ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 3, 1977

УДК 547.431.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛ-α-ХЛОРАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТЕТРА-*н*-БУТИЛДИБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, Л. Ш. АЙРИЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XI 1976

Показано, что алкилхлорметиловые эфиры при нагревании с тетра-*н*-бутилдибораном образуют продукт восстановления—метилалкиловый эфир и хлор(ди-*н*-бутил)боран. В случае алкил-α-хлоралкиловых эфиров реакция с саморазогреванием протекает уже при комнатной температуре.

Табл. 1, библ. ссылок 18.

Несмотря на большое число работ, посвященных α-хлоралкиловым эфирам, непосредственное взаимодействие их с боранами не изучалось.

Имеется ряд исследований, посвященных реакциям боринатов и триалкилборанов с метилдихлорметиловым эфиром в присутствии оснований—алкоголятов или метиллития [1—5]. Все эти превращения происходят через промежуточное образование из хлороэфиров карбенов или карбанионов.

Изучено также поведение метилхлорметилового эфира по отношению к треххлористому бору. Джерардом с сотр. [6] было показано, что при этом получается боркислородный комплекс, разлагающийся при пиролизе с выделением хлористого метила.

Джерард и др. [7] установили, что дикротиловый эфир уже при —80° также образует комплекс с треххлористым бором, который при нагревании разлагается по карбкатионному механизму с образованием хлористого кротила и дихлоркротилбората.

Брауном с сотр. и нами было показано, что совершенно иначе реагируют кротиловые эфиры с боранами, образуя в случае диборана [8] и тетра-*н*-бутилдиборана [9] продукты гидроборирования-расщепления, а в случае три-*н*-бутилборана—переалкилирование-расщепления [10].

Исходя из сказанного нам казалось интересным изучить поведение алкил-α-хлоралкиловых эфиров по отношению к тетра-*н*-бутилдибoрану.

Об одном примере такого взаимодействия нами недавно было кратко сообщено. Оказалось, что бутилхлорметиловый эфир [11] при нагревании с тетра-*н*-бутилдибораном при 150° образует метилбутиловый эфир и хлор(ди-*н*-бутил)боран.

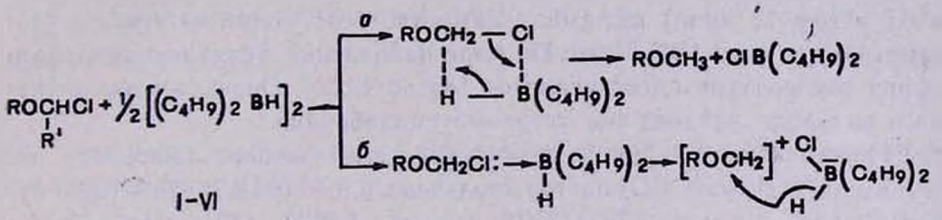
Настоящая работа, являющаяся продолжением исследований в этой области, посвящена взаимодействию эфиров I—IX с тетра-*н*-бутилдибораном (табл.).

Как видно из таблицы, легкость реагирования с тетра-*н*-бутилдибораном растет при переходе от этилхлорметилового эфира [1] к *н*-пропильному аналогу II. Если в первом случае 40-часовое нагревание эфира с половинным мольным количеством тетра-*н*-бутилдиборана приводит к образованию ~40% продукта восстановления—метилэтилового эфира, то во втором уже в течение 26 час. получается 67% метилпропилового эфира.

Еще большее облегчающее действие оказывает разветвление в α-положении связанного с кислородом радикала. Так, уже при 8-часовом взаимодействии тетра-*н*-бутилдиборана с *изо*-пропилхлорметиловым эфиром (III) было получено ~61% продукта восстановления.

На примере соединений IV—V установлено заметное влияние температуры на легкость протекания реакции. Так, выход продукта восстановления IV при 100° в течение 26 час. составляет 57%, а при 130°—18 час. и 150°—8 час.—69%. Картина не меняется при переходе к V.

Для образования метилалкиловых эфиров из алкилхлорметиловых под действием тетра-*н*-бутилдиборана могут быть предложены схемы (а) и (б), включающие в себя координацию бора с молекулой хлороэфира за счет атома хлора.



R=C_2H_5 (I), *н*-C_3H_7 (II), *i*-C_3H_7 (III), *н*-C_5H_{11} (IV); *i*-C_5H_{11} (V), C_6H_{13} (VI); R′=H (I—VI). R=C_2H_5, R′=C_3H_7 (VII); R=C_4H_9, R′=CH_3 (VIII); R=C_3H_7, R′=C_2H_5 (IX).

Схема (а) включает в себя одновременный с координацией гидридный перенос по четырехчленному циклическому механизму. Согласно же схеме (б), получившийся комплекс диссоциирует по связи C-Cl с образованием мезомерного алкоксиметиленового катиона. Последний отрывает гидридный ион от получающегося при диссоциации боренневого аниона.

Как видно из приведенных схем, независимо от пути протекания реакции она должна облегчаться с увеличением подвижности атома хлора в молекуле хлороэфира. В соответствии с этим находятся приведенные выше данные по реагированию с тетра-*н*-бутилдибораном соединений I—III.

С приведенными схемами согласуется и исключительная легкость взаимодействия с тетра-*н*-бутилдибораном вторичных хлороэфиров VII—IX.

Реакция этил-α-хлорбутилового эфира (VII) с тетра-*н*-бутилдибораном протекает с саморазогреванием. Температура смеси поднимается до 98°. После 25—30 мин. стояния перегонкой получено 81% этил-

бутилового эфира. Аналогичная картина наблюдается и в случае бутил-α-хлорэтилового эфира с атомом хлора в более короткой цепи.

Легкость реагирования вторичных хлороэфиров с тетра-*н*-бутилдибораном позволяет рекомендовать эту реакцию в качестве удобного препаративного пути получения хлор(ди-*н*-бутил)борана.

Нам не удалось ввести в реакцию с тетра-*н*-бутилдибораном при 130° трет. бутилхлорид. Не увенчалась успехом и попытка осуществить взаимодействие между *изо*-амилхлорметиловым эфиром и три-*н*-бутилбораном при 150°.

Экспериментальная часть

Строение полученных диалкиловых эфиров подтверждено ГЖХ (сравнением с известными образцами), а хлор(ди-*н*-бутил)борана — сравнением физических констант с литературными и определением молекулярного веса титрованием.

Опыты проводили под аргоном.

1. Взаимодействие изо-амилхлорметилового эфира (V) с тетра-н-бутилдибораном. Смесь 6,0 *г* (0,0238 моля) тетра-*н*-бутилдиборана и 6,5 *г* (0,0477 моля) *изо*-амилхлорметилового эфира нагревали при температуре бани 150° 8 час. По мере накопления метил-*изо*-амилового эфира температура смеси упала от 148 до 122,5°. Определением активного водорода найдено 6% тетра-*н*-бутилдиборана.

Перегонкой в вакууме в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью CO_2-ацетон, получено 4,9 *г* (64%) хлор(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 72—73°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4220 [12]. Найдено %: C 59,45; H 11,19; B 6,51; Cl 21,1. $C_8H_{18}BCl$. Вычислено %: C 59,81; H 11,21; B 6,85; Cl 22,1. Найдено $M_{\text{по титр.}}$ 160. Вычислено M 160,5.

Обратно получено 1,3 *г* (20%) исходного *изо*-амилхлорметилового эфира.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 3,5 *г* (71,8%) метил-*изо*-амилового эфира с т. кип. 85—87°/*мм*, n_D^{20} 1,3850 [16].

Остальные опыты с алкилхлорметиловыми эфирами проведены аналогично этому (табл.).

2. Взаимодействие этил-α-хлорбутилового эфира (VII) с тетра-н-бутилдибораном. К 5,5 *г* (0,0216 моля) тетра-*н*-бутилдиборана при комнатной температуре в течение 10 мин. прибавлено 5,9 *г* (0,0432 моля) этил-α-хлорбутилового эфира. Спустя 10 мин. наблюдается сильное саморазогревание смеси (до 98°). После 25—30-минутного стояния определением активного водорода в реакционной смеси найдено 6,8% тетра-*н*-бутилдиборана.

Перегонкой выделено 5,1 *г* (73,6%) хлор(ди-*н*-бутил)борана и 0,8 *г* (13,6%) исходного этил-α-хлорбутилового эфира.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 3,6 *г* (81,8%) этилбутилового эфира с т. кип. 86—87°/650 *мм*, n_D^{20} 1,3810.

Таблица

Взаимодействие тетра-*н*-бутилдиборана с хлороэфирами $ROCHR'$ (Cl)

Соединение	R	R′	Условия опыта		$ROCH_2R'$ выход, %	т. кип., °C/650 *мм*	n_D^{20}	литература	Выход $(C_4H_9)_2BCl$, %	Вернувшийся эфир, %
I	C_2H_5		100°	40 ч.	43,5	—	—	—	38,0	—
II	*н*-C_3H_7	H	100°	26 ч.	67,0	35—36	1,3620	13	61,4	31,0
III	*изо*-C_3H_7		100°	8 ч.	61,5	28—30	1,3600	14	56,0	27,7
			100°	26 ч.	57,2				52,1	16,6
IV	*н*-C_5H_{11}	H	130°	18 ч.	69,0	93—94	1,3875	15	63,0	15,6
			150°	8 ч.	73,6				68,0	20,0
			100°	40 ч.	59,0				55,0	18,0
V	*изо*-C_5H_{11}	H	130°	10 ч.	65,0	85—87	1,3850	16	60,0	14,6
			150°	8 ч.	71,8				64,0	20,0
VI	C_6H_{13}	H	150°	8 ч.	80,0	121—123	1,3980	15	75,7	9,0
VII	C_2H_5	C_3H_7			81,5	86—87	1,3810	17	73,6	13,6
VIII	C_4H_9	CH_3	комн.	45 мин.	83,9				73,0	7,7
IX	C_3H_7	C_2H_5			83,3	84—85	1,3800	18	73,5	15,0

Остальные опыты с алкил-α-хлоралкиловыми эфирами проводили аналогично этому (табл.).

ԱԼԿԻԼ–α–ՔԼՈՐԱԼԿԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԵՏՐԱ–Ն–ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Յույց է տրված, որ ալկիլքլորմեթիլ եթերները տաքացման պայմաններում տետրա-Ն-բուտիլդիբորանի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերականգնման, առաջացնելով համապատասխան մեթիլալկիլ եթեր և քլոր-(դի-Ն-բուտիլ)բորան։ Նույն արդյունքն է ստացվում նաև ալկիլ-α-քլորալկիլ եթերների և տետրա-Ն-բուտիլդիբորանի փոխազդեցության ժամանակ։ Սակայն, ի տարբերություն ալկիլքլորմեթիլ եթերների, ալկիլ-α-քլորալկիլ եթերների փոխազդեցությունն ընթանում է արդեն սենյակային ջերմաստիճանում և ուղեկցվում է ջերմության անջատմամբ։

THE INTERACTION OF ALKYL-α-CHLOROALKYL ETHERS WITH TETRA-*n*-BUTYLDIBORANE

H. B. BAGHDASSARIAN, L. Sh. HAYRIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that the interaction of alkylchloromethyl ethers with tetra-*n*-butyldiborane with heating leads to the reduction of the

formers yielding the corresponding methylalkylether and chloro(di-*n*-butyl)borane. The same result is also obtained when alkyl-α-chloroalkyl ethers are interacted with tetra-*n*-butyldiborane with the difference that in the latter case reaction takes place at room temperature and with evolution of heat.

ЛИТЕРТУРА

1. *H. C. Brown, B. A. Carlson*, J. Org. Chem., 38, 2422 (1973).
2. *H. C. Brown, B. A. Carlson*, J. Organometal. chem., 54, 61 (1973).
3. *H. C. Brown, J.-J. Katz, B. A. Carlson*, J. Org. chem., 38, 3968 (1973).
4. *B. A. Carlson, J.-J. Katz, H. C. Brown*, J. Organometal. chem., 67, C-39 (1974).
5. *A. Suzuki, S. Nozawa, M. Miyaura, M. Itoh*, Tetrah. Lett., 1969, 2955.
6. *J. D. Edwards, W. Gerrard, M. F. Lappert*, J. Chem. Soc., 1957, 377.
7. *W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silver*, J. Chem. Soc., 1957, 1647.
8. *H. C. Brown, R. M. Callivan*, Jr., J. Am. Chem. Soc., 90, 2906 (1968).
9. *Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян*, Арм. хим. ж., 28, 120 (1975).
10. *Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян*, Арм. хим. ж., 28, 116 (1975).
11. *Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян*, Арм. хим. ж., 27, 809 (1974).
12. *В. Джерард*, Химия органических соединений бора, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 104.
13. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 800.
14. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 756.
15. *A. Vogel*, J. Chem. Soc., 1948, 618.
16. Словарь орг., ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 748.
17. *Norris, Rigby*, J. Am. Chem. Soc., 54, 2097 (1932).
18. *A. Vogel*, J. Chem. Soc., 1948, 619.