирования-расщепления (путь А).

Экспериментальная часть

Взаимодействие трет.бутилкритилового эфира с три-н-бутилбораном.
К 5,1 г (0,0281 моля) три-н-бутилборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным с змеевиковым приемником, охлаждаемым до -60° , небольшими порциями прибавлено 3,6 г (0,0281 моля) трет.бутилкритилового эфира. При смешении реагентов особого саморазогревания не наблюдается.

Реакционная смесь нагревалась при 150° в течение 30 час. С самого начала нагревания наблюдалось выделение бутена-1. Собравшееся в

змеевиком приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 758 мл (50% считая на 2 моля) бутена-1, чистота которого установлена ГЖХ (сравнением с известным образцом).

Перегонкой реакционной смеси получено 2,4 г (43%) ди-*n*-бутилтрет. буюксиборана с т. кип. 83—87°/10,5 мм, n_D^{20} 1,4155. Получено также 1,1 г (31%) смеси исходного и изомерного винилового эфиров, перегнавшейся при 132—135°/680 мм, n_D^{20} 1,4200. 1,2 г (24%) три-*n*-бутилборана вернулось обратно.

Взаимодействием 0,1382 г смеси эфиров с серноокислым 2,4-динитро-фенилгидразином получено 0,0835 г гидразона масляного альдегида с т. пл. 119,5—120°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Выход продукта изомеризации составляет 10%.

Все остальные опыты проведены аналогично этому. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Взаимодействие три-*n*-бутилборана с эфирами I—IV

R	Выделявшийся газ, %	Вернувшийся три- <i>n</i> -бутил-боран, %	Вернувшийся эфир, %	(n-C ₄ H ₉) ₃ BOR			А н а л и з, %						Температура
				Т. кип., °C/ мм	n _D ²⁰	выход, %	найденно			вычислено			
							С	Н	В	С	Н	В	
CH ₃	50	25	22	62,5—65,5/10,5	1,4154	50	69,30	13,35	6,88	69,23	13,46	7,0	7
C ₂ H ₅	56	22	12	72—75/10,5	1,4152	56	70,47	13,60	6,30	70,53	13,52	6,47	8,9
C ₄ H ₉	53	45**	—	112—115/4	1,4730	50	77,10	10,62	4,90	77,06	10,55	5,04	9
(CH ₃) ₃ C*	50	24	31	83—87/10,5	1,4155	43	72,85	13,55	5,40	72,72	13,63	5,55	

* В этом случае получено также 10% изомерного винилового эфира.

** В смеси с исходным эфиром.

ԱԼԿԻԼ(ԱՐԻԼ)ԿՐՈՏԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՐԻ-Ն-ԲՈՒԼԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԾԱՐԳԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ ալկիլ(արիլ)կրոտիլ եթերները 150°-ում արի-ն-բուտիլբորանի հետ փոխազդելիս առաջացնում են բուտեն-1 և համապատասխան դի-ն-բուտիլալկոքսի(արոքսի)բորան: Քննարկված է ռեակցիայի մեխանիզմը:

THE INTERACTION OF ALKYL(ARYL)CROTYL ETHERS
WITH TRI-*n*-BUTYLBORON

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

Previously it was established that ethers containing γ,γ -dimethylallyl groups produce butene-1, α -isoamylene and di-*n*-butylalkoxyboron when heated with tri-*n*-butylboron at 150°C. In this work it has been shown that alkyl(aryl)crotyl ethers under the same conditions react with tri-*n*-butylboron to produce butene-1 and the corresponding di-*n*-butylalkoxy-(aroxy)boron.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 855 (1973).
2. R. Köster, Angew. Chem., 68, 383 (1956); App., 918, 31 (1958).
3. Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, Э. А. Шагова, ДАН СССР, 179, 1344 (1968); Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, Э. А. Шагова, Изв. АН СССР, серия хим., 1968, 548; Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, ЖОХ, 41, 1714 (1971).
4. H. C. Brown, B. C. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc., 81, 6434 (1959); N. H. Nam, A. T. Russo, R. F. Nystron, Chem. Ind., 1963, 1876.
5. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1373.
6. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silver, J. Chem. Soc., 1957, 1647.
7. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1756; Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 136, 828 (1961).
8. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, J. Chem. Soc., 1964, 740.
9. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 675 (1959).