

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРТОЭФИРОВ. С БОРАНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, Л. Ш. АПРИЯН, Т. О. НАГАПЕТЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1978

Разработан способ получения симметричных и несимметричных формалей, заключающийся в восстановлении ортоэфиров тетраалкилдиборанами. Показано, что последние образуют с хлор (диалкил)боранами алкилхлориды и алкилформиаты.

Найдено, что взаимодействие 2-этокси-1,3-диоксолана с тетра-*n*-алкилдиборанами протекает с разрывом кольца у центрального углеродного атома.

С хлордиалкилборанами же реакция идет либо через распад у метиленовой группы того же комплекса с кислородным атомом цикла, либо через комплексообразование у этоксильной группы. На основании результатов взаимодействия с органоборанами 1,3-диоксолана предпочтение отдано последнему пути.

Табл. 2, библиограф. ссылок 11.

Недавно нами было показано, что алкилформали при 140° восстанавливаются тетра-*n*-бутилдибораном с образованием соответствующих алкокси (ди-*n*-бутил)боранов и метилалкиловых эфиров, правда, с небольшими выходами [1]. Образование метилалкиловых эфиров имеет место и при взаимодействии алкилхлорметиловых и алкил- $\alpha,\alpha$ -дихлорметиловых эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном, причем последний реагирует значительно легче первого [2, 3]. Различие в легкости восстановления названных эфиров было объяснено положительным мезомерным эффектом геминальных атомов хлора в алкил- $\alpha,\alpha$ -дихлорметиловых эфирах.

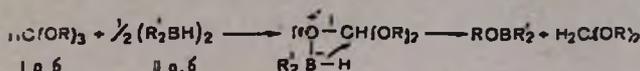
Исходя из сказанного можно было ожидать, что ортоэфиры также будут реагировать с боранами, причем легкость их восстановления превысит таковую у формалей.

С этой целью нами изучено поведение ортоэфиров Ia, б по отношению к тетраалкил- и хлордиалкилборанам.

И действительно, исследования показали, что ортомуравьиный эфир Ia уже при комнатной температуре с саморазогреванием реагирует с тетра-*n*-бутилдибораном (IIб). Выходы продукта восстановления—этилформали и этокси (ди-*n*-бутил)борана—при применении половинного мольного количества IIб составляют 80 и 72%, соответственно. Картина не меняется при переходе к пропиловому эфиру ортомуравьиной кислоты (Iб) и тетра-*n*-алкилдиборанам IIа, б.

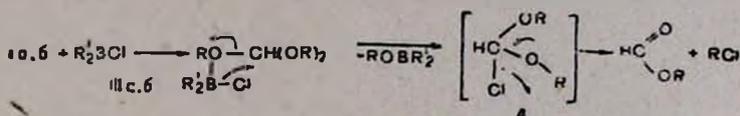
Образование перечисленных продуктов происходит по схеме, аналогичной схеме восстановления формалей [1], включающей образование

бор-кислородного комплекса и его распад по четырехчленному циклическому механизму.



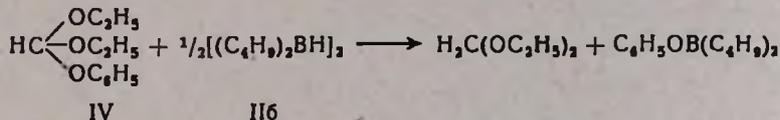
Iа. R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Iб. R=н-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>    IIа, R'=н-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; IIб. R'=С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Сходно протекает и реакция ортоэфиров Iа, б с хлордиалкилборанами IIIа, б. Образующиеся при этом наряду с алкокси (ди-н-алкил) боранами хлорформали А, как и следовало ожидать [4], в условиях опытов разлагаются на алкилгалогениды и соответствующие алкилформиаты.



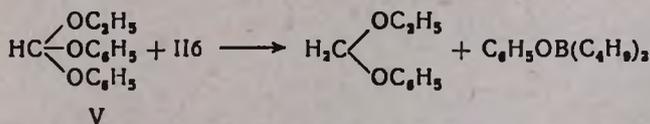
IIIа. R'=н-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; IIIб. R'=н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Нами изучены также реакции боранов с несимметричными ортоэфирами IV и V. Реакция тетра-н-бутилдиборана с фенилдиэтиловым эфиром ортомуравьиной кислоты (IV) привела к диэтилформалью и фенокси (ди-н-бутил) борану с почти количественными выходами.



Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции за счет координации бора с кислородом феноксигруппы, обусловленной, по-видимому, более легким разрывом С-О связи в феноксониевом ионе по сравнению с этоксониевым.

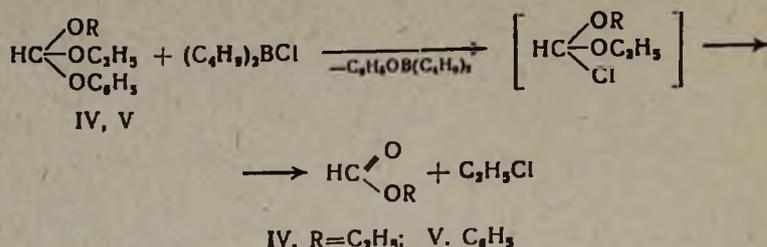
При переходе к дифенилэтиловому эфиру ортомуравьиной кислоты (V) имело место образование фенилэтилформаль и фенокси (ди-н-бутил) борана.



Высокие выходы и легкость протекания позволяют рекомендовать реакцию ортоэфиров с тетра-н-алкилдиборанами в качестве удобного препаративного способа получения симметричных и несимметричных формалей.

В соответствии со сказанным о реакции несимметричных ортоэфиров IV и V с тетра-н-алкилдиборанами их взаимодействие с хлор (ди-н-бу-

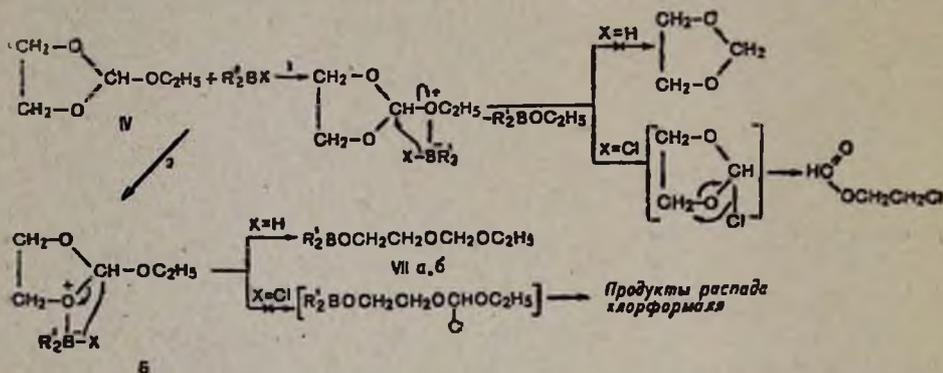
тил) бораном привело к фенокси(ди-*n*-бутил) борану, хлористому этилу и этиловому или фениловому эфирам муравьиной кислоты, соответственно.



Результаты взаимодействия ортоэфиров с боранами приведены в табл. 1, 2.

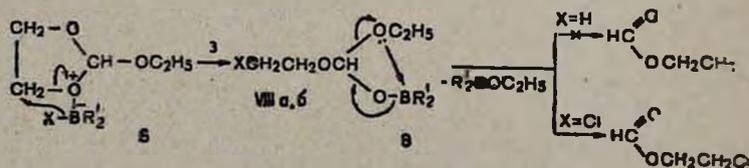
Неожиданные данные были получены нами при изучении реакций 2-этокси-1,3-диоксолана (VI) с боранами.

Нетрудно заметить, что у ортоэфира VI, как и в случае несимметричных ортоэфиров, имеются два центра атаки бораном и, следовательно, два пути протекания реакции (1 и 2).



Путь 1 включает в себя комплексообразование за счет кислородного атома этоксильной группы, путь 2—за счет одного из кислородных атомов цикла.

Для комплекса Б вследствие напряженности цикла нам казался возможным еще один тип расщепления (путь 3)—у углеродного атома метиленовой группы с элиминированием этокси(диалкил)борана и образованием эфира муравьиной кислоты.



Как было установлено, при взаимодействии эфира VI с тетра-*n*-бутилдибораном образуется высококипящее вещество, соответствующее,

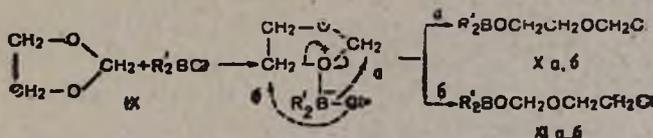
по данным элементного анализа и молекулярного веса (определенного криоскопически), продукту VII или VIII. В результате обработки этого соединения спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина получен 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида. В спектре ПМР имеется двухпротонный сигнал в области 4,6 м. д., относящийся к протонам метиленовой (O-CH<sub>2</sub>-O) группы. Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция протекает по пути 2 с образованием соединения VII.

Аналогично реагирует ортоэфир VI и с тетра-*n*-пропилдидбораном.

Сходных результатов можно было ожидать при переходе к хлор(ди-*n*-алкил)боранам. Однако взаимодействие VI с хлор(ди-*n*-алкил)боранами (IIIа, б) неожиданно привело к этокси(ди-*n*-алкил)боранам и β-хлорэтилформиату.

Образование последних могло иметь место либо в результате комплексообразования по кислородному атому этоксильной группы (путь 1), либо через распад у метиленовой группы комплекса Б (путь 3\*).

Для выбора между этими путями нами было изучено взаимодействие 1,3-диоксолана (IX) с хлор(ди-*n*-бутил)бораном. В диоксолане IX имеется лишь одна возможность комплексообразования и два теоретически возможных пути распада комплекса, аналогичных приведенным для 2-этокси-1,3-диоксолана путям 2 и 3.



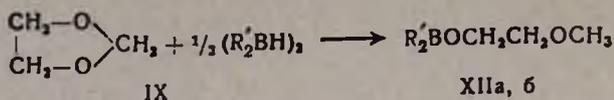
Ха. R' = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; Хб. R' = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Реакция 1,3-диоксолана с хлор(ди-*n*-пропил)- и (ди-*n*-бутил)боранами привела к образованию соединений Ха, б, строение которых установлено на основании получения из них 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида, образования эквимольного количества соляной кислоты при метанолизе и данных ПМР спектров, в которых наблюдается сигнал в области 5,45 м. д., относящийся к протонам метиленовой (O-CH<sub>2</sub>-Cl) группы.

Полученные данные однозначно указывают на то, что образующийся при взаимодействии 1,3-диоксолана с хлордиалкилборанами бор-кислородный комплекс распадается у углеродного атома метиленовой (путь а), а не этиленовой группы (путь б).

С разрывом той же связи происходит и реакция 1,3-диоксолана (IX) с тетраалкилдидборанами, приводя к образованию β-(метокси)этоксидиалкилборанов (XII а, б), т. е. IX в отличие от VI реагирует с тетраалкилдидборанами и хлордиалкилборанами однотипно.

\* Изображенный в схеме распад получающегося по пути 3 бороксиформала (В) на хлоралкилформиат и алкоксиборан аналогичен предложенному Михайловым с сотр. [5] для алкилиденных соединений.



Строение XII установлено на основании данных ПМР спектров и встречным синтезом.

Отсутствие в продуктах взаимодействия 1,3-диоксолана с органо-боранами соединений, могущих образоваться в результате распада у углеродного атома этиленовой группы (путь б), позволяет исключить аналогичный путь и для комплекса хлордиалкилборана с 2-этокси-1,3-диоксоланом (путь з).

Таким образом, остается предположить, что последний реагирует с хлордиалкилборанами через комплексообразование у этоксильной группы (путь 1).

### Экспериментальная часть

Строение и чистота полученных формалей, алкилхлоридов и эфиров муравьиной кислоты подтверждены ГЖХ (сравнением с известными образцами), а алкоксидиалкилборанов—сравнением физических констант с литературными.

1. *Взаимодействие этилового эфира ортомуравьиной кислоты с тетра-*n*-бутилдибораном.* К 5,1 г (0,02 моля) тетра-*n*-бутилдиборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, в течение 10 мин. при комнатной температуре прикапано 6,0 г (0,04 моля) этилового эфира ортомуравьиной кислоты. Уже при прибавлении первых порций ортоэфира наблюдается сильное саморазогревание смеси (91°). После достижения комнатной температуры (20 мин.) перегонкой реакционной смеси в вакууме, в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью CO<sub>2</sub>-ацетон, получено 5,0 г (72,6%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 67—70°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4120 [6].

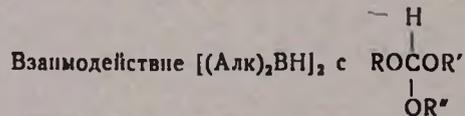
Обратно получен 1 г (16,6%) исходного этилового эфира ортомуравьиной кислоты.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 3,4 г (80,5%) диэтилформаля с т. кип. 80—81°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,3715 [7].

Остальные опыты по взаимодействию ациклических ортоэфиров и тетра-*n*-алкилдиборанов, кроме взаимодействия V и IIб, проведены аналогично этому. Результаты приведены в табл. 1.

2. *Взаимодействие дифенилэтилортоформиата (V) с тетра-*n*-бутилдибораном (IIб).* К 3,8 г (0,015 моля) тетра-*n*-бутилдиборана при комнатной температуре в течение 10 мин. прибавлено 7,3 г (0,03 моля) дифенилэтилортоформиата. Температура поднялась до 45°. После достижения комнатной температуры метанолизом смеси найдено 55% активного водорода, количество которого снижается до 49% после 3-часового нагревания при 50°. Перегонкой реакционной смеси получено 3,2 г (49%) фенокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 118—119°/7 мм,

Таблица 1



R	R'	R''	ROCH <sub>2</sub> OR'						(Алк) <sub>2</sub> BOR''					Вернувшийся H   ROCOR', %   OR''
			R	R'	т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	выход, %	лите- рат.	алк.	R''	т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	выход, %	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80—81/650	1,3715	80,5	7	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60—70/10	1,4120	72,6	16,6				
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	130—131/650	1,3945	77,3 80,3	8 8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80—83/10 60—62/15	1,4155 1,4080	74,5 81,6	20,0 14,3				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80—81/650	1,3720	92,9	7	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	118—119/7	1,4740	86,4	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	82—84/10	1,4765	48,8 59,3*						49,0 55,6	47,6 33,0

\* Реакционная смесь нагревалась при 70° в течение 5 час.

$n_D^{20}$  1,4740 [6] и 3,9 г смеси, перегнавшейся при 49—56°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4560 и состоящей из фенолэтилформаля и тетра-*n*-бутилдиборана. Метанолизом этой смеси с последующей перегонкой получено 2,2 г (48,8%) фенолэтилформаля с т. кип. 82—84°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4765 и 2,2 г (47%) метокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 63—66°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4160.

Обратно получено 3 г (47,6%) исходного ортоформната.

3. *Взаимодействие хлор(ди-*n*-бутил)борана с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты.* К 5,0 г (0,0337 моля) ортоэфира, находящегося в колбе с обратным холодильником, капельной воронкой и термометром в течение 30 мин., прибавлено 5,4 г (0,0337 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана так, чтобы температура смеси не превышала 35°. После достижения комнатной температуры реакционная смесь перегнана в вакууме в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью CO<sub>2</sub>-ацетон. Получено 4,8 г (83,6%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 67—70°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4140.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 1,8 г (83,3%) хлористого этила и 2,2 г (88,1%) этилформиата с т. кип. 48—50°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,3605.

Остальные опыты по взаимодействию ациклических ортоэфиров и хлордиалкилборанов проведены аналогично этому. Результаты приведены в табл. 2.

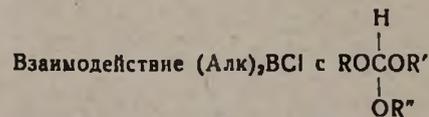
Отдельным опытом показано, что изменение порядка смешения реагентов и повышение температуры не оказывают заметного влияния на выход продуктов.

4. *Взаимодействие 2-этокси-1,3-диоксолана с тетраалкилдиборанами.* К 5,4 г (0,0215 моля) тетра-*n*-бутилдиборана в условиях 2 прибавлено 5,1 г (0,043 моля) 2-этокси-1,3-диоксолана. Перегонкой получено 5,7 г (54,2%) этил-β-(ди-*n*-бутил)бороксиэтилформаля (VIIб) с т. кип. 97—100°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4250. Найдено %: С 63,92; Н 11,75; В 4,26. С<sub>13</sub>Н<sub>29</sub>ВО<sub>3</sub>. Вычислено %: С 63,93; Н 11,88; В 4,50. Найдено М криоск. 242, вычислено М 244. ЯМР, δ, м. д.: 0,45—1,45 (21 Н) м; 3,35—4,15 (6 Н) м; 4,6 (2 Н) с. (Спектр снят на приборе «Perkin-Elmer В-12» с внутренним стандартом, ГМДС).

Взаимодействием этого соединения со спиртово-серноокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина получен 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида с т. пл. 156—157°, не дававший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Обратно получено 1,9 г (37,2%) исходного 2-этокси-1,3-диоксолана. Аналогично из 3 г (0,0155 моля) тетра-*n*-пропилдиборана и 3,6 г (0,031 моля) 2-этокси-1,3-диоксолана получено 3,3 г (49%) этил-β-(ди-*n*-пропил)бороксиэтилформаля с т. кип. 87—90°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4180. Найдено %: С 61,0; Н 11,50; В 4,85. С<sub>11</sub>Н<sub>25</sub>ВО<sub>3</sub>. Вычислено %: С 61,11; Н 11,57; В 5,09. Найдено М криоск. 214, вычислено М 216. Со спиртово-серноокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина образуется 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида с т. пл. 156—157°, не дававший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Таблица 2



R	R'	R''	HCOOR'					RCI		(Алк) <sub>3</sub> BOR''		
			R'	т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	выход, %	литерат.	R	выход, %	Алк	R''	выход, %
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	49—50/650	1,3605	88,1	8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83,3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83,6
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	75—77/650	1,3780	83,3	9	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	86,6		C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	86,6
						90,0		C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	91,2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	89,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48—50/650	1,3605	87,2	8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81,7		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85—87/30	1,4900	70,6	10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73,0	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71,5*
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		ClCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	123—124/650	1,4225	91,0	11	—	—		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91,1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>						94,0		—	—	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90,1

\* Обратно выделено 27% исходного ортоэфира.

Обратно получено 1,7 г (47%) 2-этокси-1,3-диоксолана.

5. *Взаимодействие 2-этокси-1,3-диоксолана с хлордиалкилборанами.*

В условиях взаимодействия ациклических эфиров с хлордиалкилборанами из 7,1 г (0,06 моля) 2-этокси-1,3-диоксолана и 9,6 г (0,06 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана получено 9,3 г (91,1%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 84—85°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4140 и 5,5 г (91%)  $\beta$ -хлорэтилового эфира муравьиной кислоты с т. кип. 44—46°/20 мм (123—134°/650 мм),  $n_D^{20}$  1,4225.

Взаимодействие 2-этокси-1,3-диоксолана с хлор(ди-*n*-пропил)бораном протекает аналогично. Результаты приведены в табл. 2.

6. *Взаимодействие 1,3-диоксолана с тетра-*n*-бутилдибораном.* При комнатной температуре 1,3-диоксолан образует слабый комплекс с тетра-*n*-бутилдибораном. В ИК спектре смеси имеется поглощение в области 2360 см<sup>-1</sup>, указывающее на наличие Bsp<sup>3</sup>—H. Подключением смеси к вакууму (10 мм рт. ст.) удается удалить почти весь 1,3-диоксолан (96%). Определением активного водорода метанолизом остатка найдено 97% тетра-*n*-бутилдиборана.

Разложение 1,3-диоксолана (IX) тетра-*n*-бутилдибораном наблюдается при 90°. После 15-часового нагревания 2,7 г (0,0373 моля) IX и 4,7 г (0,0186 моля) тетра-*n*-бутилдиборана с обратным холодильником реакционная смесь подключена к вакууму в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью CO<sub>2</sub>-ацетон. Слабым нагреванием реакционной смеси (40—45°) из нее удалено 2,1 г (77,7%) исходного 1,3-диоксолана.

Метанолизом остатка получено 609 мл (0,0272 моля, 73%) водорода. Перегонкой выделено 3,8 г (67,5%) метокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 63—66°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4140 и 1,4 г (20,7%)  $\beta$ -метоксиэтокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 106—108°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4220. Найдено %: С 65,89; Н 12,44; В 5,47. С<sub>11</sub>Н<sub>25</sub>ВО<sub>2</sub>. Вычислено %: С 66,0; Н 12,50; В 5,50. ЯМР,  $\delta$ , м. д.: 0,45—1,45(18H)м; 3,35—4,15(4H)м; 3,25(3H)с.

7. *Взаимодействие 1,3-диоксолана с тетра-*n*-пропилдибораном.* Аналогично из 2,9 г (0,015 моля) тетра-*n*-пропилдиборана и 2,1 г (0,028 моля) 1,3-диоксолана после метанолиза смеси выделено 72% водорода. Перегонкой получено 2,9 г (68%) метокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 42—44°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4030 и 0,9 г (17,4%)  $\beta$ -метоксиэтокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 81—83°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4115.

Обратно выделено 1,6 г (76,2%) исходного 1,3-диоксолана.

8. *Взаимодействие 1,3-диоксолана с хлор(ди-*n*-бутил)бораном.* К 5,1 г (0,0318 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным с змеевиковым приемником, охлажденным смесью CO<sub>2</sub>-ацетон, прикапано при температуре реакционной смеси 30—35° 2,4 г (0,0324 моля) 1,3-диоксолана. Через полчаса после прибавления всего количества диоксолана перегонкой получено 5,6 г (74,8%)  $\beta$ -хлорметоксиэтокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 92—93°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4380. Найдено %: С 56,52; Н 10,24; В 4,27; Cl 14,78.

$C_{11}H_{24}BClO_2$ . Вычислено %: С 56,29; Н 10,23; В 4,69; Cl 15,15. ЯМР,  $\delta$ , м. д.: 0,45—1,45 (18Н)м; 3,35—4,15 (4Н)м; 5,45 (2Н)с.

Взаимодействием с серноокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина получен 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида с т. пл. 156—157°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Метанолизом 0,4844 г (0,002 моля) Хб в колбе, соединенной со склянкой Тищенко с титрованным раствором КОН, титрованием образовавшейся в реакционной смеси соляной кислоты и обратным титрованием основания в склянке Тищенко, в сумме найдено 0,0019 моля (95%) кислоты.

Получено обратно 0,5 г (20,8%) исходного диоксолана и 0,9 г (17,6%) хлор (ди-*n*-бутил)борана.

9. *Взаимодействие 1,3-диоксолана с хлор(ди-*n*-пропил)бораном.* Аналогично из 3,6 г (0,0272 моля) хлор(ди-*n*-пропил)борана и 2 г (0,0272 моля) 1,3-диоксолана получено 4,3 (74,9%)  $\beta$ -хлорметоксиэтокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 104—106°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4300.

Обратно получено 0,4 г (20%) 1,3-диоксолана и 0,6 г (16,9%) хлор(ди-*n*-пропил)борана.

10. *Синтез  $\beta$ -метоксиэтокси(ди-*n*-бутил)борана.* К 2,2 г (0,0087 моля) тетра-*n*-бутилдидборана при комнатной температуре прибавлено в течение 10 мин. 1,8 г (0,0236 моля) метилцеллозольва (метилового эфира этиленгликоля). С самого начала наблюдается саморазогревание смеси. После 20-минутного стояния реакционной смеси перегонкой получено 3 г (86,2%)  $\beta$ -метоксиэтокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 106—108°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4220. Найдено %: С 65,9; Н 12,5; В 5,3.  $C_{11}H_{25}BO_2$ . Вычислено %: С 66,0; Н 12,5; В 5,5.

## ՕՐՏՈՅԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՐԱՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

2. Ռ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ի. Շ. ՀԱՅՐՅԱՆ, Թ. Հ. ՆԱՀԱՊԵՏՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Մշակված է սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ ֆորմալինների ստացման հարմար եղանակ՝ օրտոնթերները տետրաակիլիդիբորաններով վերականգնելով:

Ցույց է տրված, որ օրտոնթերները քլոր(դիակիլ)բորանների հետ փոխազդելիս ալկօքսի(դիակիլ)բորանների հետ մեկտեղ առաջանում են նաև ալկիլքլորիդներ և մրջնաթթվի էսթերներ: Հաստատված է, որ 2-էթօքսի-1,3-դիօքսոլանի փոխազդեցությունը տետրաակիլիդիբորանների հետ ընթանում է միջանկյալ բոր-թթվածնային կոմպլեքսի առաջացումով: Ընթացում է, որ քլորդիակիլբորանների հետ օրտոնթերների ռեակցիան ընթանում է կամ այդ նույն, կամ էլ մեկ այլ բոր-թթվածնային կոմպլեքսի առաջացմամբ՝ ի հաշիվ էթօքսի խմբի թթվածնի ատոմի: Ելնելով բորօրգանական միացությունների և 1,3-դիօքսոլանի փոխազդեցության արդյունքներից, նախապատվությունը տրվել է երկրորդ ուղղությանը:

## INTERACTION OF ORTHOETHERS WITH BORANES

H. B. BAGHDASSARIAN, L. SH. HAYRIAN, Th. H. NAHAPETIAN  
and M. H. INJIKIAN

A synthetic method for the preparation of symmetrical and asymmetrical formals has been worked out by the reduction of orthoethers with tetraalkyl diboranes. It has been shown that when orthoethers interact with chloro(dialkyl) boranes alkyl chlorides and alkyl formates are formed together with alkoxy(dialkyl)boranes.

It has been also found that the interaction of 2-ethoxy-1, 3-dioxolanes with tetra-*n*-alkyl diboranes proceeds through an intermediate boron-oxygen complex formation at the expense of the ring oxygen atom with a cleavage occurring at the O-central carbon atom bond.

In the case of chlorodialkyl boranes the reaction may proceed either through the same boron-oxygen complex formation but with the O—CH<sub>2</sub> bond cleavage, or by an other intermediate complex formation at the expense of the ethoxy group oxygen atom.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 399 (1977).
2. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж. 30 246 (1977).
3. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 661 (1977).
4. Ю. В. Поконова, Галондэфирь, Изд. «Химия», М.—Л., 1966, стр. 110.
5. Л. С. Васильев, М. М. Варганян, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2308.
6. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 128, 575 (1959).
7. A. J. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 622.
8. J. Timmermans, H. Roland, J. Chim. Phys., 29, 556 (1932).
9. A. J. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 633.
10. F. Adickes, W. Brunnert, O. Lucker, J. pr. Chem., 130, 174 (1931).
11. M. H. Palomaa, T. D. Henna, Chem. Ber., 66, 309 (1933).