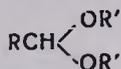


Значительно более высокие выходы продуктов восстановления получают при наличии алкильной группы у центрального углеродного атома, т. е. в случае ацеталей (III—V).



III—V

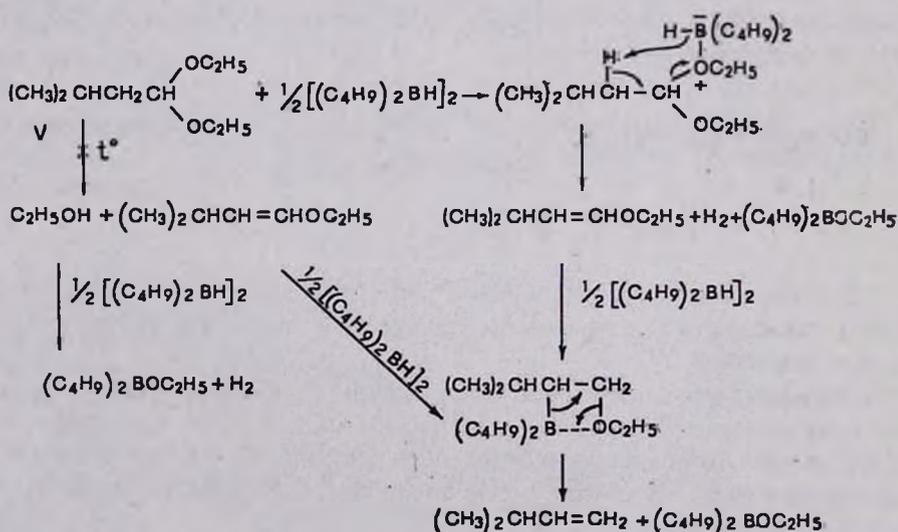
III. $\text{R}=\text{CH}_3$, IV. $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, V. $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$, везде $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$.

Так, при нагревании тетра-*n*-бутилдидборана с диэтилацеталем уксусного альдегида (III) при 130° в соотношении 1:2 уже в течение 19 час. были получены этокси(ди-*n*-бутил)боран и диэтиловый эфир с выходами 41,6 и 30%, соответственно.

Наряду с этими продуктами неожиданно имело место образование около 14% газовой смеси, состоящей из этилена и водорода.

Образование водорода и алкена-1, соответствующего остатку альдегида в ацетале, имело место и при взаимодействии тетра-*n*-бутилдидборана с диэтилацеталами масляного и *изо*-валерианового альдегидоз [2] при 140° . Выходы выделяющихся газов в этих случаях уже в течение 9 час. составляли 40%. Необходимо отметить, что при этом выходы продуктов восстановления—простых эфиров, понизились до 20% (табл.).

Образование водорода и алкенов-1 можно представить схемой, включающей в себя отщепление β -водородного атома бор-кислородного комплекса по шестичленному циклическому механизму с последующим реагированием промежуточно образовавшегося винилового эфира с тетра-*n*-бутилдидбораном.



Таблица

Взаимодействие тетра-*n*-бутилдиборана с $\begin{matrix} \diagup \text{OR}' \\ \text{RCH} \\ \diagdown \text{OR}' \end{matrix}$

R	R'	Условия опыта	RCH ₂ OR'				R'CH=CH ₂			H ₂			(C ₄ H ₉) ₂ BOR		Вернувшийся RCII, % $\begin{matrix} \diagup \text{OR}' \\ \diagdown \text{OR}' \end{matrix}$
			выход, %	т. кип., °C/650 мм	n _D ²⁰	литера-тура	R''	выход, %		т. кип., °C/10 мм	n _D ²⁰				
I, II	CH ₃	130°, 30 ч.	4									62-65	1,4170 [8]	86	
II, II	C ₃ H ₇	130°, 30 ч.	10	34-35	1,3610	5	—	—	—	10		80-83	1,4155	85	
III, CH ₃	C ₂ H ₅	130°, 30 ч.	30	30-31	1,3530	6	H	6,8	6,8	41,6				44	
IV, CH ₃ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	100°, 10 ч.	32	86-87	1,3810	9	CH ₃ -CH ₂	6,8	6,8	39	66-70	1,4130 [7]			
		140°, 9 ч.	19					38,2	40,0	89,4					
V, (CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₂ H ₅	100°, 10 ч.	31	103-106	1,3925		(CH ₃) ₂ CH	9,5	9,5	47,4					
		140°, 9 ч.	20					40,0	40,0	90					
		140°, 9 ч.*	33					57,0	60,0	142,7					

* В этом опыте соотношение реагентов 1:1.

Изучением ИК спектров диэтилацетата *изо*-валерианового альдегида по ходу его нагревания от 100 до 145° в течение 5—6 час. было показано, что виниловый эфир не может образоваться без участия тетра-*n*-бутилдборана в условиях реакции. В ИК спектре отсутствовали поглощения двойной связи винилового эфира и спиртового гидроксила.

Кроме того, из литературы известно, что диэтилацетат масляного альдегида (IV) дает виниловый эфир при нагревании в присутствии суспензии активированного угля в вазелиновом масле при 230° [3], для расщепления же диизоамилового ацетата указанного альдегида требуется температура 380—410° и присутствие борной кислоты [4].

Увеличение доли продуктов отщепления при переходе от ацетата уксусного к ацетатам масляного и *изо*-валерианового альдегидов свидетельствует о решающей роли в протекании реакции термодинамического фактора, т. е. устойчивости образующегося винилового эфира, а не протонной подвижности β -водородных атомов по отношению к оксигенному кислороду.

Как видно из таблицы, при взаимодействии тетра-*n*-бутилдборана с двойным мольным количеством ацетатов III—V почти половина последних возвращается без изменений, что и можно было ожидать на основании приведенной схемы отщепления с затратой двух эквивалентов борана. В соответствии со сказанным применение тетра-*n*-бутилдборана в мольном соотношении 1:1 привело к полному реагированию ацетата V и повышению выходов продуктов обеих конкурентных реакций.

Изучение температурной зависимости хода взаимодействия ацетатов с тетра-*n*-бутилдбораном показало, что повышение температуры приводит к увеличению доли реакции стщепления.

Экспериментальная часть

*Взаимодействие тетра-*n*-бутилдборана с ди-*n*-пропилформалем (II).* К 9,9 г (0,039 моля) тетра-*n*-бутилдборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, прибавлено 10,2 г (0,078 моля) дипропилформала. Реакционная смесь нагревалась при 130° 30 час. Перегонкой получено 0,6 г (9,8%) метилпропилового эфира с т. кип. 34—35°/650 мм, n_D^{20} 1,3610 и 1,4 г (9,8%) пропокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 80—83°/10 мм, n_D^{20} 1,4155. Получено обратно 8,7 г (85%) дипропилформала и 8,6 г (87%) тетра-*n*-бутилдборана.

Опыт с метилалем проведен аналогично.

*Взаимодействие тетра-*n*-бутилдборана с диэтилацетатом масляного альдегида (IV).* К 7,0 г (0,028 моля) тетра-*n*-бутилдборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным с змеевиковым приемником, охлаждаемым до —80°, и газометром, прибавлено 8,1 г (0,0559 моля) диэтилацетата масляного альдегида.

Реакционная смесь нагревалась при 140° 10 час. В газометре собралось 500 мл (40%) водорода. Собравшийся в змеевиковом приемни-

ке бутен-1 пропущен в газометр (447 мл, 38,2%). Идентичность и однородность полученных газов установлены ГЖХ (сравнением с известными образцами). Перегонкой реакционной смеси получено 1,1 г (19,3%) этилбутилового эфира с т. кип. 86—88°/650 мм, n_D^{20} 1,3830 и 8,5 г (89,4%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 66—70°/10 мм, n_D^{20} 1,4120. Вернулось 3,8 г (40%) диэтилацетала масляного альдегида.

Аналогично этому проведена и реакция ди-*n*-бутилдидборана с диэтилацеталами уксусного (III) и *изо*-валерианового (V) альдегидов.

ԱՅԵՏԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՏԵՏՐԱ-Ե-ԲՈՒԻՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

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

Յույց է տրված, որ ֆորմալինը տետրա-*n*-բուտիլդիբորանի հետ փոխազդելիս, ամինալինների անալոգիայով, բայց ավելի խիստ պայմաններում ենթարկվում են վերականգնման՝ առաջացնելով ալկոքսի(դի-*n*-բուտիլ)բորան և մեթիլալկիլեթեր: Ացետալների դեպքում վերականգնումն ուղեկցվում է ճեղքումով, հանգեցնելով վինիլեթերի, որը փորձի պայմաններում ենթարկվում է հետագա փոխարկումների:

THE INTERACTION OF ACETALS WITH
TETRA-*n*-BUTYLDIBORANES

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

It has been shown that the interaction of formals with tetra-*n*-butyldiboranes analogous to amins but under more rigid conditions, leads to the reduction of the former yielding alkoxy(di-*n*-butyl)boranes and methylalkylethers. In the case of acetals the reduction is accompanied by cleavage forming vinyl ethers which undergo further conversion under the same reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 179 (1976).
2. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 88 (1976).
3. Англ. пат. 763066 (1957); С. А. 51, 1231 (1957).
4. Consorti, elektrochem. Ind. D. R. P., 560354 (1930).
5. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 1, стр. 793.
6. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 800.
7. Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 136, 828 (1961);
Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1756.
8. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959).
9. Norris, Rigby, J. Am. Chem. Soc., 54, 2097 (1932).