

РЕАКЦИЯ АЛКИЛБУТИН-2-ИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТРИ-*n*-  
БУТИЛБОРАНОМ ИЛИ ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 IX 1975

Показано, что алкилбутин-2-иловые эфиры (Ia, б) с три-*n*-бутилбораном при 150° образуют бутен-1, метилаллен, соответствующий алкокси(ди-*n*-бутил)боран и некоторое количество  $\gamma$ -изомера продукта моногидроборирования (II). В случае же тетра-*n*-бутилдиборана при комнатной температуре получается смесь продуктов моногидроборирования, образующая аллен лишь при 140°.

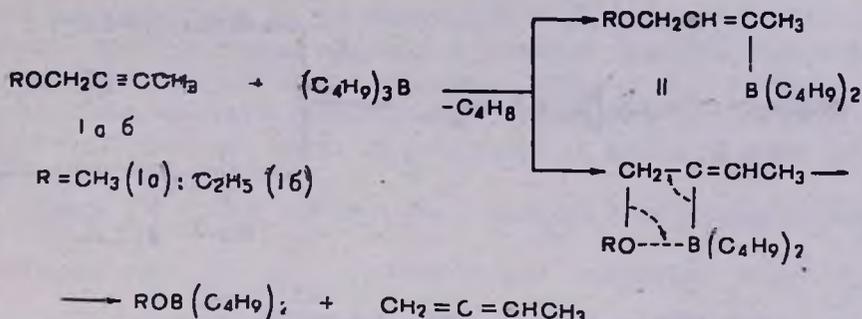
Табл. 1, библиографические ссылки 11.

В предыдущих исследованиях нами было установлено, что простые эфиры, содержащие  $\beta$ , $\gamma$ -двойную связь, при нагревании с три-*n*-бутилбораном расщепляются с образованием алкена-1 и алкокси(ди-*n*-бутил)борана [1]. Те же продукты получаются и при взаимодействии названных эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном, но уже при комнатной температуре [2].

В продолжение этих исследований интересно было изучить поведение ацетиленовых эфиров по отношению к три-*n*-бутилборану и тетра-*n*-бутилдиборану.

7-часовое нагревание эквимольной смеси эфира Ia и три-*n*-бутилборана при 150° привело к образованию газовой смеси, содержащей 29% от теоретического количества метилаллена и 51% бутена-1, идентифицированных ГЖХ (сравнением с известным образцом). Перегонкой реакционной смеси получены метокси(ди-*n*-бутил)боран и высококипящее вещество, являющееся, по данным элементного анализа и молекулярного веса (определенного криоскопически), продуктом моногидроборирования исходного эфира. В ИК спектре имеется интенсивное поглощение в области  $1620 \text{ см}^{-1}$ , характерное для группировки  $\text{B}-\text{C}=\text{C}$  [3]. О наличии этой группировки говорит и сигнал с хим. сдвигом—80 м. д. (относительно эфирата трехфтористого бора) в спектре ЯМР<sup>11</sup>В. Устойчивость этого соединения в условиях опыта, на наш взгляд, говорит о  $\gamma$ -расположении атома бора относительно алкокси группы (II).

Образование вышеназванных эфиров можно представить себе протекающим по схеме, аналогичной схеме взаимодействия алкилбутен-2-иловых эфиров с три-*n*-бутилбораном [1] и включающей в себя переалкилирование с образованием  $\beta$ - и  $\gamma$ -алкоксиборанов с последующим  $\beta$ -распадом  $\beta$ -изомеров.



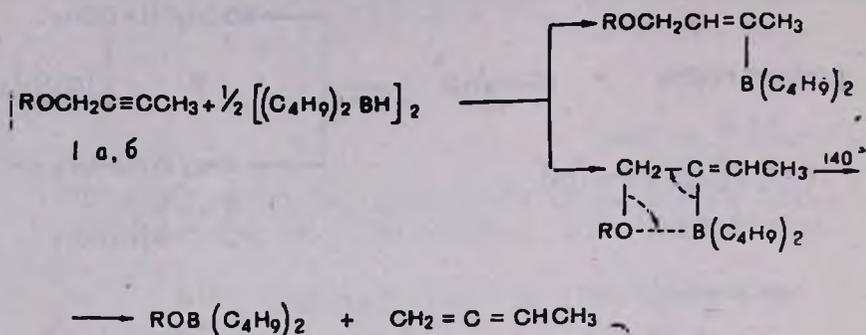
Увеличение продолжительности нагревания до 30 час. приводит к некоторому повышению выхода продукта взаимодействия. Так, выход аллена достигает 40%. Следует отметить, что во всех этих опытах наблюдается образование смолы. По-видимому, ацетиленовый эфир в присутствии три-*n*-бутилборана подвергается осмолению. Показано, что в отсутствие три-*n*-бутилборана в условиях опыта он почти количественно возвращается обратно.

Приблизительно аналогичные результаты получаются и при переходе к эфиру Iб (табл.).

При смешении эквимолярных количеств эфира Ia с тетра-*n*-бутилдигбораном имеет место сильное саморазогревание (120—125°), но в отличие от алкилкротиловых и алкил-3-метилбутен-2-иловых эфиров, отщепляющих в аналогичных условиях соответствующие алкены-1 [2], образования метилаллена не наблюдается. После 3-дневного стояния при комнатной температуре перегонкой выделена смесь продуктов моногидроборирования исходного эфира с выходом 40%, алкоголизом которой получен метилкротиловый эфир (86%), а нагреванием при 140°—метилаллен и метокси(ди-*n*-бутил)боран с выходом около 50%. В последнем случае одновременно выделен устойчивый к нагреванию  $\gamma$ -изомер продуктов моногидроборирования, метанолиз которого приводит к метилкротиловому эфиру.

Аналогичные результаты получаются и при взаимодействии эфира Iб с тетра-*n*-бутилдигбораном (табл.) и с 30% раствором ди-*n*-бутилборана в три-*n*-бутилборане.

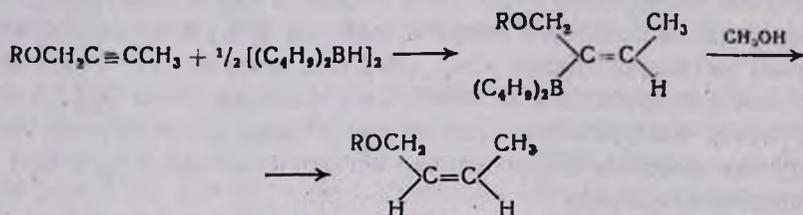
Полученные данные указывают на то, что алкилбутин-2-иловые эфиры гидроборируются тетра-*n*-бутилдигбораном с образованием смеси  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров в соотношении  $\sim 1:1$ . Образование продуктов моногидроборирования согласуется с литературными данными о гидроборировании дизамещенных ацетиленов [4].



Таким образом, при взаимодействии алкилбутин-2-иловых эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном нам удалось выделить промежуточные продукты гидроборирования— $\beta$ -алкоксивинилбораны, образование которых в случае сходно построенных бутен-2-иловых эфиров лишь предполагалось [1,2]. О сравнительной устойчивости  $\beta$ -алкоксивинилборанов говорят также литературные данные [5,6].

Устойчивость  $\beta$ -алкоксивинилборанов к  $\beta$ -распаду по сравнению с  $\beta$ -алкоксиалкилборанами [1,2], по-видимому, связана с взаимным удалением отщепляющихся групп, обусловленным переходом от  $sp^2$ - к  $sp^3$ -гибридизации углерода, связанного с атомом бора.

Отметим, что гидроборирование алкилбутин-2-иловых эфиров с последующим алкоголизмом может быть рекомендовано в качестве удобного препаративного метода их *цис*-гидрирования в алкилбутен-2-иловые эфиры.



Брауном с сотр. [7] изучено взаимодействие ацетиленовых и этиленовых углеводородов с тетра (3-метилбутил-2)дибораном в тетрагидрофуране (ТГФ) и показано, что ацетиленовые углеводороды обладают большей реакционной способностью, чем олефины. В наших опытах по гидроборированию бутен-2-иловых- [2] и бутин-2-иловых эфиров тетра-*n*-бутилдибораном без растворителя особой разницы в выходах продуктов не наблюдалось.

Исходя из данных Брауна с сотр. нами исследована реакция эфира 1б с тетра-*n*-бутилдибораном в ТГФ. 3-дневным стоянием при комнатной температуре получено 60% смеси продуктов моногидроборирования.

Для определения сравнительной склонности тройной и двойной связей в эфирах к атаке тетра-*n*-бутилдибораном было проведено совместное гидроборирование этилбутен-2-илового и этилбутин-2-илового эфи-

ров как в присутствии, так и в отсутствие ТГФ. При взаимодействии эквимолярной смеси названных эфиров с половинным молярным количеством тетра-*n*-бутилдиборана без растворителя была получена равномолекулярная смесь продуктов присоединения по двойной и тройной связям, в тетрагидрофуране же выход второго продукта превысил втрое выход первого.

Иоффе с сотр. [8] считают, что в растворе ТГФ бораны образуют комплексы типа  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{ТГФ} \end{array}$ , генерирующие гидридные ионы. Такие «восстановительные комплексы» восстанавливают даже хлорангидриды кислот.

С этой точки зрения различие полученных нами результатов гидроборирования без ТГФ и в его присутствии может быть объяснено изменением механизма реакции. Так, если в первом случае имеет место электрофильное присоединение, начинающееся с атаки атомом бора кратной связи, то во втором движущей силой реакции становится нуклеофильная атака гидрид-иона.

### Экспериментальная часть

*Реакция метилбутин-2-илового эфира с три-*n*-бутилбораном.* К 8,6 г (0,047 моля) три-*n*-бутилборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным последовательно со змеевиковым приемником, охлажденным до  $-70^\circ$ , и газометром, небольшими порциями прибавлено 4 г (0,048 моля) метилбутин-2-илового эфира. После 7-часового нагревания реакционной смеси в газометре ничего не собралось. Собравшееся в змеевиковом приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 854 мл (0,038 моля) газовой смеси, содержащей, по данным ГЖХ, 29% (0,0137 моля) метилаллена и 51,7% (0,024 моля) бутена-1. В ИК спектре имеются поглощения в областях  $1975$  и  $1643 \text{ см}^{-1}$ , характерные для алленовой группировки и концевой этиленовой связи, соответственно.

Перегонкой реакционной смеси получено 2,1 г (0,0135 моля, 28,5% метокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип.  $64-67^\circ/12 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4156 [9] и 1,8 г (0,00857 моля, 18,1%)  $\gamma$ -изомера моногидроборированного продукта с т. кип.  $85-87^\circ/2,5 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4495. Найдено %: С 74,00; Н 12,60; В 4,88.  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BO}$ . Вычислено %: С 74,28; Н 12,85; В 5,23.  $M_{\text{криоск.}}$  210,4, выч. М 210. ИК спектр,  $1620 \text{ см}^{-1}$  (В—С=С).

Обратно выделено 1,1 г (27,5%) исходного эфира и 2,3 г (26,7%) три-*n*-бутилборана. Остаток в перегонной колбе в количестве 1,5 г осмолился. Остальные опыты этой серии проведены аналогично. Результаты приведены в таблице.

Во всех опытах продукты реакции, кроме борорганических, идентифицированы ГЖХ (сравнением с известными образцами).

*Реакция метилбутин-2-илового эфира с тетра-*n*-бутилдибораном.* К 8,4 г (0,1 моля) метилбутин-2-илового эфира небольшими порциями при-

Таблица

Взаимодействие три-*n*-бутилборана и тетра-*n*-бутилдиборана с эфирами строения  $\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 

R	Гидроборирующий агент	Условия опыта, время, t°	Газовая смесь, %		Метилаллен, %	Ди- <i>n</i> -бутилалкоксидборан, %	Вернувшийся эфир, %	Вернувшийся три- <i>n</i> -бутилборан, %	Вернувшийся $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BH}]_2$ , %	$\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OR}$ $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$			Найдено, %			Вычислено, %			Мол. вес (в бензоле)
			т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>						выход, %	C	H	B	C	H	B			
																	найдено		
CH <sub>3</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> B	7 час., 150°	80,7	51,7	29	28,5	27,5	26,7		85—87/2,5	1,4495	18,1	74,00	12,60	4,88	74,28	12,85	5,23	210,4/210
		30 час., 150°	100	60,0	40	40,0	—	10,0				17,9							
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		30 час., 150°	110	68,0	42	41,2	—	10,0		98—100/3	1,4500	16,6	75,37	12,94	5,03	75,00	12,94	4,91	230/224
CH <sub>3</sub>	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> BH] <sub>2</sub>	3 дня, ком.					45,0		35,0	88—91/3	1,4485	40,0*	74,14	12,75	5,04	74,28	12,85	5,23	213/210
		10 час., 140°				45,6	43,6	—	21,0			13,0							
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		3 дня, ком.					32,5		23,5	98—101/3	1,4495	44,6*	75,30	13,05	4,76	75,00	12,94	4,91	226/224
		10 час., 140°				45,0	44,7	—	27,0			15,8							

\* Смесь β- и γ-изомеров.

бавлено 12,6 г (0,05 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. Наблюдается сильное разогревание смеси (120—125°). После 3-дневного стояния перегонкой получено 8,4 г (0,04 моля, 40%) смеси продуктов моногидроборирования с т. кип. 88—91°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4485. Найдено %: С 74,14; Н 12,75; В 5,04.  $C_{13}H_{27}BO$ . Вычислено %: С 74,28; Н 12,85; В 5,23.  $M_{крпоскоп.}$  213, выч.  $M$  210. ИК спектр, 1620  $cm^{-1}$  (В—С=С).

Обратно выделено 3,8 г (45%) непрореагировавшего эфира. Определением активного водорода обнаружено 0,0175 моля (35%) тетра-*n*-бутилдиборана.

3,1 г (0,01476 моля) продуктов моногидроборирования подвергнуто метанолизу нагреванием при 95—100° в течение 20 час. [10] с 0,9 мл метанола. Получено 1,1 г (0,0128 моля, 86,5%) метилкритилового эфира с т. кип. 73—75°/650 мм.

4,2 г (0,02 моля) той же смеси нагревалось при 140° 15 час. Получено 0,224 г (0,01 моля, 50%) метилаллена, 1,4 г (0,009 моля, 45%) метоксиди-*n*-бутилборана с т. кип. 65—68°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4154 и 1,5 г (0,007 моля, 37%)  $\gamma$ -изомера моногидроборированного продукта.

Аналогично проведено и взаимодействие этилбутиин-2-илового эфира с тетра-*n*-бутилдибораном с той лишь разницей, что полученный  $\gamma$ -изомер был в свою очередь подвергнут алкоголизу, приведшему к этилкритиловому эфиру с выходом 80%. Данные приведены в таблице. Там же приведены результаты взаимодействия эфиров Ia, б с тетра-*n*-бутилдибораном при нагревании.

*Реакция этилбутиин-2-илового эфира с 30% раствором ди-*n*-бутилборана в три-*n*-бутилборане.* ИК 6,3 г (0,064 моля) этилбутиин-2-илового эфира, поддерживая температуру реакционной смеси 25—30° в течение 2,5 час. прибавлено 8 г (0,064 моля) ди-*n*-бутилборана в 18,9 г три-*n*-бутилборана.

После 3-дневного стояния при комнатной температуре в реакционной смеси обнаружено 0,01348 моля (21%) ди-*n*-бутилборана. Перегонкой получены 5,6 г (0,025 моля, 38,9%) смеси  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров продуктов моногидроборирования и трудноразделимая ширококипящая фракция в количестве 4,9 г, перегнавшаяся при 66—84°/1,5 мм. Нагреванием смеси  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров при 140° в течение 15 час. получено 304 мл (0,0136 моля, 54,2%) метилаллена, 2,1 г (0,0125 моля 50%) этоксиди-*n*-бутилборана с т. кип. 70—75°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4155 [11] и 2,3 г (0,01 моля, 40%)  $\gamma$ -изомера продуктов гидроборирования с т. кип. 98—100°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4480, метанолизом которого выделено 0,7 г (87%) этилкритилового эфира.

Обратно получено 19 г три-*n*-бутилборана и 1,5 г (23,8%) исходного эфира.

*Реакция этилбутиин-2-илового эфира с 27% раствором ди-*n*-бутилборана в три-*n*-бутилборане (в тетрагидрофуране).* Опыт проводился аналогично предыдущему. После 3-дневного стояния смеси 7,9 г (0,0809 моля) этилбутиин-2-илового эфира и 37,8 г 27% раствора ди-*n*-бутилборана (0,081, моля) в три-*n*-бутилборане, разбавленного 32 мл ТГФ при

комнатной температуре, в ней обнаружено 0,0045 моля (5,5%) ди-*n*-бутилборана.

Из оставшихся после удаления ТГФ 42,7 г смеси 13,8 г подвергнуто метанолизу. Получено 1,3 г (в пересчете на все количество 50%) этилкротилового эфира. Перегонкой оставшихся 28,9 г смеси получено 7,1 г (в пересчете на 42,7 г 62%) смеси β- и γ-изомеров. Нагреванием 5 г этой смеси при 140° выделено 174 мл (34,6%) метилаллена, 1,4 г (37%) этокси(ди-*n*-бутил)борана и 2,6 г (52%) γ-изомера продуктов гидроборирования, давшего при гидролизе 1 г (86,2%) этилкротилового эфира.

*Реакция смеси этилбутен-2-илового и этилбутин-2-илового эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном.* К смеси 3,5 г (0,035 моля) этилбутен-2-илового и 3,5 г (0,035 моля) этилбутин-2-илового эфиров небольшими порциями прибавлено 4,4 г (0,035 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. После 45-часового стояния при комнатной температуре получено 180 мл (0,008 моля, 23%) бутена-1. Перегонкой выделено 1,7 г (0,01 моля, 28,5%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 70—75°/12 мм. п<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4150.

За время перегонки в охлаждаемом до —70° змеевиковом приемнике собралось 5 г (71,4%) исходных эфиров в соотношении 1:1 (ГЖХ).

Оставшаяся в перегонной колбе жидкость в количестве 4,5 г подвергнута метанолизу. Получено 2,2 г (0,014 моля, 40,3%) метокси(ди-*n*-бутил)борана, 2,3 г смеси метанола с этилкротиловым эфиром, содержащей, по ГЖХ, 0,874 г (0,00874 моля, 24,9%) эфира и 0,00676 моля водорода. Судя по количеству последнего, за счет продуктов моногидроборирования образовалось 0,0073 моля метокси(ди-*n*-бутил)борана.

*Реакция смеси этилбутен-2-илового и этилбутин-2-илового эфиров с ди-*n*-бутилбораном в ТГФ.* К смеси 5 г (0,05 моля) этилбутен-2-илового и 4,9 г (0,05 моля) этилбутин-2-илового эфиров в течение 2,5 час., поддерживая температуру 25—30°, прибавлено 22,4 г 28% раствора ди-*n*-бутилборана (0,05 моля) в три-*n*-бутилборане, разбавленного 20 мл ТГФ. После 45-часового стояния при комнатной температуре получено 237 мл (0,0106 моля, 21,2%) бутена-1, 1,9 г (0,0112 моля, 22,3%) этокси(ди-*n*-бутил)борана и 5 г (50,5%) смеси исходных эфиров, состоящей из 3,7 г (74%) бутен-2-илового и 1,3 г (26%) бутин-2-илового эфиров (ГЖХ).

Метанолизом 8,5 г (0,038 моля) продуктов моногидроборирования с последующей перегонкой продуктов разложения получено 5,2 г (0,0333 моля) метокси(ди-*n*-бутил)борана, 0,002 моля из которых (судя по выделившемуся водороду) образуется за счет ди-*n*-бутилборана. В змеевиковом приемнике собрано 5,9 г смеси метанола с этилкротиловым эфиром. Количество последнего, по данным ГЖХ, составляет 3,2 г (0,032 моля, 84%).

В целом, считая на исходные соединения, получено 0,0106 моля (21,2%) бутена-1, 1,9 г (22,3%) этокси-ди-*n*-бутилборана и 0,0333 моля продуктов моногидроборирования.

ԱԿԻԼԲՈՒՏԻՆ-2-ԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՐԻ-Ն-  
ՐՈՒՏԻԼՐՈՐԱՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱ-Ն-ՐՈՒՏԻԼՐԻՔՐՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Ռ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Յուլյց է տրված, որ ալկիլբուտին-2-իլ եթերները (Ia, 6) 150°-ում տրի-  
-ն-բուտիլբորանի էկվիմոլային քանակի հետ փոխազդելիս առաջացնում են  
բուտեն-1, էկվիմոլային քանակությամբ մեթիլալեն, համապատասխան դի-  
-ն-բուտիլալկոքսիբորան և մոնոհիդրոբորացման արդյունք հանդիսացող զ-  
-իզոմերի (II) որոշ քանակներ:

Տետրա-ն-բուտիլդիբորանի դեպքում ստացվում է եթերի մոնոհիդրոբոր-  
-ացված արդասիք, որն անշատում է ալեն միայն 140° տաքացնելիս:

THE INTERACTION OF ALKYL BUTYNE-2-YL ETHERS WITH  
TRI-*n*-BUTYLBORONE OR TETRA-*n*-BUTYLDIBORONE

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

It has been shown that alkylbutyne-2-yl ethers with equimolar amounts of tri-*n*-butylborone at 150°C yield butene-1, an equimolar quantity of methylallene, the corresponding di-*n*-butylalkoxyborone and a small amount the monohydroboration products- $\gamma$ -isomer.

When tetra-*n*-butyldiborone is used the monohydroboration product when heated to 140°C produces only allen.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Կ. Ս. Բադալյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. Կ.* 26, 855 (1973); Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. Ժ.* 28, 116 (1975).
2. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. Ժ.* 28, 120 (1975).
3. Ю. Н. Бубнов, В. С. Богданов, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, 2416.
4. H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3834 (1961); G. Zweifel, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2066 (1963).
5. G. Zweifel, A. Horng, J. T. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1427 (1970).
6. G. Zweifel, A. Horng, J. E. Plomondon, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 316 (1974).
7. H. C. Brown, A. W. Moerikofer, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2063 (1963).
8. С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1964, 622
9. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1962, 1756; Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, *ДАН СССР*, 136, 828 (1961).
10. Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, Г. В. Исагуляны, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, 2023.
11. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, *J. Chem. Soc.*, 1964, 740.