

54
A 88

СМН.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского

На правах рукописи

С.И.ФРОЛОВ

РЕАКЦИЯ ТРИАЛЛИЛБОРАНА
С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

(072 Органическая химия)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1969

12

СК

Работа выполнена в Лаборатории карбоциклических соединений Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

Научные руководители: член-корреспондент АН СССР Б. М. Михайлов
кандидат химических наук Ю. Н. Бубнов

Официальные оппоненты: доктор химическ. наук В. А. Пономаренко
кандидат химическ. наук С. С. Чуранов

Ведущее предприятие: Институт нефтехимического синтеза
АН СССР им. А. В. Тончиева.

Пресим Вас и сотрудников Вашей организации, интересующихся темой диссертации, прислать свои отзывы и принять участие в заседании Ученого Совета, посвященном защите этой диссертации.

О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва", после чего с диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОХ АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 47).

Ориентировочная дата защиты *январь* 1970г.
Дата рассылки автореферата *17.XII* 1969г.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР
канд. химич. наук

Г. И. Леви
(Г. И. Леви)

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54

A88

За последние два десятилетия в химии органических соединений боре оделено много интересных открытий, которые в значительной мере определили пути дальнейших исследований в этой области элементоорганической химии.

Особое внимание со стороны многочисленных исследователей в настоящее время уделяется реакциям присоединения производных бора к кратным связям ненасыщенных систем (гидроборирование, гелоборирование, органоборирование и др.). На основе этих реакций, представляющих большой теоретический интерес, открываются удобные пути синтеза не только борорганических, но и труднодоступных органических соединений.

Среди простейших производных бора особое место занимает триэллилборан.

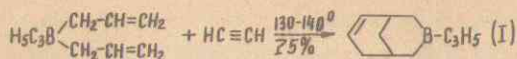
В 1965 году в лаборатории карбоциклических соединений ИОХ АН СССР было найдено, что в результате взаимодействия триэллилборана и этилена при 130-140° образуется бициклическое соединение -3-эллил-3-борабцикло[3,3,1]нонен-6.

Настоящая работа посвящена исследованию основных закономерностей реакции триэллилборана с этиленовыми углеводородами, названной нами эллилбор-этиленовой конденсацией, и изучению свойств полученных при этом продуктов.

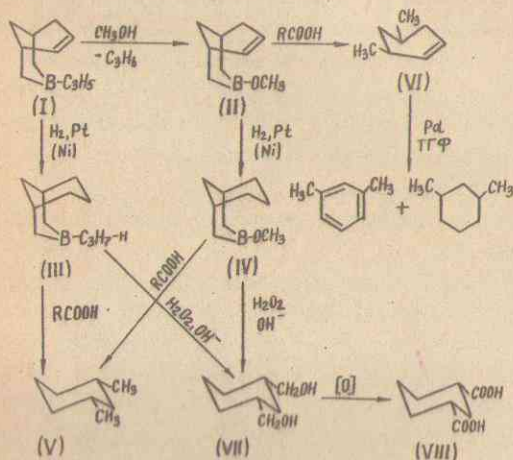
Ниже приводятся результаты исследования конденсации триэллилборана с этиленом, дидейтеровэтиленом, пропином и гексином-1.

1. Реакция триэллилборана с этиленом

Основным продуктом реакции триэллилборана с этиленом при 130-140° является 3-эллил-3-борабцикло[3,3,1]нонен-6 (I).



Строение 3-эллил-3-борабцикло/3,3,1/нонена-6 (I) доказано рядом химических превращений, приведенных на следующей схеме.



При действии на соединение (I) метанола выделяется один моль пропилена и образуется 3-метокси-3-борабцикло/3,3,1/нонен-6 (II).

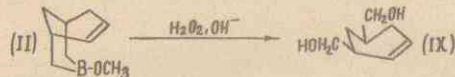
Двойные связи бициклических боренов (I) и (II) легко гидрируются над Pt, Pd и Ni-Раней; в результате получают 3-н-пропил-(III) и 3-метокси-3-борабцикло/3,3,1/нонен (IV), соответственно.

Нагреванием 3-н-пропил-(III) и 3-метокси-3-борабцикло/3,3,1/нонена (IV) с высшими органическими кислотами получен

ди-1,3-диметилциклогексану У (выход около 85%). При ацидолизе непредельных бициклических производных бора I и II образуется ди-3,5-диметилциклогексен-I (VI), который при кипячении в ТГФ в присутствии Pd-черни дает смесь м-кейдола (35%) и 1,3-диметилциклогексана (65%).

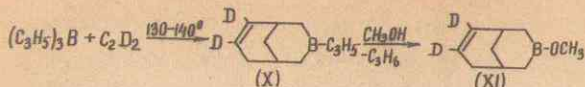
В результате окисления 3-н-пропил-(III) и 3-метокси-3-борабцикло/3,3,1/нонена (IV) перекись водороде в щелочной среде получен ди-1,3-диоксиметилциклогексен (VII), идентифицированный превращением в известные бис-фенилуретан, бис-р-толуолсульфонат, бис-р-нитробензоат и окислением (KMnO₄, щелочная среда) в ди-1,3-циклогександикарбоновую кислоту (VIII).

Окислением 3-метокси-3-борабцикло/3,3,1/нонена-6 (II) получен ди-3,5-диоксиметилциклогексен-I (IX).



Подобно 3-оксо- и 3-метилзамещенному бицикло/3,3,1/нонену, соединения (III) и (IV), содержащие тригональный атом бора в положении 3 бициклической системы, не являются сильно напряженными и, по-видимому, существуют в конформации кресло-кресло.

С дидейтерозетиленом (I30-I40⁰) триэллилборан реагирует примерно в 1,5-2 раза медленнее, чем с эцетиленом. В результате образуется (выход 95%) 3-эллил-6,7-дидейтеро-3-бора-бицикло/3,3,1/нонен-6 (X), который при обработке метанолом выделяет пропилен и дает 3-метокси-6,7-дидейтеро-3-борабцикло/3,3,1/нонен-6 (XI).

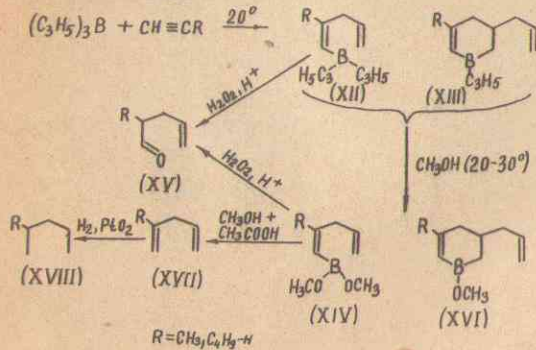


Строение (X) и (XI), подтвержденное ИК- и ПМР-спектрами, указывает на то, что двойная связь бициклической системы образуется за счет ацетиленового скелета.

II. Реакции триэтилборана с моноэкилацетиленами

Из ряда моноэкилацетиленов в реакции с триэтилбораном исследовались пропин и гексин-1. В отличие от ацетилена, эти углеводороды реагируют с триэтилбораном уже при комнатной температуре. В результате взаимодействия вначале образуются диэтил-(2-экилпентадиен-1,4-ил-1)-бораны (XII). Последние - термически неустойчивы, поэтому выделить их путем перегонки продуктов реакции не удается.

Доказательство образования алкенилборанов (XII) получено следующим образом:



При обработке продуктов реакции (20°) метиловым спиртом получается диметокси-(2-экилпентадиен-1,4-ил-1)-бораны (XIV), которые при перегонке не претерпевают изменений.

Строение винильных соединений (XIV) установлено химическими методами и подтверждено ИК- и ПМР-спектрами. Так, в результате окисления этих соединений перекисью водорода в кислой среде образуются 2-экилпентен-4-ил-1 (XV), идентифицированные в виде 2,4-динитрофенилгидразонов.

Аналогичное окисление реакционной смеси приводит к тем же непредельным альдегидам (XV), выход которых со временем понижается.

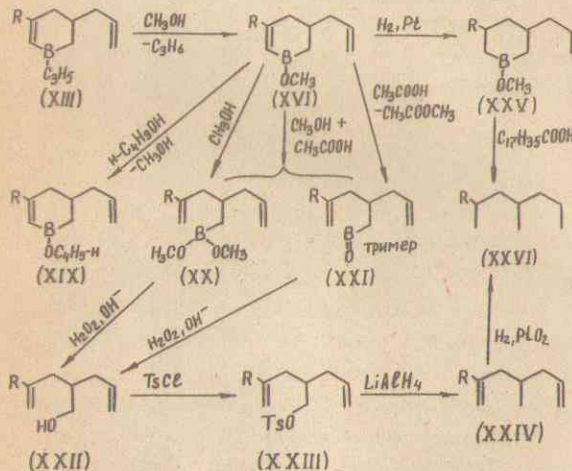
При метанолизе продуктов реакции (20°) наряду с линейным (XIV) получается также циклическое производное (XVI). Найдено, что выход последнего с увеличением продолжительности проведения реакции триэтилборана и моноэкилацетилена (20°) возрастает, в то время как выход линейного соединения (XIV) - понижается. Проведение реакции при нагревании (не выше 80°) и последующий метанолиз приводит исключительно к борциклогексеновому производному (XVI).

Из этих данных следует, что образующееся на первой стадии реакции линейное винильное соединение (XII) медленно при 20° и быстро при нагревании циклизуется в соответствующий 8-экил-1,5-диэтил-1-борациклогексен-2 (XIII). Поэтому, если продукты реакции (20°) подвергнуть перегонке, то в результате удастся выделить только циклическое соединение (XVI) с выходом более 70%.

Найдено, что связь B-винил в диметокси-(2-экилпентадиен-1,4-ил-1)-боранах (XIV) легко разрывается смесью метанола и ук-

сусной кислоты при 80° и значительно труднее кипятием метанолом. При этом обрезаются 2-алкилпентадиены-1,4 (XVП). Последние легко гидрируются над катализатором Адамса, превращаясь в соответствующие алканы (XVШ).

Строение 3-алкил-1,5-диаллил-1-борэциклогексенов-2 (XIII) доказано химическими превращениями, приведенными к известным соединениям.



Под действием метилового спирта ($20-30^{\circ}$) в 3-алкил-1,5-диаллил-1-борэциклогексенах-2 (XIII) происходит разрыв бор-аллильной связи и с выделением пропилена получают соответствующие 1-метокси-3-алкил-5-аллил-1-борэциклогексены-2 (XVI). Наль-

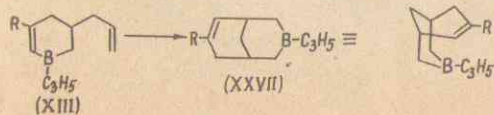
чие в продуктах метоксислиза около 3% диметокси-(4-алкил-2-аллилпентен-4-ил-1)-борана (XX) указывает на то, что связь В-винил в этих условиях (20°) также расщепляется спиртами.

В метоксипроизводных (XVI) раскрытие цикла по связи В-винил медленно осуществляется кипятием метанолом и значительно быстрее смесью метанола и уксусной кислоты при 80° . В последнем случае, наряду с эфиром (XX), образуется также тример ангидрида (4-алкил-2-аллилпентен-4-ил-1)-борной кислоты (XXI), или только тример (XXI), если смесь после расщепления выдерживать сутки при комнатной температуре.

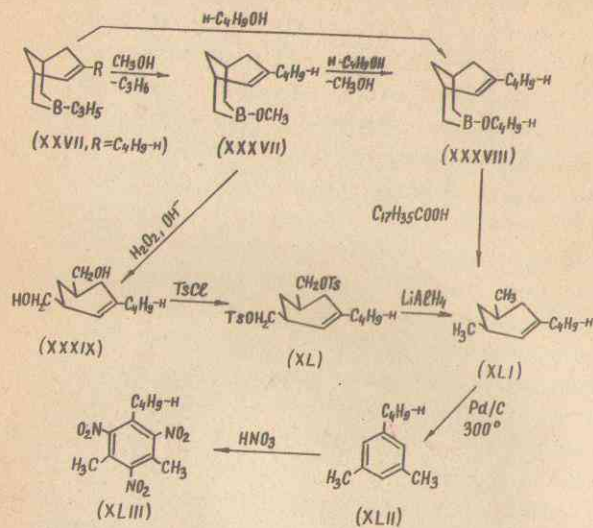
Окисление соединений (XX) и (XXI) перекисью водорода в щелочной среде привело к 4-алкил-2-аллилпентен-4-олям-1 (XXII), тозилата (XXIII) которых были восстановлены литийалюминийгидридом в 2-метил-4-алкилгептадиены-1,6 (XXIV).

2,4-Диметилгептадиен-1,6 (XXIV, $\text{R}=\text{CH}_3$) при гидрировании в присутствии PtO_2 поглощает два моля водорода и превращается в 2,4-диметилпентан (XXVI). Этот углеводород обрезаются также в результате эцидлизации 1-метокси-3-метил-5-н-пропил-1-борэциклогексена (XXV, $\text{R}=\text{CH}_3$).

Далее нами было установлено, что 3-алкил-1,5-диаллил-1-борэциклогексены-2 (XIII) при нагревании ($130-140^{\circ}$) количественно превращаются в 7-алкил-замещенные 3-аллил-3-борабисцикло-3,3,1/нонена-6 (XXVII).

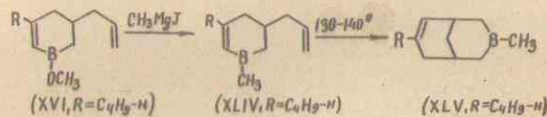


Строение 7-н-бутил-3-аллил-3-борабцикло/3,3,1/-нонена-6 (XXXII, $R=C_4H_9-n$) установлено химическими реакциями, приведенными ниже.



Восстановление тозилата (XL) цис-3,5-диоксиметил-1-н-бутилциклогексена-1 (XXXIX), полученного окислением метоксипроизводного (XXXVII) перекисью водорода в щелочной среде, привело к цис-3,5-диметил-1-н-бутилциклогексена-1 (XLI). Последний дегидрированием над Pd/C при 300° превращен в 1,3-диметил-5-н-бутилбензол (XLII), идентифицированный в виде известного тринитропроизводного (XLIII).

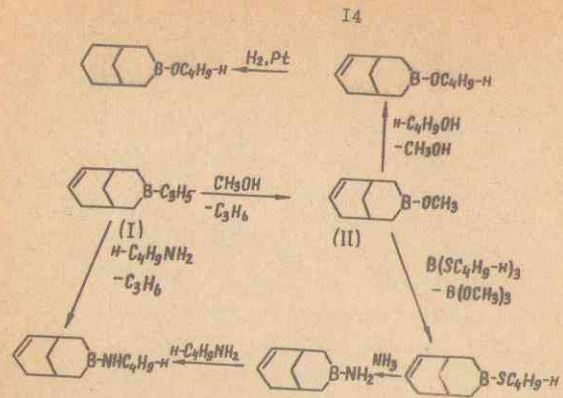
Интересно, что замена эллильного радикала при атоме бора в циклических соединениях (XIII) на алкоксигруппу стабилизирует циклогексановую систему. Так, метоксипроизводные (XVI), в отличие от 3-аллил-1,5-диаллил-1-борабциклогексенов-2 (XIII), не дают соответствующих бициклических соединений (XXXIII) или (XXXIV) даже при 200° . Из этих данных следует, что превращение борабциклогексановой системы типа XIII в бициклическую осуществляется только при наличии определенных заместителей у атома бора. Оказалось, что к числу таких заместителей относятся, наряду с эллильной, также и алкильные группы. Например, соединение (XLIY, $R=C_4H_9-n$), полученное действием CH_3MgJ на (XVI, $R=C_4H_9-n$) при нагревании ($130-140^\circ$) количественно превращается в 3-метил-7-н-бутил-3-борабцикло/3,3,1/-нонена-6 (XLV).



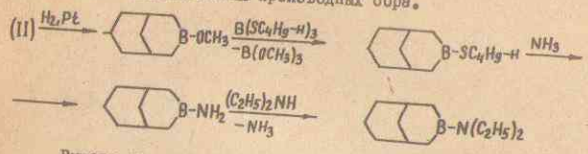
Процесс бициклизации наглядно удалось проследить при изучении температурной зависимости спектров протонного магнитного резонанса соединений (XIII, $R=CH_3$) и (XLIY, $R=C_4H_9-n$).

Ш. Бор-производные 3-борабцикло/3,3,1/-нонена-6 и 3-борабцикло/3,3,1/-нонена-6

Исходя из продукта конденсации (I) триаллилборана с эцетиленом синтезирован ряд бор-производных 3-борабцикло/3,3,1/-нонена-6. Для получения этих соединений использовались известные методы обмена заместителей при атоме бора.



Аналогичными обменными реакциями синтезирован также ряд предельных бициклических производных бора.

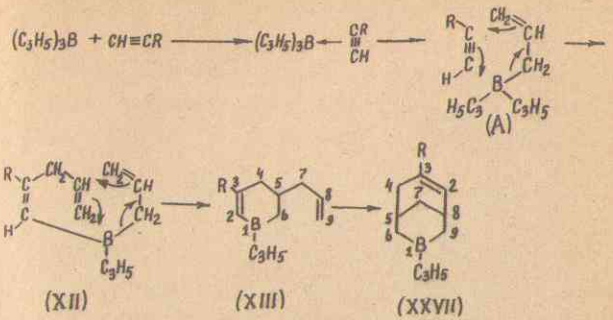


Выходы на всех стадиях составляют 80-95%.

Следует отметить, что ИК- и ПМР-спектры соединений, полученных в результате исследования эллилбор-эцетиленовой конденсации, соответствуют их строению.

На основании данных о строении и свойствах промежуточных и конечных продуктов реакции триэллилборана с эцетиленовыми углеводородами очевидно, что этот процесс протекает в три после-

довательные стадии.



Не первой стадии реакции происходит присоединение триэллилборана к тройной связи эцетиленового соединения (эллилборирование эцетиленовой связи) с образованием диэллил-(2-экилпентадиен-1,4-ил-1)-борана (XII). Темому присоединению, вероятно, предшествует образование π-комплексов. Превращение последнего в винильное соединение протекает, по-видимому, с эллильной перегруппировкой (шестиценное переходное состояние А).

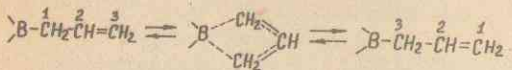
Второй стадией эллилбор-эцетиленовой конденсации является циклизация диэллил-(2-экилпентадиен-1,4-ил-1)-борана в 3-экил-1,5-диэллил-1-борциклопексен-2 (XIII). Этот процесс сводится к присоединению фрагмента бор-эллил к концевой двойной связи 1,4-пентадиенильной системы.

Возможность превращения XII → XIII указывает на то, что эллильная и диэллилборильная группы в диэллил(2-экилпентадиен-1,4-ил-1)-боранах (XII) находятся в цис-положении. Следовательно, эллилборирование производных эцетилене является цис-присоединением.

Третья стадия реакции заключается в превращении моноциклического соединения (XIII) в бициклическое (XXVII). Этот процесс объясняется внутримолекулярным присоединением фрагмента В-С₂ к концевой двойной связи С₈=С₉, причем атом бора присоединяется к концевому атому углерода (С₉), а атом углерода С₂ - к неконцевому углеродному атому (С₈).

IV. Перманентная аллильная перегруппировка в аллильных бициклических соединениях бора

Перманентная аллильная перегруппировка впервые была обнаружена и исследована методом ПМР-спектроскопии в триаллилборене и аллилборэциклопентане Б.М. Михайловым, В.С. Богдановым и сотр. Предложена следующая схема перегруппировки:



Тем же методом мы исследовали ряд аллильных бициклических соединений: (I), (X), (XXVI, R=СН₃) и (XXVII, R=С₄Н₉-н). Оказалось, что в них также имеет место перманентная аллильная перегруппировка, скорость которой при 20° настолько мала, что по спектру ПМР обмен СН₂-группами при атоме бора не обнаруживается. При повышении температуры спектр, соответствующий аллильным радикалам, резко меняется. Вначале, когда скорость перегруппировки еще не слишком велика, исчезает тонкая структура во всех трех группах сигналов (В-СН₂; -СН=; =СН₂), затем начинается слияние сигналов, отвечающих протонам СН₂-групп и появление усредненного сигнала между ними. При 170° от аллильного радикала возникает спектр, характерный для системы АХ₄: в нем имеется дублет и квинтет, с которым частично перекрывается сигнал от

протона при циклической двойной связи. Это значит, что при 170° скорость перегруппировки становится настолько высокой, что протоны при углеродных атомах I и B становятся эквивалентными.

В (X), не имеющем протонов у двойной связи, при 170° обнаруживается "чистая" аллильная перегруппировка - на квинтет метилового протона не налагается сигнал от протонов циклической двойной связи.

Изучение зависимости скорости обмена от температуры показало, что она меняется от 670 до 2140 обменов в секунду. При этом размер атомов и групп, стоящих у двойной связи в цикле, мало влияет на величину скорости аллильной перегруппировки. Рассчитаны энергии активации процесса внутримолекулярного обмена. Они оказались равными: 8,4; 5,8; 4,7 и 5,8 ± 1 ккал/м для соединений (I), (X), (XXVI, R=СН₃) и (XXVII, R=С₄Н₉-н), соответственно.



Из всего сказанного о свойствах линейных, циклических и бициклических производных бора, синтезированных на основе реакции триаллилборена с алкиленовыми углеводородами, очевидно, что они с успехом могут быть использованы для получения различных классов не только борорганических, но и трудно-доступных органических соединений.

Так, расщеплением винильных производных бора получены замещенные 1,4-пентадиены, 1,6-гептадиены, ненасыщенные спирты и альдегиды, представляющие определенную ценность в лабораторной практике.

Практическая значимость бициклических систем в органическом синтезе, в основном, определяется тем, что они являются легко доступными исходными веществами для получения циклических орга-

нических соединений с определенной конфигурацией: цис-3,5-замещенных циклогексена-1 и 1-алкилциклогексена-1, цис-1,3-замещенных циклогексена и 5-алкилциклогексена (углеводороды, спирты, диолы, кислоты и всевозможные их производные).

Выводы

1. Реакция триэллилборана с ацетиленом или дидейтероацетиленом при 130-140° приводит, соответственно, к 3-эллил-3-борабцикло/3,3,1/нонену-6 или 3-эллил-6,7-дидейтеро-3-борабцикло/3,3,1/нонену-6.

Моноалкилацетилены в аналогичных условиях дают 7-алкил-3-эллил-3-борабцикло/3,3,1/нонену-6.

2. Вскрыты три последовательные стадии эллилбор-ацетиленовой конденсации:

а) Цис-присоединение триэллилборана к ацетиленовой связи, приводящее к диэллил-(2-алкилпентадиен-1,4-ил-1)-борану.

б) Циклизация диэллил-(2-алкилпентадиен-1,4-ил-1)-борана в 3-алкил-1,5-диэллил-1-борабциклогексен-2.

в) Превращение 3-алкил-1,5-диэллил-1-борабциклогексена-2 в 7-алкил-3-эллил-3-борабцикло/3,3,1/нонену-6.

3. Синтезированы новые линейные и циклические винильные соединения бора и осуществлен переход от них к замещенным 1,4-пентадиенам, 1,6-гептадиенам, ненасыщенным спиртам и альдегидам.

4. Исследовано влияние заместителя в бор-производных 3-алкил-5-эллил-1-борабциклогексена-2 на их способность к превращению в соответствующие бициклические соединения.

5. Осуществлен переход от производных ряда 3-борабцикло/3,3,1/нонену-6 к цис-3,5-замещенным циклогексена-1 и 1-алкил-

циклогексена-1, а также к 1,3-замещенным циклогексенам и 5-алкилциклогексенам (углеводороды, спирты, диолы, кислоты и их производные).

6. Синтезированы ряд бор-производных 3-борабцикло/3,3,1/нонену-6 и 3-борабцикло/3,3,1/нонена.

7. Методом протонного магнитного резонанса в эллильных бициклических соединениях бора исследована перманентная эллильная перегруппировка.

8. Исследованы ИК- и ПМР-спектры соединений, синтезированных на основе реакции триэллилборана с ацетиленовыми углеводородами.

9. Предложен механизм эллилбор-ацетиленовой конденсации.

Материал диссертации опубликован в следующих статьях:

1. Б.М. Михайлов, Ю.Н. Бубнов и С.И. Фролов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2290.
2. Ю.Н. Бубнов, С.И. Фролов и Б.М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 824.
3. В.С. Богданов, Ю.Н. Бубнов, С.И. Фролов и Б.М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 307.
4. Б.М. Михайлов, Ю.Н. Бубнов, С.А. Коробейникове и С.И. Фролов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1923.
5. Б.М. Михайлов, Ю.Н. Бубнов, С.И. Фролов, С.А. Коробейникове, Изв. АН СССР, 1962, 1681.
6. С.И. Фролов, Ю.Н. Бубнов, Б.М. Михайлов, Изв. АН СССР, 1962, 1996.

7. П.Н.Буонов, С.И.Фролов, В.Г.Киселев, В.С.Богданов, Б.М.Михайлов, ЖОХ, 1969 (в печати).
8. П.Н.Буонов, С.И.Фролов, В.Г.Киселев, Б.М.Михайлов, ЖОХ, 1969 (в печати).

Работа была частично доложена на симпозиуме по строению, реакционной способности и механизмам превращений соединений с кратными связями и малыми циклами (Ленинград, апрель 1967 г.) и III Всесоюзной конференции по химии ацетилена (Душанбе, сентябрь 1968 г.).