

УДК 547.556.4+547.371

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛ(АРИЛ)- γ,γ -ДИМЕТИЛАЛЛИЛОВЫХ И -КРОТИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, С. М. МАРКАРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VIII 1973

Установлено, что алкил(арил)- γ,γ -диметилаллиловые и -кротилвые эфиры с тетра-*n*-бутилдибораном образуют α -изоамилен, бутен-1 и соответствующий ди-*n*-бутилалкокси(арокси)боран.

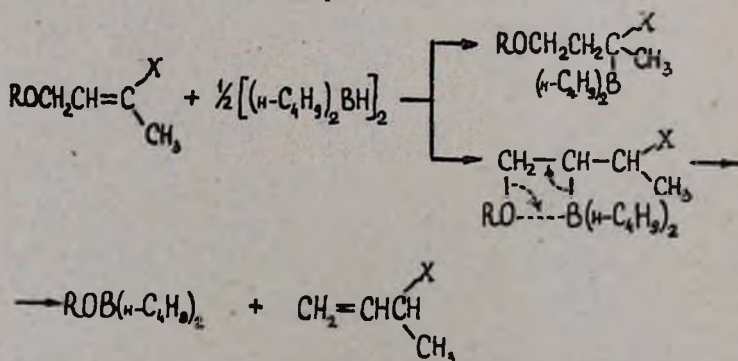
Табл. 1, библи. ссылок 9.

Ранее нами было установлено, что простые эфиры, содержащие кротильную или γ,γ -диметилаллильную группу, при 150° взаимодействуют с три-*n*-бутилбораном с выделением бутена-1 и образованием эквимольных количеств ди-*n*-бутилалкоксиборана и соответствующего алкена с концевой двойной связью [1,2]. Реакция протекает, по-видимому, через последовательные стадии переалкилирования-расщепления.

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено поведение эфиров I—VIII по отношению к тетра-*n*-бутилдиборану.

В литературе имеется сообщение Брауна с сотр. [3] о взаимодействии этил- и фенилкротилвых эфиров с дибораном. Ими было установлено, что при 0° в тетрагидрофуране происходит гидроборирование с образованием смеси β - и γ -алкоксиборанов с явным преобладанием первого изомера (~85:15). Уже при этой температуре наблюдается частичное расщепление β -алкоксиборана на олефин, которое впервые наблюдалось Б. М. Михайловым с сотр. [4].

Как и следовало ожидать, взаимодействие эфиров I—VIII с тетра-*n*-бутилдибораном привело к образованию таких же продуктов реакции, что и в случае три-*n*-бутилборана с примерно равными выходами. Реакция может быть успешно осуществлена при стоянии при комнатной температуре в течение 45 час. или при 100° в течение 10 час.



X=CH₃, (H); R = I (V) CH₃, II (VI) C₂H₅, III (VII) C₆H₅, IV (VIII) (CH₃)₃C;

В процессе реакции образуется также небольшое количество (6—16%) высококипящего продукта, соответствующего, по данным элементного и ИК спектрального анализов, а также по молекулярному весу (определенному криоскопически), продукту гидроборирования эфира. Его устойчивость к нагреванию говорит о нахождении бора в γ -положении к кислороду.

Результаты взаимодействия исследованных эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном приведены в таблице, из которой видно, что в случае эфиров с фенильной и трет-бутильной группами выходы продуктов реакции ниже, чем в остальных случаях.

Изучение ИК спектров смеси эфира I и тетра-*n*-бутилдиборана по ходу реакции при комнатной температуре показало постепенное уменьшение интенсивности частоты дисамещенной кратной связи (1665 см^{-1}) и увеличение частоты монозамещенной кратной связи (1640 см^{-1}). Одновременно наблюдалось слабое поглощение в области 2390 см^{-1} , присущее связи $\text{Bsp}^2 - \text{H}$, интенсивность которого не менялась по ходу опыта. Это поглощение приписывается бор-кислородному комплексу.

Полученные спектральные данные, находящиеся в соответствии с предложенной схемой, свидетельствуют о том, что бор-кислородный комплекс не играет решающей роли в процессе реакции.

Полное же отсутствие в продуктах взаимодействия изучаемых эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном изомерных виниловых эфиров говорит о том, что в эфирах в отличие от аминов (третичные амины, содержащие β,γ -непредельную группу, в аналогичных условиях не отщепляют алкен, а превращаются в соответствующие енамины [5], легкость разрыва связи C—элемент значительно превышает легкость разрыва C—H связи.

В заключение необходимо отметить, что взаимодействие простых эфиров с β,γ -непредельной группой с три-*n*-бутилбораном [1] и тетра-*n*-бутилдибораном может быть рекомендовано в качестве удобного препаративного способа получения хроматографически чистых олефинов с концевой двойной связью. С этой точки зрения особенно интересна реакция алкилкротиловых эфиров с три-*n*-бутилбораном, приводящая к образованию двойного мольного количества бутена-1 [1].

Экспериментальная часть

*Взаимодействие метил- γ,γ -диметилаллилового эфира с тетра-*n*-бутилдибораном. а). При нагревании.* К 7,3 г (0,073 моля) метил- γ,γ -диметилаллилового эфира, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлаждаемым до -60° , небольшими порциями прибавлено 8,4 г (0,0619 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. Наблюдается сильное саморазогревание смеси. После прибавления всего количества тетра-*n*-бутилдиборана реакционная смесь нагревалась 10 час. при 100° . В змеевиковом приемнике собралось 2,6 г (60%) α -изоамилена, чистота которого установлена ГЖХ (сравнением с известным образцом).

и
Выходист^н тетра-н-бутилдйборана с эфирами I—VIII

Таблица

X	R	Условия опыта	Выделившийся газ, %	Вернувшийся эфир, %	Вернувшийся тетра-н-бутил- диборан	Дибутылалкоксидборан			Литература	γ-Алкоксидборан			А н а л и з, %			Мол. вес. (в бен- золе)
						т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	выход, %		т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	выход %	найденно вычислено			
													С	Н	В	найденно вычислено
CH ₃	CH ₃	20°, 45 час. 100°, 10 час.	58 60	30 28	20 19	62,5—65,5/10,5	1,4154	50 56	7	110—112/3,5	1,4260	7,1 9,2	73,65 74,33	13,52 13,71	5,25 4,86	228 226
	C ₂ H ₅	20°, 45 час. 100°, 10 час.	65 65	28 21	22 19	72—75/10,5	1,4152	63 62	8,9	111—113/2,5	1,4246	5,0 5,8	74,45 75,00	13,63 13,75	4,95 4,58	238 240
	C ₆ H ₅	20°, 45 час. 100°, 10 час.	55 55	40 40	20 18	112—115/4	1,4730	50 53	9	137—138/1,5	1,4912	4,5 4,9	78,88 79,16	11,38 11,45	3,65 3,81	289,7 288
	(CH ₃) ₃	20°, 45 час. 100°, 10 час.	40 40	42 42	28 26	83—88/10,5	1,4155	32 30	—	117—122/3	1,4315	10,3 8,6	75,35 76,11	13,55 13,80	4,45 4,10	268,5 268
H	CH ₃	20°, 45 час. 100°, 10 час.	50 49	36 37	25 27	62,5—65,5/10,5	1,4154	50 45	7	95—98/4	1,4322	5,8 5,9	72,75 73,58	13,40 13,67	5,08 5,18	213,2 212
	C ₂ H ₅	20°, 45 час. 100°, 10 час.	50 50	35 35	23 25	72—75/10,5	1,4152	50 50	8,9	95—96/2	1,4352	5,5 7,7	73,98 74,33	13,55 13,71	4,47 4,86	224,7 226
	C ₆ H ₅	20°, 45 час. 100°, 10 час.	37 37	48 50	35 35	112—115/4	1,4730	36 31	9	141—144/2,5	1,5158	7,9 8,0	78,15 78,83	11,45 11,31	4,38 4,01	276 274
	(CH ₃) ₃	20°, 45 час. 100°, 10 час.	38 33	40 41	27 26	83—88/10,5	1,4155	35 32		105—108/3	1,4368	16,0 16,0	74,87 75,59	13,92 13,77	3,95 4,33	256,6 254

Перегонкой реакционной смеси получено обратно 1,85 г (28%) исходного эфира с т. кип 100—102°/680 мм, n_D^{20} 1,4122 [6]; 5,4 г (56%) ди-*n*-бутилметоксиборана с т. кип. 62,5—65,5°/10,5 мм и 1,3 г (9,2%) высококипящего продукта.

Все остальные опыты с тетра-*n*-бутилдидбораном при нагревании проводились аналогично этому. Результаты приведены в таблице.

б.) При комнатной температуре. Опыт проводился аналогично предыдущему при комнатной температуре с удалением образующихся газов током азота. Продолжительность опыта 45 час.

Все остальные опыты с тетра-*n*-бутилдидбораном при комнатной температуре проводились аналогично этому. Результаты приведены в таблице.

ԱԼԿԻԼ (ԱՐԻԼ)- γ , γ -ԴԻՄԵԹԻԼԱԼԼԻԼ ԵՎ -ԿՐՈՏԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԵՏՐԱԲՈՐՈՒՏԻԼԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կրոտիլ- կամ γ , γ -դիմեթիլալլիլ խումբ պարունակող էթերների և տետրաբուտիլդիբորանի փոխազդեցությունից ստացվում են դիբուտիլալկոքսիբորան և ծայրային կրկնակի կապ պարունակող համապատասխան ալկեն:

THE INTERACTION OF ALKYL(ARYL)- γ , γ -DIMETHYLALLYL- AND CROTYL ETHERS WITH TETRA-*n*-BUTYLDIBORON

H. B. BAGHDASSARIAN, S. M. MARKARIAN and M. H. INJIKIAN

Previously it was demonstrated that ethers containing γ , γ -dimethylallyl groups produce butene-1, di-*n*-butylalkoxyboron and the corresponding alkene with terminal double bond when heated with tri-*n*-butylboron for 30 hours under 150°C.

In the present work it has been shown that the above products can be obtained using the same ethers and tetra-*n*-butyldiboron under milder conditions, at 100°C in 10 hours, or at room temperature in 45 hours.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Մ. Գ. Ինձիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 28, 1116 (1975).
2. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Կ. Ս. Բադալյան, Մ. Գ. Ինձիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 28, 855 (1973).
3. H. C. Brown, R. M. Gallivan, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2906 (1968).
4. Բ. Մ. Михайлов, А. Н. Блохина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1962, 1373.
5. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Կ. Ս. Բադալյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Մ. Գ. Ինձիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 28, 929 (1973).
6. Supniewski, *Roczniki Chem.*, 7, 180 (1927).
7. Բ. Մ. Михайлов, Л. С. Васильев, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 1756.
8. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, *J. Chem. Soc.*, 1964, 740.
9. Բ. Մ. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, *ДАН СССР*, 126, 575 (1959).