

УДК 547.558.4

ХИМИЯ

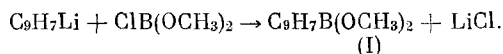
Член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ, Т. К. БАРЫШНИКОВА,
В. С. БОГДАНОВ, В. В. НЕГРЕБЕЦКИЙ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 1-ИНДЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ

В опубликованном нами ранее сообщении (¹) было показано, что диметилловый эфир циклопентадиенилборной кислоты представляет собой смесь двух изомеров с заместителем $-\text{B}(\text{OR})_2$ в 1 и 2 положении относительно циклопентадиенильного кольца в соотношении 10:1, в то время как для циклопентадиенильных соединений других элементов наиболее характерно аллильное положение заместителя. Согласно данным (²), диэтилциклопентадиенилборан также имеет винильное строение с заместителем в 1 положении. Ввиду специфического поведения бора в ряду циклопентадиенильных соединений нам казалось интересным исследовать родственные им боринденильные соединения, которые до сих пор не были известны. С этой целью нами синтезирован диметилловый эфир инденилборной кислоты.

Реакция индениллития с хлордиметоксибором проводилась в эфирной среде при температуре не выше -10° . Затем реакционную смесь перемешивали в течение 4 час., постепенно поднимая температуру до $+10^\circ$. Для отделения солей лития к частично сконцентрированному раствору добавлялся *n*-гексан, соли отфильтровывались и из фильтрата перегонкой выделяли диметилловый эфир инденилборной кислоты с выходом 33% (т. кип. $80-81^\circ/1,5$ мм; n_D^{20} 1,5400).

Найдено %: С 69,88; Н 6,83; В 5,73
 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BO}_2$. Вычислено %: С 70,26; Н 6,96; В 5,75



Спектр п.м.р. раствора диметилового эфира инденилборной кислоты в CCl_4 (рис. 1а) содержит мультиплет в области 6,92—7,50 м.д., мультиплеты с центрами 6,78 и 6,46 м.д., широкий сигнал при 3,39 м.д. и синглет при

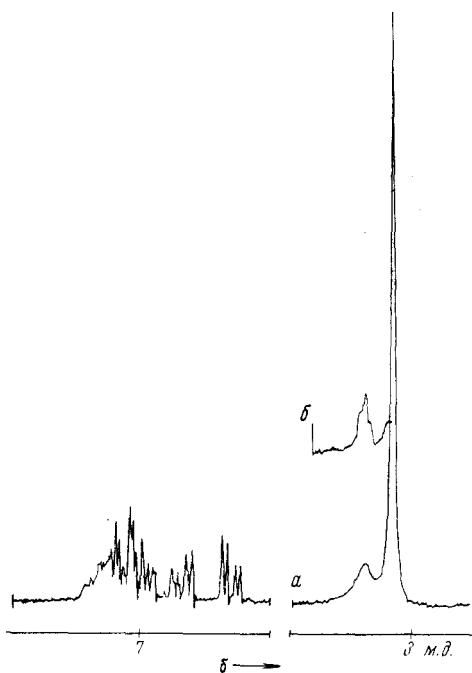


Рис. 1. Спектр п.м.р. раствора диметилового эфира 1-инденилборной кислоты в CCl_4 (20 мол.%): а — монорезонанс, б — в условиях двойного гетероядерного магнитного резонанса $\text{H}^1 - \{\text{B}^{11}\}$

3.19 м.д. с относительными интегральными интенсивностями 4 : 1 : 1 : 1 : 6 соответственно *.

Анализ литературных данных, содержащих параметры спектров п.м.р. индена (¹), метилзамещенных инденов (⁵), π-циклопентадиенилдикарбонил-1-инденилжелеза (⁶), диинденилртути (⁷), триметилинденил-4-олова,

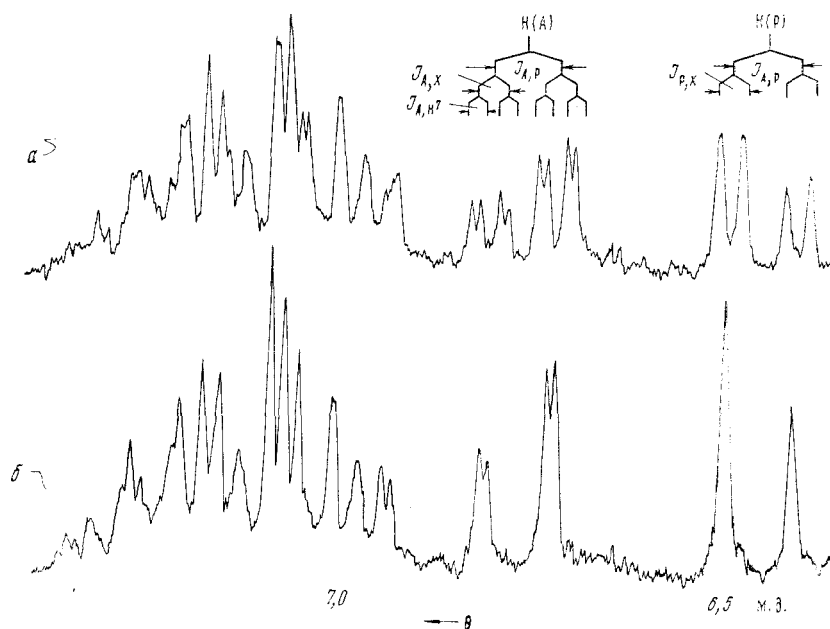
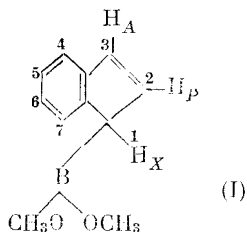


Рис. 2. Спектр п.м.р. ароматических и винильных протонов соединения I (раствор в CCl_4 , 20 мол. %): а — монорезонанс, б — при облучении сильным р.ч. полем на частоте протона H_X

триметилинденил-1-кремния, триметилинденил-1-германия (⁸, ⁹), инденил-1-ртутьхлорида, 3-метилинденил-1-ртутьхлорида, дейтерированного инденил-1-ртутьхлорида (⁹, ¹⁰), показывает, что мультиплет в слабых полях (6,92—7,50) следует отнести к четырем протонам ароматического кольца, мультиплеты при 6,78 и 6,46 — к двум винильным протонам H_A и H_P , сигнал при 3,39 — к протону H_X пятичленного кольца и синглет при 3,19 м.д. — к шести протонам двух эквивалентных метоксильных групп



В условиях двойного гетероядерного магнитного резонанса $\text{H}^1 - \{\text{B}^{11}\}$ широкий сигнал при 3,39 м.д. частично разрешается (рис. 16), т. е. его уширение обусловлено квадрупольной релаксацией ядер B^{11} . При этом

* Спектры п.м.р. сняты на модифицированном спектрометре DA-60-IL фирмы «Вариан» (³) с рабочей частотой 60 Мгц. Химические сдвиги измерены относительно гексаметилдисилоксана как внутреннего эталона и приведены в тексте в миллионных долях от TMS ($\delta = 0$).

сужения линий в спектре других протонов не обнаружено. Спектр протонов пятичленного кольца H_A , H_P и H_X представляет собой спектр спиновой системы APX (рис. 2а). Облучение сильным радиочастотным полем H_2 на частоте протона H_X показывает, что H_X связан спин-спиновым взаимодействием с протонами H_A и H_P (рис. 2б), а также с протонами ароматического кольца. Расчет констант спин-спинового взаимодействия (к.с.в.) дает следующие их значения: $J_{AP} = 5,60$, $J_{XP} = 2,00$, $J_{AX} = 2,30$ гц. Применение тройного гетероядерного резонанса $H^1 - \{H^1\} - \{B^{11}\}$, при котором используется селективный двойной $H^1 - \{H^1\}$ резонанс, позволило определить относительные знаки указанных к.с.в. При облучении линий A_1 и A_2 в спектре протона H_A (рис. 3) р.ч. полем $H_2 (\gamma(H) \cdot H_2(H) / 2\pi \approx 3$ гц) сливаются линии X_1 и X_2 (линии X_2 и X_3 перекрываются, так как $J_{AX} \approx J_{PX}$) в спектре протона H_X , а при облучении линий A_3 и A_4 сливаются соответственно линии X_3 и X_4 ; из этого эксперимента следует, что знаки J_{AP} и J_{PX} одинаковы. При облучении же линий P_1 и P_2 в спектре протона H_P р.ч. полем $H_2 (\gamma(H) \cdot H_2(H) / 2\pi \approx 3$ гц) сливаются линии X_3 и X_4 , а при облучении линий P_3 и P_4 — X_1 и X_2 , что говорит о разных знаках к.с.в. J_{AP} и J_{AX} . Так как вициальная к.с.в. $^3J_{H,H}$ всегда положительна, то J_{AX} получается отрицательного знака.

Следовательно, определенные параметры спектра п.м.р. позволяют сделать отнесение мультиплетов винильных протонов, т. е. мультиплет с δ 6,78 возникает от протона H_A , который взаимодействует с винильным протоном H_P с характерной к.с.в. $J_{AP} = +5,60$ гц, с протоном H_X с $J_{AX} = -2,30$ гц; протон H_P взаимодействует с H_X с $J_{PX} = +2,00$ гц.

Как видно из рис. 3, каждая линия спектра протона H_A расщепляется в дублет с $J = 0,70$ гц. Подобное расщепление наблюдало в спектре индена (⁴) и его метилпроизводных (³). В последней работе при изучении спектров п.м.р. 4-, 5-, 6- и 7-метилинде-нов однозначно установлено, что дальняя к.с.в. обусловлена взаимодействием протонов H_A и H_7 ; взаимодействия с протоном H_P при этом не наблюдалось. Кроме того, при изучении спектра п.м.р. индена (⁴) было найдено, что вициальная к.с.в. J_{PX} — положительна, а алифатическая J_{AX} — отрицательна. Эти данные дополнительно подтверждают правильность сделанного выше отнесения сигналов инденильных протонов диметилового эфира инденилборной кислоты.

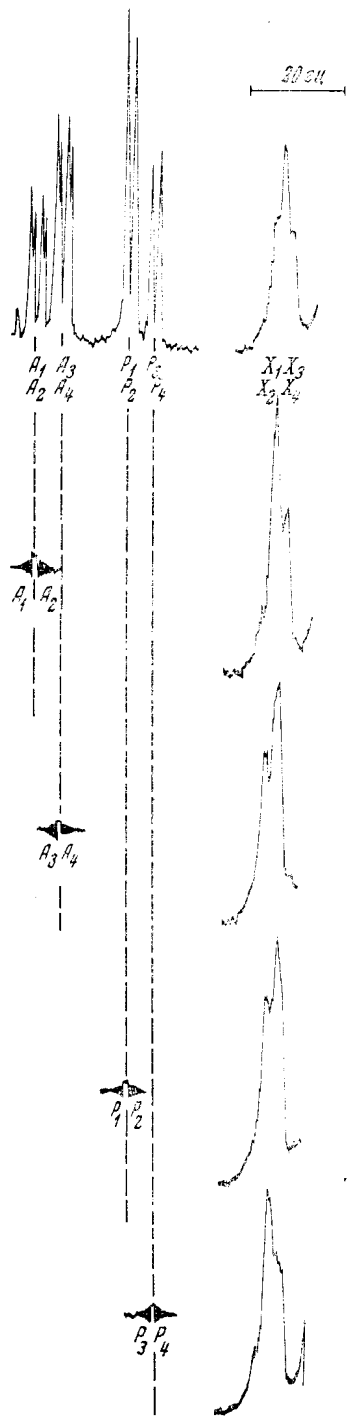


Рис. 3. Спектр п.м.р. протонов H_A , H_P и H_X соединения I (раствор в CCl_4 , 20 мол.%) в условиях селективного $H^1 - \{H^1\}$ резонанса с одновременным облучением сильным р.ч. полем ядер B^{11}

Определение знаков важно еще и потому, что отнесение сигналов винильных протонов только на основании величин химических сдвигов и к.с.с.в с протоном H_X не является надежным, так как для этих протонов наблюдается инверсия и тех и других. Так, показано (⁷), что в $h^5 - C_5H_5Fe(CO)_2$ ($h^1 - C_9H_7$) сигнал H_A расположен в более сильном поле, чем H_B , а в диниденилртути он находится в более слабом поле, чем H_B ; к.с.с.в. $|J_{PX}| > |J_{AX}|$ в индене (⁴), в $h^5 - C_5H_5Fe(CO)_2$ ($h^1 - C_9H_7$) (⁶) и в $(CH_3)_3MC_9H_7$ ($M = Si, Ge$ и Sn) (⁸); в исследованном нами эфире $|J_{PX}| < |J_{AX}|$. В то же время знаки к.с.с.в. для исследованных методом п.м.р. инденильных соединений не были определены, но, как указывалось выше, были получены для самого индена (⁴).

Строение диметилового эфира инденилборной кислоты подтверждается также спектром я.м.р. B^{11} , в котором имеется синглет при $-30,7$ м.д. (относительно $F_3B \cdot O(C_2H_5)_2$ как внешнего эталона) *. Такая величина химического сдвига характерна именно для эфиров алкилборных кислот (¹¹). Определение к.с.с.в. $^2J_{B^{11}, H_X}$ из спектров п.м.р., я.м.р. B^{11} и двойного $H^1 - \{B^{11}\}$ гетероядерного магнитного резонанса по методу (¹²) дало величину $13,2 \pm 1,5$ гц, которая, по-видимому, имеет отрицательный знак (¹³).

Таким образом, спектры я.м.р. полностью согласуются со структурой аллильного изомера диметилового эфира инденилборной кислоты. Винильные изомеры по спектрам п.м.р. не были обнаружены.

Отметим, что химические сдвиги инденильных протонов слабо зависят от природы растворителя. Так, в случае раствора в дейтеробензоле H_X , H_B и H_A равны соответственно 3,42, 6,40 и 6,79 м.д.

Диметиловый эфир 1-инденилборной кислоты является термически устойчивым до 120° в отличие от винильных изомеров диметилового эфира цикlopентаденилборной кислоты (¹). Анализ спектров п.м.р. при $20-80^\circ$ показывает отсутствие в нем перманентной аллильной перегруппировки, так же как и в диметиловом эфире аллилборной кислоты (¹⁴).

При действии воды на диметиловый эфир 1-инденилборной кислоты при комнатной температуре легко происходит разрыв $B-C$ -связи с выделением свободного индена, в то время как при действии воды на соответствующий эфир аллилборной кислоты образуется ангидрид аллилборной кислоты (¹⁵). Эфир I устойчив по отношению к метанолу до 60° . В присутствии пиридина происходит симметризация.

И.-к. спектр (ν , cm^{-1}): 659 (ср.); 730 (с.); 748 (ср.); 769 (с.); 811 (с.); 869 (ср.); 941 (сл.); 969 (сл.); 1019 (ср.); 1060 (ср.); 1073 (сл.); 1110 (сл.); 1124 (сл.); 1178 (ср. шир.); 1219 (сл.); 1330 (о.с. шир.); 1455 (с.); 1480 (с.); 1580 (сл.); 1605 (сл.); 2867 (с.); 2955 (с.); 3055 (сл.); 3065 (ср.); 3120 (сл.).

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

Поступило
2 VI 1971

Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Михайлов, Т. К. Барышникова, В. С. Богданов, ДАН, 202, 358 (1972). ² H. Grundke, P. Paetzold, Chem. Ber., 104, 1136 (1971). ³ Е. П. Прокофьев, В. В. Негребетский, А. В. Рессених, ЖСХ, 11, 221 (1970).
- ⁴ D. D. Elleman, S. L. Manatt, J. Chem. Phys., 36, 2346 (1962). ⁵ J. A. Elvidge, R. G. Foster, J. Chem. Soc., 1963, 590. ⁶ F. A. Cotton, A. Musco, G. Yagupsky, J. Am. Chem. Soc., 89, 6136 (1967). ⁷ F. A. Cotton, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 91, 3178 (1969). ⁸ P. E. Rakita, A. Davison, Inorg. Chem., 8, 1164 (1969). ⁹ W. Kitching, B. F. Hegarty, J. Organomet. Chem., 16, 39 (1969).
- ¹⁰ W. Kitching, B. F. Hegarty, D. Doddrell, J. Organomet. Chem., 21, 29 (1970). ¹¹ Y. R. Eaton, W. W. Lipscomb, NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds, N. Y.—Amsterdam, 1969, p. 436. ¹² V. S. Bogdanov, A. V. Kessenikh, V. V. Negrebetsky, J. Mag. Res., 5, 145 (1971). ¹³ J. Feeney, P. Y. S. Pauwels, Mol. Phys., 14, 209 (1968). ¹⁴ В. С. Богданов, В. Ф. Позднев и др., Теоретич. и эксп. хим., 3, в. 4, 488 (1967). ¹⁵ Б. М. Михайлов, Ф. Б. Титорская, ДАН, 123, 479 (1958).

* Спектры я.м.р. B^{11} снимались на спектрометре РС-56/19 с рабочей частотой 19,27 Мгц конструкции СКБ ИОХ им. Н. Д. Зелинского АН СССР.