

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,4-ДИАЛКОКСИБУТЕН-2-ИЛОВЫХ ЭФИРОВ
 С ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

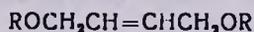
Поступило 7 IV 1976

Показано, что 1,4-диалкоксибутен-2-иловые эфиры при нагревании с тетра-*n*-бутилдибораном образуют алкокси (ди-*n*-бутил)боран, 4-алкоксибутен-1 и продукт гидроборирования последнего—4-алкоксибутил (ди-*n*-бутил)боран. Реакция может быть успешно осуществлена и при комнатной температуре.

Библ. ссылок 9.

Ранее нами было показано, что простые эфиры, содержащие группы с β , γ -двойной связью, при взаимодействии с тетра-*n*-бутилдибораном подвергаются гидроборированию с образованием β -алкоксиорганоборанов, дающих в результате β -отщепления алкены-1 и алкокси (ди-*n*-бутил)бораны [1].

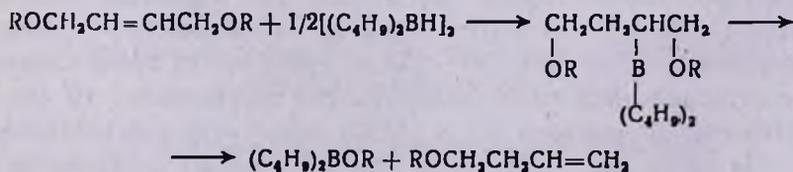
В настоящей работе изучено взаимодействие 1,4-диэфиров с β , γ -непредельным общим радикалом строения I с тетра-*n*-бутилдибораном.



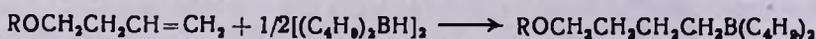
Ia, б

Ia. R=CH₃; Ib. R=C₂H₅

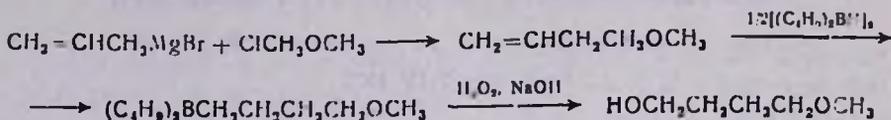
Нетрудно заметить, что из-за симметричности молекулы непредельного диэфира в результате атаки молекулой борана может образоваться только один продукт гидроборирования с атомом бора, находящимся в β -положении к одной эфирной группе и в γ -положении к другой. β -Распад этого продукта должен привести к ненасыщенному моноэфире с концевой двойной связью по схеме



Последний в условиях реакции может подвергнуться гидроборированию с образованием насыщенного δ -алкоксибутил (ди-*n*-бутил)борана.



Поставленные опыты оправдали наши ожидания. Взаимодействие 1,4-диметоксибутена-2 (Ia) с тетра-*n*-бутилдибораном при 95—100° в течение 10 час. привело к образованию метокси(ди-*n*-бутил)борана, 4-метоксибутена-1 и продукта его гидроборирования—4-метоксибутил(ди-*n*-бутил)борана с выходами 51, 40 и 10%, соответственно. Окислением последнего перекисью водорода в присутствии водного раствора едкого натра получен хроматографически чистый 1-окси-4-метоксибутан. Для идентификации 4-метоксибутена-1 и 4-метоксибутил(ди-*n*-бутил)борана был осуществлен их встречный синтез по схеме



Сравнение ненасыщенного эфира и спиртоэфира проводилось с помощью ГЖХ, а также на основании физико-химических констант, сравнение δ -алкоксиборана—на основании последних и определения молекулярного веса (криоскопически).

Данные, аналогичные реакции с 1,4-диметоксибутеном-2, были получены при взаимодействии 1,4-диэтоксидиборана-2 (Iб) с тетра-*n*-бутилдибораном. В этом случае имело место образование 54% этокси(ди-*n*-бутил)борана, 42% 4-этоксидиборана-1 и 10% продукта его гидроборирования.

Как показали опыты, реакция диэфиров Ia,б с тетра-*n*-бутилдибораном может быть успешно осуществлена и при комнатной температуре. При 3-дневном стоянии при комнатной температуре получают примерно такие же выходы продуктов реакции, что и при 10-часовом нагревании при 95—100°.

Следует отметить, что Шарфкином и Полом [2] изучено взаимодействие 1,4-дигалогенбутенов с дибораном. В результате реакции были получены 4-галогенбутен и продукт его гидроборирования.

Экспериментальная часть

1. Взаимодействие 1,4-диметоксибутен-2-илового эфира с тетра-*n*-бутилдибораном. а) При нагревании. К 8,5 г (0,0733 моля) 1,4-диметоксибутен-2-илового эфира [3] небольшими порциями прибавлено 8,0 г (0,0634 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. Наблюдается сильное саморазогревание смеси (95—100°). После прибавления всего количества тетра-*n*-бутилдиборана реакционная смесь нагревалась 10 час. при 100°. Перегонкой получено 5,1 г (51%) метокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 63—67°/11 мм, n_D^{20} 1,4155 [4]; 2,2 г (40%) 4-метоксибутен-1-илового эфира с т. кип. 64—68°/650 мм, n_D^{20} 1,3920 [5] и 1,4 г (10%) δ -метоксибутил(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 90—94°/3 мм, n_D^{20} 1,4390. Найдено %: С 73,79; Н 13,61; В 5,15. $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{BO}$. Вычислено %: С 73,58; Н 13,67; В 5,18. $M_{\text{кр}}$ 210, выч. 212. Окислением последнего получен

4-метоксибутанол-1 (80%) с т. кип. 71—72°/13 мм, n_D^{20} 1,4220 [6]. Обратно получено 3,4 г (40%) исходного эфира.

б) При комнатной температуре. Опыт проводился аналогично предыдущему при комнатной температуре. Из 6,7 г (0,0577 моля) 1,4-диэтоксидиборана после 3-дневного стояния перегонкой получено 3,6 г (45,2%) метокси(ди-*n*-бутил)борана, 1,6 г (36,5%) 4-метоксибутен-1-илового эфира и 1,2 г (10,4%) δ -метоксибутил(ди-*n*-бутил)борана. Обратно выделено 3,3 г (49,2%) исходного эфира.

II. Взаимодействие 1,4-диэтоксидиборана с тетра-*n*-бутилдидибораном. а) При нагревании. Опыт проводился аналогично Iа. Из 9,4 г (0,065 моля) 1,4-диэтоксидиборана [3] и 7,2 г (0,0571 моля) тетра-*n*-бутилдидиборана получено 5,3 г (54%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 72—75°/11 мм, n_D^{20} 1,4160 [7, 8]; 2,4 г (42%) 4-этоксидиборана с т. кип. 85—86°/650 мм, n_D^{20} 1,3965 [5] и 1,3 г (10%) δ -этоксидибутыл(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 103—113°/5 мм, n_D^{20} 1,4238. Найдено %: С 73,98; Н 13,59; В 4,76. $C_{14}H_{31}BO$. Вычислено %: С 74,33; Н 13,71; В 4,86. $M_{кр}$ 227, выч. 226. Окислением последнего получен 4-этоксидибутанол-1 с т. кип. 79—80°/13 мм, n_D^{20} 1,4230 [9]. Обратно выделено 3,8 г (40,4%) исходного эфира.

б) При комнатной температуре. Опыт проводился аналогично Iб. Из 8,9 г (0,018 моля) 1,4-диэтоксидиборана и 6,8 г (0,054 моля) тетра-*n*-бутилдидиборана получено 5,1 г (55,5%) этокси(ди-*n*-бутил)борана, 2,4 г (44%) 4-этоксидиборана и 1,6 г (13%) δ -этоксидибутыл(ди-*n*-бутил)борана. Обратно выделено 3,3 г (37%) исходного эфира.

Окисление δ -метоксибутил(ди-*n*-бутил)борана. К 3,8 г (0,018 моля) δ -метоксибутил(ди-*n*-бутил)борана при охлаждении льдом и перемешивании в течение 15 мин. добавлена смесь 10 мл 3 М раствора едкого натра и 10 мл 30% перекиси водорода, а через некоторое время еще 10 мл H_2O_2 . Смесь перемешивалась при комнатной температуре 6 час. Раствор экстрагирован эфиром, эфирный раствор высушен. Перегонкой получено 1,3 г (70%) 4-метоксибутанола-1 с т. кип. 70—73°/12,5 мм, n_D^{20} 1,4218 [6].

1,4-ԴԻԱԼԿՕՔՍԻԲՈՒՏԵՆ-2-ԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՏԵՏՐԱ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. ԲԱՂԿԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՃԻԿՅԱՆ

Յուլյոց է տրված, որ 1,4-դիալկոքսիբուտեն-2-իլ եթերները և տետրա-*n*-բուտիլդիբորանի փոխազդեցությունից ստացվում են մեթօքսի(դի-*n*-բուտիլ)-բորան, 4-մեթօքսիբուտեն-1 և վերջինիս հիդրոբորացված պրոդուկտը—4-մեթօքսի(դի-*n*-բուտիլ)բորան:

INTERACTION OF 1,4-DIALKOXY-2-BUTENYL ETHERS WITH
TETRA-*n*-BUTYLDIBORANE

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

It has been shown that by the interaction of the title ethers with tetra-*n*-butyldiborane methoxy(di-*n*-butyl)borane, 4-methoxybutene-1 and 4-methoxy-(di-*n*-butyl)borane are produced, the latter being the hydroboration product of 4-methoxybutene-1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 120 (1975).
2. J. G. Sharffkin, S. H. Pohl, J. Org. Chem., 29, 2050 (1964).
3. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 19, 1179 (1949); Г. М. Мкрян, А. А. Погосян, ЖОрХ, 5, 1746 (1969).
4. 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).
5. Pariselle, Ann. Chim. et Phys., [8], 24, 327, 330.
6. Palomaa, Jansson, Ber., 64, 1607 (1931). Palomaa, Erikoski, Ber., 71, 575 (1938).
7. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, J. Chem. Soc., 1964, 740.
8. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 128, 575 (1959).
9. Palomaa, Jansson, Ber., 64 1609 (1931). Wall, Claussen, J. Am. Chem. Soc., 61, 2680 (1939).