

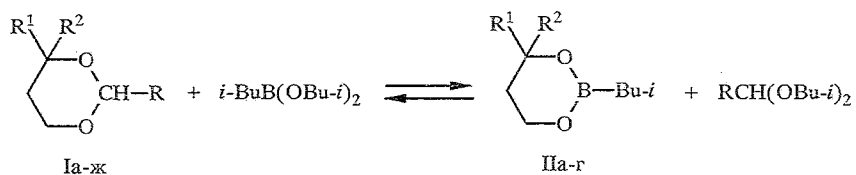
В. В. Кузнецов, А. В. Терещенко, А. И. Грень

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНОВ
С ДИИЗБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ИЗОБУТИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Реакция замещенных 1,3-диоксанов с диизобутиловым эфиром изобутилборной кислоты приводит к соответствующим 1,3,2-диоксаборинанам. Определяющим фактором реакционной способности 1,3-диоксанов является степень замещения ацетального атома углерода.

Ранее [1—5] было показано, что взаимодействие борной кислоты и эфиров замещенных борных кислот с 1,3-диоксанами приводит к соответствующим 1,3,2-диоксаборинанам. Реакционная способность 1,3-диоксанов определяется в основном степенью замещения ацетального атома углерода, а также в некоторой степени зависит от характера алкильного заместителя у атома С(5) [2, 3] и от степени замещения атомов С(4) и С(6) [4, 5].

Целью настоящей работы является продолжение этих исследований на примере взаимодействия циклических формалей и ацеталей 1,3-бутандиола, 1-фенил-1,3-пропандиола и 3-метил-1,3-бутандиола (соединения Ia—г, е, ж) с диизобутиловым эфиром изобутилборной кислоты. 2-Фенил-1,3-диоксан (Id) использован в качестве реперного соединения.



Ia, г, е R = H; б, ж R = C₃H₇; в, д R = C₆H₅; а—в, е, ж R¹ = CH₃; г R¹ = C₆H₅; д R¹ = H; а—д R² = H; е, ж R² = CH₃. II а, г R¹ = CH₃; б R¹ = C₆H₅; в R¹ = H; а—в R² = H; г R² = CH₃

Соотношения исходных и конечных соединений в реакционных смесях определяли методом ГЖХ. После выдерживания реакционных смесей в течение суток при комнатной температуре все исследованные вещества Ia—г, е, ж (кроме полностью прореагировавшего в этих условиях реперного соединения Id) продолжали оставаться в неизменном виде. Реакция начинается лишь при добавлении катализатора — хлорида цинка (табл.).

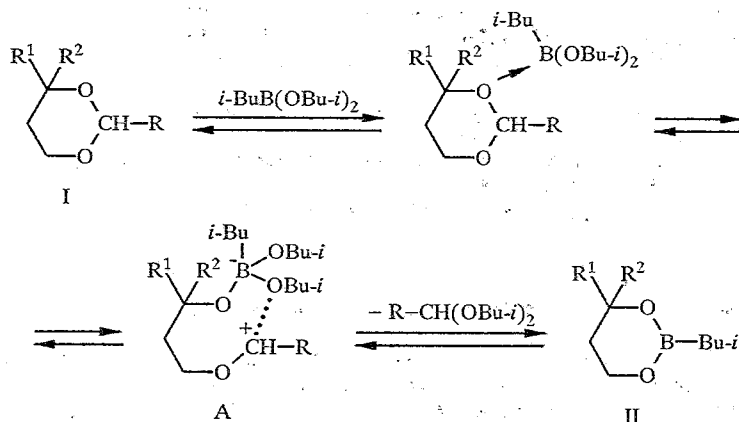
Как видно из таблицы, наиболее интересны в обсуждаемой реакции формали Ia, г, е. Заметные количества 1,3,2-диоксаборинанов IIa—г образуются только при нагревании реакционной смеси в присутствии каталитических количеств ZnCl₂. При этом полной конверсии формалей в соответствующие соединения II достичь не удалось. Сравнение с незамещенным 1,3-диоксаном (равновесное соотношение концентраций составляет 30 : 70 в пользу 1,3,2-диоксаборинана [4, 5]) свидетельствует о том, что появление одного или двух заместителей у атома С(4) заметно снижает степень конверсии. Наиболее пассивным является 4,4-диметил-1,3-диоксан (Ie), а наибольшая реакционная способность и наиболее глубокая степень конверсии характерны для 4-фенилпроизводного (Iг). Сравнение 4-алкил- либо 4-фенил-1,3-диоксанов с 5-алкилзамещенными аналогами [3] указывает на примерно одинаковую реакционную способность по отношению к борному эфиру.

Соотношение 1,3-диоксанов Ia—г,е,ж и 1,3,2-диоксаборинанов Па,б,г
(мол %, ГЖХ) в реакционной смеси в присутствии $ZnCl_2$

Исходное соединение	Продукт реакции	Соотношение I : II		
		20 °С, 2 ч	130 °С	
			5 мин	30 мин
Ia	Па	100 : 0	80 : 20	47 : 53
Iб	Па	40 : 60	0 : 100	—
Iв	Па	0 : 100	—	—
Iг	Пб	92 : 8	60 : 40	21 : 79
Iе	Пг	100 : 0	100 : 0	100 : 0
Iж	Пг	50 : 50	50 : 50	0 : 100

При переходе к ацеталем Iб,в,ж реакционная способность 1,3-диоксанов заметно возрастает. Параллельно этому наблюдается увеличение степени конверсии. Наибольшая скорость превращения характерна для 2-фенилпроизводных. Это особенно заметно при сравнении хода реакции с участием соединений Iв и Iг, отличающихся положением фенильного заместителя. Наиболее инертным и в этой серии является 4,4-диметилпроизводное (Iж).

Полученные результаты подтверждают сделанные ранее выводы о механизме исследуемого превращения: координации ацетального кислорода по атому бора с последующим образованием биполярной структуры А [3].



Ее стабильность связана, прежде всего, с электронодонорной способностью заместителя R. Кроме того, известно, что алкильные группы у атома C(2) в наибольшей степени увеличивают основность кислородных атомов циклических ацеталей [6]. Предложенная схема достаточно удовлетворительно объясняет повышенную реакционную способность ацеталей. На основании данных работы [7] для 4-метил- и особенно 4,4-диметилпроизводных можно предположить, что в координации с акцептором электронной пары в равновесной степени участвуют атомы кислорода O(1) и O(3). Возникающие в последнем случае стерические напряжения в комплексе А снижают его стабильность, что сказывается на реакционной способности соединений Iе,ж.

Необходимо также отметить, что в условиях термодинамического контроля степень конверсии 1,3-диоксанов должна определяться стабильностью исходных и конечных соединений. В конечном счете преимущественное образование в большинстве случаев циклических борных эфиров II, вероятно, связано с большей степенью стабилизирующего обратного сопряжения по связи В—О в цикле по сравнению с ациклическим борным

эфиром [8]. Исследованное взаимодействие расширяет спектр химических превращений 1,3-диоксанов и открывает дополнительный путь синтеза замещенных 1,3,2-диоксаборинанов через доступные (по реакции Принса, например) циклические формали и ацетали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ методом ГЖХ проводили на приборах ЛХМ-80, детектор — катарометр, колонка 2 м × 4 мм, стационарная фаза 5% DC-550 на носителе Chromaton N-AW-HMDS, газ-носитель — гелий, и Цвет-126 с пламенно-ионизационным детектором, колонка 3 м × 4 мм, стационарная фаза 5% OV-17 на носителе Chromaton N-Super, газ-носитель — гелий. Количественные данные ГЖХ получены методом внутренней нормировки согласно [9]. Определение качественного состава реакционной смеси проводили с помощью свидетелей — соответствующих 1,3,2-диоксаборинанов, полученных встречным синтезом [10]. Исходные 1,3-диоксаны синтезированы по [11], а диизобутиловый эфир изобутилборной кислоты — по [12].

Реакция 1,3-диоксанов Ia—ж с борным эфиром. Смесь 1 ммоль 1,3-диоксана и 1 ммоль диизобутилового эфира изобутилборной кислоты выдерживают в бюксе при 20 °С в течение суток, затем добавляют катализатор (~1 мас %), выдерживают при 20 °С еще 2 ч, после чего нагревают до 130 °С, периодически анализируя реакционную смесь методом ГЖХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девекки А. Б., Идлис Г. С., Огородников С. К. // ЖОрХ. — 1981. — Т. 17. — С. 2238.
2. Кузнецов В. В., Терещенко А. В., Грень А. И. // Всесоюз. совещание «Кислородсодержащие гетероциклы»: Тез. докл. — Краснодар, 1990. — С. 180.
3. Терещенко А. В., Кузнецов В. В., Грень А. И. // ЖОХ. — 1992. — Т. 62. — С. 1107.
4. Кузнецов В. В., Грень А. И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1983. — № 1. — С. 33.
5. Грень А. И., Кузнецов В. В. Химия циклических борных кислот. — Киев: Наукова думка, 1988. — 160 с.
6. Латыпова Ф. Н., Ахунов Т. Ф., Злотский С. С., Салова Э. Е., Рахманкулов Д. Л. // ЖПХ. — 1977. — Т. 50. — С. 223.
7. Лапука Л. Ф., Бреслер И. Г., Горожанкина Т. А., Мусавиров Р. С., Кантор Е. А., Рахманкулов Д. Л. // ХГС. — 1984. — № 8. — С. 1039.
8. Finch A., Gardner P., McNamara P., Wellum G. // J. Chem. Soc. (A). — 1970. — N 19. — P. 3339.
9. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975. — С. 129.
10. Кузнецов В. В. Деп. ВИНТИ, М., 1983. — № 5646-83 // РЖХим. — 1984. — № 5. — Ж 343.
11. Рахманкулов Д. Л., Сыркин А. М., Караханов Р. А., Кантор Е. А., Злотский С. С., Имашев У. Б. Физико-химические свойства 1,3-диоксанов. — М.: Химия, 1980. — 237 с.
12. А. с. 1220317 СССР / Бачериков В. А., Кузнецов В. В., Грень А. И. // Б. И. — 1990. — № 36.

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 270080

Поступило в редакцию 27.02.95