

УДК 557.558.4

ХИМИЯ

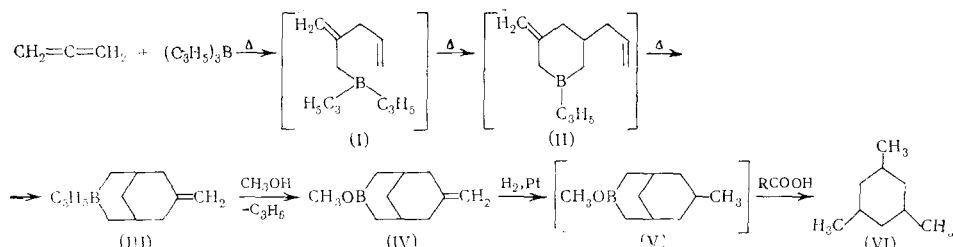
Член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ, В. Н. СМЕРНОВ,
Е. П. ПРОКОФЬЕВ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

РЕАКЦИИ ТРИАЛЛИЛБОРАНА С АЛЛЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

В предыдущей работе мы сообщили о взаимодействии триаллилборана и 1-хлор-3-метилбутадиена-1,2, в результате которого образуется 2-(бутен-3'-ил-1')-1-аллил-4,4-диметил-5-хлорметиленборапциклопентан (I¹). В отличие от 1-хлор-3-метилбутадиена-1,2, аллен и 3-метилбутадиен-1,2 реагируют с триаллилбораном только при повышенной температуре, причем образуются производные 3-борабицикло(3,3,1)нонана.

При нагревании триаллилборана и аллена в автоклаве получен 3-аллил-7-метилен-3-борабицикло(3, 3, 1)нонан (III), строение которого установлено методами и.к. и п.м.р. спектроскопии, а также рядом химических превращений, приведших в конечном итоге к известному цис-1, 3, 5-триметилциклогексану (VI).



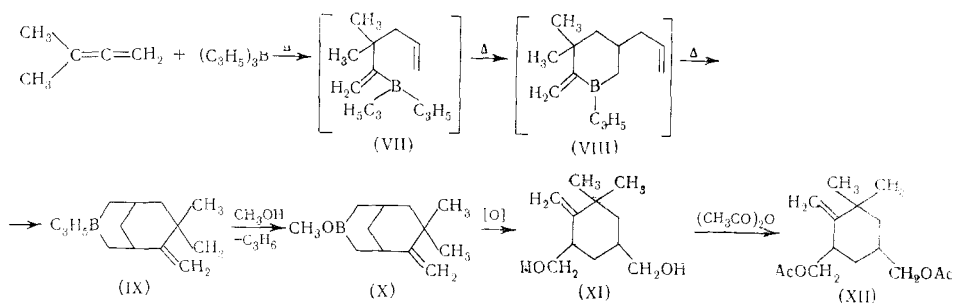
На первой стадии реакции триаллилборан, по-видимому, присоединяется к аллену, причем диаллилборильная группа присоединяется к концевому углеродному атому аллена, а аллильная — к центральному. Соединение I неустойчивое и при повышенной температуре, через стадию образования соединения II, претерпевает бициклизацию в соединении III.

При реакции триаллилборана и аллена в образовании бициклического соединения участвует бор-аллильная связь, что является отличительной особенностью от аллилбор-ацетиленовой конденсации, где в образовании бициклического соединения участвует бор-винильная связь (2). В и.к. спектре III наблюдаются полосы поглощения, характерные для группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1640, 3080 cm^{-1}), и полоса поглощения метиленовой двойной связи (1650 cm^{-1}). В п.м.р. спектре (частота спектрометра 60 Мгц) имеются мультиплет метинового протона в области 5,3—6,3 м.д. ($-\text{CH}=\text{C}$), уширенный синглет при $\delta = 4,65$ м.д. ($=\text{CH}_2$), перекрывающийся с мультиплетом концевых протонов в области 4,4—5,3 м.д. ($-\text{C}=\text{CH}_2$) и мультиплет алифатических протонов в области 0,5—3,2 м.д.

При действии на соединение III метанола выделяется 1 моль пропилена и образуется 3-метокси-7-метилен-3-борабицикло(3, 3, 1)нонан (IV). В и.к. спектре IV имеются полосы поглощения, характерные для метиленовой двойной связи (898, 1650 и 3075 cm^{-1}); спектр п.м.р. включает уширенный синглет при $\delta = 4,65$ м.д. ($\text{C}=\text{CH}_2$), синглет при $\delta = 3,51$ м.д. (OCH_3) и мультиплет алифатических протонов в области 0,5—2,5 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей 2 : 3 : 12. Гидриро-

вание соединения IV при 20° над Pt-чернью приводит к 3-метокси-7-метил-3-борабицикло(3, 3, 1)нонану (V), при ацидолизе которого стеариновой кислотой получается цис-1,3,5-триметилциклогексан (VI). Последний идентифицирован сравнением физических свойств (температура кипения, n_D^{20} , г.ж.х., и-к. спектры и спектры п.м.р.) со свойствами эталонного цис-1,3,5-триметилциклогексана (^{3, 4}).

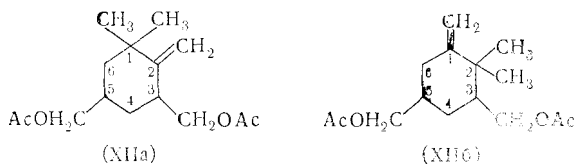
Реакция триаллилборана с 3-метилбутадиеном-1,2 проводилась двумя способами. При проведении реакции в автоклаве образуется 3-аллил-7,7-диметил-6-метилен-3-борабицикло(3,3,1)нонан (IX), строение которого установлено на основании структуры цис-3,5-диацетоксиметил-1,1-диметил-2-метиленициклогексана (XII).



На первой стадии реакции триаллилборан присоединяется к 3-метилбутадиену-1,2, однако ориентация присоединения иная, чем в случае реакции триаллилборана и аллена, а именно: диаллилборильная группа присоединяется к центральному атому алленовой системы, а аллильная — к концевому углероду, связанному с двумя метильными группами. Соединение VII неустойчиво и при повышенной температуре через стадию образования соединения VIII бициклизуется в соединение IX.

Спектр п.м.р. IX включает мультиплет метинового протона в области 5,2—6,2 м.д. ($-\text{CH}=\text{C}$), уширенный синглет при $\delta = 4,66$ м.д. ($=\text{CH}_2$), перекрывающийся с мультиплетом концевых протонов в области 4,4—5,2 м.д. ($-\text{C}=\text{CH}_2$), и два синглета от двух метильных групп при $\delta = 1,13$ и $\delta = 0,96$ м.д., налагающихся на мультиплет алифатических протонов в области 0,5—2,9 м.д. При метанолизе бициклического соединения IX выделяется 1 моль пропилена и образуется 3-метокси-7,7-диметил-6-метилен-3-борабицикло(3,3,1)нонан (X). В спектре п.м.р. X имеются уширенный синглет при $\delta = 4,66$ м.д. ($=\text{CH}_2$), синглет при $\delta = 3,48$ м.д. (OCH_3), два синглета от двух метильных групп при $\delta = 1,1$ и $\delta = 1,0$ м.д., налагающихся на мультиплет алифатических протонов в области 0,5—3,0 м.д.

Окисление метоксипроизводного перекисью водорода в щелочной среде приводит к цис-3,5-диоксиметил-1,1-диметил-2-метиленициклогексану (XI). Диол, представляющий собой вязкую жидкость, действием уксусным ангидридом был переведен в ацетат (XII). Для XII можно было предположить две наиболее вероятные структуры:



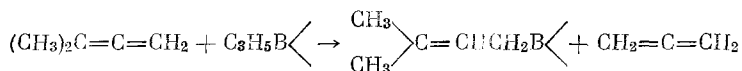
В спектре п.м.р. * соединения XII имеются синглеты с $\delta = 0,87$ и 1,13 м.д. ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), синглеты с $\delta = 1,98$ и 2,00 м.д. (COCH_3). В области 1,0—2,6 м.д. находятся протоны циклогексанового кольца. Два эквивалентных

* Внутренний стандарт — растворитель CHCl_3 ($\delta = 7,27$ м.д.).

протона, дающих дублет с $\delta = 3,88$ м.д. и $J = 5$ гц, были отнесены к OSN_2 -группе в 5-положении. Два неэквивалентных протона от OSN_2 -группы в 3-положении имеют $\delta = 3,78$ и $4,19$ м.д. Каждый из них взаимодействует между собой с $J = 11$ гц и протоном при C_3 : слабополюный — с $J = 4$ гц, сильнополюный — с $J = 8$ гц. Отнесение линий протонов OSN_2 -группы подтверждается при рассмотрении модели Стюарта, из которой следовало, что метиленовая группа при C_5 может свободно вращаться, а при C_3 заторможена в обеих структурах. Протоны $=\text{CH}_2$ -группы дают уширенный синглет с $\delta = 4,65$ м.д.

Выбор между XIIa и XIIb был сделан на основании анализа спектра двойного резонанса. Упомянутое взаимодействие протонов OSN_2 -группы и протона при C_3 наиболее оптимально снимается при включении не очень большого по амплитуде поля H_2 с частотой, которая соответствует на спектре частоте 92 гц ($\delta = 1,53$ м.д.). При этом наиболее отчетливо наблюдается АВ спектр двух неэквивалентных протонов $=\text{CH}_2$ -группы, с расстоянием между центральными линиями 2 гц и $J_{\text{AB}} = 1,25$ гц. Таким образом, при воздействии поля H_2 на протон при C_3 снимается взаимодействие протонов $=\text{CH}_2$ -группы с этим протоном. В XIIa таким взаимодействием является аллильное взаимодействие, хорошо известное по данным (5). В то же время XIIb протоны $=\text{CH}_2$ -группы и протон при C_3 разделены системой связей $3\sigma - \pi\sigma - 1\sigma$, для которой взаимодействие до сих пор в литературе не отмечалось. Кроме того, предположение о наличии структуры XIIb не согласуется с отсутствием аллильного взаимодействия между протонами $=\text{CH}_2$ -группы и метиленовой группы при C_6 , хотя, как видно из модели Дрейдinга структуры XIIb, величина угла (90°) между плоскостью двойной связи и связью C_6-H (акс.) является благоприятной для такого взаимодействия (5). Таким образом, структуру XIIa можно считать подтвержденной.

При проведении реакции в колбе при $160-170^\circ$ были выделены соединения III и IX. Образование III является результатом переалкилирования триаллилборана 3-метилбутadiеном-1,2. Получающийся при этом аллен вступает дальше в конденсацию с триаллилбораном с образованием III.



3-Аллил-7-метилсп-борабицикло (3,3,1) попан (II). В автоклав загрузили 23,3 г триаллилборана и 6,7 г аллена. Реакцию проводили при 150° в течение 15 час. В результате перегонки было выделено 18,0 г III (60%) с т. кип. $38-39/1$ мм, n_D^{20} 1,5012.

Найдено %: С 82,05; Н 10,94; В 6,24
 $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{B}$. Вычислено %: С 82,77; Н 10,91; В 6,32

3-Метокси-7-метил-3-борабицикло (3,3,1) нонан (IV). К 11,5 г III добавили 3 мл абс. метанола. Выделилось 1,6 л пропилена. При перегонке получено 11,3 г IV (95%) с т. кип. $34-36/1$ мм, n_D^{20} 1,4822.

Найдено %: С 73,48; Н 10,37; В 6,71
 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BO}$. Вычислено %: С 73,20; Н 10,38; В 6,71

3-Метокси-7-метил-3-борабицикло (3,3,1) нонан (V). Цис-1,3,5-триметилциклогексан (VI). В утку поместили 11,3 г IV в 10 мл абс. эфира и 0,2 г Pt-черни. После поглощения расчетного количества водорода (на что потребовалось 30 час.) отфильтровали катализатор и удалили растворитель. Остаток подвергли ацидoлизу. К 70 г стеариновой кислоты добавили V и нагрели до 220° в вакууме (80 мм), отгоняя при этом углекислый газ. После перегонки над Na получено 5,0 г (60%) VI с т. кип. $138-139^\circ$, n_D^{20} 1,4264. Лит. данные (4): т. кип. $138,4^\circ$, n_D^{20} 1,4263.

3-Аллил-7,7-диметил-6-метилеи-3-бора бицикло-(3,3,1)нонан (IX). а) В стеклянную ампулу поместили 34,7 г триаллилборана и 17,6 г 3-метилбутадиеиа-1,2. Ампулу грели в автоклаве, наполненном гексаном, при 140° в течение 10 час. Перегонкой получили 35,5 г (68%) IX с т. кип. 56—58/1 мм, n_D^{20} 1,5025.

Найдено %: С 83,01; Н 11,51; В 5,49
 $C_{14}H_{23}B$. Вычислено %: С 83,18; Н 11,47; В 5,35

б) К 56,8 триаллилборана, нагретому до 150°, прибавили по каплям 28,8 г 3-метилбутадиеиа-1,2. По мере образования продукта конденсации температуру реакционной смеси подняли до 170°. В результате перегонки было выделено 14,7 г III (17,2%) с т. кип. 35—40°/1 мм, n_D^{20} 1,5000, 31,7 г IX (37%) с т. кип. 55—56°/1 мм, n_D^{20} 1,5025 и 12,7 г (14,8%) промежуточной фракции.

3-Метокси-7,7-диметил-метилеи-3-бора бицикло-(3,3,1)нонан (X). К 9,8 г IX по каплям прибавили 5 мл метанола. Смесь нагревали на водяной бане до прекращения выделения пропиленя (1,2 л). Перегонкой выделено 8,0 г (87%) X с т. кип. 52—54°/1 мм, n_D^{20} 1,4886.

Найдено %: С 75,25; Н 10,89; В 5,69
 $C_{12}H_{21}BO$. Вычислено %: С 75,05; Н 10,92; В 5,73

Цис-3,5-диацетоксиметил-1,1-диметил-2-метилеициклогексан (XII). К смеси 27,0 г метоксипроизводного X и 83 мл 20% NaOH прибавили при 0° 32 мл 30% H_2O_2 . На следующий день продукт окисления проэкстрагировали эфиром и высушили K_2CO_3 . После удаления эфира перегонкой остатка выделено 18,1 г XI (70%) с т. кип. 125—127°/1 мм. К 3 г диола XI добавили 5 мл уксусного ангидрида и одну каплю H_2SO_4 . Перегонкой получено 2,1 г диацетата XII диола XI с т. кип. 115—117°/1 мм, n_D^{20} 1,4752.

Найдено %: С 67,00; Н 8,88
 $C_{15}H_{24}O_4$. Вычислено %: С 67,20; Н 8,96

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

Поступило
 3 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, ДАН, 193, 1311 (1970). ² С. И. Фролов, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1999.
³ A. Serge, J. I. Musher, J. Am. Chem. Soc., 89, 7067 (1967). ⁴ А. Л. Либерман, М. А. Прянишникова, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1142. ⁵ Н. Бхана, Д. Уильямс, Применение ЯМР в органической химии, М., 1966, стр. 142.