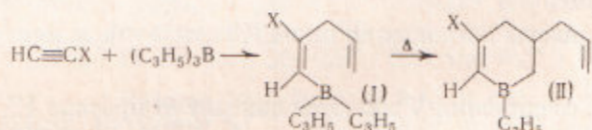


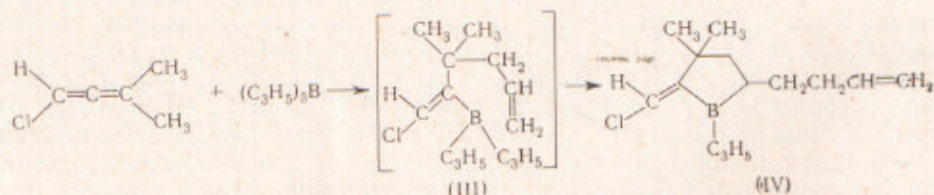
Член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ, В. Н. СМЕРНОВ

АЛЛИЛБОРАЛЛЕНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ.  
РЕАКЦИЯ ТРИАЛЛИЛБОРАНА  
С 3-МЕТИЛ-1-ХЛОРБУТАДИЕНОМ-1,2

В ряде работ одного из нас с сотрудниками (<sup>1-3</sup>) было показано, что триаллилборан способен присоединяться при комнатной температуре к замещенным ацетиленам с образованием (2-х-пентадиен-1,4-ил-1)-диаллилборанов (I). Последний при повышенной температуре претерпевает внутримолекулярную конденсацию путем разрыва бораллильной связи и присоединения фрагментов к концевой двойной углерод — углеродной связи пентадиенильной системы. При этом атом бора присоединяется к концевому углеродному атому, а аллильный радикал к C<sub>4</sub>, в результате чего получаются ненасыщенные шестичленные циклические соединения — 1,5-диаллил-3-х-борациклогексены (II).

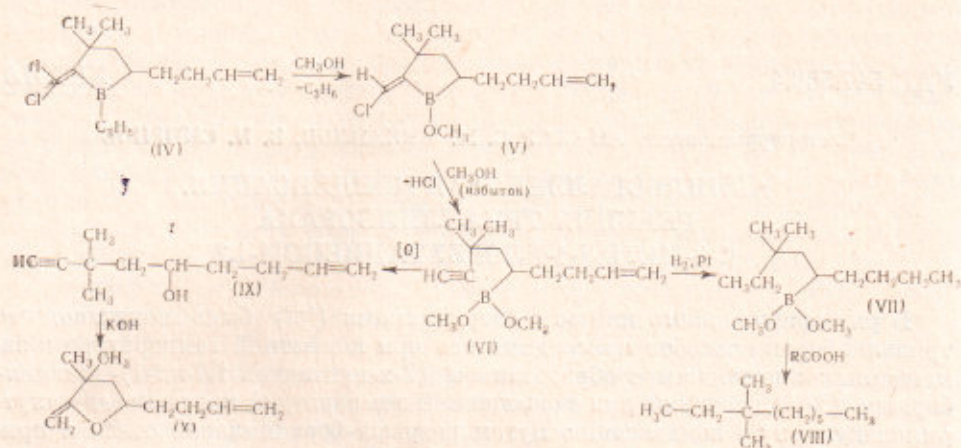


Интересно было выяснить, способен ли триаллилборан присоединяться к соединениям с алленовой системой связей. С этой целью нами было исследовано поведение триаллилборана по отношению к 3-метил-1-хлорбутadiену-1,2. Оказалось, что указанные вещества медленно реагируют при комнатной температуре, причем образуются 1-аллил-2-(бутен-3-ил-1)-4,4-диметил-5-хлорметиленборадициклопентан (IV).

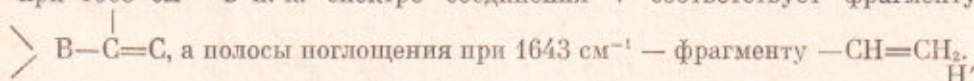


Очевидно, первая стадия реакции заключается в присоединении триаллилборана к алленовой системе связей, причем диаллилборанильная группа присоединяется к центральному углероду алленовой системы, находящемуся в *di di ll*-валентном состоянии, а аллильный радикал к первому углеродному атому (*tr tr tr*-валентное состояние). Получающийся при этом (1-хлорметил-2,2-диметилпентен-4-ил-1)-диаллилборан (III) неустойчив при комнатной температуре и претерпевает внутримолекулярную конденсацию, но тип циклизации здесь иной, чем в случае пентадиенильного производного бора (<sup>1</sup>), а именно к концевому углероду пентеновой системы присоединяется аллил, а бор присоединяется к C<sub>4</sub>. По-видимому, на ориентацию циклизации соединения III оказывает влияние пространственный эффект, благоприятствующий приближению атома бора к C<sub>4</sub> на более близкое расстояние, чем к атому C<sub>5</sub>.

Строение соединения IV было доказано рядом химических превращений, приведенных на следующей схеме:



При действии на холоду эквимолекулярного количества метанола на соединение IV образуются 1-метокси-2-(бутен-3-ил-1)-4,4-диметил-5-хлорметилециборациклопентан (V) и пропилен. Интенсивная полоса поглощения при  $1605 \text{ см}^{-1}$  в и.к. спектре соединения V соответствует фрагменту



В спектре п.м.р. соединения V имеются синглет от протона H' ( $\text{B-C=C}$ ) Cl

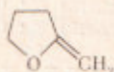
при  $\delta = 6,44$  м.д., мультиплет с центром при  $\delta = 5,6$  м.д. ( $\text{=CH-}$ ), мультиплет с центром при  $\delta = 5,0$  м.д. ( $\text{CH}_2\text{=}$ ), синглет от протонов  $\text{O-CH}_3$  при  $\delta = 3,7$  м.д. и два синглета от двух метильных групп при  $\delta = 1,26$  м.д. и  $\delta = 1,07$  м.д. в соотношении 1:1:2:3:3:3.

При действии избытком метанола в присутствии триэтиламина на соединение V происходит разрыв боруглеродной связи ( $\text{B-C}_3$ ) и элиминирование хлористого водорода с образованием 3,3-диметил-5-диметоксиборилнонен-8-ина-1 (VI). В спектре п.м.р. VI имеются одиночные сигналы протонов при  $\delta = 3,44$  м.д. ( $\text{OCH}_3$ ),  $\delta = 2,0$  м.д. ( $\text{=CH}$ ) и мультиплеты от протонов группы  $\text{—CH=CH}_2$ . В и.к. спектре VI исчезает полоса поглощения борвинильной связи и наряду с полосой  $1643 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{—CH=CH}_2$ ) имеются полосы при  $2109 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{—C}\equiv\text{CH}$ ) и  $3310 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{=CH}$ ). Расщепление  $\text{B-C}_3$ -связи с одновременным элиминированием хлористым водородом является косвенным указанием на дис-расположение атомов хлора по отношению к атому бора.

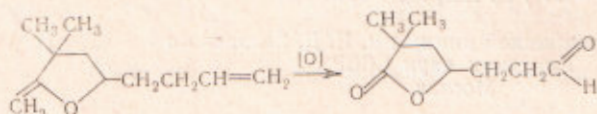
Гидрирование соединения VI при  $20^\circ$  над платиновой чернью приводит к 3,3-диметил-5-диметоксиборилнонану VII. При ацидолизе соединения VII стеариновой кислотой получается 3,3-диметилнонан (VIII), идентифицированный сравнением его физических свойств (т. кип.  $n_D^{20}$ , и.к. спектроскопии и г.ж.х.) со свойствами 3,3-диметилнонана, полученного из  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$  и трет.-амилбромида<sup>(4)</sup>. В результате окисления в щелочной среде перекисью водорода соединения VI получается 3,3-диметил-5-оксинонен-8-ин-1 (IX). Спектр п.м.р. и масс-спектр соединения IX подтверждают приведенную структуру. В спектре п.м.р. имеются: мультиплет с центром при  $\delta = 5,6$  м.д. ( $\text{=CH-}$ ), мультиплет с центром при  $\delta = 5,0$  м.д. ( $\text{CH}_2\text{=}$ ) и мультиплет с центром при  $\delta = 4,1$  м.д. ( $\text{O-CH}$ ) с соотношением 1:2:1. В масс-спектре имеются пик молекулярного иона с  $m/e$  166, а также интенсивные пики ионов с  $m/e$  151 (отрыв  $\text{CH}_3$ ),  $m/e$

133 (отрыв  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $m/e$  111 (отрыв  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ),  $m/e$  85 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}$ ),  $m/e$  81 ( $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ),  $m/e$  55 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ).

При перегонке IX над твердым едким кали образуется 2-(бутен-3-ил-1)-5-метилентетрагидрофуран (X). В и.к. спектре X наряду с полосой  $1643\text{ см}^{-1}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) имеются полосы поглощения при 800, 884, 1600, 1670 и  $3117\text{ см}^{-1}$ , что характерно для (5). В и.к. спектре продуктов окис-



ления соединения X метапериодатом натрия в присутствии  $\text{OsO}_4$ , имеется полоса поглощения  $1780\text{ см}^{-1}$ , что характерно для  $\gamma$ -лактонов.



### Экспериментальная часть

3-Метил-1-хлорбутadiен-1,2 синтезировали по методу (6).

1-Аллил-2-(бутен-3-ил-1)-4,4-диметил-5-хлорметиленборадициклопентан (IV). Смесь 28,3 г триаллилборана и 21,7 г 3-метил-1-хлорбутadiена-1,2 оставлена при комнатной температуре на 10 суток, по истечении которых реакция проходит практически до конца (исчезновение в и.к. спектре полосы  $1960\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ). При перегонке получено 41,2 г (82%) IV с т. кип.  $56-58^\circ/0,01\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4994.

Найдено %: С 71,02; Н 9,42; В 4,66; Cl 15,12  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BCl}$ . Вычислено %: С 71,07; Н 9,37; В 4,57; Cl 14,98

1-Метокси-2-(бутен-3-ил-1)-4,4-диметил-5-хлорметиленборадициклопентан (V). К 37,5 г IV прибавлено 6,7 мл метанола (1:1). При этом с разогреванием выделилось 3,1 л пропилена. При перегонке получено 34,5 г (95%) V с т. кип.  $85-87^\circ/1\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4950.

Найдено %: С 63,91; Н 8,96; В 4,71; Cl 16,64  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BOCl}$ . Вычислено %: С 63,62; Н 8,90; В 4,77; Cl 15,65

3,3-Диметил-5-диметоксиборилнонен-8-ин-1 (VI). К 87,5 г V, растворенного в 400 мл *n*-гексана, прибавили по каплям при перемешивании смесь 20 мл метанола и 50 мл триэтиламина. Реакция шла с разогреванием. Выпавший солянокислый триэтиламин (49 г) отфильтровали. По отгонке растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получено 74 г (85%) VI с т. кип.  $55-57^\circ/1\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4472.

Найдено %: С 69,83; Н 10,58; В 5,27  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BO}_2$ . Вычислено %: С 70,29; Н 10,44; В 4,86

3,3-Диметил-5-диметоксиборилнонан (VII). В утку поместили 9,7 г соединения VI и 0,2 г платиновой черни. За 6 час. поглотилось 2,9 л  $\text{H}_2$ . При перегонке получено 8 г (82%) VII с т. кип.  $102-103^\circ/11\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4320

Найдено %: С 68,74; Н 12,79; В 4,47  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BO}_2$ . Вычислено %: С 69,43; Н 12,81; В 4,74

3,3-Диметилнонан (VIII). В колбу Фаворского поместили 37 г стеариновой кислоты и 7,2 г соединения VII. При температуре в колбе  $200-210^\circ$  и давлении 20 мм отогналось 3 г (60%) 3,3-диметилнонана VIII, который после обработки 20%  $\text{NaOH}$  и перегонки над натрием имел т. кип.  $61-62^\circ/10\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4200. Лит. данные (5): углеводород (VIII) имеет т. кип.  $83^\circ/29\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4200.

3,3-Диметил-5-оксинонен-8-ин-1 (IX). К 64,7 г VI при перемешивании прибавили 150 мл 20% NaOH, при этом выпал белый осадок. Затем при 0° в течение 2 час. прибавили 35 мл 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; осадок растворился. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 час. при комнатной температуре. Верхний органический слой отделен, водный дважды экстрагирован эфиром. После перегонки продуктов реакции получено 46,6 г (96%) IX с т. кип. 88—90°/10 мм;  $n_D^{20}$  1,4560.

Найдено %: С 78,92; Н 10,96  
C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Вычислено %: С 79,46; Н 10,91

2-(Бутен-3-ил-1)-5-метилентетрагидрофуран (X). При перегонке в вакууме над твердым едким кали 3,3-диметил-5-оксинонен-8-ин-1 (IX) превращается в 2-(бутен-3-ил-1)-5-метилентетрагидрофуран с т. кип. 79—80°/10 мм;  $n_D^{20}$  1,4608.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 III 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2290. <sup>2</sup> Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1923. <sup>3</sup> Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1631. <sup>4</sup> Kenneth N. Campbell, Lawrence T. Eby, J. Am. Chem. Soc., 62, 1792 (1940). <sup>5</sup> G. D. Mekins, J. Chem. Soc., 1953, 4170. <sup>6</sup> Т. А. Фаворская, ЖОХ, 9, 386 (1939).