Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 258—261 (1984 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.379+661.718.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БУТИЛ-2-АЛКЕНИЛСУЛЬФИДОВ С ОРГАНОБОРАНАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1983

Ранее нами было установлено, что третичные амины, содержащие 2-бутенильную или 3-метил-2-бутенильную группу, при взаимодействии с три-*н*-бутилбораном изомеризуются в соответствующие енамины [1], сходно построенные же эфиры в аналогичных условиях образуют исключительно продукты гидроборирования-β-распада—алкен и алкокси(ди-*н*-бутил)боран. Исключение составляют третбутил(2-бутен)- и -(3-метил-2-бутен)иловые эфиры, образующие наряду с продуктами гидроборирования-β-распада соответствующие виниловые эфиры (10—15%) [2, 3].

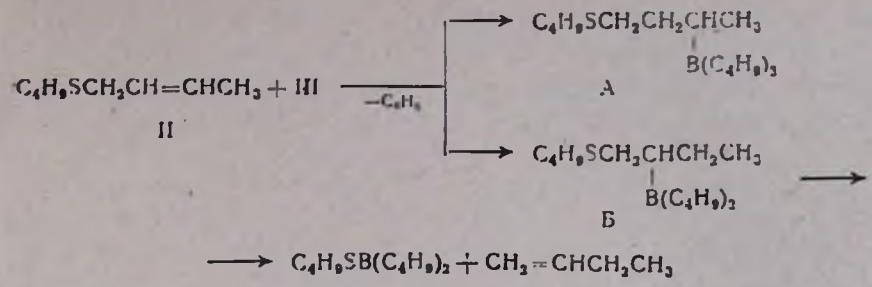
В продолжение этих исследований нами изучено поведение непредельных сульфидов I, II по отношению к три-*н*-бутилборану (III) и тетра-*н*-бутилдиборану (IV).

Оказалось, что бутил(3-метил-2-бутенил)сульфид (I), аналогично сходно построенным эфирам, не реагирует при комнатной температуре с три-*н*-бутилбораном. При нагревании же их эквимолярной смеси при 150° в течение 15 *ч* были получены бутилмеркапто(ди-*н*-бутил)боран (51%) и соответствующее количество смеси 1-бутена и изоамилена. Образование этих продуктов, как и в случае аналогично построенных эфиров [2, 3], происходит через последовательные стадии гидроборирования-β-распада I.

$$\underset{\text{I}}{C_4H_9SCH_2CH{=}C(CH_3)_2} + \underset{\text{III}}{(C_4H_9)_3B} \xrightarrow[-C_4H_8]{} \underset{\displaystyle B(C_4H_9)_2}{C_4H_9SCH_2\overset{|}{C}HCH(CH_3)_2} \longrightarrow$$

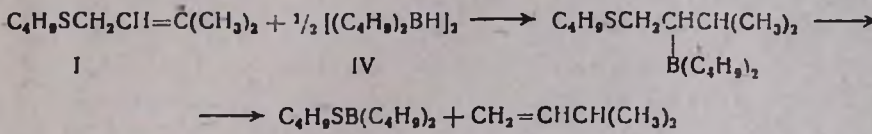
$$\longrightarrow (C_4H_9)_2BSC_4H_9 + CH_2{=}CHCH(CH_3)_2$$

Несколько иная картина наблюдалась при взаимодействии бутил(2-бутенил)сульфида (II) и три-*н*-бутилборана. После нагревания их эквимольных количеств при 150° в течение 20 *ч* наряду с 1-бутеном и бутилмеркапто(ди-*н*-бутил)бораном было выделено высококипящее соединение, соответствующее, по данным элементного анализа, продукту гидроборирования. Атом бора в последнем, по-видимому, находится в γ-положении к атому серы (γ—продукт, А), т. к. β-продукт (Б) в применяемых условиях подвергается дальнейшему распаду.



Как в случае I, так и в II продукты изомеризации—соответствующие виниловые сульфиды—нами не были обнаружены.

Проведенные исследования показали, что I взаимодействует с половинным молярным количеством тетра-*н*-бутилдиборана уже при комнатной температуре (48 *ч*), образуя продукты как гидроборирования-β-распада, так и гидроборирования. Отсутствие последнего в специально поставленных аналогичных опытах с последующим нагреванием при 100° указывает на β-расположение в нем атома бора по отношению к атому серы.



Примерно аналогичная картина наблюдалась при переходе к соединению II. При взаимодействии последнего с половинным молярным количеством тетра-*н*-бутилдиборана при 100° в течение 12 *ч*. выходы продуктов β-распада составили 24%, а гидроборирования—43%, при повышении же температуры до 130° и увеличении продолжительности нагревания до 30 *ч*—75 и 15%, соответственно. По всей вероятности, в случае II в отличие от I получаются как β-, так и γ-продукты гидроборирования исходного сульфида, количество последнего составляет ~ 15%.

На основании полученных данных можно заключить, что алкил-2-алкенилсульфиды ведут себя по отношению к органоборанам аналогично не диалкил-2-алкениламинам, а алкил-2-алкенилэфирам с той разницей, что продукты β-гидроборирования последних полностью подвергаются β-распаду уже при комнатной температуре, в случае же сульфидов они значительно устойчивее.

Экспериментальная часть

Чистота и строение, а в случае смеси и состав газовых продуктов установлены с помощью ГЖХ на приборе ЛХМ-8М с катарометром на колонке длиной 2 *м* и диаметром 4 *мм*, наполненной SE-30 на хроматоне N-AW. Скорость газа-носителя (гелий) 40—60 *мл/мин*.

Взаимодействие бутил(3-метил-2-бутенил)сульфида (I) с три-н-бутилбораном (III). Смесь 7 *г* (0,0384 моля) III и 6,1 *г* (0,0386 моля) I нагревалась в колбе с обратным холодильником, соединенным с змеевиковым приемником, охлаждаемым при—70°, при 150° 15 *ч*. Собравше-

еся в змеевиковом приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 870 *мл* (0,0388 моля, 50%) равномолекулярной смеси 1-бутена и изоамилена (ГЖХ). Перегонкой реакционной смеси получено 4,2 *г* (51%) бутилмеркапто(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4555 [4].

Взаимодействие бутил(2-бутенил)сульфида (II) с три-н-бутилбораном (III). Аналогично I из 5,7 *г* (0,0395 моля) II и 7,9 *г* (0,0434 моля) III получено 1131 *мл* (0,0505 моля, 64%) 1-бутена. Перегонкой реакционной смеси получено 4,8 *г* (56,7%) бутилмеркапто(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4555 и 2 *г* (18,7%) продукта гидроборирования II с т. кип. 135—140°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4785. Найдено %: C 70,9; H 12,59; B 3,6. $C_{16}H_{35}BS$. Вычислено %: C 71,11; H 12,96; B 4,07.

Взаимодействие бутил(3-метил-2-бутенил)сульфида (I) с тетра-н-бутилдибораном (IV). а). При комнатной температуре К 5,6 *г* (0,0222 моля) IV, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлаждаемым до—70°, небольшими порциями прибавлено 7 *г* (0,0443 моля) I. Наблюдалось саморазогревание смеси (до 45°). После достижения комнатной температуры через смесь пропущен слабый ток аргона для удаления образовавшегося изоамилена. Через 47 *ч* от начала прикапывания собравшееся в змеевиковом приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 571 *мл* (0,0255 моля, 57,5%) изоамилена. Перегонкой реакционной смеси получено 4,1 *г* (43, 2%) бутилмеркапто(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8*мм*, n_D^{20} 1,4555 и 1,6 *г* (12,3%) гидроборированного продукта I с т. кип. 119—124°/0,25 *мм*, n_D^{20} 1,4790.

Остальные опыты этой серии проведены аналогично.

б) При нагревании. Из 4,6 *г* (0,0182 моля) IV и 5,7 *г* (0,036 моля) I, при комнатной температуре за 48 *ч* получено 477 *мл* (0,0212 моля, 58,8%) изоамилена. Смесь нагревалась при 100° 12 *ч*. Перегонкой получено 4,5 *г* (58%) бутилмеркапто(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4555.

Взаимодействие бутил(2-бутенил)сульфида (II) с тетра-н-бутилдибораном(IV). а). При нагревании до 100°. Из 6,6 *г* (0,0458 моля) II и 5,8 *г* (0,023 моля) IV при 100° за 12,5 *ч* выделено 226 *мл* (0,01 моля, 21,8%) 1-бутена. Перегонкой реакционной смеси получено 2,4 *г* (24%) бутилмеркапто(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4555 и 5,4 *г* (43,6%) гидроборированного продукта с т. кип. 135—140°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4785.

б) *При нагревании до 130° (20 ч).* Из 4,4 *г* (0,017 моля) IV и 5,2 *г* (0,0361 моля) II при 130° за 20 *ч* выделено 327 *мл* (0,0146 моля, 40%) 1-бутена. Перегонкой реакционной смеси получено 3,3 *г* (42,7%) бутилмеркапто(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4555. Найдено %: C 67,00; H 12,69; B 4,84; S 15,11. $C_{12}H_{27}BS$. Вычислено %: C 67,28; H 12,61; B 5,14; S 14,95. Получено также 3 *г* (30,9%) гидроборированного продукта исходного сульфида с т. кип. 135—140°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4785.

в) *При нагревании до 130° (30 ч).* Из 4,4 *г* (0,0174 моля) IV и 3,5 *г* (0,0243 моля) II при 130° за 30 *ч* выделено 421 *мл* (0,0188 моля,

77,2%) 1-бутена. Перегонкой реакционной смеси получено 3,6 *г* (69,2%) бутилмеркапто(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4555 и 1,1 *г* (16,7%) гидроборированного продукта II с т. кип. 133—136°/1,5*мм*, n_D^{20} 1,4785.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 24, 741 (1971); *Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 26, 929 (1973).
2. *Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 26, 855 (1973).
3. *Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 28, 116 (1975).
4. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов,* Изв. АН СССР, 1959, 172.

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 261—265 (1984 г.)

УДК 547.732+547.447.5+547.772

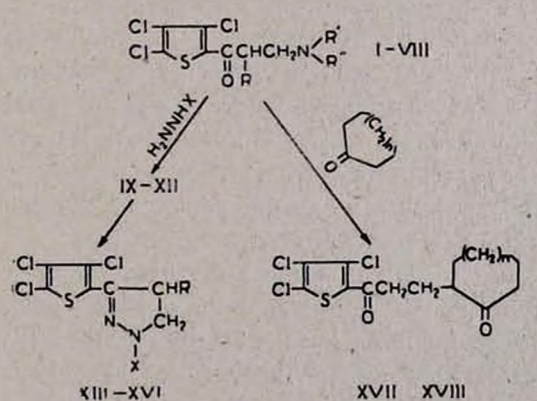
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

XIX. АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ 2-АЦИЛ-3,4,5-ТРИХЛОРТИОФЕНОВ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ОСНОВАНИЙ МАННИХА

А. М. СААКЯН, А. А. САФАРЯН и А. Н. АКОПЯН

Ацилированием 3,4,5-трихлортиофена ранее были получены 2-ацетил- и 2-пропионил-3,4,5-трихлортиофены [1—2]. Настоящее сообщение посвящено аминометилированию синтезированных ацилтрихлортиофенов и превращениям получаемых гидрохлоридов оснований Манниха.

Аминометилированием ацилтрихлортиофенов параформом и гидрохлоридами ряда первичных и вторичных аминов в среде изопропилового спирта получены гидрохлориды оснований Манниха общей формулы I—VIII:



где R=H, CH_3; R′=R″=CH_3; R′R″=$(CH_2)_5$; R′R″=$(CH_2)_4O$; R′=H; R″=CH_3; R′=H, R″=C_2H_5; R′=H, R″=$CH_2C_6H_5$; X=H; C_6H_5; n=0,1