

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛ-3-ХЛОРБУТЕН-2-ИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
 С ТРИ-*n*-БУТИЛБОРАНОМ И ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1975

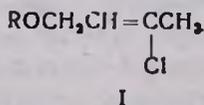
Показано, что эфиры строения I при нагревании с три-*n*-бутилбораном при 150° образуют бутен-1-хлорди-*n*-бутилборан и алкоксиди-*n*-бутилборан. Эти же продукты получают и при взаимодействии эфиров I с тетра-*n*-бутилдибораном, но уже при комнатной температуре и с несколько лучшими выходами. Обсуждается возможный химизм образования этих продуктов.

Табл. 1, библиографических ссылок 2.

Ранее нами было показано, что простые эфиры, содержащие группы с β,γ-двойной связью, при взаимодействии с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдибораном подвергаются гидроборированию с образованием β-алкоксиорганоборанов, образующих в результате β-отщепления алкены-1 и алкоксиди-*n*-бутилбораны [1].

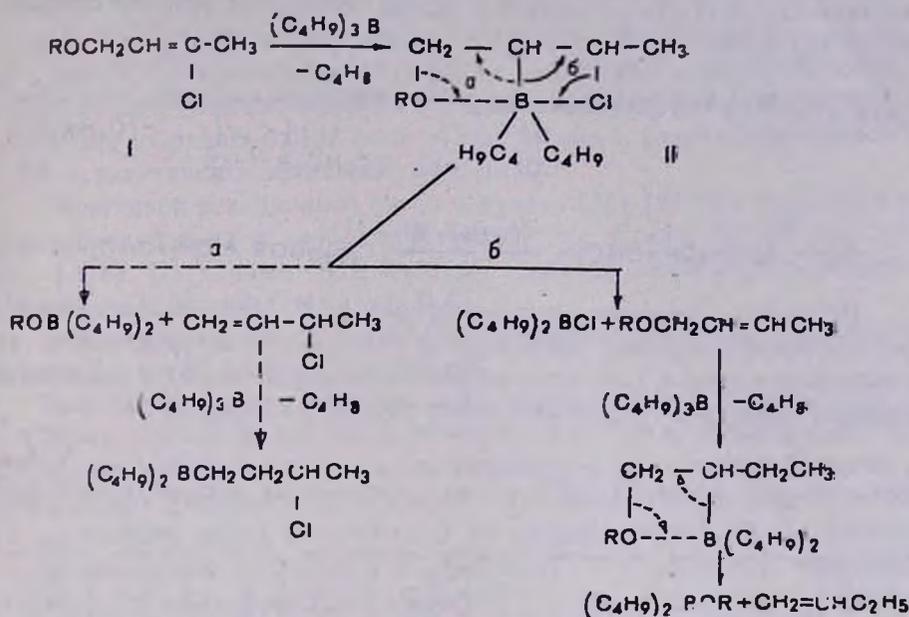
Отметим, что β-распад β-алкоксиорганоборанов впервые наблюдался Михайловым с сотр. [2], а затем и другими авторами [3]. Известно, что аналогичному расщеплению подвергаются и β-галогенорганобораны [3—5].

В продолжение исследований по гидроборированию-расщеплению эфиров в настоящей работе нами изучено взаимодействие эфиров строения I с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдибораном.



а. R=CH<sub>3</sub>; б. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Исходя из направляющих электронных эффектов групп, связанных с кратной связью, и на основании литературных данных о гидроборировании хлористого винила [5] и кротилового эфира [1,3], можно было ожидать, что при гидроборировании эфиров I атом бора встанет в β-положение к обеим функциональным группам. Такое протекание реакции должно было привести к промежуточному соединению II, содержащему две способные к β-отщеплению группы, и, следовательно, могущему расщепиться по одной из нижеследующих схем (а) и (б):



Как видно из приведенной схемы, хлорди-*n*-бутилборан может образоваться только при протекании реакции по пути (б), т. к. образующиеся по пути (а)  $\gamma$ -хлоралкилбораны весьма устойчивы и подвергаются  $\gamma$ -отщеплению лишь под действием щелочных агентов [4,6].

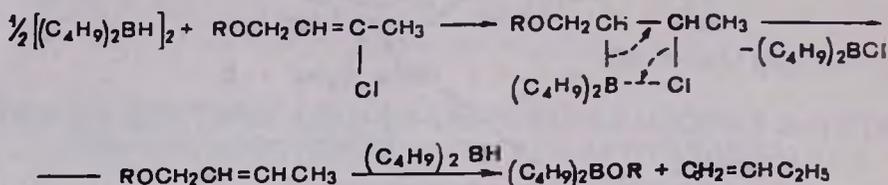
Нетрудно заметить, что если для  $\beta$ -распада лимитирующей стадией является комплексообразование, то реакция пойдет по пути (а) с отщеплением алкоксиборана, в противном случае, т. е. при лимитировании легкости отхода группы или атома, связанного в комплекс, реакция пойдет по пути (б) с отщеплением хлорборана.

Взаимодействие эквимольной смеси три-*n*-бутилборана и метил-3-хлорбутен-2-илового эфира (Ia) при 150° в течение 30 час. привело к образованию бутена-1, метоксиди-*n*-бутилборана и хлорди-*n*-бутилборана в соотношении 3:1:1.

Наличие в продуктах реакции хлорди-*n*-бутилборана и отсутствие 3-хлорбутена-1 или продукта его гидроборирования указывают на протекание реакции по пути (б) с отщеплением атома хлора. Образование же тройного мольного количества бутена-1 и отсутствие в продуктах реакции метилкритилового эфира свидетельствуют о том, что образовавшийся в результате  $\beta$ -распада метилкритиловый эфир в условиях реакции подвергается гидроборированию-отщеплению [1,3].

Образование метоксиди-*n*-бутилборана, хлорди-*n*-бутилборана и бутена-1 имеет место и при взаимодействии эфира Ia с тетра-*n*-бутилдибораном. Соотношение продуктов в этом случае составляет 1:1:1. Реакция протекает уже при комнатной температуре и с несколько лучшими выходами по сравнению с три-*n*-бутилбораном. Наличие в продуктах

взаимодействия бутена-1 говорит в пользу протекания реакции по схеме, аналогичной (б).



Результаты взаимодействия эфиров Ia, б с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдигбораном приведены в таблице, из которой видно, что увеличение мольной доли тетра-*n*-бутилдигборана приводит к увеличению выходов продуктов гидроборирования расщепления эфира Ib.

Таблица

Взаимодействие  $ROCH_2CH=C(CH_3)Cl$  с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдигбораном

R	Гидроборирующий агент	Соотношение реагентов, t°, время реакции	Смесь $(C_4H_9)_2BCl$ и $(C_4H_9)_3BOR$ , %	Бутен-1, %	Вернувшийся эфир, %	Вернувшийся $(C_4H_9)_3B$ , %	Вернувшийся $[(C_4H_9)_2BH]_2$ , %
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> B	1 : 1, 150°, 30 ч.	23,3	31,0	76,4	68,0	—
		1 : 1, 150°, 30 ч.	22,3	32,0	81,8	74,2	—
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> BH] <sub>2</sub>	1 : 1, комн., 4 дня	26,3	14,4	74,0	—	55,8
		1 : 1, 150°, 10 ч.	38,6	18,1	64,8	—	52,2
		1 : 1, комн., 4 дня	28,3	15,8	80,0	—	58,0
		1 : 1, 150°, 10 ч.	34,0	17,0	77,4	—	50,4
		1 : 2, комн., 4 дня	42,0	20,0	76,4	—	73,3
		1 : 2, комн., 7 дней	48,4	25,0	60,0	—	69,2

Из таблицы видно также, что продукты гидроборирования эфиров Ia, б получаются с меньшими выходами по сравнению с 3-метилбутен-2-иловыми- и крогилловыми эфирами [1]. Такое различие выходов можно объяснить, по-видимому, индукционным эффектом атома хлора, обедняющего электронную плотность кратной связи и затрудняющего тем самым атаку атома бора. Стерические затруднения не могут играть здесь роли, т. к. объем атома хлора несколько меньше по сравнению с метильной группой.

### Экспериментальная часть

Взаимодействие метил-3-хлорбутен-2-илового эфира с три-*n*-бутилбораном. К 7,8 г (0,0428 моля) три-*n*-бутилборана в течение 10 мин. при-

бавлено 5,1 г (0,0428 моля) свежеперегнанного метил-3-хлорбутен-2-илового эфира. Саморазогревание смеси не наблюдается. После 30-часового нагревания смеси при 150° под слабым током аргона в змеевиковом приемнике собралось 0,0132 моля (31%) бутена-1, идентифицированного ГЖХ (сравнением с известным образцом).

Перегонкой реакционной смеси получено 1,6 г (23,3%) смеси метокси-ди-*n*-бутилборана и хлорди-*n*-бутилборана с т. кип. 60—65°/11,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4188. По данным ИК спектра, имеется поглощение в области 912  $cm^{-1}$ , характерное для связи В-С1.

Обратно выделено 3,9 г (76,4%) непрореагировавшего исходного эфира и 5,3 г (68%) три-*n*-бутилборана.

Количество хлорди-*n*-бутилборана определено алкоголизом смеси. К 0,7788 г (0,00486 моля) смеси метокси-ди-*n*-бутил- и хлорди-*n*-бутилборанов, находящейся в системе, присоединенной со склянкой Тищенко с титрованным раствором едкого кали, по каплям прибавлен раствор 0,2 мл (0,00495 моля) метанола в 9 мл метиленхлорида. После получасового нагревания на кипящей водяной бане и охлаждения титрацией реакционной смеси и обратной титрацией содержимого склянки Тищенко обнаружено 0,002235 моля (46,0%) кислоты. Перегонкой оставшегося в колбе после удаления метанола и метиленхлорида вещества получено 0,6 г (0,00384 моля; 80%) метокси-ди-*n*-бутилборана с т. кип. 63—66°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,4154 [7].

Аналогично этому проведено взаимодействие эфира 16 с три-*n*-бутилбораном (табл.).

*Взаимодействие метил-3-хлорбутен-2-илового эфира с тетра-*n*-бутилдибораном.* К 7,3 г (0,0612 моля) метил-3-хлорбутен-2-илового эфира небольшими порциями прибавлено 7,7 г (0,0612 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. Наблюдается сильное саморазогревание (120—125°). После 4-дневного стояния при комнатной температуре получено 0,0088 моля (14,4%) бутена-1. Перегонкой реакционной смеси получено 2,5 г (26,3%) смеси хлорди-*n*-бутилборана и метокси-ди-*n*-бутилборана. Количество хлорди-*n*-бутилборана—0,002857 моля (43%), определено аналогично вышеприведенному. Перегонкой продуктов алкоголиза получено 0,9 г (0,00576 моля, 87,4%) метокси-ди-*n*-бутилборана.

Обратно выделено 5,4 г (74%) исходного эфира и 4,3 г (55,8%) тетра-*n*-бутилдиборана (определенного по активному водороду).

Остальные опыты этой серии проводились аналогично (табл.).

ԱԼԿԻԼ-3-ՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-ԻԼ ԵՔԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՏՐԻ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԲՈՐԱՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

2. Բ. ԲԱՂՎԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻՎՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալկիլ-3-քլորբուտեն-2-իլ եթերները 150°-ում տրի-ն-բուտիլբորանի հետ տաքացնելիս առաջացնում են բուտեն-1, քլորդի-ն-բու-

տիրրորան և ալկոբսիդի-ն-բուտիրրորան: Այս նույն միացութիւններն ստացվում են նաև նույն եթերների և տետրա-ն-բուտիրդիբորանի փոխազդեցութեան արդյունքում, բայց արդեն սենյակային ջերմաստիճանում և փոքր ինչ լավ ելքերով:

Քննարկված է այս միացութիւնների առաջացման հնարավոր քիմիզմը:

## THE INTERACTION OF ALLKYL-3-CHLOROBUTENE-2-YL ETHERS WITH TRI-*n*-BUTYLBORANE AND TETRA-*n*-BUTYLDIBORANE

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

It has been shown that the above mentioned ethers on heating with tri-*n*-butylborane at 150° produce butene-1, chlorodi-*n*-butylborane and alkoxydi-*n*-butylborane. The same compounds are also obtained in somewhat better yields by reacting the ethers with tetra-*n*-butyldiborane at room temperature.

### 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); Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 116, 120 (1975).
2. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1373.
3. H. C. Brown, O. J. Core, J. Am. Chem. Soc., 86, 1801 (1964); H. C. Brown, R. M. Gallivan, Jr., J. Am. Chem. Soc., 90, 2906 (1968).
4. J. G. Sharffkin, S. H. Pohl, J. Org. Chem., 29, 2050 (1964).
5. D. J. Pasto, R. S. Snyder, J. Org. Chem., 31, 2773 (1966).
6. M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 82, 1886 (1960); H. C. Brown, K. A. Kebtys, J. Am. Chem. Soc., 86, 1791 (1964).
7. 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).