

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛЕНДИАМИНОВ С ТРИ-*n*-БУТИЛБОРАНОМ И ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VII 1975

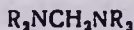
Показано, что взаимодействие эквимольных количеств три-*n*-бутилборана и метилендиаминов при 150° протекает с разрывом одной из N—C связей последнего и приводит к образованию третичного амина, диалкиламиноди-*n*-бутилборана и бутена-1. Образование первых двух продуктов с несколько лучшими выходами и при более мягких условиях имеет место и при взаимодействии метилендиаминов с тетра-*n*-бутилдибораном.

Обсуждается возможная схема образования названных продуктов.

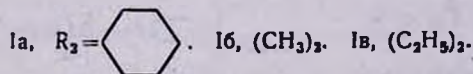
Библ. ссылок 8.

Ранее нами было показано, что взаимодействие три-*n*-бутилборана с пиперидином приводит к аминборану, нагреванием которого при 150° получают эквимольные количества водорода, бутена-1 и пиперидиноди-*n*-бутилборана с выходами ~70%. В случае N-метилпиперидина аминборан не был выделен, нагревание же эквимольной смеси компонентов привело к образованию метана, бутена-1 и пиперидиноди-*n*-бутилборана с выходами ~10% [1]. Различие выходов продуктов взаимодействия пиперидина и N-метилпиперидина с три-*n*-бутилбораном можно было объяснить различной прочностью связей N—H и N—C.

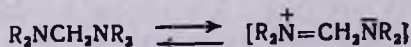
В продолжение этих исследований в настоящей работе исследовано взаимодействие с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдибораном метилендиаминов I а-в, являющихся алкиламинными аналогами N-метилпиперидина.



Ia—в



Известно, что метилендиамины легко реагируют с электрофилами с разрывом N—C связи [2]. Циннер и др. [3] объясняют их повышенную реакционную способность «готовностью» к диссоциации на карбиммониевый катион и амидный анион.



Приведенные данные указывали на то, что метилендиамины должны сравнительно легко реагировать с три-*n*-бутилбораном, приводя к образованию продуктов распада первоначально образующихся аминборанов.

И действительно, взаимодействие эквимольных количеств дипиперидинометана и три-*n*-бутилборана имеет место уже при 130°, приводя к *N*-метилпиперидину, бутену-1 и пиперидиноди-*n*-бутилборану с выходами ~50%.

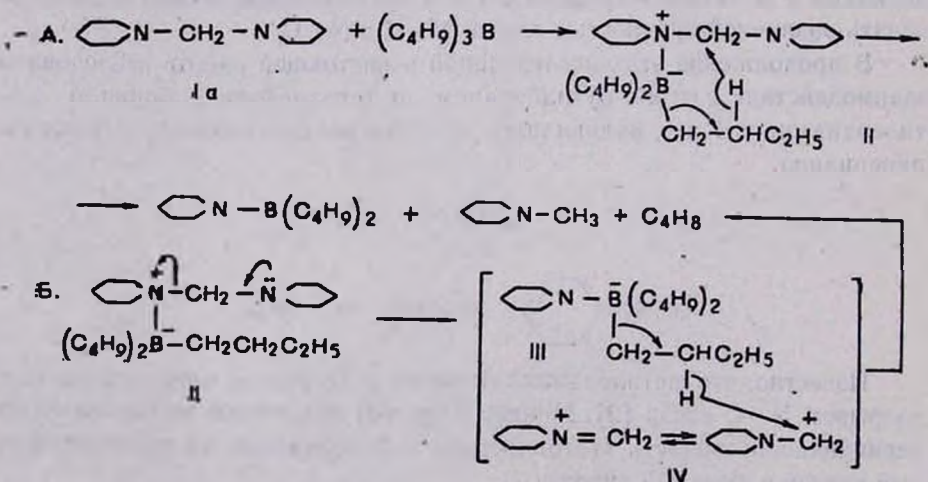
Аналогичные результаты получаются и при взаимодействии тетраметилметилендиамины (Iб) с три-*n*-бутилбораном, приводящем к образованию эквимольных количеств продуктов разложения—триметиламина, бутена-1 и диметиламиноди-*n*-бутилборана.

Несколько иная картина имеет место при реакции тетраэтилметилендиамины (Iв) с три-*n*-бутилбораном. При взаимодействии их эквимольных количеств при 130° получаются равные количества бутена-1 и диэтиламиноди-*n*-бутилборана (55 и 51,5%, соответственно), а диэтилметиламин получается лишь с выходом 36%.

Можно было предположить, что образовавшийся во время реакции диэтилметиламин аналогично *N*-метилпиперидину [1] частично взаимодействует с три-*n*-бутилбораном с образованием диэтиламиноди-*n*-бутилборана и бутена-1.

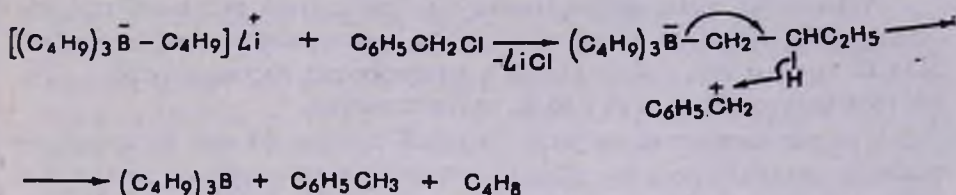
Для проверки этого предположения нами изучено взаимодействие диэтилметиламина с три-*n*-бутилбораном. И на самом деле при этом были получены бутен-1 и метан с выходами около 12%. Образование этих продуктов представляется схемой, аналогичной предположенной Михайловым с соотр. для образования аминборанов из триалкилборана и амиака, включающей в себя шестичленный циклический перенос [4].

Для взаимодействия метилендиаминов с три-*n*-бутилбораном теоретически возможны следующие две схемы.

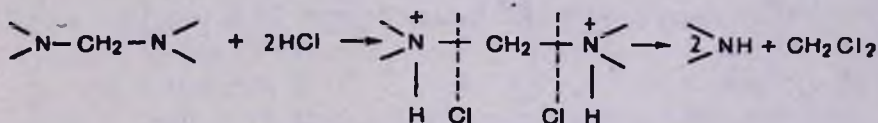


Нетрудно заметить, что схема А включает в себя шестичленный циклический перенос, аналогичный имеющему место в случае реакции *N*-

метилпиперидина с три-*n*-бутилбораном [1]. Согласно же схеме Б, имеет место диссоциация метилendiамина под влиянием три-*n*-бутилборана с образованием борениевого аниона (III) и карбиммониевого катиона (IV), отщепляющего от (III) гидридный водород с образованием продуктов расщепления. Схема Б основана на готовности к диссоциации метилendiаминов [3] и на литературных данных о расщеплении борениевых соединений алкил- и бензилгалогенидами [5].



Исходя из данных Атавина с сотр. [6] об образовании вторичного амина и дихлорметана из метилendiаминов и хлористого водорода и из предложенной ими схемы реакции



можно было предположить, что возможна и третья схема взаимодействия метилendiаминов с боранами. Но такое протекание реакции нам кажется маловероятным из-за тримолекулярности процесса.

Как видно из схем А и Б, первоначальным актом реакции метилendiаминов с три-*n*-бутилбораном независимо от дальнейшего ее протекания является комплексообразование. С этой точки зрения интересно было изучить взаимодействие диаминов I а-в с тетра-*n*-бутилдибораном, являющимся хорошим комплексообразователем. Нам казалось, что облегчением первой стадии можно достигнуть общего ускорения реакции и, следовательно, более легкого распада диамина.

Для выяснения этого вопроса дипиперидинометан был поставлен во взаимодействие с тетра-*n*-бутилдибораном в мольном соотношении 1:1. В ИК спектре реакционной смеси, снятом после 2-часового стояния при комнатной температуре, имела полоса поглощения в области 2315 см^{-1} , характерная для ν_{N-H} и указывающая на наличие бор-аминного комплекса. После 2-дневного стояния при комнатной температуре обнаружено 45% N-метилпиперидина, выход которого при 10-часовом нагревании смеси при 100° достигает 76%.

Образование N-метилпиперидина нам представляется схемой, аналогичной схеме расщепления диаминов три-*n*-бутилбораном (А), только с четырехчленным циклическим переносом взамен шестичленного.

при 100° в последовательно соединенном змеевиковом приемнике, охлаждаемом смесью CO₂-ацетон, ничего не собралось. Лишь при температуре бани 130° наблюдалось образование продуктов расщепления. Сбравшееся в змеевиковом приемнике за 30 час. вещество через склянку Тищенко с титрованным раствором соляной кислоты пропущено в газометр. Получено 405 мл (0,0181 моля, 44,5%) бутена-1, идентифицированного ГЖХ (сравнением с известным образцом). Обратным титрованием солянокислого раствора найдено 0,0168 моля (41%) амина. Подщелочением этого раствора при охлаждении после добавления эфира и титрованием эфирного экстракта найдено 0,0143 моля (35%) триметиламина с т. пл. пикрата 215—216°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой реакционной смеси получено 3,3 г (0,0195 моля, 48%) диметиламиноди-*n*-бутилборана с т. кип. 47—48°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4345 [7]. Найдено М по титр. 170,6. Вычислено М 160. Обратно получено 1,3 г (31%) тетраметилметилендиамин и 1,8 г (43,3%) три-*n*-бутилборана.

Остальные опыты этой серии проведены аналогично, с той лишь разницей, что третичные амины выделялись перегонкой.

*Взаимодействие дипиперидинометана (Ia) с три-*n*-бутилбораном.* Из 7,9 г (0,0434 моля) три-*n*-бутилборана и 7,9 г (0,0434 моля) Ia получено 582 мл (0,02604 моля, 60%) бутена-1. Перегонкой реакционной смеси получено 6,2 г (68%) пиперидиноди-*n*-бутилборана с т. кип. 81—86°/2 мм, n_D^{20} 1,4615. Найдено %: С 75,10; Н 13,43; В 5,13. C₁₃H₂₈BN. Вычислено %: С 75,00; Н 13,40; В 5,26. М по титр. 206,8. Вычислено 209.

В змеевиковом приемнике собрано 2,8 г (65%) N-метилпиперидина с т. кип. 100—101,5°/652 мм, n_D^{20} 1,4355 и т. пл. пикрата 148°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Обратно выделено 2 г (25%) три-*n*-бутилборана и 1,4 г (18%) дипиперидинометана.

*Взаимодействие тетраэтилметилендиамин (Iв) с три-*n*-бутилбораном.* Из 7 г. (0,0384 моля) три-*n*-бутилборана и 6 г. (0,0384 моля) Iв получено 516 мл (0,023 моля, 59,8%) бутена-1. Перегонкой реакционной смеси получено 3,9 г (51,5%) диэтиламиноди-*n*-бутилборана с т. кип. 62—64°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4357 [8]. М по титр. 197. Вычислено 195,6.

В змеевиковом приемнике собрано 1,3 г (36%) диэтилметиламина с т. кип. 58—60°/652 мм, n_D^{20} 1,3905 и т. пл. пикрата 182—183°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Обратно выделено 0,7 г (10%) три-*n*-бутилборана и 1,4 г (22,8%) тетраэтилметилендиамин.

*Взаимодействие диэтилметиламина с три-*n*-бутилбораном.* К 8,5 г (0,0467 моля) три-*n*-бутилборана, помещенного в двухтубусную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным последовательно со змеевиковым приемником, охлаждаемым смесью CO₂-ацетон и газометром, прикапано 4 г (0,0467 моля) диэтилметиламина. Реакционная смесь нагревалась при температуре бани 130° 30 час. В газометре собралось 96 мл (0,00426 моля, 9,1%) метана. Собранный в

змеевиковом приемнике бутен-1 пропущен в газометр. Получено 127 м.г (0,00565 моля, 12%) бутена-1.

Взаимодействие дипиперидинометана (Ia) с тетра-н-бутилдибораном. К 5,7 г (0,045 моля) тетра-н-бутилдиборана небольшими порциями прибавлено 8,2 г (0,045 моля) Ia. Наблюдается слабое разогревание смеси (35—45°). Протекание реакции контролировалось определением активного водорода в смеси и удалением легколетучих продуктов. После 20-часового стояния реакционной смеси обнаружено 42,9% борана. При подключении реакционной смеси к вакууму в змеевиковом приемнике собрано 2 г (0,0202 моля, 45%) N-метилпиперидина с т. кип. 100—101°/650 мм. n_D^{20} 1,4370 и т. пл. пикрата 148°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Для завершения реакции смесь нагревалась при температуре бани 100° 10 час. Боран не обнаружен. Перегонкой получено 6,1 г (0,0292 моля, 65%) пиперидиноди-н-бутилборана с т. кип. 77—82°/1 мм, n_D^{20} 1,4619. В змеевиковом приемнике собрано еще 1,4 г (31%) N-метилпиперидина.

Остальные опыты этой серии проведены аналогично этому.

Взаимодействие тетраметилметилендиамин (Iб) с тетра-н-бутилдибораном. Из 5,7 г (0,0456 моля) тетра-н-бутилдиборана и 4,7 г (0,0456 моля) I б получено 4,7 г (64%) диметиламиноди-н-бутилборана с т. кип. 71—74°/6 мм, n_D^{20} 1,4350 и 0,0275 моля (60%) триметиламина с т. пл. пикрата 215—216°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие тетраэтилметилендиамин (Iв) с тетра-н-бутилдибораном. Из 7,7 г (0,0612 моля) тетра-н-бутилдиборана и 9,6 г (0,0607 моля) Iв получено 10,2 г (85%) диэтиламиноди-н-бутилборана с т. кип. 56—61°/2 мм, n_D^{20} 1,4355, M по титр. 201, вычислено M 197. Получено также 5 г (95%) диэтилметиламина с т. кип. 58—61°/650 мм, n_D^{20} 1,3895 и т. пл. пикрата 183—184°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

ՄԵԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՐԻ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԲՈՐԱՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրի-և-բուտիլբորանի և մեթիլենդիամինների էկզի-մոլային քանակների փոխազդեցությունը 150°-ում ընթանում է վերջիններիս N—C կապերից մեկի խզումով և հանգեցնում է երրորդային ամինի, դիալկիլամինոդի-և-բուտիլբորանի և բուտեն-1-ի առաջացման: Առաջին երկու միացությունների առաջացումն ապելի լավ ելքերով և ապելի մեղմ պայմաններում տեղի ունի նաև մեթիլենդիամինների և տետրա-և-բուտիլդիբորանի փոխազդեցության արդյունքում:

Քննարկված է նշված միացությունների առաջացման հնարավոր սխեման:

THE INTERACTION OF METHYLENDIAMINES WITH
TRI-*n*-BUTYLBORON AND TETRA-*n*-BUTYLDIBORON

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

It has been shown, that during the interaction of equimolar amounts of tri-*n*-butylboron and methylenediamines at 150° one of the N—C bonds is broken leading to the formation of dialkylaminodi-*n*-butylboron and butane-1.

High yields under milder conditions can be obtained if tetra-*n*-butyldiboron is used.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 843 (1971).
2. G. Zinner, W. Kliegel, W. Ritter, Chem. Ber., 99, 1285 (1966); H. Böhlke, K. Hartke, Chem. Ber., 93, 1305 (1960).
3. G. Zinner, W. Kliegel, W. Ritter, H. Böhlke, Chem. Ber., 99, 1678 (1966).
4. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, ЖОХ, 32, 1969 (1962).
5. H. Jäger, G. Hesse, Chem. Ber., 95, 345 (1962).
6. А. С. Атавич, Э. Т. Дмитриева, ЖОрХ, 8, 472 (1972).
7. J. Ruff, J. Org. Chem., 27, 1020 (1962).
8. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ДАН СССР, 136, 356 (1961).