

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИХЛОРЕФИРОВ С ТЕТРА-*n*-
 БУТИЛДИБОРАНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

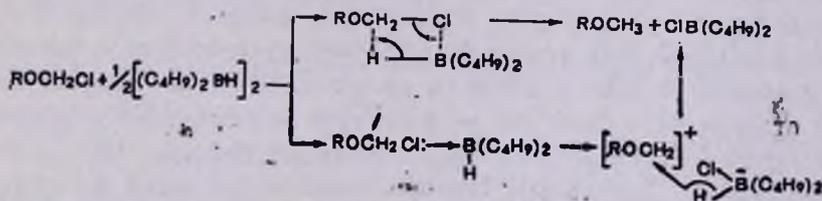
Поступило 28 IV 1977

Изучено восстановление алкил- α,α -дихлорметилового (I), алкил- α,β -дихлорэтилового (II), диалкил- α,α' -дихлорэфиров (V), а также 1,2-дихлор-1,2-диалкокснэтана (III) и 1,3-дихлор-1,3-диэтоксипропана (IV) тетра-*n*-бутилдибораном.

Показано, что при соотношении 1:тетра-*n*-бутилдиборан, 2:1 можно получить продукт частичного восстановления первого—алкилхлорметиловый эфир.

Табл. 1, библиограф. ссылок 16.

Ранее нами было показано, что α -хлорэфиры с первичным атомом хлора при нагревании с тетра-*n*-бутилдибораном восстанавливаются с образованием соответствующих простых эфиров и хлор(ди-*n*-бутил)борана [1, 2]. Были предложены следующие две альтернативные схемы протекания реакции:



В соответствии с этими схемами было установлено, что с увеличением подвижности атома хлора в молекуле хлорэфира легкость реагирования с тетра-*n*-бутилдибораном увеличивается. Так, вторичные хлорэфиры восстанавливаются уже при комнатной температуре [2].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие с тетра-*n*-бутилдибораном α -хлорэфиров I и II со вторым атомом хлора в α -или β -положении к первому.

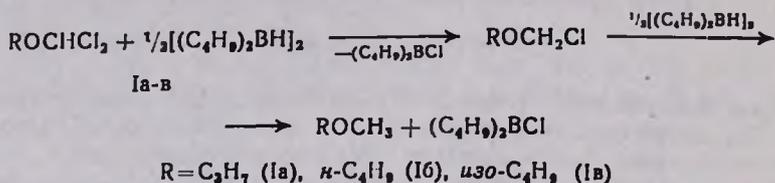
Можно было ожидать, что введение второго атома хлора в α -положение молекулы α -хлорэфира благодаря положительному мезомерному эффекту геминального атома галогена приведет к облегчению реакции восстановления.

Нагревание пропил- α,α -дихлорметилового эфира (Ia) с половинным мольным количеством тетра-*n*-бутилдиборана при 130° в течение

8 час. привело к образованию 58% пропил- α -хлорметилового эфира, 14% метилпропилового эфира и 78% хлор(ди-*n*-бутил)борана. Часть исходного эфира при этом без изменений вернулась обратно. Преимущественное образование продукта частичного восстановления свидетельствует об облегчающем действии второго атома хлора на реакцию.

Как и следовало ожидать, при эквимольном соотношении исходного эфира и тетра-*n*-бутилдиборана удается получить продукт полного восстановления с высоким выходом (78%).

Аналогичная картина имеет место и в случае бутил- (Iб) и изобутил- α , α -дихлорметиловых эфиров (Iв).

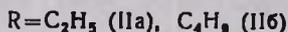
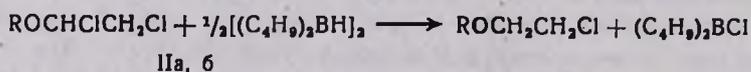


Восстановление эфиров Ia-в происходит по одной из двух альтернативных схем, аналогичных схемам восстановления алкил- α -хлоралкиловых эфиров.

Неожиданные результаты были получены при изучении взаимодействия с тетра-*n*-бутилдибораном дихлорэфиров II а, б.

Следовало ожидать, что вследствие отрицательного индукционного эффекта хлорметильной группы указанные хлорэфиры будут восстанавливаться труднее не только алкил- α -хлоралкиловых, но и алкил- α -хлорметиловых эфиров. Однако, как показал эксперимент, по легкости реагирования эфиры II занимают промежуточное положение между алкил- α -хлоралкиловыми и алкил- α -хлорметиловыми эфирами.

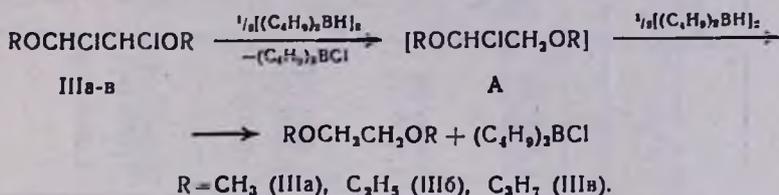
В отличие от первых они не реагируют с тетра-*n*-бутилдибораном при комнатной температуре, при нагревании же при 100° за то же время образуют значительно большие выходы продуктов восстановления по сравнению с алкил- α -хлорметиловыми эфирами.



Исследовано также поведение по отношению к тетра-*n*-бутилдиборану соединений III и IV, содержащих в молекуле две α -хлорэфирные группы.

Как и следовало ожидать, из-за взаимного влияния этих групп эфиры III восстанавливаются труднее алкил- α -хлоралкиловых эфиров. Нагревание эфиров IIIб, в с половинным мольным количеством тетра-*n*-бутилдиборана при 100° в течение 8 час. привело к образованию продуктов полного восстановления— α , β -диалкокситанов, с выходами 36 и 37%, соответственно. При переходе к эквимольному коли-

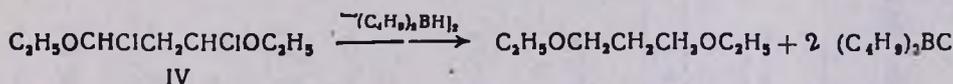
честву тетра-*n*-бутилдиборана выходы этих продуктов повысились до 75%.



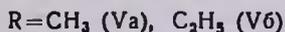
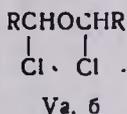
Как видно из полученных результатов, в отличие от дихлорэфиров Ia-в выделить продукты частичного восстановления эфиров IIIб,в—хлордиэфиры А, не удается, что объясняется значительно большей легкостью реагирования последних с тетра-*n*-бутилдибораном.

Сходная картина наблюдается и при переходе к эфиру IIIа с той разницей, что продукты восстановления получают в этом случае с несколько меньшими выходами (25% при половинном мольном количестве тетра-*n*-бутилдиборана и 55% при эквимольном соотношении реагентов). Понижение выходов продуктов реакции при переходе от эфиров IIIб,в к IIIа объясняется, по-видимому, более низкой электронодонорной способностью метильной группы по сравнению с этильной и пропильной.

В эфире IV благодаря наличию центральной метиленовой группы взаимное влияние двух α -хлорэфирных групп настолько ослабевает, что они ведут себя подобно вторичным α -хлорэфирам, восстанавливаясь уже при комнатной температуре.



Труднее всех описанных эфиров восстанавливаются тетра-*n*-бутилдибораном α,α' -дихлорэфиры V, что обусловлено, по всей вероятности, отрицательным индукционным эффектом второго атома хлора.



Результаты взаимодействия хлорэфиров I—V и тетра-*n*-бутилдиборана приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Идентификация полученных эфиров проведена ГЖХ, сравнением с известными образцами.

Таблица

Взаимодействие тетра-*n*-бутилдборана с хлорэфирами ROCHR'

Cl

Соединение	R	R'	Условия опыта	Соотношение реагентов	R'OCH ₂ R''				Вернувшийся эфир, %
					R''	выход, %	т. кип., °C/650 мм	n _D ²⁰	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ia	C ₃ H ₇	Cl	130° 8 ч	1:2	Cl	57,4	103—105	1,4100 [3]	31,0
				1:1	H Cl H	14,0 8,0 77,7	35—36	1,3620 [5]	12,0
Iб	C ₄ H ₉	Cl	130° 8 ч	1:2	Cl	53,6	130—131	1,4140 [6]	30,0
				1:1	H Cl H	13,0 10,3 74,0	63—66	1,3730 [7]	12,0
Iв	<i>i</i> -C ₄ H ₉	Cl	130° 8 ч	1:2	Cl	48,6	117—119	1,4210 [8]	34,4
				1:1	H Cl H	17,4 19,7 78,7	53—54	1,3660 [9]	9,0
				1:2	Cl Cl H	43,2 16,1			38,4
IIa IIб	C ₂ H ₅ C ₄ H ₉	CH ₂ Cl	100° 8 ч	1:2	R'	71,7 84,9	101—103 147—148	1,4100 [10] 1,4225 [11]	22,0 10,0
IIIa	CH ₃	CHOCH ₂ Cl	100° 8 ч	1:2	CH ₂ OCH ₃	25,1	78—79	1,3810 [12]	—**
			130° 8 ч	1:2		27,5			—**
				1:1		55,5			—**
IIIб	C ₂ H ₅	CHOC ₂ H ₅ Cl	100° 8 ч	1:2	CH ₂ OC ₂ H ₅	36,3			58,4
				1:1		75,4	117—119	1,3970 [13]	13,6
			130° 8 ч	1:1		71,6			16,0

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
IIIв	C_3H_7	$\begin{array}{c} CHOC_2H_5 \\ \\ Cl \end{array}$	100° 8 ч	$\begin{array}{l} 1:2 \\ 1:1 \end{array}$	$CH_2OC_2H_5^{***}$	$\begin{array}{l} 42,5 \\ 75,1 \end{array}$	154—156	1,4040 [14]	$\begin{array}{l} 44,2 \\ 17,0 \end{array}$
IV	C_2H_5	$\begin{array}{c} CH_2CHOC_2H_5 \\ \\ Cl \end{array}$	т. комн.	$\begin{array}{l} 1:2 \\ 1:1 \end{array}$	$CH_2CH_2OC_2H_5$	$\begin{array}{l} 41,8 \\ 7,7 \end{array}$	131—133	1,4000	$\begin{array}{l} 50,0 \\ 15,0 \end{array}$
Va	$\begin{array}{c} CH_2CH \\ \\ Cl \end{array}$	CH_3	130° 8 ч	$\begin{array}{l} 1:2 \\ 1:1 \end{array}$	R'	$\begin{array}{l} 42,0 \\ 52,2 \end{array}$	30—31	1,3550 [15]	$\begin{array}{l} 51,0 \\ 36,3 \end{array}$
V6	$\begin{array}{c} C_2H_5CH \\ \\ Cl \end{array}$	C_2H_5	130° 8 ч	$\begin{array}{l} 1:2 \\ 1:1 \end{array}$	R'	$\begin{array}{l} 39,2 \\ 51,3 \end{array}$	84—85	1,3800 [16]	$\begin{array}{l} 53,0 \\ 42,0 \end{array}$

* $R' = R$ (I—IV), CH_3CH_2 (Va), $C_2H_5CH_2$ (V6).

** Из-за близости температур кипения IIIa не удалось отделить от хлордибутилборана.

*** Из-за близости температур кипения продукт восстановления отделялся от хлордибутилборана с помощью бутанолаца.

*Взаимодействие пропил- α -дихлорметилового эфира (Ia) с тетра-*n*-бутилдибораном.* а) При соотношении 2:1. Смесь 5,5 г (0,0385 моля) Ia и 4,8 г (0,019 моля) тетра-*n*-бутилдиборана нагревали в колбе с обратным холодильником, присоединенным к змеевиковому приемнику, охлаждаемому смесью ацетон-СО₂, при 130° 8 час. Перегонкой реакционной смеси в вакууме в присутствии змеевикового приемника получено: 2,4 г (57,4%) пропилхлорметилового эфира с т. кип. 32—35°/40 мм (103—105°/650 мм), n_D^{20} 1,410 [3]; 4,8 г (0,03 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 71—73°/18 мм, n_D^{20} 1,4220 [4]. Обратно выделено 1,8 г (31%) исходного дихлорэфира Ia.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 0,4 г (14%) метилпропилового эфира с т. кип. 35—36°/650 мм, n_D^{20} 1,3600.

б) При соотношении 1:1. Аналогично вышеописанному из 5,0 г (0,035 моля) Ia и 8,8 г (0,035 моля) тетра-*n*-бутилдиборана получено: 0,3 г (8%) пропилхлорметилового эфира и 9,5 г (0,059 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 71—73°/18 мм, n_D^{20} 1,4220.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 2 г (77,7%) метилпропилового эфира с т. кип. 35—37°/650 мм, n_D^{20} 1,3600.

Остальные опыты этой серии проведены аналогично.

*Взаимодействие этил- α , β -дихлорэтилового эфира (IIa) с тетра-*n*-бутилдибораном.* Смесь 5,8 г (0,0411 моля) IIa и 5,2 г (0,0205 моля) тетра-*n*-бутилдиборана нагревали в колбе с обратным холодильником при 100° 8 час. Перегонкой реакционной смеси в вакууме в присутствии змеевикового приемника получено 4,7 г (0,029 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана. Обратно выделено 1,3 г (22%) исходного дихлорэфира IIa.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 3,2 г (71,7%) этил- β -хлорэтилового эфира с т. кип. 101—103°/650 мм, n_D^{20} 1,4100 [10].

Опыты с IIб и IIIa-в проведены аналогично этому.

*Взаимодействие α , ω -диэтокси- α , ω -дихлорпропана (IV) с тетра-*n*-бутилдибораном.* К 5,4 г (0,0215 моля) тетра-*n*-бутилдиборана при комнатной температуре в течение 10 мин. прибавлено 4,3 г (0,0215 моля) α , ω -диэтокси- α , ω -дихлорпропана (IV). С самого начала наблюдается саморазогревание смеси (до 54—56°). После 20-минутного стояния температура реакционной смеси доходит до комнатной (20—22°). Перегонкой реакционной смеси в вакууме выделено 4,5 г хлор(ди-*n*-бутил)борана и 2,8 г смеси с т. кип. 42—45°/11 мм, состоящей из 0,6 г (0,0037 моля, 17,2%) хлор(ди-*n*-бутилборана), определенной титрованием соляной кислоты, выделившейся при алкоголизе смеси и 2,2 г (77%) α , ω -диэтоксипропана с т. кип. 131—133°/650 мм, n_D^{20} 1,4000.

Обратно выделено 0,5 г (11,6%) исходного дихлорэфира IV.

Таким образом, всего образовалось 5,1 г (0,032 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана.

Взаимодействие α, α' -дихлордиэтилового эфира (Va) с тетра-*n*-бутилдидибораном. Смесь 4,4 г (0,031 моля) Va и 7,8 г (0,031 моля) тетра-*n*-бутилдидиборана нагревали при температуре бани 130° 8 час. По мере накопления этилового эфира температура смеси упала от 128 до 104°. Перегонкой в вакууме в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью ацетон-СО₂, получено 5,2 г (0,032 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана. Обратное выделено 1,6 г (36,3%) исходного дихлорэфира (Va).

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 1,2 г (52,2%) этилового эфира с т. кип. 30—31°/650 мм, n_D^{20} 1,3550.

ԴԻՔԼՈՐԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՏԵՏՐԱ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐԻԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալկիլ- α, α' -դիքլորմեթիլ-(I), α, β -դիքլորէթիլ-(II), դիալկիլ- α, α' -դիքլորեթերների (V), ինչպես նաև 1,2-դիքլոր-1,2-դիալկոքսիէթանի (III) և 1,3-դիքլոր-1,3-դիէթօքսիպրոպանի (IV) վերականգնումը տետրա-*n*-բուտիլդիբորանով:

Ցույց է տրված, որ I-ի և տետրա-*n*-բուտիլդիբորանի 2:1 հարաբերության դեպքում կարելի է ստանալ առաջինի մասնակի վերականգնման արգասիքը—ալկիլքլորմեթիլեթեր:

INTERACTION OF DICHLOROETHERS WITH TETRA-*n*-BUTYL
DIBORANE

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

The reduction of alkyl- α, α' -dichloromethyl-(I), alkyl- α, β -dichloroethyl (II) and dialkyl- α, α' -dichloroethers (V) as well as of 1,2-dichloro-1,2-dialkoxyethane (III) and 1,3-dichloro-1,3-diethoxypropane (IV) by means of tetra-*n*-butyl diborane has been investigated. It has been shown that the product of partial reduction of I i. e. alkylchloromethylether can be obtained when the ratio I:tetra-*n*-butyl diborane is 2:1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Լ. Շ. Այրիան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 27, 809 (1974).
2. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Լ. Շ. Այրիան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 30, 246 (1977).
3. Օ. Ս. Տեփանովա, Օ. Ի. Կուցենկո, Ա. Ի. Դրոզովսկայա, Յ. Ա. Կալնիցկայա, Թ. Ը Փանչուկ, Ե. Ա. Եպենկո, *ՋՎՄՄՍ*, 5, 598 (1963).
4. Վ. Դժերարդ, *Химия органических соединений бора* Изд. «Химия», М 1966, стр. 101.
5. А. Henstock, *J. Chem. Soc.*, 1931, 372.

6. *О. С. Степанова, О. И. Тищенко, А. И. Дроздовская, Э. А. Кальницкая, Т. Д. Пачук, Е. А. Яценко*, ЖВХО, 5, 598 (1963).
7. *A. Vogel*, J. Chem. Soc., 1948, 620.
8. *J. W. Farren, H. R. Fife, F. E. Clark, C. E. Carland*, J. Am. Chem. Soc., 47, 2419 (1925).
9. *A. Henstock*, J. Chem. Soc., 1931, 371.
10. *В. А. Скляр*ов, ЖОХ, 9, 2121 (1939).
11. *M. H. Palomaa, A. Kenetti*, Chem. Ber., 64, 797 (1931).
12. *L. Captnola*, J. Am. Chem. Soc., 67, 1615 (1945).
13. *T. R. Liston, W. M. Dehn*, J. Am. Chem. Soc., 60, 1264 (1938).
14. *J. Lichtenberger, L. Martin*, Bull. Soc. chim. Fr., 1947, 474.
15. *A. Wacker*, DRP 680328 [1934].
16. *A. Vogel*, J. Chem. Soc., 1948, 618.