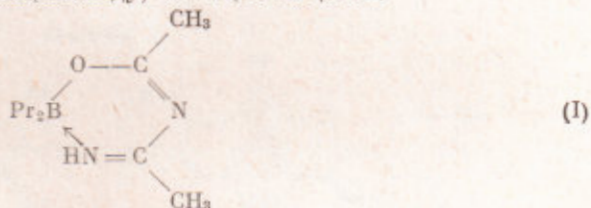


В. А. ДОРОХОВ, Л. И. ЛАВРИНОВИЧ,
член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ

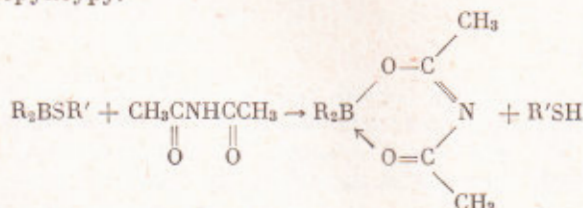
БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ДИАЦЕТАМИД КАК АНАЛОГ АЦЕТИЛАЦЕТОНА В КАЧЕСТВЕ ХЕЛАТООБРАЗОВАТЕЛЯ

Поскольку диацетамид имеет определенное структурное сходство с ацетилацетоном, то можно ожидать, что он способен образовывать хелатные соединения, подобные ацетилацетонатам. Так, Крейхенцель и Стелай синтезировали трис-(диацетамидо)-хром, $\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$, строение которого на основании и.-к. и у.-ф. спектров они сочли аналогичным ацетилацетонату хрома (¹). (В других работах описан ряд комплексных соединений одновалентных и двухвалентных металлов с диацетамидом в качестве лиганда, в которых, однако, металл образует только координационные связи с молекулами диацетамида, связь N—N сохраняется и, следовательно, эти комплексы имеют иное строение, чем ацетилацетонаты (^{2, 3}).)

Одним из наиболее удобных элементов с точки зрения изучения внутрикомплексных соединений является бор, для которого описаны устойчивые β-дикетонаты (⁴⁻⁷), соответствующие производные β-иминокетонов (⁸) и близкие им по строению соединения, полученные конденсацией аминаборанов с нитрилами (⁹). Недавно нам удалось синтезировать из ацетамидодипропилборана и ацетонитрила внутрикомплексный (N-ацетимидоил-α-иминоэтоксид)-дипропилборан (I) (¹⁰), в котором фактически хелатообразующим фрагментом является N-ацетил-ацетамидин, т. е. соединение еще более близкое по структуре диацетамиду, чем ацетилацетон.



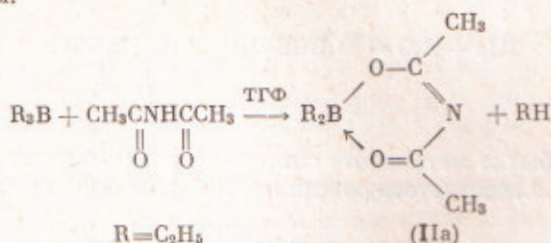
Целью настоящей работы было получение внутрикомплексных соединений бора с использованием диацетамида в качестве хелатообразователя. Нагреванием диацетамида с алкилмеркаптодиалкилборанами, действительно, удалось синтезировать диалкилборил-диацетамидаты (IIa — в), имеющие хелатную структуру.



R = C₂H₅ или C₆H₁₁. II. а) R = C₂H₅; б) R' = n-C₄H₉; в) R = C₆H₁₁.

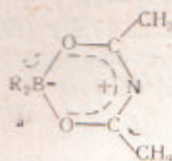
Соединения IIa — в были получены с хорошими выходами (только в случае дибутилборил-диацетамидата выход ниже, так как это соединение трудно очистить от примеси диацетамида, имеющего очень близкую темпера-

туру кипения). Их можно также синтезировать действием диацетамида на триалкилбораны.



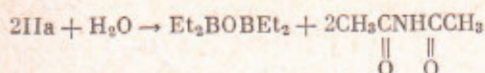
Диалкилборил-диацетамиды представляют собой бесцветные или желтоватые жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения. Определение молекулярного веса криоскопическим и эбулиоскопическим методами дает значения, соответствующие мономерным соединениям. В масс-спектрах II характерны интенсивные пики, соответствующие отрыву алкильной группы от атома бора: у IIa пик с m/e 140 ($M - C_2H_5$). У IIb пик m/e 194 ($M - C_6H_{11}$). В и.-к. спектрах IIa — в отсутствует поглощение в области N—H-связи и в области $1600-1750\text{ см}^{-1}$, характерное для диацетамида, а имеются интенсивные полосы поглощения 1595 см^{-1} и 1476 см^{-1} . Эти данные находятся в соответствии с данными и.-к. спектров диалкилборил-ацетилацетонатов (соответствующие полосы поглощения 1586 и 1528 см^{-1} (⁴)), а также спектра очень близкого к соединениям II по структуре (N-ацетимидоил- α -иминоэтокси)-дипропилборана (I) (соответствующие полосы поглощения: 1625 и 1486 см^{-1}), и указывают на наличие внутренней координационной связи. Последнее подтверждается также спектрами B^{11} я.м.р. соединений IIa — в, которые дают сигнал в сравнительно сильных полях. Так, у IIa в бензоле химический сдвиг равен $-13,1$ м.д. по отношению к $Et_2O \cdot BF_3$; (у диэтилборил-ацетилацетоната химический сдвиг равен $-14,2$ м.д. в тетрагидрофуране (⁷)); у IIб в хлористом метиле: $-13,9$ м.д.; у IIв в декане: $-13,2$ м.д. Химический сдвиг у IIa — в практически не меняется при нагревании веществ до 150° , что говорит об отсутствии в принципе возможного равновесия между хелатной и открытой некоординационной формой. (Выше 160° по данным спектров B^{11} я.м.р. происходят необратимые изменения с образованием в более слабых полях новых сигналов, не исчезающих при охлаждении.) В спектре п.м.р. диэтилборил-диацетамидата в бензоле имеется синглет с $\delta = 1,81$ м.д. (CH_3 -группы, связанные с углеродными атомами кольца) * и мультиплет с центром при $\delta = 0,67$ м.д. (C_2H_5 -группы, связанные с атомом бора) при отношении интегральных интенсивностей $6 : 10$. Аналогично в спектрах соединений IIб и IIв обе CH_3 -группы хелатной части дают сигнал в виде синглета (для IIб в CCl_4 $\delta = 2,10$ м.д., для IIв в CCl_4 $\delta = 2,07$ м.д.). Следовательно, данные спектров п.м.р. ясно указывают на эквивалентность метильных групп, связанных с кольцом, т. е. на симметричное строение хелатных соединений II. Очевидно, структура последних подобна структуре симметричных ацетилацетонатов. Таким образом, полученные результаты подтверждают сходство диацетамида с ацетилацетоном как хелатообразователей в химии элементоорганических соединений.

Следует отметить, однако, что в отличие от ацетилацетонатов, соединения IIa — в чрезвычайно чувствительны к влаге и кислороду. Если спектр B^{11} я.м.р. диэтилборил-диацетамидата снять во влажном диоксане, то вместо сигнала с химическим сдвигом $-13,2$ м.д. появляется сигнал с химическим сдвигом $-54,0$ м.д., характерный для соединений типа R_2BOBR_2 или

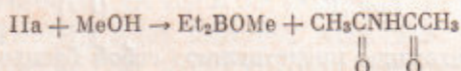


* Для чистого вещества без растворителя синглет при $\delta = 2,09$ м.д.

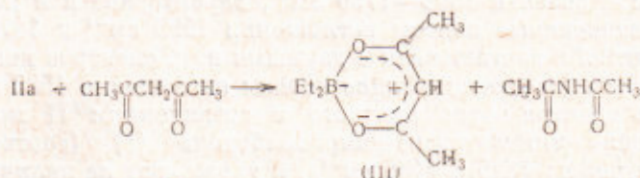
R_2BOR' (¹¹), что указывает на гидролиз исходного вещества:



Аналогично в избытке метилового спирта появляется сигнал с химическим сдвигом $-54,1$ м.д., соответствующий метоксидиэтилборану:



Большая устойчивость ацетилацетонатов по сравнению с диацетамидатами вытекает также из легкости превращения диэтилборил-диацетамидата (IIa) в диэтилборил-ацетилацетонат (III), проходящего с разогреванием при смешении ацетилацетона с IIa.



Экспериментальная часть

Аналогично (¹²) был получен из трициклогексилборана и этилмеркаптана этилмеркаптодициклогексилборан, т. кип. $116-119^\circ$ при 2 мм; n_D^{25} 1,5119.

Найдено %: В 4,70; S 13,39
 $C_{11}H_{27}BS$. Вычислено %: В 4,54; S 13,46

В спектре В¹¹ я.м.р. сигнал при $-73,0$ м.д. по отношению к эфирату трехфтористого бора.

Диэтилборил-диацетамидат (N-ацетил- α -имино-этоксидиэтилборан) (IIa). а) Смесь 15,5 г этилмеркаптодиэтилборана и 12,0 г диацетамида нагревали в вакууме (~ 100 мм рт. ст.) на водяной бане ($30-50^\circ$), собирая выделяющийся этилмеркаптан в ловушку (-78°). Получили 7,5 мл этилмеркаптана. Перегонкой остатка выделили 17,1 г (84%) диэтилборил-диацетамидата с т. кип. $52-56^\circ$ при 6 мм. При повторной перегонке вещество имело т. кип. $56-57^\circ$ при 7 мм; n_D^{20} 1,4406.

Найдено %: С 56,65; Н 9,38; В 6,36; N 8,29
 $C_8H_{16}BNO_2$. Вычислено %: С 56,86; Н 9,54; В 6,36; N 8,28

Мол. вес найден 155 (криоскопия в бензоле), вычислен 169,0. б) Смесь 4 г триэтилборана и 4 г диацетамида в 7 мл абсолютного тетрагидрофурана кипятили 2 часа. Выделилось 0,9 л этана. При перегонке получено 3,7 г

(54%) диэтилборил-диацетамидата с т. кип. 70—73° при 15 мм; n_D^{20} 1,4423.

Дибутилборил-диацетамидат (N-ацетил- α -иминоэтоксидибутилборан) (IIб). Аналогично получили 6,6 мл (83,5%) *n*-гексилмеркаптана и после фракционной перегонки выделили 6,5 г дибутилборил-диацетамидата с т. кип. 104—109° при 8 мм; n_D^{20} 1,4493.

Найдено %: С 64,23; Н 10,74; В 4,87; N 6,03
 $C_{12}H_{24}BNO_2$. Вычислено %: С 64,01; Н 10,74; В 4,81; N 6,22

Следует отметить, однако, что в данном случае вещество трудно очистить от примеси диацетамида (по данным и.-к. спектров и спектров п.м.р. оно содержит обычно 5—10% диацетамида, имеющего близкую температуру кипения).

Дициклогексилборил-диацетамидат (N-ацетил- α -иминоэтоксидициклогексилборан) (IIв). Нагревали смесь 11,5 г этилмеркаптодициклогексилборана и 4,9 г диацетамида при 8 мм рт. ст. до 30—50°. В ловушке получили 3,6 мл этилмеркаптана, а при перегонке остатка выделили 9,4 г (70%) дициклогексилборил-диацетамидата с т. кип. 136—138° при 1 мм; n_D^{23} 1,4938.

Найдено %: С 69,34; Н 10,17; В 3,90; N 5,08
 $C_{12}H_{26}BNO_2$. Вычислено %: С 69,31; Н 10,18; В 3,90; N 5,05

Мол. вес найден 275 (эбуллиоскопия в бензоле), вычислено 277,2.

Диэтилборил-ацетилацетонат (III) из диэтилборил-диацетамидата. К 4 г диэтилборил-диацетамидата в 5 мл гексана прибавили 3,5 мл ацетилацетона. При этом реакционная смесь сильно разогрелась и пожелтела, а также выпал кристаллический осадок диацетамида. Отфильтровали диацетамид, отогнали растворитель, остаток снова фильтровали. Получили 2,2 г диацетамида (идентифицирован по и.-к. спектрам в CH_2Cl_2) и перегонкой остатка — 3,2 г диэтилборил-ацетилацетоната (выход 80%) с т. кип. 88—90° при 14 мм; n_D^{20} 1,4652. (Лит. данные: т. кип. 91,5° при 14 мм, n_D^{23} 1,4662⁽³⁾). В и.-к. спектре интенсивные полосы поглощения при 1590 и 1530 cm^{-1} . В спектре В¹¹ я.м.р. в гексане сигнал с химическим сдвигом при —13,5 м.д., совпадающий с сигналом этого же вещества, синтезированного встречным слиянием из триэтилборана и ацетилацетоната по описанному методу⁽⁵⁾.

Авторы выражают благодарность за снятие спектров В. С. Богданову, М. Н. Бочкаревой, В. И. Каденцеву, А. Д. Наумову и И. П. Яковлеву.

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

Поступило
28 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. S. Kraihanzel, D. N. Stehly, *Inorg. Chem.*, **6**, 277 (1967). ² C. S. Kraihanzel, S. C. Grenda, *Inorg. Chem.*, **4**, 1037 (1965). ³ P. S. Gentile, T. A. Shankoff, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **29**, 1393 (1967). ⁴ Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 1883. ⁵ R. Köster, G. W. Rotermund, *Lieb. Ann.*, **689**, 40 (1965). ⁶ M. F. Hawthorne, M. Reintjes, *J. Org. Chem.*, **30**, 3851 (1965). ⁷ L. H. Toporcer, R. E. Dessy, S. I. E. Green, *Inorg. Chem.*, **4**, 1649 (1965). ⁸ M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *Tetrahedron Letters*, № 16, 907 (1964). ⁹ В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, *ДАН*, **187**, 1300 (1969). ¹⁰ Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 1446. ¹¹ H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **99**, 1049 (1966). ¹² Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, *ЖОХ*, **31**, 160 (1961).