

УДК 547.819

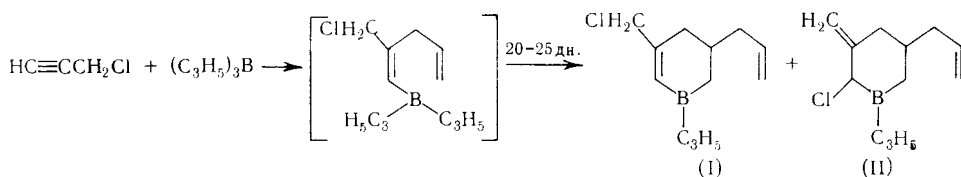
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ, Б. И. БРЯНЦЕВ,
Т. К. КОЗМИНСКАЯ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕАКЦИЯ ТРИАЛЛИЛБОРАНА С ПРОПАРГИЛХЛОРИДОМ

Как было найдено одним из нас (¹), реакция триаллилборана с различными ацетиленовыми соединениями протекает через три последовательных стадии с образованием соответственно замещенных диаллил-(пентадиен-1,4-ил-1)-борана, 1,5-диаллил-1-борадициклогексена-2 и 3-аллил-3-борадицикло-(3,3,1)-нонена-6.

С целью дальнейшего изучения влияния природы заместителя в ацетиленовом соединении на течение аллилбор-ацетиленовой конденсации нами было проведено исследование реакции между триаллилбораном и пропаргилхлоридом. Оказалось, что эти вещества, взятые в эквимолекулярном соотношении, очень медленно реагируют при комнатной температуре и для завершения реакции (о чем можно судить по изменению интенсивности полосы $\nu\text{HC}\equiv$ в и.-к. спектре) требуется около 20—25 дней. По истечении этого времени реакционная смесь содержит главным образом продукт второй стадии реакции — 3-хлорметил-1,5-диаллил-1-борадициклогексен-2 (I) (образующийся путем циклизации продукта первой стадии процесса — диаллил-(2-хлорметил-пентадиен-1,4-ил-1)-борана) и продукт его аллильной перегруппировки (около 20%) — 2-хлор-1,5-диаллил-3-метил-1-борадициклогексан (II) с небольшой примесью продукта третьей стадии реакции — 7-хлорметил-3-аллил-3-борадицикло-(3,3,1)-нонена-6 (XII).

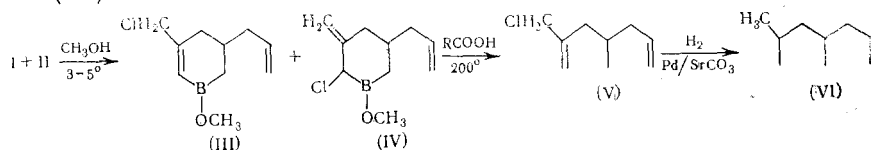


При выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре соотношение изомеров I и II меняется и по истечении 100 дней составляет 2:3, причем содержание в смеси соединения XII значительно возрастает. Об относительном содержании в продуктах реакции соединений I и II удается судить по данным спектров п.м.р., в которых имеются два синглета при 4,00 и 3,78 м.д., отвечающих соответственно химическим сдвигам протонов в группе ClCH_2 — (соединение I) и в группе $-\text{B}-\text{CHCl}$ — (соединение II), а также синглет при 6,27 м.д. от винильного протона в группе $-\text{B}-\text{CH}=\text{C}$ (по отношению к ТМС).

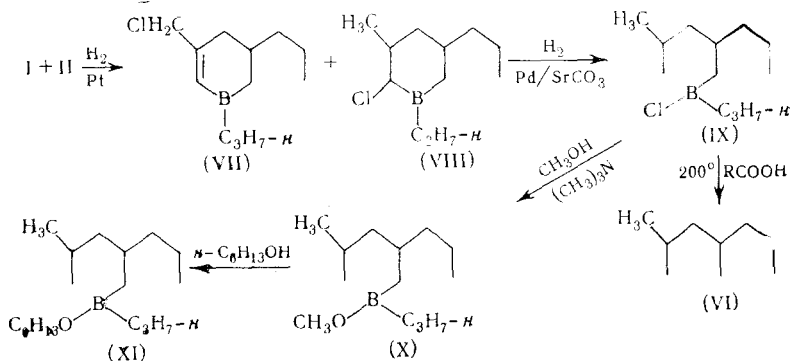
Строение соединений I и II было доказано рядом следующих превращений. При действии метапола (3—5°) на смесь соединений I и II (4:1) с выделением 1 моля пропилена образуется смесь 3-хлорметил-4-метокси-5-аллил-1-борадициклогексена-2 (III) и 2-хлор-1-метокси-5-аллил-3-метил-1-борадициклогексана (IV) (т. кип. смеси 77—77,5° при 2 мм; d_4^{20} 1,0350). Спектр п.м.р. смеси соединений III и IV содержит следующие основные сигналы, отвечающие их строению: два синглета от $-\text{B}-\text{OCH}_3$ -группы при 3,60 (соединение III) и 3,55 м.д. (соединение IV), синглеты при 3,96

(ClCH_2-), 3,83 ($-\text{CHCl}-$) и сигналов от 5,76 м.д. от протона в группе $-\text{B}-\text{CH}=\text{C}-$. Из соотношения интенсивностей протонов в группах ClCH_2- и $-\text{CHCl}-$ вытекает, что соотношение III : IV остается равным соотношению исходных I и II. Кроме того, в спектре п.м.р. имеется синглет при 3,52 м.д. от $-\text{B}-\text{OCH}_3$ -группы и дублет при 5,74 м.д. ($J = 5,0$ гц) от винильного протона в бициклическом соединении XIV, получившемся при метанолизе соединения XII.

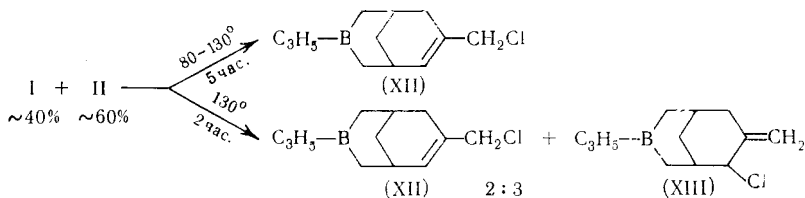
Ацидолиз соединений III и IV стеариновой кислотой при 200° приводит к 2-хлорметил-4-метил-гептадиену-1,6 (V) с примесью мезитилена, образующегося из бициклического соединения XIV. Соединение V было выделено в индивидуальном виде с помощью г.ж.х. (т. кип. $73-74,5^\circ$ при 17 мм; n_D^{20} 1,4614; d_4^{20} 0,9789). В спектре п.м.р. соединения V (35% раствор в CCl_4) содержатся: дублет при 0,89 м.д. ($\text{CH}_3-\text{C}-$ $J = 6,0$ гц), мультиплет в области 1,4—2,4 м.д. ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2-$), дублет с химическим сдвигом 3,95 м.д. от протонов ClCH_2- ($J = 1,0$ гц), три мультиплета с центрами при 4,91, 5,04 и 5,16 м.д. от метиленовых протонов двойной связи, тонко разрешенный мультиплет в области 3,5—6,0 м.д. ($=\text{CH}-$). При гидрировании над Pd / SrCO_3 соединение V превращается в 2,4-диметилгептан (VI).



Другой цикл превращений соединений I и II включал постадийное их гидрирование. При гидрировании над Pt-чернью происходит присоединение водорода по кратным $\text{C}=\text{C}$ -связям без затрагивания циклической двойной связи и атомов хлора, в результате чего из соединения I получается 3-хлорметил-1,5-ди-*n*-пропил-1-борапциклогексен-2 (VII), а из соединения II — 2-хлор-3-метил-1,5-ди-*n*-пропил-1-борапциклогексан (VIII). Смесь соединений VII и VIII имеет т. кип. 84° при 2 мм. В и.к. спектре этой смеси наблюдается полоса поглощения 1607 см^{-1} ($\text{BC}=\text{C}-$ в соединении VII), отсутствует поглощение в области 3075 см^{-1} ; в спектре п.м.р. наблюдается синглет при 6,27 м.д. ($-\text{BCH}=\text{C}-$), синглет при 4,00 м.д. от протонов в группе ClCH_2- (соединение VII), уширенный синглет при 3,78 м.д. $-\text{CHCl}-$ (соединение VIII). Гидрирование соединений VII и VIII над Pd/ SrCO_3 сопровождается замещением хлора на водород и расщеплением циклов по $-\text{B}-\text{C}-$ и $-\text{B}-\text{CHCl}-$ связям с образованием хлор-*n*-пропил-(2-*n*-пропил-4-метил-пентил-1)-бора (IX). Соединение IX при ацидолизе превращается в 2,4-диметилгептан (VI), а метанолиз его в присутствии триметиламина приводит к метиловому эфиру *n*-пропил-(2-*n*-пропил-4-метил-пентил-1)-борной кислоты (X), который при переэтерификации *n*-гексиловым спиртом дает *n*-гексиловый эфир *n*-пропил-(2-*n*-пропил-4-метил-пентил-1)-борной кислоты (XI) (т. кип. $73-77^\circ$ при 0,02 мм; n_D^{20} 1,4431; d_4^{20} 0,9637).

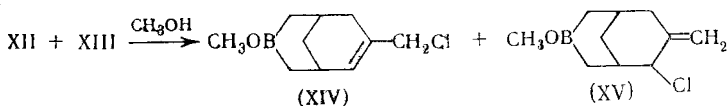


Необходимо указать, что 2,4-диметилгептан, получающийся при ацидoлизе соединения IX, содержит около 5% цис-1,3,5-триметилциклогексана (XIX). Происхождение последнего связано с присутствием, как отмечалось выше, в смеси I и II небольшого количества 7-хлорметил-3-аллил-3-борабицикло-(3,3,1)-нонена-6 (XII), что указывает на способность соединения I циклизоваться уже при комнатной температуре. Как было установлено, при 120—130° процесс циклизации I в XII значительно ускоряется, причем в этих условиях соединение II также претерпевает циклизацию, превращаясь в 6-хлор-3-аллил-7-метилден-3-борабицикло-(3,3,1)-нонан (XIII). Соотношение образующихся при этом соединений XII и XIII оказывается приблизительно таким же, как и соотношение в исходной смеси соединений I и II. Если же смесь соединений I и II выдерживать сначала при 80° в течение 3 час., а затем реакционную массу постепенно нагревать до 130° в течение 3 час., то главным продуктом реакции является соединение XII (т. кип. 77—79° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,5196; d_4^{20} 1,032), содержащее только в небольшом количестве (около 5%) примесь соединения XIII. Из этого можно сделать вывод, что при указанном режиме нагревания соединение II только в малой степени циклизуется в соединение XIII, главная же его масса претерпевает изомеризацию в соединение I, которое и превращается в соединение XII. Следует указать, что соединение XIII не способно даже при нагревании изомеризоваться в соединение XII.



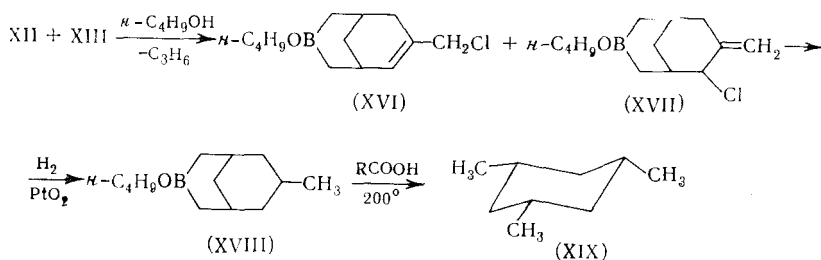
Соединение XII при метанолизе превращается в 7-хлорметил-3-метокси-3-борабицикло-(3,3,1)-нонен-6 (XIV) (т. кип. 76,5—77,5° при 3 мм, n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 1,0555).

Если же реакцию между триаллилбораном и пропаргилхлоридом проводить при 130°, медленно (в течение 2—3 час.) прибавляя хлорид к нагретому борану, то получается смесь соединений XII и XIII в соотношении 75 : 25 (т. кип. 83—86° при 3 мм; n_D^{20} 1,5160; d_4^{20} 1,007). Спектры п.м.р. соединений XII и XIII характеризуются синглетом при 3,80 м.д. от двух протонов в группе SiCH_2- (соединение XII), мультиплетом с центром при 4,13 м.д. от протонов $-\text{CHCl}-$ (соединение XIII), дублетом с химическим сдвигом 5,75 м.д. от протона $-\text{CH}=(J=5,0 \text{ гц})$. При действии метанола на смесь соединений XII и XIII выделяется 1 моль пропилена и образуется смесь 7-хлорметил-3-метокси-3-борабицикло-(3,3,1)-нонена-6 (XIV) и 6-хлор-3-метокси-7-метилден-3-борабицикло-(3,3,1)-нонена (XV) (т. кип. смеси 88—89° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,0656). В спектре п.м.р. смеси соединений XIV и XV наблюдаются одиночные сигналы от $-\text{B}-\text{OCH}_3$ -групп при 3,52 и 3,48 м.д. соответственно, синглет при 3,83 м.д. от двух протонов в группе SiCH_2- , мультиплет с центром при 4,23 м.д. от протона $-\text{CHCl}-$ (соединение XV), два мультиплета с центрами при 4,63 и 4,77 м.д. от двух протонов семициклической двойной связи (соединение XV), дублет с химическим сдвигом 5,74 м.д. от протона $-\text{CH}=(J=50 \text{ гц})$.

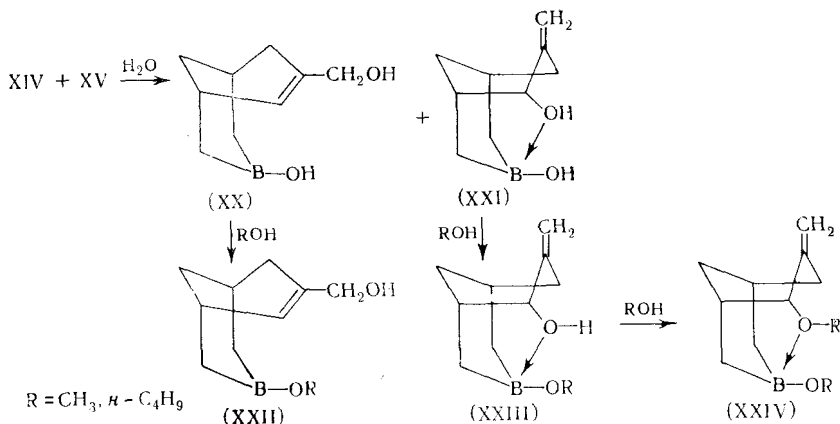


При действии *n*-бутанола на соединения XII и XIII получается смесь 7-хлорметил-3-*n*-бутокси-3-борабицикло-(3,3,1)-нонена-6 (XVI) и 6-хлор-

3-*n*-бутокси-7-метилен-3-борабицикло-(3,3,1)-нонана (XVII), из которой гидрированием над катализатором Адамса получается 3-*n*-бутокси-7-метил-3-борабицикло-(3,3,1)-нонан (XVIII) (т. кип. 80–82° при 2 мм; n_D^{20} 1,4729; d_4^{20} 0,8730). При ацидлизе соединения XVIII стеариновой кислотой при 200° образуется *цис*-1,3,5-триметилциклогексан (XIX) 99% степени чистоты. Таким путем было доказано строение углеродного скелета бициклических соединений.



Смесь хлоридов XIV и XV была подвергнута гидролизу водным раствором соды и поташа.



Продукт гидролиза, содержащий диоксисоединения XX и XXI (возможно в виде межмолекулярных эфиров борорганических кислот) подвергался этерификации метанолом или *n*-бутанолом. Из продуктов этерификации метанолом удается перегонкой в вакууме выделить 3,6-диметокси-7-метилен-3-борабицикло-(3,3,1)-нонан (XXIV, R=CH₃) (т. кип. 73–74° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 0,9108); при этерификации *n*-бутанолом получен 3,6-ди-*n*-бутокси-7-метилен-3-борабицикло-(3,3,1)-нонан (XXIV, R=*n*-C₄H₉) (т. кип. 120–124° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 0,9228).

Способность соединения XXIII этерифицироваться с образованием диэфира XXIV указывает, что в нем осуществляется координация атома бора с кислородом гидроксильной группы в 6-положении. В спектре я.м.р. В¹¹ соединения XXIV (R=CH₃) наблюдаются два сигнала с химическими сдвигами –30,5 и –51,3 м.д. (относительно эфирата BF₃ как внешнего эталона), относящихся к координированному атому бора и атому бора без координации соответственно, что указывает на наличие в соединении XXIV конформера кресло – ванна (65%) и кресло – кресло (35%). Оксидэфир XXII, в котором из-за удаленности атома бора от кислорода –CH₂OH-группы внутренняя координация отсутствует, не способен к этерификации.

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

Поступило
1 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Mikhailov, Organomet. Chem., 8A, № 1, 1 (1972).