

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛ(АЛКОКСИМЕТИЛ)ФОРМАЛЕЙ С ОРГАНОБОРАНАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

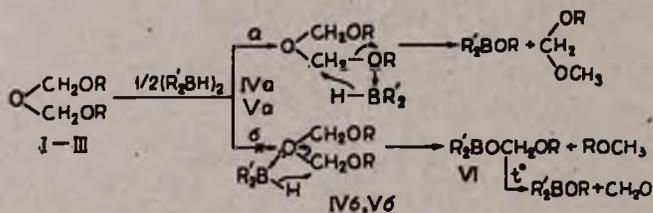
Поступило 11 XII 1979

Показано, что взаимодействие алкил(алкоксиметил)формалей с тетра-*n*-алкилдиборанами приводит к образованию метилалкилформалей, а с хлор(ди-*n*-алкил)боранами—к алкокси(ди-*n*-алкил)борана, алкилхлорметилового эфира и алкил(ди-*n*-алкилборил)формали.

Библ. ссылок 8.

В предыдущих исследованиях нами было изучено взаимодействие ряда симметричных и несимметричных формалей и ацеталей с органическими боранами [1, 2]. Было установлено, что легкость реагирования в сильной степени зависит от природы заместителей как у центрального углеродного атома, так и в алкоксильных группах.

В настоящей работе приведены результаты взаимодействия алкил(алкоксиметил)формалей (I—III) с тетра-*n*-алкилдиборанами и хлор(ди-*n*-алкил)боранами. Нетрудно заметить, что имеются две возможности комплексования последних и два пути распада комплекса.



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I), n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (II), n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (III)

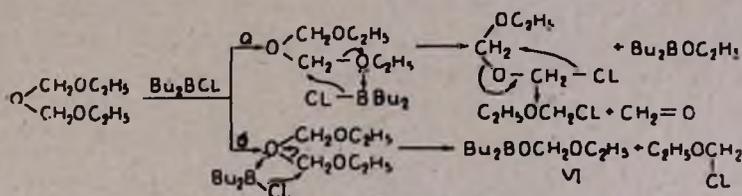
R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (IVa, 6); R = R' = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (Va, 6)

Нагревание этил(этоксиметил)формаль (I) с тетра-*n*-бутилдибораном при 130° в течение 30 час. привело к образованию этокси(ди-*n*-бутил)борана и этилметилформаль с выходами 17 и 13%, соответственно. Остальные количества исходных соединений без изменений вернулись обратно. Наличие в продуктах реакции этилметилформаль и отсутствие этилметилового эфира, а также этил(ди-*n*-бутил)формаль (VI) или продукта его термического распада—формальдегида, свидетельствуют о

том, что реакция идет по схеме (а) с комплексованием у кислорода этокси- сильной группы.

Аналогичные результаты были получены при взаимодействии пропил(пропоксиметил)формаля (II) с тетра-*n*-пропилдибораном.

Изучено также взаимодействие алкил(алкоксиметил)формалей с хлордиалкилборанами. Реакция I с хлор(ди-*n*-бутил)бораном с самонагреванием протекает уже при комнатной температуре, приводя к образованию этокси(ди-*n*-бутил)борана, этилхлорметилового эфира и этил(ди-*n*-бутилборил)формаля с выходами 54, 78 и 24%, соответственно. Строение последнего установлено образованием 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида со спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина и этокси(ди-*n*-бутил)борана с формальдегидом при нагревании при 125°. Образование перечисленных продуктов теоретически можно представить теми же схемами (а) и (б), предложенными в случае тетра-*n*-алкилдиборанов.



Против исключительного протекания реакции по одной из приведенных схем свидетельствует наличие этил(ди-*n*-бутилборил)формаля (VI), могущего образоваться лишь по пути (б), резкое несоответствие выходов продукта VI (24%) и α-хлорэфира (78%), а также наличие этокси(ди-*n*-бутил)борана, образующегося лишь по пути (а)\*.

Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии I с хлор(ди-*n*-пропил)- и III с хлор(ди-*n*-бутил)боранами.

### Экспериментальная часть

**Взаимодействие этил(этоксиметил)формаля с тетра-*n*-бутилдибораном.** Смесь 9,4 г (0,07 моля) I и 8,8 г (0,035 моля) тетра-*n*-бутилдиборана нагревалась 30 час. при 130° в колбе, снабженной термометром, газопроводной трубкой и обратным холодильником, соединенным последовательно с ловушкой, содержащей серноокислый раствор 2,4-динитрофенилгидразина (2,4-ДНФГ), и змеевиковым приемником, охлаждаемым до -70°. В течение опыта в реакционную смесь пропускался аргон для удаления могущего образоваться формальдегида. Образования 2,4-ДНФГ не наблюдалось. После окончания нагревания определением активного водорода в реакционной смеси найдено 77,7% тетра-*n*-бутилдиборана. Перегонкой получено 2 г (16,8%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 105—108°/60 мм,  $n_D^{20}$  1,4130 [3]. В змеевиковом приемнике собралось 0,8 г (12,6%) метилэтилформаля с т. кип. 60—61°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,3660 [4].

\* Образование этокси(ди-*n*-бутил)борана из VI исключается из-за устойчивости последнего при перегонке.

Обратно получено 7,6 г (80,8%) исходного формальа и 6,2 г (70,4%) тетра-*n*-бутилдиборана.

*Взаимодействие пропил(пропоксиметил)формальа (II) с тетра-*n*-пропилдибораном.* Аналогично I из 5,9 г (0,03 моля) тетра-*n* пропилдиборана и 9,7 г (0,06 моля) II перегонкой в вакууме в присутствии охлаждаемого до  $-70^{\circ}$  змеевикового приемника получено 1,6 г (16,6%) пропоксиди-*n*-пропилборана с т. кип.  $55-56^{\circ}/10$  мм,  $n_D^{20}$  1,4050. В змеевиковом приемнике собрано 0,7 г (11,8%) метилпропилформальа с т. кип.  $90-92^{\circ}/650$  мм,  $n_D^{20}$  1,3800 [4].

Определением активного водорода найдено 83% тетра-*n*-пропилдиборана. Из-за близости температур кипения последнего и II остаток подвергнут метанолизу. Перегонкой получено 5,7 г (75%) метокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип.  $43-45^{\circ}/10$  мм,  $n_D^{20}$  1,4040 [5], и 8,1 г (83%) II с т. кип.  $68-70^{\circ}/10$  мм,  $n_D^{20}$  1,4010.

*Взаимодействие этил(этоксиметил)формальа (I) с хлор(ди-*n*-бутил)бораном.* К 6,1 г (0,038 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана прибавлено 5,2 г (0,038 моля) I с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше  $30-35^{\circ}$ . Перегонкой в вакууме в присутствии охлаждаемого до  $-70^{\circ}$  змеевикового приемника получено 3,5 г (54,2%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип.  $40-41^{\circ}/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,4140, и 1,8 г (24,7%) этил(ди-*n*-бутилборил)формальа с т. кип.  $65-69^{\circ}/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,4170. Найдено %: С 66,22; Н 12,50; В 5,21.  $C_{11}H_{25}BO_2$ . Вычислено %: С 66,00; Н 12,50; В 5,5. Обратно выделено 0,8 г (15,3%) I. В змеевиковом приемнике собралось 3 г вещества, перегонкой которого выделено 2,8 г (77,6%) этилхлорметилового эфира с т. кип.  $72-74^{\circ}/650$  мм,  $n_D^{20}$  1,4010 [6].

*Термический распад этил(ди-*n*-бутилборил)формальа.* 1,8 г этил(ди-*n*-бутилборил)формальа, помещенного в колбу с обратным холодильником, присоединенным к сосуду Тищенко со спиртово-серноокислым раствором 2,4-ДНФГ, в токе аргона нагревалось при  $125^{\circ}$  3 часа. Из содержимого сосуда Тищенко был выделен гидразон формальдегида (образование наблюдается уже после 1 часа нагревания) с т. пл.  $154^{\circ}$ , не давший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой выделено 1,3 г (84,4%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип.  $66-70^{\circ}/10$  мм,  $n_D^{20}$  1,4130.

*Взаимодействие I с хлор(ди-*n*-пропил)бораном.* Из 5,7 г (0,0432 моля) хлор(ди-*n*-пропил)борана и 5,8 г (0,0432 моля) I получено 3,3 г (80,8%) этилхлорметилового эфира, 3,4 г (55%) этокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип.  $43-45^{\circ}/11$  мм,  $n_D^{20}$  1,4030 [7], и 1,6 г (21,5%) этил(ди-*n*-пропилборил)формальа с т. кип.  $65-69^{\circ}/11$  мм,  $n_D^{20}$  1,4090. Найдено %: С 62,55; Н 12,35; В 6,20.  $C_9H_{21}BO_2$ . Вычислено %: С 62,79; Н 12,21; В 6,39. Вернулось 0,8 г (13,8%) I.

*Взаимодействие бутилбутоксиметилформальа III с хлор(ди-*n*-бутил)бораном.* Из 7,3 г (0,0456 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана и 8,7 г (0,0456 моля) III получено 4,4 г (78,7%) бутилхлорметилового эфира с т. кип.  $45-48^{\circ}/50$  мм,  $n_D^{20}$  1,4175 [8], 5,4 г (55,8%) бутокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип.  $48-50^{\circ}/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,4115 [3], и 2 г (19,2%) бутил(ди-*n*-бутилборил)-

формаля с т. кип.  $72-76^{\circ}/1 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4260. Найдено %: С 68,41; Н 12,80; В 4,65.  $C_{13}H_{25}BO_2$ . Вычислено %: С 68,42; Н 12,72; В 4,82. Вернулось 1,7 г (19,5%) III.

ԱԼԿԻԼ(ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ)ՖՈՐՄԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԲՈՐՈՐԴԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

2. Բ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալկիլ(ալկօքսիմեթիլ)ֆորմալների փոխազդեցությունը տետրա-*n*-ալկիլդիբորանների հետ հանգեցնում է մեթիլալկիլֆորմալների, իսկ քլոր(դի-*n*-ալկիլ)բորանների հետ՝ ալկօքսի(դի-*n*-ալկիլ)բորանի, ալկիլքլորմեթիլ էթերի և ալկիլ(դի-*n*-ալկիլբորիլ)ֆորմալի առաջացման:

THE INTERACTION OF ALKYL(ALKOXYMETHYL)FORMALS  
WITH BORON ORGANIC COMPOUNDS

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

It has been shown that the interaction of alkyl(alkoxymethyl)formals with tetra-*n*-alkyldiboranes leads to the formation of methylalkylformals, while with chloro(di-*n*-alkyl)boranes alkoxy(di-*n*-alkyl)boranes, alkylchloromethyl ethers and alkyl(di-*n*-alkylboryl)formals are obtained. The mechanisms of these reactions have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Լ. Շ. Այրիան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 30, 399 (1977).
2. Լ. Շ. Այրիան, Գ. Բ. Բաղդասարյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 32, 725 (1979).
3. Բ. Մ. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, *ДАН СССР*, 126, 575 (1959).
4. М. Н. Раптова, К. К. Кантала, *Chem. Ber.*, 65, 1597 (1932).
5. Բ. Մ. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1959, 172.
6. Բ. Փ. Пишмамаззаде, Ш. Д. Гасанова, *Азерб. քիմ. ժ.*, 1960, 39.
7. H. J. Wetler, H. Noeth, Z. Anorg. Allgem. Chem., 330, 233 (1964).
8. О. С. Степанова, О. Н. Тищенко, А. Н. Дроздовская, Э. А. Кольницкая, Т. Д. Панчук, Е. А. Яценко, *ЖВХО*, 5, 598 (1963).