

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

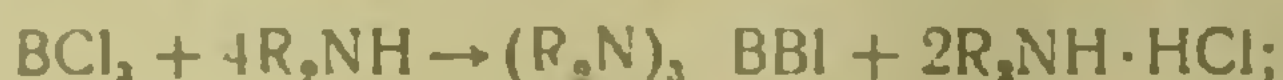
И. С. Паниди и Я. М. Паушкин

Простой метод получения бис (диэтиламино) борхлорида
 и синтеза на его основе

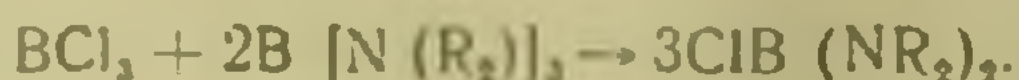
(Представлено академиком АН Армянской ССР В. И. Исагулянцем 12/V 1965)

Описанные в литературе методы получения бис (диалкиламино) борхлоридов сводятся в основном к двум реакциям:

I) взаимодействие вторичных аминов с хлористым бором при пониженной температуре в подходящем растворителе (¹):



II) взаимодействие трисамидов борной кислоты с хлористым бором (²):

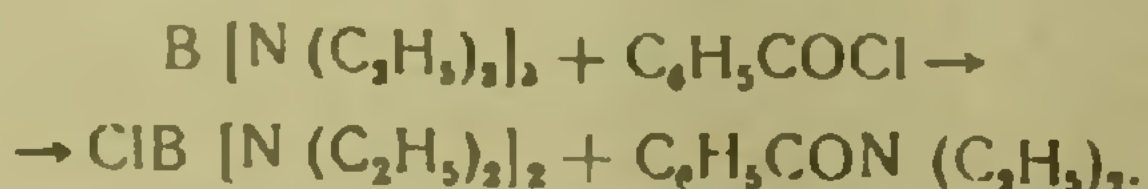


Первый из указанных методов дает хорошие результаты при работе с пространственно затрудненными аминами, имеющими сильно разветвленные (например, изопропильные) или крупные (фенильные, циклогексильные) радикалы. Такие амины, даже если взяты в большом избытке, при взаимодействии с хлористым бором с трудом или совсем не образуют продукты полного замещения симметричные трисамиды борной кислоты.

Для синтеза низших бис (диалкиламино) борхлоридов из пространственно незатрудненных аминов используется метод (II). Например, взаимодействием двух молей трис (диметиламино) бора и одного моля хлористого бора в растворе н-пентана можно получить (³) с хорошим выходом (до 77%) бис (диметиламино) борхлорид.

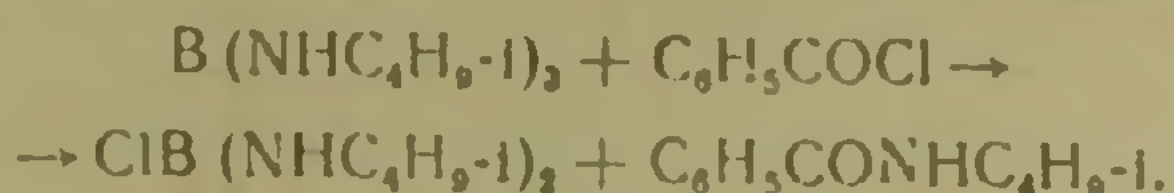
Распространение метода (II) для синтеза бис (диэтиламино) борхлорида не дает хороших результатов, поскольку выход целевого продукта не превышает 36% из-за больших потерь при очистке (²).

Изучая реакции обмена трисамидов борной кислоты, мы нашли, что бис (диэтиламино) борхлорид можно получить с высоким выходом реакцией эквимолекулярных количеств трис (диэтиламино) бора и хлористого бензонла:



Реакция сильно экзотермична и лучшие результаты получаются при охлаждении реакционной колбы ледяной водой. Выход целевого хлорида достигает 90% от теоретического.

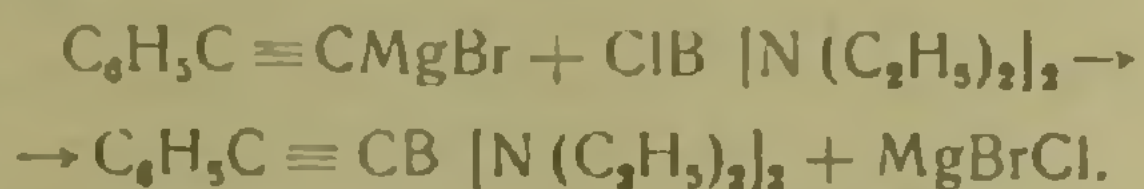
Этот же метод был распространен на трис(изобутиламино)бор:



Реакция проводилась в растворе эфира при температуре -50°C .

После удаления эфира вакуумная перегонка продуктов реакции дала вязеподобный продукт с температурой кипения $129-134^\circ/4\text{ мм}$, который по данным анализа на хлор можно принять за бис(изобутиламино) борхлорид.

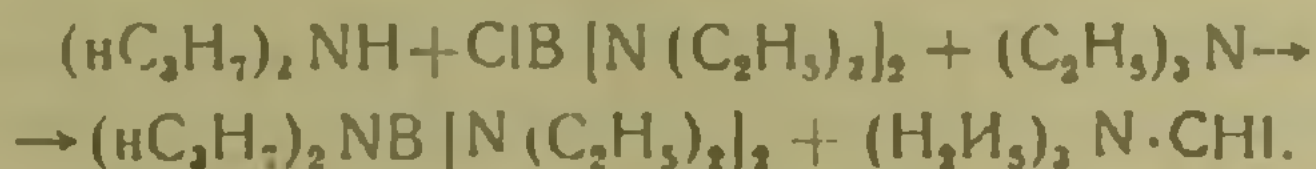
Бис(диэтиламино) борхлорид, полученный вышеописанным методом, был использован для синтеза фенилацетиленил-бис(диэтиламино) бора по реакции:



При проведении реакции в растворе эфира выход продукта не превышает 12% от теоретического.

Выход этого соединения удастся повысить до 42%, если стадию обработки реактива Июича проводить в растворе бензола.

Бис(диэтиламино) борхлорид довольно хорошо реагирует с ди-н-пропиламином с образованием соответствующего полусимметричного трисамида борной кислоты:



При пятичасовом кипячении исходных продуктов в растворе триэтил-аммина выход ди-н-пропиламино-бис(диэтиламино)бора составляет 44%. В аналогичных условиях ди-изо-пропиламин дает только следы целевого продукта. Выход удастся повысить до 25%, если увеличить время реакции до 15 часов.

Из ароматических аминов был использован N-метиланилин.

Все синтезированные соединения представляют собой прозрачные жидкости, не устойчивые к действию влаги воздуха, спиртов, под влиянием которых разлагаются. Наиболее устойчивыми оказались продукты, содержащие остатки диизо-пропиламина и N-метиланилина. Наименее устойчивы — ацетиленовые производные.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Бис(диэтиламино) борхлорид. В круглодонную колбу, снабженную мощной мешалкой, загрузили 82,6 г трис(диэтиламино) бора и при охлаждении ледяной водой добавлено при энергичном перемешивании 51,2 г хлористого бензонла в течение 30 минут. Перемешивание продолжали еще 0,5 часа, затем охлаждение снимали и продолжали перемешивать, пока температура реакционной смеси не стала комнатной.

Ф о р м у л а	Температура кипения, °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	ρ_D^{20}	$M_{\text{расч.}}$	$M_{\text{анал.}}$	Выход в % от теоретического
$[(C_2H_5)_2N]_2BCl$	74—78/5	1,4550*	—	—	—	90,2
$(iC_4H_9NH)_2BCl$	129—134/4	—	—	—	—	27,2
$C_6H_5C \equiv CB [N(C_2H_5)_2]_2$	136—140/2	1,5208	0,9234	83,777	—	41,0
$(nC_3H_7)_2NB [N(C_2H_5)_2]_2$	92—98/3	1,4550	0,8358	82,572	82,708	44
$(iC_3H_7)_2NB [N(C_2H_5)_2]_2$	93—100/5	1,4500	—	—	—	35
$(N)CH_3C_6H_5NB [N(C_2H_5)_2]_2$	120—122/3	1,5079	0,9180	84,882	84,898	26

$$n_D^{20} = 1,4549 (^{\circ})$$

Перегонка под вакуумом дала 62,1 г жидкости, выкипающей при

$$74—78^{\circ}/5 \text{ мм с } n_D^{20} = 1,4550 \text{ (лит. данные } (^{\circ})$$

$$n_D^{20} = 1,4549). \text{ Выход } 90,2\% \text{ от теоретического.}$$

Бис-(изо-бутиламино) борхлорид. К 8,66 г, трис (изобутиламино)-борхлорида в 50 мл абсолютного эфира при температуре $-50^{\circ}C$ непрерывном перемешивании в токе аргона добавили по каплям в течение 35 мин. 5,36 г хлористого бензоила в тройном объеме эфира. Реакционную смесь перемешивали еще в течение 1,5 часа, после чего сняли охлаждение и в вакууме водоструйного насоса отогнали эфир. Вакуумная перегонка продуктов реакции дала 2,0 г мазеподобного в холодном состоянии продукта, выкипающего в пределах $129—134^{\circ}/4$ мм рт. ст.

Содержание хлора:

Найдено 18,40%; 18,90%.

Рассчитано для бис (изобутиламино) борхлорида 18,61%.

Выход хлорида 27,7% от теоретического.

Фенилацетиленил-бис (диэтиламино) бор. К реактиву Гриньяра, полученному в среде абсолютного эфира из 4,86 г (0,2 г — атомарного магния и 21,6 г бромистого этила, добавили по каплям 20,4 г фенилацетилена. После пятичасового кипячения обратный холодильник заменили на прямой и отогнали эфир. Тяжелую маслянистую жидкость (фенилацетиленилмагний бромид) растворили в 50 мл сухого бензола и при энергичном перемешивании добавляли по каплям в течение 30 мин. 38,1 г (0,2 моля) бис(диэтиламино)борхлорида в 30 мл бензола. Сразу же стал выпадать объемистый осадок. Реакционную смесь перемешивали еще 0,5 часа, затем осадок отфильтровали под аргоном и от фильтрата отогнали растворитель. Вакуумная перегонка дала 21,2 г фракции $138—144^{\circ}/3$ мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,5210$.

Повторное фракционирование дало продукт с константами:

$$n_D^{20} = 1,5208; \quad \rho_4^{20} = 0,9234; \quad MR_{\text{эксп.}} = 83,77.$$

Данные элементарного анализа:

	C	H	N	B
Найдено	74,67	9,99	11,22	4,47
	74,41	9,82	11,08	4,62
Вычислено для $C_{18}H_{25}N_3B$	75,01	9,83	10,93	4,23

Выход фенилацетиленил-бис(диэтиламино) бора составил 42% от теоретического.

Ди-н-пропиламино-бис(диэтиламино) бор. К 2,66 г (0,026 моля) ди-н-пропиламина в 30,0 мл триэтиламина добавили по каплям 5,0 г (0,026 моля) бис(диэтиламино) борхлорида. Реакционную смесь кипятили и перемешивали в течение 6 часов. Затем отфильтровали в токе аргона полученную соль и после отгонки триэтиламина фильтрат разогнали под вакуумом. Получено 2,6 г фракции, выкипающей при 92—98°/мм рт. ст., принятой нами за ди-н-пропиламино-бис(диэтиламино) бор.

Показатель преломления $n_D^{20} = 1,4550$

$$\rho_4^{20} = 0,8358$$

$MR_{\text{эксп.}} = 82,572; \quad MR_{\text{расч.}} = 82,708.$

Выход 44% от теоретического.

Температура плавления соли после высушивания под вакуумом 239—240°C. Температура плавления соли, полученной из триэтиламина и соляной кислоты 237—239°C.

Остальные полусимметричные трисамиды получены аналогичным образом.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
имени И. М. Губкина

Ի. Ի. ՊԱՆՈՒԻ և Վ. Մ. ՊԱՌԻՇԿԻՆ

Բիս(դիէթիլամինա) բորֆուորիդի առաջման պարզ եզանակ և սինթեզներ
նրա բազայի վրա

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ տրիս(դիէթիլամինա) բորի հեշտութիւնը փո-
խադրում է բենզոիլիզուրիդի հետ առաջացնելով բարձր ելքով բիս(դիէթիլամինա) բորֆուորիդ:

Վերջինս միանում է ալիֆատիկ և արմատիկ երկրորդային ամինների հետ առաջացնելով
բորաթթվի համապատասխան կիսամիմետրիկ տրիսամիդներ:

Բիս(դիէթիլամինա) բորֆուորիդի ռեակցիայի մեջ է մտնում նաև ֆենիլացետիլենիմագնե-
տիդի բրամիդի հետ տալով ֆենիլացետիլենիդիւրիւ (դիէթիլամինա) բոր:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒՅՈՒՆ

¹ Д. В. Обре, В. Жерар, Е. Ф. Мунн, J. Chem. Soc. 1962, 1786. ² В. Жерар, М. Ф. Лаперт, К. А. Пирс, J. Chem. Soc. 1957, 341. ³ Р. Дж. Братертон, А. Т. Мак Клозки, А. Л. Питерсон, J. Am. Chem. Soc. 82, 6242 (1960).