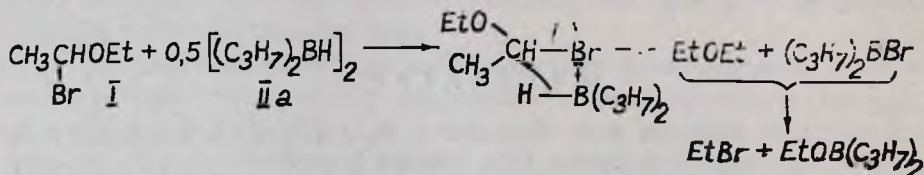


ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДЕБРОМИРОВАНИЕ
ЭТИЛ- α -БРОМЭТИЛОВОГО ЭФИРА ТЕТРААЛКИЛДИБОРАНАМИ

Ранее нами было найдено, что α -хлорэфиры при взаимодействии с тетраалкилдиборанами подвергаются восстановительному дехлорированию с образованием диалкиловых эфиров и хлордиалкилборанов [1, 2].

В настоящей работе установлено, что этил- α -бромэтиловый эфир, в отличие от хлорсодержащих аналогов, образует с тетра-*n*-пропилдибораном наряду с продуктами восстановительного дебромирования—диэтиловым эфиром и бром(ди-*n*-пропил)бораном—этилбромид и этокси(ди-*n*-пропил)боран. Специально поставленным опытом показано, что при проведении реакции в условиях удаления диэтилового эфира этилбромид и этокси(ди-*n*-пропил)боран не образуются.

Полученные результаты указывают на то, что α -бромэфиры реагируют с тетраалкилдиборанами аналогично α -хлорэфирам. Однако получающиеся бромдиалкилбораны, в отличие от хлорсодержащих аналогов, в силу своей большей электрофильности способны реагировать с диэтиловым эфиром с образованием продуктов его расщепления.



Взаимодействие этил- α -бромэтилового эфира (I) с тетра-*n*-пропилдибораном (IIa). К 4,0 г (0,02 моля) соединения IIa небольшими порциями прибавляют 6,2 г (0,04 моля) соединения I, поддерживая температуру смеси около 30—35° (реакция экзотермична). После 2-часового стояния смеси легкие фракции собирают в течение 2,5—3 ч в змеевиковом приемнике (175—40 мм рт ст), охлаждаемом до —78°. Собрано 3 г смеси, состоящей, по данным ПМР, из диэтилового эфира и этилбромида в соотношении 3,5:1. Выход 2,1 (70%) и 0,9 г (20,6%), соответственно.

Взаимодействие этил- α -бромэтилового эфира (I) с тетра-*n*-бутилдибораном (IIб). Опыт проведен аналогично предыдущему с непрерывным удалением диэтилового эфира в вакууме (140—40 мм рт ст). Из 6,4 г (0,0509 моля) IIб и 7,8 г (0,0509 моля) I собрано в змеевиковом приемнике 4,0 г жидкости, по данным ПМР, являющейся смесью диэтилового эфира и этилбромида. Титрованием в ней найдено 0,53 г (6,5%) I. Выходы эфира и этилбромида составляют 3,23 (85,6%) и 0,24 г (4,3%), соответственно.

Перегонкой реакционной смеси получено 8,2 г (78,5%) бром(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 65—67°/6 мм, n_D^{25} 1,4420 [3]. М., определен- ный титрованием,—208. Вычислено М., 205.

Спектр ПМР снят на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц, внешний стандарт TMS.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 9, с. 809.
2. Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 3, с. 246.
3. McCusker P. A., Bright J. H. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, № 10, p. 2261.

Г. Б. БАГДАСАРЯН
Е. А. САРКИЯН
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VII 1989