

УДК 547.344

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ, Т. К. БАРЫШНИКОВА,
В. С. БОГДАНОВ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ЭФИРЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ

Согласно данным (¹, ²), при действии циклопентадиенилмагнийбромидом на эфират трехфтористого бора в зависимости от соотношения реагентов получается три-(циклопентадиенил)-боран или дифтор-(циклопентадиенил)-боран. Наши попытки воспроизвести синтез три-(циклопентадиенил)-борана с соблюдением всех условий, указанных в работе (¹), приводили лишь к получению полимерных продуктов. В кратком сообщении о синтезе циклопентадиенильных замещенных боразола (³) не приведены условия эксперимента и доказательства строения полученных соединений.

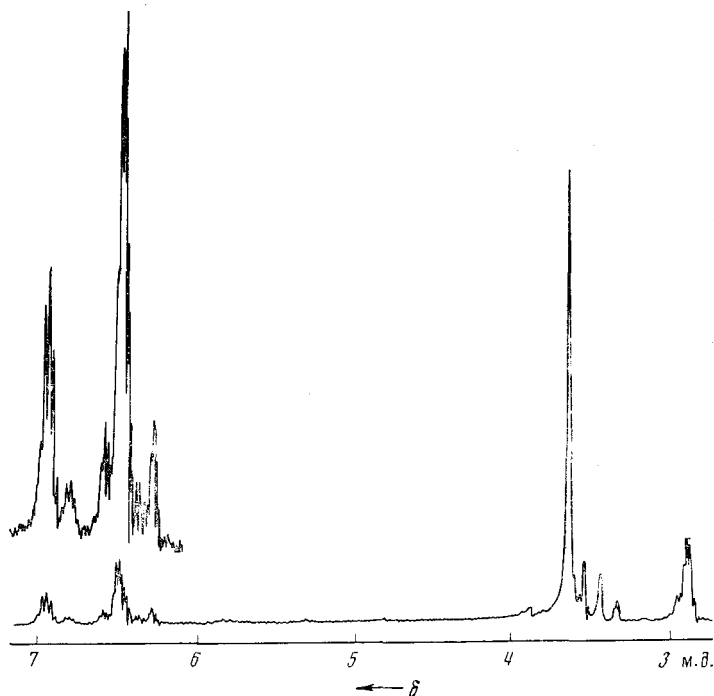


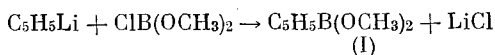
Рис. 1. Спектр п.м.р. соединения 1 в C_6F_6 (20 об.%)

Нами осуществлен синтез эфиров циклопентадиенилборной кислоты взаимодействием циклопентадиенильных соединений лития или натрия и хлордиалкоксиборанов. Реакция циклопентадиениллития с хлордиметоксибораном проводилась в эфирной среде при температуре не выше -5° . Для отделения солей лития к частично сконцентрированному раствору добавлялся *n*-гексан, соли отфильтровывались и из фильтрата перегонкой был выделен диметиловый эфир циклопентадиенилборной кислоты (I) с 36%

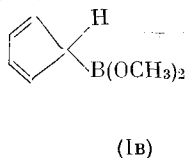
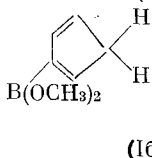
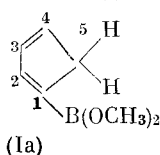
выходом (т. кип. 44—48/7 мм, n_D^{20} 1,4734).

Найдено %: С 60,84; Н 8,05; В 7,94
 $C_7H_{11}BO_2$. Вычислено %: С 60,92; Н 8,03; В 7,84

Мол. вес. найдено 137; вычислено 138.



Полученный эфир I был подробно исследован методами я.м.р. и и.к. спектроскопии, так как при установлении его строения необходимо было считаться с возможной изомерией, обусловленной положением $(CH_3O)_2B$ -группы в циклопентадиенильном кольце (Ia, Ib, Iv).



Известно, что σ -циклопентадиенильные соединения металлов существуют как 5-замещенные изомеры, а некоторые циклопентадиенильные производные кремния в виде смеси всех трех изомеров (⁴, ⁵).

Спектр и.м.р. диметилового эфира циклопентадиенилборной кислоты в C_6F_6 (20 об. %) содержит (рис. 1) мультиплеты при 2,89, 6,50 и 6,95 и синглет при 3,59 м.д. (от TMS) с относительными интегральными интенсивностями 2 : 2 : 1 : 6. Химические сдвиги мультиплетов при 6,95 и 6,50 м.д., а также менее интенсивных мультиплетов при 6,29 и 6,80 м.д. характерны для олефиновых протонов, а мультиплет при 2,89 и менее интенсивный мультиплет при 2,96 м.д. — для протонов CH_2 -группы в циклопентадиене (⁶) и в метилдихлорсилилциклопентадиене (⁴, ⁵). Синглет при 3,59 м.д. относится к протонам метокси-группы при атоме бора. Таким образом, соединение I содержит два винильных изомера в соотношении 10 : 1 по данным относительных интегральных интенсивностей. Изомера Iv не было обнаружено.

При наложении сильного радиочастотного поля на резонансной частоте протонов CH_2 -группы основного изомера спиновая система $ABXY_2$ упрощается до системы ABX (рис. 2). Расчет последней дает следующие значения параметров: $\delta_A = 6,54$, $\delta_B = 6,46$ и $\delta_X = 6,95$ м.д., $J_{AB} = 5,20$, $J_{AX} = 1,05$ и $J_{BX} = 1,95$ гц. При наложении сильного радиочастотного поля на резонансной частоте протонов группы $-CH_A = CH_2-$ получено значение константы $J_{XY_2} = 1,40$ гц. На рис. 2 и 3 видно, что в условиях двойного протон-протонного резонанса аналогичным образом изменяются спектры и изомера, содержащегося в меньшем количестве, но из-за

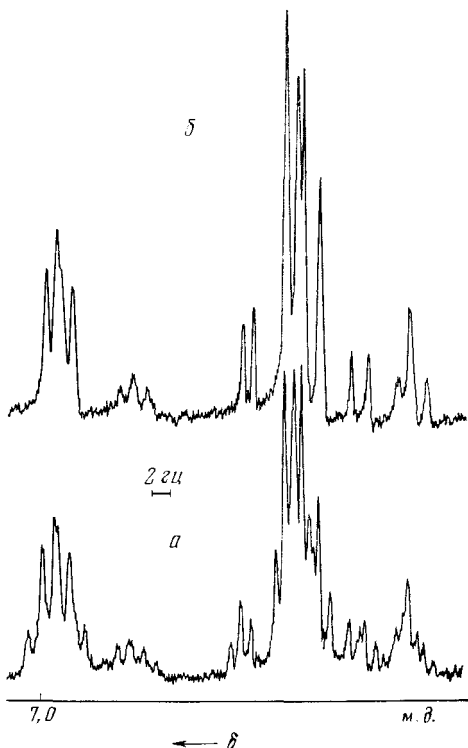


Рис. 2. Спектр олефиновых протонов соединения I: а — монопорезонанс; б — $\{H^1\} - H^1$ -резонанс: облучение на резонансной частоте протонов CH_2 -группы

малой концентрации последнего была измерена только J_{HX} , которая оказалась равной 0,90 гц (рис. 3). На рис. 4 представлен спектр протона H_X в условиях монорезонанса и двойного гетероядерного резонанса $\{\text{B}^{11}\} - \text{H}^1$. Этот эксперимент показывает, что линии H_X уширены квадрупольной релаксацией ядер B^{11} . По предложенному ранее методу ⁽⁷⁾, из уширения линий протонного спектра (0,25 гц) и ширины линии бора в спектре я.м.р. B^{11} (159 гц, химический сдвиг равен -25,0 м.д. от $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$) была определена константа спин-спинового взаимо-

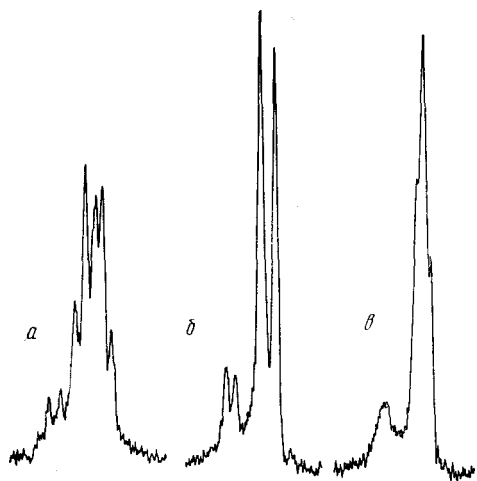


Рис. 3. Спектр протонов CH_2 -группы соединения I: а — монорезонанс; б — $\{\text{H}^1\} - \text{H}^1$ -резонанс: облучение на резонансной частоте протонов группы $-\text{CH}=\text{CH}-$; в — $\{\text{H}^1\} - \text{H}^1$ -резонанс: облучение на резонансной частоте протонов $=\text{CH}_\text{X}$

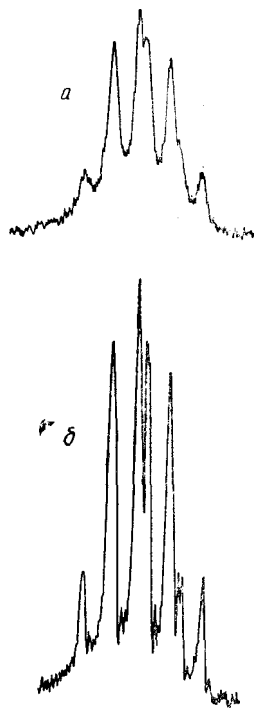


Рис. 4. Спектр протона $=\text{CH}_\text{X}$ соединения I: а — монорезонанс; б — при облучении сильным радиочастотным полем ядер B^{11}

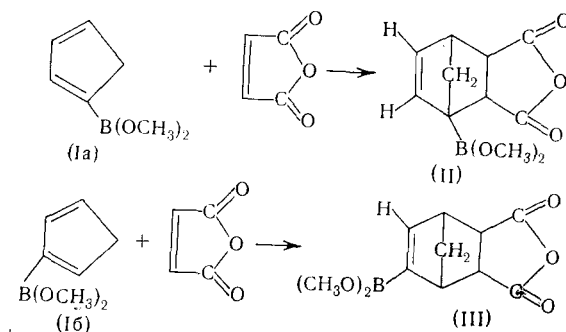
действия $J_{\text{B}^{11}-\text{H}^1}$ равная 2,8 гц, что указывает на соседнее расположение атомов бора и H_X при двойной связи. В условиях двойного $\{\text{B}^{11}\} - \text{H}^1$ резонанса, так же как и для основного изомера, происходит сужение линий сигнала олефинового протона другого изомера ($\delta = 6,80$ м.д.).

Анализ спектров растворов соединения I (в CCl_4 50 об.%) показывает, что в этом случае происходит практически полное совпадение сигналов H_A и H_B ($\delta = 6,53$ м.д.), вследствие чего сигнал от H_X при наложении сильного радиочастотного поля на резонансной частоте протонов CH_2 -группы представляет собой триплет с величиной константы 1,50 гц, которая равна среднему арифметическому значению из J_{AX} и J_{BX} , что указывает на положительный знак констант J_{AX} и J_{BX} . Остальные сигналы также несколько сдвинуты в слабое поле (7,07 и 3,05 м.д.) по сравнению с раствором в C_6F_6 .

В и.к. спектре диметилового эфира циклопентадиенилборной кислоты имеются полосы поглощения 1615, 1580, 1510 cm^{-1} (циклопентадиенильное кольцо), 3060, 3085 и 3115 cm^{-1} ($=\text{CH}$ -валентные колебания), интенсивная полоса поглощения в области 1350 cm^{-1} ($\text{B}-\text{O}$). Интенсивность полосы 1580 cm^{-1} резко возрастает по сравнению с незамещенным циклопентадиеном ⁽⁸⁾. Такое изменение валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ характерно для соединений бора, содержащих группировку $\text{B}-\text{C}=\text{C}$ ⁽⁹⁾.

Диметилловый эфир циклопентадиенилборной кислоты легко вступает в реакцию Дильса — Альдера в качестве диена, что позволило нам установить строение изомера, присутствующего в смеси в преобладающем коли-

честве. Конденсация с малеиновым ангидридом изомера Ia должна привести к соединению II, а изомера Ib — к соединению III.



В мягких условиях (10—15°) в эфирной среде была проведена реакция с малеиновым ангидридом, при этом с выходом 87% был выделен продукт, представляющий собой белое кристаллическое вещество.

Найдено %: С 55,57; Н 5,39; В 4,46
 $C_{11}H_{13}BO_5$. Вычислено %: С 55,97; Н 5,55; В 4,58

Мол. вес. найден 231, вычислен 236.

Данные и.к. спектров и спектров я.м.р. указывают, что продукт конденсации имеет строение II. В и.к. спектре отсутствует интенсивное поглощение борвинильной связи в области 1500—1600 cm^{-1} . В спектре п.м.р. имеется уширенный сигнал при 6,27 м.д. от двух олефиновых протонов аддукта (в норборнене $\delta = 5,94$ м.д. (6)).

Диметиловый эфир циклопентадиенилборной кислоты легко гидролизуется, устойчив по отношению к метанолу (до 50°), не дает комплекса с пиридином. Эфир I способен димеризоваться при комнатной температуре (за двое суток он превращается в димер на 85%). При температуре около —70° димеризация не наблюдается в течение длительного времени.

Из циклопентадиенилнатрия и хлор-ди-*n*-пропоксиборана при ~0° в тетрагидрофуране с выходом 21% был получен ди-*n*-пропиловый эфир циклопентадиенилборной кислоты (IV) с т. кип. 54—58°/2 мм, n_d^{20} 1,4636.

Найдено %: С 67,61; Н 9,64; В 5,88
 $C_{11}H_{19}BO_2$. Вычислено %: С 68,07; Н 9,86; В 5,57

Аналогично из циклопентадиенилнатрия и 2-хлор-1,3,2-диоксиборинана был осуществлен синтез триметилендиокси-(циклопентадиенил)-борана (V) с т. кип. 84—89°/3 мм, n_d^{20} 1,4860, (выход 45%).

Триметилендиокси-(циклопентадиенил)-боран димеризуется еще легче, чем диметилый эфир I. Уже по истечении суток при ~20° он превращается в димерный продукт, представляющий собой белое кристаллическое вещество.

Для получения соединений в мономерной форме все операции по синтезу и выделению продуктов проводились по возможности при низкой температуре.

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

Поступило
 21 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин, ДАН, 135, 84 (1960). ² R. Riem-schneider, K. Heymons, Monatsh. Chem., 92, 1080 (1961). ³ V. Gutmann, A. Meller, E. Schaschel, J. Organomet. Chem., 2, 287 (1964). ⁴ N. M. Sergejev, G. I. Avramenko, Iu. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem., 22, 63 (1970). ⁵ N. M. Sergejev, G. I. Avramenko, Iu. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem., 22, 79 (1970). ⁶ Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия высокого разрешения, 2, М., 1969. ⁷ V. S. Bogdanov, A. V. Kessenikh, V. V. Negrebet-sky, J. Magnetic Resonance, 5, № 1, 145 (1971). ⁸ K. E. Blick, J. W. De Haan, K. Niedenzu, Spectrochim. acta, A, 26, № 12, 2319 (1970). ⁹ Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2465.