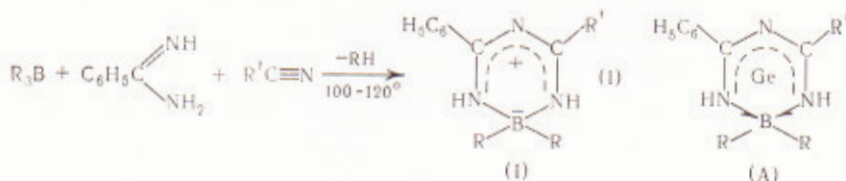


Член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ, В. А. ДОРОХОВ,
В. И. СЕРЕДЕНКО

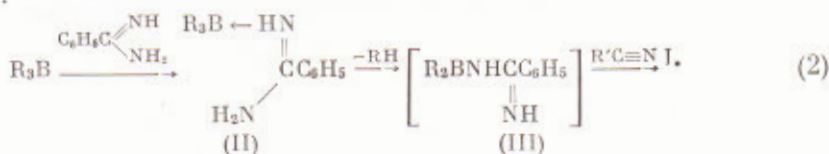
ДИАЛКИЛБОРИЛ-ИМИДОИЛАМИДИНАТЫ

В предыдущих работах сообщалось о хелатных соединениях бора, в которых хелатообразующими лигандами являются N-ациламидины^(1, 2) и диацетамид⁽³⁾. Данное исследование посвящено диалкилборил-имидоиламидинатам, в которых аналогичную роль играют имидоиламидины. Нагреванием смеси бензамидина, бензонитрила и соответствующего триалкилборана с хорошими выходами получены представители этого типа соединений — диалкилборил-бензимидоилбензамидинаты (Ia — в). Возможно, более точно отражающей строение последних является структура А с полукоординационными связями N → В⁽⁴⁾.

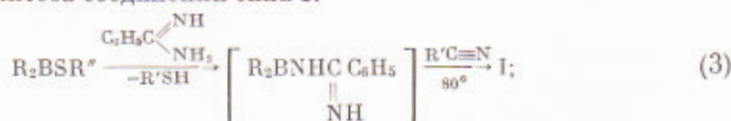


а) R = n-C₃H₇, R' = C₆H₅; б) R = изоп-C₃H₇, R' = C₆H₅; в) R = n-C₄H₉, R' = C₆H₅

Реакцию, выраженную здесь в общем виде уравнением (1), можно сравнить с реакцией триалкилборанов с амидами карбоновых кислот и нитрилами⁽²⁾, при которой промежуточными веществами являются ациламинодиалкилбораны, присоединяющиеся затем к нитрилам⁽¹⁾. В случае же бензамидина первоначально образуется комплекс с триалкилбораном (II)*, который при нагревании отщепляет алкан, а получающийся при этом бензимидоиламинодиалкилборан (III) присоединяется к бензонитрилу:



Другой путь синтеза соединений типа I:



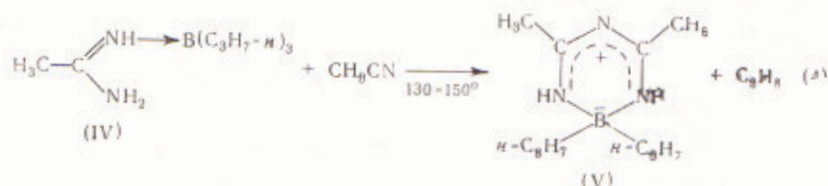
г) R = n-C₃H₇, R' = CH₃; д) R = n-C₄H₉, R' = CH₃,

удобен для низкокипящих нитрилов. Здесь исходными веществами являются алкилмеркаптодиалкилбораны, которые при действии бензамидина

* Образование комплекса бензамидина с три-*n*-пропилбораном подтверждено данными спектров В¹¹ я.м.р. (химический сдвиг комплекса в С₂Н₅ОН равен +5,4 м.д. по отношению к (С₂Н₅)₃О·BF₃, т. е. находится в области, характерной для координационных соединений бора).

отщепляют меркаптан с образованием соединений III. Нагревание последних с ацетонитрилом дает диалкилборил-бензимидазолацетамидинаты (I г — д).

Применение алифатических амидинов в синтезе имидазоламидиновых хелатов бора казалось затруднительным, так как они неустойчивы и получение их в чистом виде сложно (см., например, об изолировании ацетамидина в виде основания (²)). Однако нам удалось выделить комплексное соединение ацетамидина с три-*n*-пропилбораном (IV) путем последовательной обработки метанольного раствора солянокислого ацетамидина метилатом натрия и три-*n*-пропилбораном. Из комплекса IV оказалось возможным получать имидазоламидинаты нагреванием его с нитрилами при 130—150°. Из IV и ацетонитрила синтезирован таким путем ди-*n*-пропилборил-ацетимидазолацетамидинат (V). Аналогично действием бензонитрила на комплекс IV получен ди-*n*-пропилборил-бензимидазолацет-



амидинат (Iг), синтезированный так же, как было указано выше, по схеме (3). Таким образом, для синтеза диалкилборил-имидазоламидиновых могут быть применены амидины как ароматического, так и алифатического ряда.

Соединения Ia — д и V представляют собой кристаллические вещества, которые хорошо растворимы в бензоле, эфире, спирте, слабее — в гексане и изопентане и не растворимы в воде. Строение их подтверждено и.к. спектрами H¹ и B¹¹ я.м.р. Так, в спектрах B¹¹ я.м.р. исследованных здесь хелатов наблюдается сигнал в сильном поле (химический сдвиг от +1 до +4 м.д.). Положение сигнала почти не меняется при повышении температуры. Более того, даже при нагревании соединения Id до 180°, химический сдвиг сигнала в его спектре остается равен +1,4 м.д. и не появляется каких-либо новых сигналов, что свидетельствует о высокой термической устойчивости хелатов этого типа. В и.к. спектрах соединений Ia — д и V (разбавленные растворы в CCl₄ или CH₂Cl₂) в области валентных колебаний NH имеется только одна резкая интенсивная полоса около 3400 см⁻¹. Интенсивные полосы 1610 и 1480—1490 см⁻¹, по-видимому, характеризуют систему сопряженных кратных связей в кольце. В у.ф. спектрах соединений Ia — в наблюдается поглощение с максимумами при 256—258 мμ (ε = 25000—29000) и 362—370 мμ (ε = 1230—1480), а в спектре соединения V — с максимумами при 244 мμ (ε = 663) и 308 мμ (ε = 1570). Полностью соответствуют структурам I и V спектры п.м.р. синтезированных хелатов. Метильные группы в V дают сигнал в виде синглета с δ = 2,01 м.д., что говорит о равноценности обеих CH₃-групп и, следовательно, симметричном строении имидазоламидиновых, как это изображается структурами I и V. Оба протона, связанные с атомами азота, дают также синглет в области 6,0—6,6 м.д. (положение сигнала в некоторой степени зависит от концентрации раствора). Из прочих полученных данных следует отметить также сравнительно невысокое значение дипольного момента (1,88 D), измеренного для соединения Ia.

Имидазоламидинаты Ia — д и V стабильны на воздухе и не гидролизуются при кипячении с водой и щелочами. При действии соляной кислоты они образуют соли I·HCl и V·HCl, из которых обработкой щелочами или NaHCO₃ можно выделить обратно исходное соединение. Подробнее об этом мы сообщим в одной из последующих публикаций.

Особо следует остановиться на комплексе три-*n*-пропилборана с ацетамидином (IV), представляющим среди многочисленных координационных соединений бора первый пример комплекса с амидином в качестве лиганда. Между тем, амидины — сильные основания, и использование их как лигандов в химии координационных соединений, несомненно, заслуживает внимания.

Ацетамидин-три-*n*-пропилборан (IV) — кристаллическое вещество (т. пл. 24—26°), хорошо растворимое в спирте, бензоле, эфире и несколько слабее — в изопентане. В спектре В¹¹ я.м.р. этого соединения сигнал находится в сильном поле и имеет химический сдвиг +6,7 м.д. (раствор в эфире при ~20°). При нагревании вещества сигнал несколько смещается в сторону слабого поля, а выше 120° появляется второй сигнал, что указывает на разложение комплекса. Ниже 100° соединение IV может быть перегнано в вакууме, но при этом не удается избежать незначительной примеси продукта разложения вещества.

В и.к. спектре комплекса IV (раствор в CCl₄) в области валентных колебаний NH имеются три интенсивные резкие полосы: 3524, 3410 и 3390 см⁻¹. Первую из них следует отнести к асимметричным колебаниям NH₂-группы, а две другие полосы — к симметричным колебаниям NH₂ и к колебаниям NH в >C=NH-группе. Далее, в спектре имеется интенсивная полоса 1662 см⁻¹ (ν(C=N)) и полоса 1608 см⁻¹ (δ(NH₂)). В спектре расплавленного соединения положение полос и их характер практически не меняются по сравнению со спектром раствора. Это указывает на отсутствие ассоциации за счет образования водородных связей.

Значения ν(NH) у IV довольно высоки и дают основания полагать, что в комплексообразовании участвует атом азота >C=NH-группы амидина. Если бы координация имела место по NH₂-группе, то можно было бы ожидать более низких частот NH из-за уменьшения *s*-характера орбит азота в связях NH.

В спектре п.м.р. (раствор IV в CCl₄) интенсивности синглета от протонов CH₃-группы, связанной с амидиновой группировкой, с δ = 2,02 м.д. и широкого сигнала от азотных протонов с δ = 5,43 м.д. относятся как 1,1 : 1.

Таблица 1

Диалкилборил-бензимидамоламидинаты (I)

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула	Элементарный анализ, %			
						C	H	B	N
а	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	78	89—93	C ₂₀ H ₂₈ BN ₃	75,20	8,28	3,32	12,99
						75,23	8,22	3,39	13,16
б	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	80	117—121	C ₂₀ H ₂₈ BN ₃	75,15	8,02	3,22	12,98
						75,23	8,22	3,39	13,16
в	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	72	86—89	C ₂₂ H ₃₂ BN ₃	76,23	8,66	3,24	12,29
						76,06	8,73	3,11	12,10
г	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	66	88—92	C ₁₅ H ₂₄ BN ₃	70,03	9,23	4,30	16,48
						70,06	9,41	4,20	16,34
д	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	68	69—73	C ₁₇ H ₂₈ BN ₃	71,37	9,85	4,03	14,86
						71,56	9,91	3,79	14,73

Примечания. Выход указан на взятый бензамидин. Числа над чертой — найдено, под чертой — вычислено.

Аналогично комплексу IV был получен также ацетамидин-триэтилборан, однако в чистом виде последний не выделялся и не исследовался.

Диалкилборил-бензимидазилбензамидинаты (Ia — в). Смесь 0,050 моля бензамидина, 0,055 моля бензонитрила и 0,055 моля соответствующего триалкилборана нагревали при 100—120° до прекращения выделения газа (в течение 6—8 час. выделялось ~0,05 моля соответствующего алкана). При охлаждении до ~20° реакционная смесь закристаллизовывалась. Кристаллы диалкилборил-бензимидазил-бензамидината промывали на фильтре изопентаном или перекристаллизовывали из гексана (см. табл. 1).

Диалкилборил-бензимидазил-ацетамидинаты (Iг — д). Смесь 0,050 моля бензамидина и 0,055 моля соответствующего *n*-бутилмеркаптодиалкилборана нагревали на водяной бане (70—100°) в вакууме (~70 мм рт. ст.), отгоняя бутилмеркаптан. К остатку затем добавляли избыток ацетонитрила и смесь нагревали в течение часа при 70—90°. После отгонки в вакууме избытка ацетонитрила выпадали кристаллы диалкилборил-бензимидазил-ацетамидината, которые промывали изопентаном или перекристаллизовывали из гексана (см. табл. 1).

Ацетамидин-три-*n*-пропилборан (IV). К раствору 3,8 г солянокислого ацетамидина в 25 мл абсолютного метанола при охлаждении до (20—10°) и при перемешивании добавили по каплям раствор метилата натрия (из 1 г Na в 20 мл CH₃OH). Перемешивание продолжали еще полчаса при 0—5°. Затем реакционную смесь вновь охладили до —20° и по каплям прибавили 5,8 г трипропилборана. Постепенно нагрели смесь до комнатной температуры и продолжали перемешивание еще полчаса. В вакууме отогнали метанол, к остатку добавили 10 мл изопентана и отфильтровали от хлористого натрия. Из фильтрата в вакууме отогнали изопентан и кристаллический остаток промыли на фильтре изопентаном (при охлаждении). Получили 4,7 г (60%, считая на взятую соль ацетамидина) ацетамидин-три-*n*-пропилборана с т.пл. 24—26°. Соединение IV имеет т. кип. 78—80° (0,1 мм), но при перегонке приобретает незначительную примесь продуктов разложения (по данным и.к. спектров). Анализы веществ IV, V удовлетворительны.

Ди-*n*-пропилборил-ацетимидазил-ацетамидинат (V). Нагрели до 130° 9 г ацетамидин-трипропилборана и прибавляли по каплям 2,5 г ацетонитрила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси сохранялась равной 130—150°. Выделившиеся при охлаждении кристаллы перенесли на фильтр и промыли изопентаном. Получили 6,9 г (78%) ди-*n*-пропилборил-ацетимидазил-ацетамидината, т.пл. 115—118° (из гексана).

Ди-*n*-пропилборил-бензимидазил-ацетамидинат (Iг) из ацетамидинтрипропилборана. Аналогично предыдущему опыту, из 2,9 г ацетамидин-трипропилборана и 3 мл бензонитрила получили 2,6 г (67%) ди-*n*-пропилборил-бензимидазил-ацетамидината, по и.к. спектрам и спектру В¹¹ я.м.р. идентичного веществу, синтезированному из бутилмеркаптодипропилборана, бензамидина и ацетонитрила (см. выше).

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

Поступило
2 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1446.
² Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 201. ³ В. А. Дорохов, Л. И. Лавринович, Б. М. Михайлов, ДАН, 175, 1100 (1970).
⁴ Б. М. Михайлов, Химия бороводородов, «Наука», 1967, стр. 81. ⁵ M. Davies, A. E. Parsons, Chem. and Ind., 1958, 628.