

УДК 547.558.4

ХИМИЯ

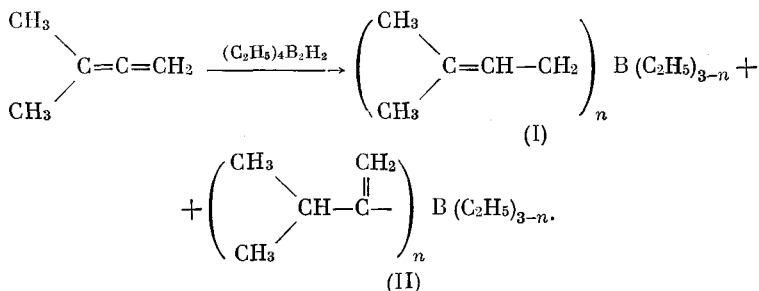
Член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ, В. Н. СМЕРНОВ, О. Д. РЯЗАНОВА

## БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### ГИДРОБОРИРОВАНИЕ 3-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,2 КАК МЕТОД СИНТЕЗА АЛКИЛ-(3-МЕТИЛБУТЕН-2-ИЛ-1)-БОРАНОВ

Триаиллилборан и его гомологи, характеризующиеся высокой реакционной способностью, относятся к сравнительно доступному (<sup>1-3</sup>) и хорошо изученному классу борорганических соединений. Смешанные аллильные органобораны, содержащие при атоме бора алкильные и аллильные радикалы, до сих пор не были известны. Мы нашли, что алкилаллилбораны могут быть получены действием тетраалкилдиборанов на алленовые соединения. Ациклические (<sup>4</sup>) и циклические (<sup>5</sup>) алленовые соединения ранее гидроборировали тетра-(3-метилбутил-2)-дибораном, однако образующиеся при этом борорганические соединения не выделялись, а подвергались непосредственно окислению с целью установления ориентации присоединения пространственно затрудненного тетраалкилдиборана к алленовой системе связей.

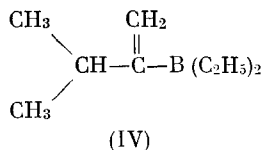
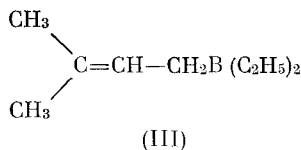
В данном сообщении нами приводятся результаты исследования реакции тетраэтилдиборана с 3-метилбутадиеном-1,2. Оказалось, что при взаимодействии этих реагентов получаются этил-(3-метилбутен-2-ил-1)-бораны (I) с примесью этил-(3-метилбутен-1-ил-2)-боранов (II).



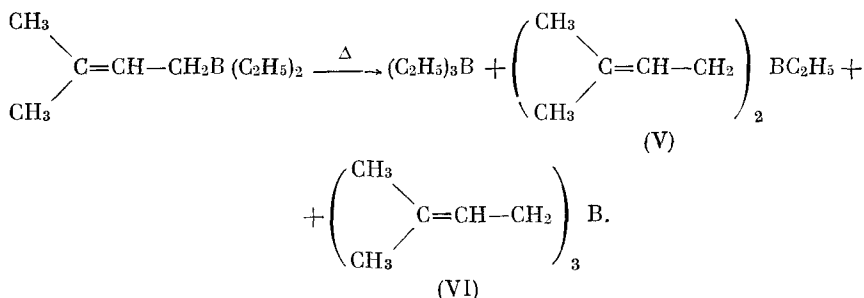
Ориентация присоединения была установлена методом протонного магнитного резонанса. В спектре п.м.р. реакционной смеси имеются сигнал от протонов  $=\text{CH}_2$ -группы при  $\delta = 5,44$  м.д., мультиплет с центром при  $\delta = 5,13$  м.д. ( $=\text{CH}-$ ), дублет с центром при  $\delta = 1,92$  м.д. ( $\text{B}-\text{CH}_2$ ), два уширенных синглетов от протонов двух метильных групп при  $\delta = 1,62$  м.д. и  $\delta = 1,50$  м.д. и сигнал от этильных и изопропильных групп в области 0,6—1,3 м.д. Из отношения интегральных интенсивностей сигналов от протонов групп  $=\text{CH}_2$  и  $=\text{CH}-$  было определено, что реакционная смесь содержит  $90 \pm 5\%$  соединения I и  $10 \pm 5\%$  соединения II. В и.к. спектре смеси соединений I и II имеются характеристические полосы поглощения группировки  $-\text{CH}=\text{C}<$  ( $850, 1665, 3027 \text{ см}^{-1}$ ) и полоса поглощения малой интенсивности при  $1600 \text{ см}^{-1}$ , характерная для  $\text{B}-\text{C}=\text{CH}_2$ , что подтверждает присутствие небольших количеств борвинильного изомера II.

При перегонке продуктов гидроборирования удается получить почти в индивидуальном состоянии диэтил-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран (III), содержащий только следы диэтил-(3-метилбутен-1-ил-2)-борана (IV), как

это показывают и.к. спектры и спектры п.м.р.

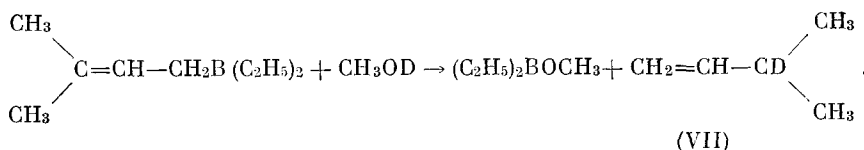


Высшие фракции представляют собой продукты симметризации соединений III и IV. Соединение III термически сравнительно устойчиво и при последующей перегонке в вакууме не претерпевает симметризации. Выделение его из продуктов реакции почти в чистом состоянии свидетельствует о том, что, во-первых, образование продуктов симметризации происходит под влиянием соединений с В—Н-связями и, во-вторых, соединение IV с большей легкостью симметризуется, чем соединение III. Однако при длительном нагревании в вакууме диэтил-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран способен симметризоваться, причем образуются триэтилборан, этилди-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран (V) и три-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран (VI).



Следует отметить, что соединение V термически более устойчиво, чем соединение III, и его превращение в соединение VI полностью осуществить не удалось.

Диэтил-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран (III) обладает высокой реакционной способностью, причем его реакции протекают, подобно другим аллилборанам (<sup>2</sup>, <sup>6</sup>, <sup>7</sup>), с аллильной перегруппировкой. Так, при действии дейтерометанола на соединение III образуется 3-метил-3-дейтеробутен-1 (VII):

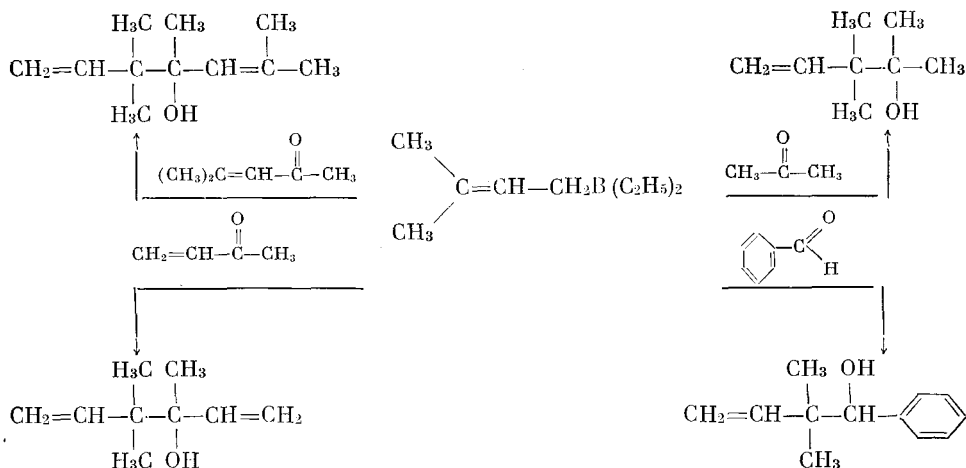


Строение последнего было установлено методом п.м.р. В спектре имеются

триплет с центром при  $\delta = 0,88$  м.д.  $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CD}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$ , мультиплет в об-

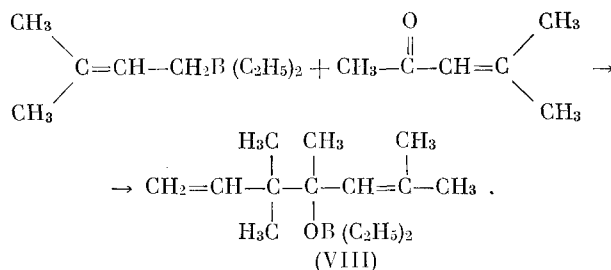
ласти 4,6—5,0 м.д. ( $=\text{CH}_2$ ) и мультиплет в области 5,4—5,95 м.д. ( $=\text{CH}-$ ); соотношение интегральных интенсивностей 6 : 2 : 1. В результате реакций диэтил-(3-метилбутен-2-ил-1)-борана (III) с ацетоном, бензальдегидом, окисью мезитила и метилвинилкетонам образуются после перэтерификации борорганических соединений триэтаноламином соответствующие спирты: 3,3,4-триметилпентен-1-ол-4, т. кип. 36—36,5°/7 мм, выход 64%,  $n_D^{20}$  1,4470; 3,3-диметил-4-фенилбутен-1-ол-4, т. кип. 69—72°/4 мм, выход 50%,  $n_D^{20}$  1,5260; 3,3,4,6-тетраметилгептадиен-1,5-ол-4, т. кип. 68—

70°/7 мм, выход 70%,  $n_D^{20}$  1,4700; 3,3,4-триметилгексадиен-1,5-ол-4, т. кип. 47—48°/10 мм, выход 65%,  $n_D^{20}$  1,4600.



Строение спиртов было доказано данными элементарного анализа, и-к. спектрами и спектрами п.м.р.

В случае реакции с окисью мезитила был выделен промежуточный продукт 3,3,4,6-тетраметилгептадиен-1,5-ил-4-овый эфир диэтилборной кислоты (VIII).



В и-к. спектре соединения VIII имеются полосы поглощения: 850, 1670  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{>C}=\text{CH}-$ ), 920, 1020, 1640, 1825, 3090  $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

В спектре п.м.р. имеются уширенный синглет при  $\delta = 0,82$  м.д. ( $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) два синглета от протонов двух метильных групп при  $\delta = 1,0$  и  $\delta = 1,03$ , синглет при  $\delta = 1,27$  м.д. ( $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$ ), два дублета с центрами при

$\delta = 1,59$  и  $\delta = 1,68$  м.д. ( $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ), мультиплет в области 4,7—

5,16 м.д. ( $=\text{CH}_2$  и  $\text{>C}=\text{CH}-$ ) и мультиплет в области 5,77—6,25 м.д. ( $=\text{CH}-$ ) в соотношении интегральных интенсивностей 10:6:3:6:3:1.

Использование соединения III в органическом синтезе может представлять значительный интерес как метод введения группировки

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , содержащейся в некоторых природных соединениях.

Гидроборирование 3-метилбутадиена-1,2. Диэтил-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран (III). К раствору 20,5 г (0,3 моля) 3-метилбутадиена-1,2 в 30 мл абсолютного эфира при перемешивании добавили по каплям при 0° 19,3 г (0,14 моля) тетраэтилдиборана. Эфир и непрореагировавший 3-метилбутадиен-1,2 отогнали в вакууме водоструй-

ного насоса. В результате фракционной перегонки были получены следующие фракции: 1) 26—37°/7 мм, 1,1 г; 2) 37—40°/7 мм, 11,0 г; 3) 40—74°/7 мм, 1,3 г; 4) 35—48°/1 мм, 5,2 г; 5) 48—100°/1 мм, 6,1 г. Вторая фракция представляет собой диэтил-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран (III).  $n_D^{20}$  1,4367,  $d_4^{20}$  0,7451, выход 50%.

Найдено %: С 78,29; Н 13,93; В 8,02  
C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>B. Вычислено %: С 78,30; Н 13,87; В 7,83

Фракции 4 и 5 представляют собой продукты симметризации соединения III.

Симметризация диэтил-(3-метилбутен-2-ил-1)-борана (III). Этил-ди-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран (V), три-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран (VI). 32,5 г соединения III нагрели в вакууме (~100 мм) до 120°, собирая образующийся при этом триэтилборан (14,1 г). В результате фракционной перегонки остатка были получены следующие фракции: 1) 39—40°/1 мм, 5,2 г; 2) 40—70°/1 мм, 4,6 г; 3) 68—70°/1 мм, 4,5 г. Первая фракция представляет собой этилди-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран (V),  $n_D^{20}$  1,4598,  $d_4^{20}$  0,7824.

Найдено %: С 80,78; Н 12,95; В 6,05  
C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>B. Вычислено %: С 80,90; Н 13,11; В 6,07

Третья фракция представляет собой три-(3-метилбутен-2-ил-1)-боран (VI),  $n_D^{20}$  1,4746,  $d_4^{20}$  0,8065.

Найдено %: С 82,47; Н 12,41; В 4,91  
C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>B. Вычислено %: С 82,56; Н 12,47; В 4,96

3,3,4,6-Тетраметилгептадиен-1,5-ил-4-овый эфир диэтилборной кислоты (VIII). К 9,54 г соединения III прибавили по каплям при перемешивании 6,72 г окиси мезитила при 20° (реакция идет с разогреванием). При перегонке получено 11,2 г (81,5%) соединения VIII с т. кип. 52—54°/1мм.

Найдено %: С 76,18; Н 12,40; В 4,61  
C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>BO. Вычислено %: С 76,25; Н 12,38; В 4,58

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

Поступило  
24 XI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. И. Захаркин, В. И. Станко, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1896. <sup>2</sup> Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1477. <sup>3</sup> В. С. Богданов, Ю. Н. Бубнов и др., ДАН, 201, № 3 (1971). <sup>4</sup> D. S. Sethi, G. C. Joshi, D. Devaprabhakar, Canad. J. Chem., 46, 2632 (1968). <sup>5</sup> D. S. Sethi, G. E. Joshi, D. Devaprabhakar, Canad. J. Chem., 47, 1083 (1969). <sup>6</sup> Б. М. Михайлов, А. Я. Безменов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 931. <sup>7</sup> Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2631.