

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНОБОРАНОВ  
 С АЦЕТАЛЯМИ И ФОРМАЛЯМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1979

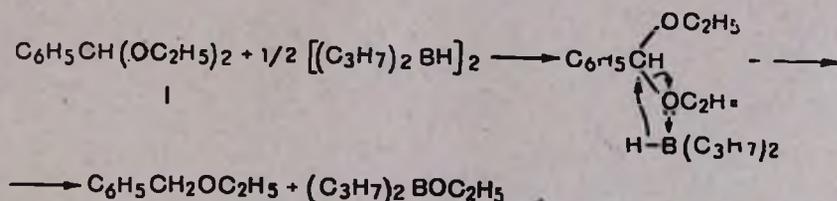
Изучено взаимодействие ацеталей и формалей различного строения с тетра-*n*-алкилдиборанами и хлордиалкилдиборанами. Показано, что первая реакция приводит к образованию простых эфиров, вторая— $\alpha$ -хлорэфиров с высокими выходами.

Табл. 1, библиографические ссылки 11.

Ранее нами было показано, что формали при 130° восстанавливаются тетра-*n*-бутилдибораном с образованием метилалкиловых эфиров и алкокси(ди-*n*-бутил)боранов, правда, с небольшими выходами. Реакция значительно облегчается при переходе к ацетальям [1].

С целью дальнейшего изучения влияния на ход реакции заместителей у центрального углеродного атома нами исследовано взаимодействие с органоборанами диэтилацеталей бенз-, хлоруксусного и кротонового альдегидов.

Пятичасовое нагревание диэтилацетала бензальдегида (I) с половинным мольным количеством тетра-*n*-пропилдиборана при 130° привело к образованию продуктов восстановления—бензилэтилового эфира и этокси(ди-*n*-пропил)борана с выходами ~77%.



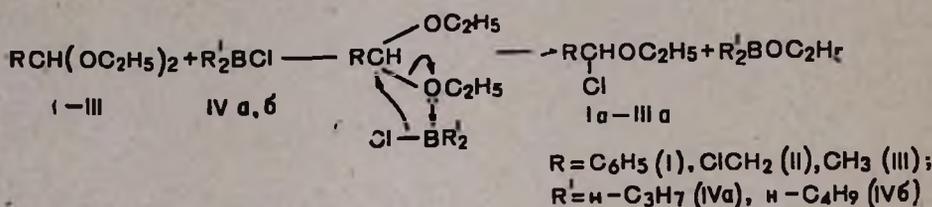
Значительное облегчение реакции по сравнению с диэтилацеталем ацетальдегида [1] объясняется, по-видимому, облегчением первой стадии—стадии комплексования.

Картины, обратной полученной с I, можно было ожидать в случае диэтилацетала хлоруксусного альдегида (II) вследствие электронооттягивающего действия атома хлора. И действительно, после 19 час. нагревания II с тетра-*n*-бутилдибораном при 130° продуктов восстановления

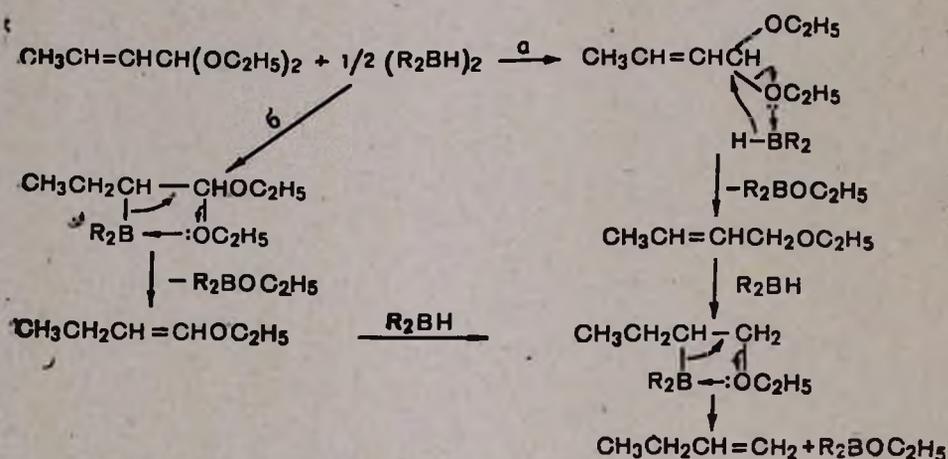
не было обнаружено. Следует отметить, что в случае II нам не удалось выделить и описанные ранее для ацетальдегида продукты  $\beta$ -расщепления промежуточных оксониевых соединений [1].

Однако было показано, что II уже при комнатной температуре легко реагирует с более сильным комплексообразователем — хлор (ди-*n*-бутил) бораном с образованием этил- $\alpha,\beta$ -дихлорэтилового эфира и этокси(ди-*n*-бутил) борана с высокими выходами.

Аналогично II реагируют с хлордиалкилборанами I и диэтилацеталь ацетальдегида (III).



В случае ацетала кротонowego альдегида (IV) теоретически возможны два направления реакции с органоборанами.



Как видно из схемы, путь (а) включает в себя комплексование у кислородного атома ацетала с последующим распадом комплекса. Согласно же пути (б), имеют место последовательные реакции гидроборирования двойной связи и  $\beta$ -распада.

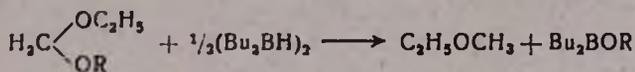
Исследования показали, что взаимодействие диэтилацетала кротонowego альдегида с тетра-*n*-бутилдибораном легко протекает уже при 0°, приводя к образованию бутена-1 и этокси(ди-*n*-бутил) борана с выходами 26,7 и 58,1%, соответственно (при использовании половинного мольного количества борана).

Полученные данные свидетельствуют в пользу протекания реакции по пути (б), т. е. по пути гидроборирования  $\beta$ -распада.

Картина не меняется при проведении реакции при 100°.

Изучено также влияние заместителей в алкоксильных группах на ход реакции формалей с органоборанами.

Было обнаружено, что фенильный заместитель в алкильной группе формалей, как и у центрального углеродного атома, оказывает благоприятное влияние на реакцию с органоборанами. Обратное действие оказывает атом хлора в алкильной группе. Гак, бензилэтилформаль (VI) реагирует с тетра-*n*-бутилдидбораном значительно легче диметил- и дипропилформалей с исключительным комплексованием по кислородному атому бензильной группы. Выходы этилметилового эфира и бензоксиддибутилборана при 15-часовом нагревании при 90° составляют ~20%. Аналогично ведет себя этил-*изо*-пропилформаль (VII).



VI—VII

R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VI), CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VII).

Бутил-β-хлорэтил (VIII) и ди-β-хлорэтилформали (IX) с атомами хлора в β-положении к кислороду после 30-часового нагревания с тетра-*n*-бутилдидбораном при 130° без изменений вернулись обратно.

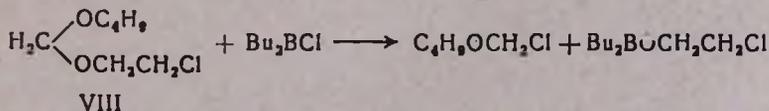
Все перечисленные формали (VI—IX), а также дипропилформаль (X) были поставлены во взаимодействие с хлор(ди-*n*-бутил)бораном с образованием соответствующих α-хлорэфиров и алкокси(ди-*n*-бутил)боранов с высокими выходами. Результаты приведены в таблице. В случае VI и VII реакция протекает аналогично описанной для тетра-*n*-бутилдидборана, приводя к образованию этилхлорметилового эфира и алкокси(ди-*n*-бутил)борана.



VI—VII

R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VI), CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VII)

В случае же VIII удивительным образом были выделены исключительно β-хлорэтоксиди(ди-*n*-бутил)боран (81%) и бутилхлорметилловый эфир (79,5%), что говорит о комплексовании за счет кислородного атома β-хлорэтильной группы.



VIII

### Экспериментальная часть

Взаимодействие диэтилацеталей бензальдегида (I) с тетра-*n*-пропилдидбораном. Смесь 5,4 г (0,03 моля) I и 2,9 г (0,015 моля) тетра-*n*-пропил-

диборана нагревалась в колбе с обратным холодильником при 130° 5 час. Определением активного водорода этанолизом в смеси найдено 18% (0,0027 моля) тетра-*n*-пропилдиборана.

Перегонкой получено 4,1 г (96%) этокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 54—57°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4030 [2] и 3,1 г (76%) бензилэтилового эфира с т. кип. 84—87°/20 мм (180—182°/650 мм),  $n_D^{20}$  1,4940 [3]. Однородность последнего показана хроматографически. Обратнo получен 1 г (18%) исходного ацетала.

*Взаимодействие диэтилацетала кротонового альдегида (V) с тетра-*n*-бутилдибораном. а) При охлаждении.* К 5,8 г (0,04 моля) V, находящегося в колбе с обратным холодильником, присоединенным к охлаждаемому до —70° змеевиковому приемнику, поддерживая температуру реакционной смеси ~0°, прикапаю 5,1 г (0,02 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. Через час охлаждение смеси прекращено, титрованием в ней найдено 20% активного водорода. Смесь оставлена на 10 час. Для удаления бутена-1 все это время через реакционную смесь пропускaлся слабый ток аргона. Собравшееся в змеевиковом приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 243 мл (0,0109 моля, 27,2%) бутена-1 (ГЖХ).

Перегонкой оставшейся смеси получено 4,0 г (58,7%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 75—78°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4140 [4]. Обратнo получено 3,5 г (60,3%) исходного ацетала.

*б) При нагревании.* После 10 час. нагревания смеси 5,8 г (0,04 моля) ацетала V и 5,1 г тетра-*n*-бутилдиборана при 100° в аналогичных условиях получено 314 мл (35%) бутена-1.

Перегонкой оставшейся смеси выделено 5,6 г (82,2%) этокси(ди-*n*-бутил)борана. Обратнo получено 3,3 г (56,9%) исходного ацетала.

*Взаимодействие бензилэтилформала (VI) с тетра-*n*-бутилдибораном.* Смесь 3,6 г (0,0216 моля) VI и 2,7 г (0,0107 моля) тетра-*n*-бутилдиборана аналогично предыдущему нагревалась при 90° 15 час. Метанолизом реакционной смеси найдено 0,0131 моля (295 мл, 61,2%) активного водорода.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до —70° змеевикового приемника получены 2,0 г (60,0%) метокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 62—66°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4150 [5] и 1,0 г (20%) бензокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 115—117°/2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4820 [6]. В змеевиковом приемнике собралось 0,3 г (20,4%) этилметилового эфира (ГЖХ). Обратнo получено 2,7 г (75%) исходного VI.

*Взаимодействие изо-пропилэтилформила (VII) с тетра-*n*-бутилдибораном.* После 15-часового нагревания смеси 5,2 г (0,044 моля) VII и 5,6 г (0,022 моля) тетра-*n*-бутилдиборана при 90° в реакционной смеси найдено 72,2% активного водорода.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до —70° змеевикового приемника получено 1,4 г (17,2%) изо-пропокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 80—82°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4170. В змеевиковом прием-

Таблица

 Взаимодействие  $(C_4H_9)_2BCl$  с  $RCH \begin{matrix} \diagup OR'' \\ \diagdown OR' \end{matrix}$ 

R	R'	R''	RCHClOR'				$(C_4H_9)_2BOR''$			Вернувшийся $RCl \begin{matrix} \diagup OR'' \\ \diagdown OR' \end{matrix}$ %
			выход, %	т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	лит.	выход, %	т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	
H	$C_3H_7$	$C_3H_7$	72	103—104,650	1,4100	8	79	81—83/10	1,4165	16,6
H	$C_2H_5$	<i>i</i> - $C_3H_7$	80	73—75/650	1,4030	10	74	79—81,12	1,4170	11,7
H	$C_2H_5$	$CH_2C_6H_5$	71	72—74/650	1,4020	10	68	115—116/1,5	1,4820	25,0
H	$C_4H_9$	$CH_2CH_2Cl$	79	42—44/20	1,4170	8	81	109—112/10**	1,4340	12,8
H	$CH_2CH_2Cl$	$CH_2CH_2Cl$	77	47—49/10	1,4540	11	81	108—110/10	1,4360	17,0
$CH_3$	$C_2H_5$	$C_2H_5$	90	42—43/100	1,3990	9	87	69—73/12	1,4120	—
$CH_2Cl$	$C_2H_5$	$C_2H_5$	80	53—54,5/38	1,4405	9	77	86—88/30	1,4130	14,8
$C_6H_5$	$C_2H_5$	$C_2H_5$	91	53—55/0,05	1,5072	7	93	39—43/10*	1,4020	—

\* Опыт проведен с  $(C_3H_7)_2BCl$ .

\*\* Идентифицирован сравнением с образцом, полученным встречным синтезом.

нике собралось 0,5 г (18,7%) этилметилового эфира. Обратнo получены 3,2 г (78,3%) тетра-*n*-бутилдйборана и 2,1 г (80,7%) VII.

*Взаимодействие диэтилацетала бензальдегида (I) с хлор(ди-*n*-пропил)бораном.* К 4,1 г (0,031 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана, находящегося в колбе с обратным холодильником, поддерживая температуру реакционной смеси 30—35°, прикапано 5,6 г (0,031 моля) I. После 30-минутного стояния реакционной смеси при комнатной температуре перегонкой получено 4,1 г (93%) этокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 39—43°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4020 [2] и 4,9 г (92,5%)  $\alpha$ -хлорбензилэтилового эфира с т. кип. 53—55°/0,05 мм,  $n_D^{20}$  1,5072\* [7]. Гидролизом 0,073 г (0,00042 моля) последнего и последующим титрованием щелочью найдено 97,8% (0,00041 моля) HCl.

Остальные опыты с хлорборанами проведены аналогично этому. Результаты приведены в таблице.

*Взаимодействие тетра-*n*-бутилдйборана с этиленхлоргидрином.* К 3,1 г (0,0123 моля) тетра-*n*-бутилдйборана, помещенного в колбу с обратным холодильником, последовательно присоединенным к газометру, при комнатной температуре в течение 10 мин. прибавлено 2,4 г (0,023 моля) этиленхлоргидрина. С самого начала наблюдалось саморазогревание смеси. Выделилось 0,0188 моля (76,4%) водорода. После 20-минутного стояния перегонкой получено 3,6 г (71,5%)  $\beta$ -хлорэтокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 123—124,5°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4350. Найдено %: С 58,55; Н 10,70; В 5,12; Cl 17,01. C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>BOCl. Вычислено %: С 58,66; Н 10,75; В 5,38; Cl 17,36.

ԲՈՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՖՈՐՄԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Լ. Շ. ՀԱՅՐԻԱՆ, Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿԱՆ

Տույց է տրված, որ ացետալները և ֆորմալները տետրաալկիլդիբորանների հետ փոխազդելիս վեր են ածվում պարզ եթերների, իսկ քլորդիալկիլբորանների հետ՝  $\alpha$ -քլորէթերների:

INTERACTION OF ORGANOBORANES WITH ACETALS  
AND FORMALS

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

The reactions between tetra-*n*-alkyldiboranes and chlorodialkylboranes and acetals and formals with various structures have been investigated.

It has been shown that ethers are formed in the case of acetals, while chloroethers are produced with formals.

## 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. H. J. Vetter, H. Noeth, Z. Anorg. Allgem. Chem., 330, 233 (1964).
3. J. B. Senderens, Compt. rend., 178, 1412 (1924); C. A., 19, 2194 (1925).
4. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959).
5. Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 136, 828 (1961).
6. Б. М. Михайлов, В. Г. Киселев, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, 1965, 898.
7. F. Straus, H. J. Weber, App., 498, 101 (1932); C. A., 27, 79 (1933).
8. О. С. Степанова, О. И. Тищенко, А. И. Дроздовская, Э. А. Колницкая, Т. Д. Панчук, Е. А. Яценко, ЖВХО, 5, 598 (1963).
9. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952.
10. Б. Ф. Пишмамадзаде, Ш. Д. Гасанова, Азерб. хим. ж., 1960, 39.
11. Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинов, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 311.