

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ С БОРАНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 V 1978

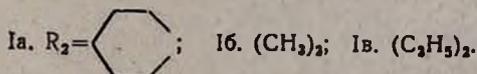
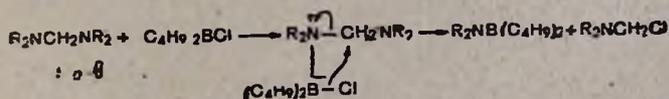
Установлено, что восстановление α -аминоэфиров и α -аминосulфидов три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдйбораном протекает по связям С-О и С-S, соответственно, приводя к образованию диалкилметиламина и алкокси- или алкилдиалкилборана.

Разработан удобный способ получения диалкиламино(ди-*n*-бутил)боранов взаимодействием аминалей с хлор(ди-*n*-бутил)бораном.

Табл. 1, библи. ссылок 8.

Ранее нами было найдено, что тетраалкилметиленадиамины (Ia-в) при 130° взаимодействуют с три-*n*-бутилбораном, а при комнатной температуре—с тетра-*n*-бутилдйбораном с образованием диалкиламино(ди-*n*-бутил)боранов и диалкилметиламинов. Были предложены схемы реакций, включающие в себя комплексообразование [1].

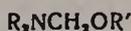
В настоящей работе установлено, что еще легче реагируют метиленадиамины с хлор(ди-*n*-бутил)бораном, являющимся, как известно, более сильным комплексообразователем, чем вышеназванные бораны. При прибавлении первых же капель эфирного раствора хлор(ди-*n*-бутил)борана к эфирному раствору метиленадиамина наблюдается сильное самоподогревание и выпадение осадка диалкилхлорметиламина. При перегонке реакционной смеси после фильтрования выделяются диалкиламино(ди-*n*-бутил)бораны с хорошими выходами. Реакция протекает, по всей вероятности, как и в случае тетра-*n*-бутилдйборана [1] через четырехчленный циклический перенос в промежуточном бор-азотном комплексе.



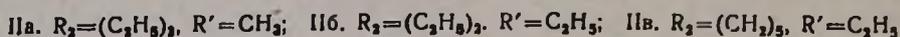
Взаимодействие метиленадиаминов с хлор(ди-*n*-бутил)бораном может служить в качестве удобного препаративного способа получения диалкиламинодиалкилборанов [2].

В продолжение приведенных исследований нам казалось интересным изучить поведение по отношению к боранам α -аминоэфиров (IIa-в), в которых имеются два центра координации—атомы кислорода и азота.

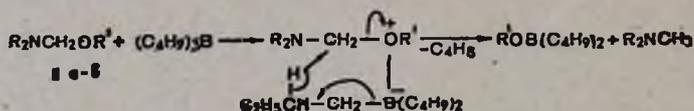
Можно было ожидать, что большая электроотрицательность кислорода и смещенне неподделенной электронной пары азота к центральному углеродному атому с ослаблением С-О связи приведут к облегчению координации атома бора с кислородом и расщеплению α -аминоэфиров по связи С-О. К тому же результату должна была привести большая легкость распада оксониевого соединения по сравнению с аммониевым при прочих равных условиях.



IIa-в

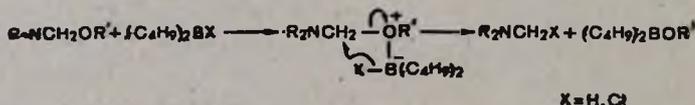


Исследования показали, что реакция три-*n*-бутилборана с диалкиламинометилалкиловым эфиром протекает при 130° несколько легче, чем с аминами, приводя к образованию алкокси (ди-*n*-бутил) боранов, диалкилметиламина и бутена-1. Полученные данные свидетельствуют о комплексообразовании за счет кислородного атома с дальнейшим протеканием реакции с шестичленным циклическим переносом, как и в случае аминалей [1].



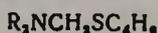
Замена три-*n*-бутилборана на тетра-*n*-бутилдиборан приводит к сильному облегчению реакции. При взаимодействии диэтил(метоксиметил)амин (IIa) с тетра-*n*-бутилдибораном при комнатной температуре были получены диэтилметиламин и метокси(ди-*n*-бутил)боран с высокими выходами.

Так же легко протекает реакция диэтил(этоксиметил)амин (IIб) с хлордибутилбораном, приводя к диэтил(хлорметил)амину и этокси(ди-*n*-бутил)борану.



Аналогичные результаты были получены и при взаимодействии N-этоксиметилпиперидина (IIв) с вышеуказанными боранами. Ни в одном случае нам не удалось обнаружить и следов продуктов, могущих образоваться в результате распада аминоэфиров по С-*N* связи.

Нами исследовано также поведение по отношению к боранам тиоаналогов II— α -аминосουλфидов III.

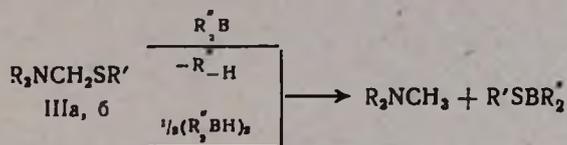


IIIa, б



Можно было ожидать, что в этом случае из-за небольшого различия в электроотрицательностях азота и серы и из-за большей склонности азота к комплексообразованию получатся либо смеси амино- и тиоборанов, либо чистые аминобораны. Если же решающей стадией является разрыв связи С-элемент (N или S), основными продуктами реакции должны были явиться тиобораны вследствие большей легкости разрыва С-S связи.

Взаимодействие диэтил- и дибутиламинометилбутилсульфидов с три-*n*-алкилбораном при 130° и с тетра-*n*-алкилдибораном при комнатной температуре приводит к исключительному образованию бутилмеркаптодиалкилборанов и соответствующих диалкилметиламинов. Продуктов распада бор-азотных комплексов не обнаружено.



IIIa. R = C₂H₅, R' = C₄H₉; IIIб. R = R' = C₄H₉; R'' = C₃H₇, C₄H₉

Полученные данные свидетельствуют, по-видимому, в пользу решающей роли второй стадии—стадии распада комплекса.

Взаимодействие α-аминоэфиров и α-аминосульфидов с тетра-*n*-бутилдибораном может служить в качестве удобного способа их селективного восстановления.

Экспериментальная часть

*Взаимодействие дипиперидинометана с хлор(ди-*n*-бутил)бораном.* К раствору 4,4 г (0,0274 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана в 30 мл сухого эфира в течение 15—20 мин. прикапывалось 4,9 г (0,0269 моля) дипиперидинометана. При прибавлении первых же капель наблюдается саморазогревание, сопровождающееся образованием осадка N-хлорметилпиперидина. После 1-дневного стояния реакционной смеси осадок отфильтровывался, несколько раз промывался сухим эфиром и сушился. Выход 3,1 г (86,2%). Найдено %: С 53,95; Н 9,25; N 10,21; Cl 25,54. C₆H₁₂NCl. Вычислено %: С 53,92; Н 8,98; N 10,48; Cl 26,59. Из фильтра и эфирных вытяжек перегонкой получено 4,6 г (81,7%) пиперидино(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 79—80°/2 мм, n_D^{20} 1,4585 [1]. Титрованием кислотой найден Mв 210,5, вычислен Mв 209.

Остальные опыты этой серии, а также взаимодействие диэтилэтоксиметиламина с хлор(ди-*n*-бутил)бораном проведены аналогично. Результаты приведены в таблице.

*Взаимодействие диэтилэтоксиметиламина с тетра-*n*-бутилдибораном.* К 0,0297 моля тетра-*n*-бутилдиборана, находящегося в колбе, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником, маленькими порциями, поддерживая температуру реакционной смеси 25—30°, прибавле-

но 8,1 г (0,0619 моля) диэтилэтоксиметиламина. После 2-дневного стояния при комнатной температуре перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до -70° змеевикового приемника получено 6,1 г (60,9%) этокси (ди-*n*-бутил)борана с т. кип. $70-75^{\circ}/10,5$ мм, n_D^{20} 1,4155 [5] и 1,2 г ширококипящей, близко не изученной фракции, перегоняющейся при $85-120^{\circ}/10,5$ мм. Эта фракция кислотой не титруется.

Таблица

Взаимодействие аминов R_2NCH_2Y с боранами R_2BZ

R_2	Y	R', Z	R_2NCH_2Z			R_2BY			Литература
			выход, %	т. кип., $^{\circ}C/мм$	n_D^{20}	выход, %	т. кип., $^{\circ}C/мм$	n_D^{20}	
$(CH_3)_2$	$N(CH_2)_2$	C_4H_9, Cl	86,2	—	—	81,7	79—80/2	1,4585	1
$(CH_3)_2$	$N(CH_2)_2$		92,6	—	—	82,3	82—85/12	1,4345	3
$(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$		83,4	—	—	75,0	62—64/2,5	1,4357	4
$(C_2H_5)_2$	OC_2H_5		73,0	—	—	77,0	72—78/11,5	1,4175	5
$(C_2H_5)_2$	OCH_3	C_4H_9, H	71,0	60—62/650	1,3905	58,1	60—65/10,5	1,4155	6
$(C_2H_5)_2$	OC_2H_5		77,0	60—63/650	1,3899	60,9	70—75/10,5	1,4155	
$(CH_3)_2$	OC_2H_5		78,6	99—101/650	1,4325	60,0	72—77/11,5	1,4170	
$(C_2H_5)_2$	SC_4H_9		74,0	59—63/650	1,3905	77,0	118—123/11	1,4540	7
$(C_4H_9)_2$	SC_4H_9	C_3H_7, H	75,9	60—63/21	1,4165	67,0	101—106/12,5	1,4515	8
$(C_2H_5)_2$	OCH_3	C_4H_9, C_4H_9	36,0*	60—62/650	1,3905	51,0	60—65/10,5	1,4155	
$(C_2H_5)_2$	OC_2H_5		48,0*	61—63/650	1,3895	58,2	72—78/11,5	1,4170	
$(C_2H_5)_2$	SC_4H_9		57,1*	59—63/650	1,3905	63,0	118—123/11	1,4540	
$(C_4H_9)_2$	SC_4H_9		C_3H_7, C_3H_7	75,9*	61—63/21	1,4155	52,6	98—105/11,5	1,4540

* Z = H.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 4,0 г (77%) диэтилметиламина с т. кип. $60-63^{\circ}/650$ мм, n_D^{20} 1,3899. Пикрат, т. пл. $183-184^{\circ}$, не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом известного образца. Титрованием кислотой найден M_v 88,3, вычислен M_v 87.

*Взаимодействие дибутил(бутилмеркаптометил)амин с тетра-*n*-пропилдибораном.* К 0,0218 моля тетра-*n*-пропилдиборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, маленькими порциями прибавлено 10,6 г (0,0459 моля) дибутил(бутилмеркаптометил)амин. Наблюдается сильное саморазогревание ($70-75^{\circ}$). После 2-дневного стояния при комнатной температуре перегонкой реакционной смеси получено 5,5 г (67,3%) бутилмеркапто(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. $101-106^{\circ}/12,5$ мм, n_D^{20} 1,4545 [8]. Найдено %: С 64,42; Н 12,63; В 5,70. $C_{10}H_{23}BS$. Вычислено %: С 64,51; Н 12,36; В 5,91. Получена также высококипящая фракция, которая ближе не изучена.

Для разделения исходного тетра-*n*-пропилдиборана и образовавшегося дибутилметиламина 6,2 г смеси, перегнавшейся при 53—55°/12,5 мм, подвергнуто бутанолизу. К 6,2 г смеси, находящейся в колбе с обратным холодильником, присоединенным к газометру, прибавлено 10 мл бутанола. Смесь нагревалась при 130° в течение 3 час. Выделилось 196,4 мл (0,0088 моля, 20%, считая на исходный P_2BH) водорода. Перегонкой реакционной смеси получено 3,0 г (45,9%) дибутилметиламина с т. кип. 60—63°/21 мм, n_D^{20} 1,4165. Найдено %: С 75,04; Н 11,66; N 9,0. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}$. Вычислено %: С 74,82; Н 14,61; N 9,8. Титрованием кислотой найден Мв 143,4, вычислен Мв 143. В смеси бутанол-дибутилметиламин титрованием найдено еще 1,8 г (0,0131 моля, 30%) последнего. Общий выход амина 75,9%. Получено также 0,9 г (0,0076 моля, 17,4%, считая на исходный P_2BH) бутокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 92—98°/21 мм, n_D^{20} 1,4125.

Аналогично проведено и взаимодействие диэтил(бутилмеркаптометил)амин с тетра-*n*-бутилдибораном, с той лишь разницей, что в этом случае продукты реакции могут быть разделены обычной перегонкой. Результаты приведены в таблице.

*Взаимодействие диэтил(бутилмеркаптометил)амин с три-*n*-бутилбораном.* Смесь 5,1 г (0,028 моля) три-*n*-бутилборана и 4,9 г (0,028 моля) диэтил(бутилмеркаптометил)амин нагревалась 20 час. при 130°с обратным холодильником, присоединенным к охлаждаемому до—70° змеевиковому приемнику. Наблюдается некоторое осмоление реакционной смеси. Собравшееся в змеевиковом приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 432 мл (0,0192 моля, 68,2%) бутена-1.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии змеевикового приемника получено 3,8 г (63%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 118—123°/11 мм, n_D^{20} 1,4540 [7], перегонкой содержимого змеевика—1,4 г (57,1%) диэтилметиламина с т. кип. 60—63°/650 мм, n_D^{20} 1,3905.

Выделено также 2,4 г смеси исходных соединений, перегнавшейся при 100—115°/11 мм.

Остальные опыты с триалкилборанами проведены аналогично (табл.)

**ՄԻ ՔԱՆԻ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՅ ԱՄԻՆՆԵՐԻ
ՓՈՒԿԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՐԱՆՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Հ. Բ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ α -ամինոնիթրեները և α -ամինոսուլֆոնները տրի-և-բուտիլբորանով կամ տետրա-և-բուտիլդիբորանով վերականգնելիս տեղի ունի նրանց $\text{C}-\text{O}$ և $\text{C}-\text{S}$ կապերի խզում, որը հանգեցնում է դիալկիլմեթիլամինի և ալկոքսի- կամ ալկիլթիոդիալկիլբորանների առաջացման:

Մշակվել է դիալկիլամինո(տրի-և-բուտիլ)բորանների ստացման հարմար եղանակ:

INTERACTION OF SOME FUNCTIONALLY SUBSTITUTED AMINES WITH BORANES

H. B. BAGHDASSARIAN, K. S. BADALIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that during the reduction of α -aminoethers and α -aminosulphides with *tri-n*-butyl borane or tetra-*n*-butyl diborane a break of C—O and C—S bonds occurs which leads to the formation of dialkylmethylamine and alkoxy or alkylthiodialkyl boranes.

A convenient method of preparation of dialkylamino(*di-n*-butyl)boranes has been proposed.

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, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Авт. свид. № 618379; Бюлл. изобр. № 29, 74 (1978).
3. J. Ruff, J. Org. Chem., 27, 1020 (1962).
4. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ДАН СССР, 136, 356 (1961).
5. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, J. Chem. Soc., 1964, 740.
6. 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).
7. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 172.
8. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, В. А. Вязер, ДАН СССР, 126, 575 (1959).