

**2-Изобутокси-5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепан 1с** (масло) получен с выходом 70%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.82 д (6H); 1.71 м (1H); 3.51 м (1H); 4.85 с (4H); 7.22 с (4H). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 220 (13)  $[\text{M}]^+$ , 177 (100)  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ , 147 (50)  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_2\text{O}]^+$ , 104 (63)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{OH})_2]^+$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Кузнецов, Тез. Української конференції "Хімія азотвмісних гетероциклів", Харків, 1997, 50.
2. В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **30**, 1571 (1994).
3. В. В. Кузнецов, В. Н. Швець, *ЖОрХ*, **33**, 1577 (1997).
4. В. В. Кузнецов, А. В. Мазепа, Л. В. Спирихин, *ХГС*, 1418 (1998).

**В. В. Кузнецов, Ю. Э. Брусиловский<sup>а</sup>, А. В. Мазепа**

Физико-химический институт  
им. А. В. Богатского НАН Украины,  
Одесса 65080  
e-mail: physchem@paco.odessa.ua

Поступило в редакцию 05.07.2000

<sup>а</sup>Уфимский государственный нефтяной  
технический университет,  
Уфа 450062, Россия

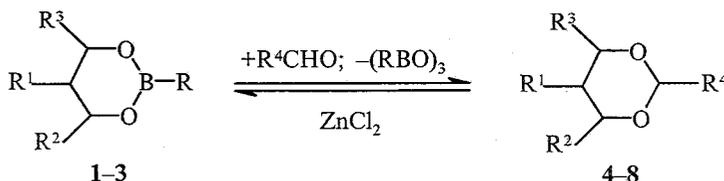
ХГС. – 2001. – № 1. – С. 135

## РЕАКЦИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 2,4,5- И 2,4,6-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ

**Ключевые слова:** 1,3,2-диоксаборинан, 1,3-диоксан, *цис-транс*-изомеры, скорость реакции.

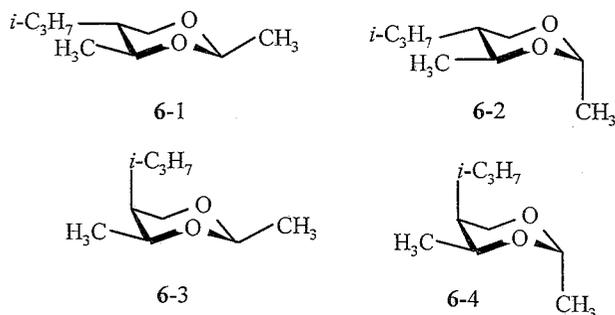
Взаимодействие шестичленных циклических эфиров борных кислот с альдегидами приводит к 1,3-диоксанам [1–3]. Настоящая работа посвящена изучению стереохимических закономерностей этого процесса на примерах реакции отдельных 2,4,5- и 2,4,6-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов с альдегидами.

Методом ГЖХ, а также с помощью конфигурационных отнесений [1, 4, 5] показано, что отмеченное взаимодействие приводит к соответствующим 2,4,5- либо 2,4,6-замещенным 1,3-диоксанам:



**1, 4, 5**  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{CH}_3$  (**4**),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**5**); **2, 6, 7**  $\text{R} = \text{R}^1 = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{CH}_3$  (**6**),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**7**); **3, 8**  $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{CH}_3$

Реакция проходит только в присутствии каталитических количеств сухого  $ZnCl_2$ . Максимальная степень конверсии циклических борных эфиров 70%. 1,3-Диоксаны 4–8 идентифицированы с помощью свидетелей, полученных встречным синтезом [6]. По ходу реакции вне зависимости от использованного альдегида стереоизомерный состав 1,3,2-диоксаборинанов претерпевал заметные изменения (указаны соединения, время реакции, соотношение *цис-транс*-изомеров, ГЖХ): **1**, до начала реакции, 57 : 43; 4 ч, 48 : 52, 24 ч, 44 : 56, 1 месяц, 40 : 60; **2**, до начала реакции, 76 : 24, 4 ч, 87 : 13, 1 месяц, 92 : 8; **3**, до начала реакции, 60 : 40, 5 ч, 60 : 40, 1 месяц, 79 : 21. Таким образом, с течением времени содержание *цис*-изомера в случае эфира **1** уменьшается, а для **2** и **3** – возрастает. В рамках контрольных экспериментов показано, что соединения **1–3** конфигурационно устойчивы и не подвержены изомеризации под действием  $ZnCl_2$  в условиях реакции с альдегидами. Следовательно, динамика изменения стереоизомерного состава 1,3,2-диоксаборинанов показывает, что с учетом точности метода ГЖХ ( $\pm 3\%$  [7]) скорость реакции *транс*-изомеров эфиров **2** и **3** больше, чем *цис*-, а в случае соединения **1** *транс*-изомер реагирует с альдегидами медленнее, нежели *цис*-форма. Это отражается и на стереоизомерном составе образующихся циклических ацеталей. Например, для 2,4-диметил-5-изопропил-1,3-диоксана **6** соотношение изомеров, отвечающих *трео*-форме диола, т. е. полученных из *транс*-**3** (**6-1** и **6-2**), и *эритро*-форме исходного диола, или полученных из *цис*-**3** (**6-3** и **6-4**), через месяц после начала реакции составляет 53 : 47 по сравнению с 35 : 65 в образце этого же диоксана, полученного встречным синтезом. Таким образом, более высокая скорость реакции *транс*-**3** приводит к увеличению содержания изомеров **6-1** и **6-2** с *транс*-расположением заместителей у атомов  $C_{(4)}$  и  $C_{(5)}$ .



Обнаруженные закономерности, вероятно, обусловлены особенностями механизма обсуждаемого взаимодействия [8] и свидетельствуют об определенном влиянии конфигурации молекулы на реакционную способность циклических борных эфиров в реакциях, идущих с разрывом связей В–О. Отметим, что, вопреки более ранним данным [3], взаимодействие 1,3,2-диоксаборинанов с альдегидами проходит стереоспецифично, поскольку не связано с разрывом связей у хиральных центров молекулы.

Синтез соединений 1–3 описан в работе [1]. Анализ методом ГЖХ проводили на приборах Цвет-126 с пламенно-ионизационным детектором, колонка 3000 × 4 мм, стационарная фаза – 5% OV-17 на носителе Chromaton N-Super, газ-носитель – аргон и ЛХМ-80, детектор – катарометр, колонка 2000 × 4 мм, стационарная фаза – 5% DC-550 на носителе Chromaton N-AW-HMDS, газ-носитель – гелий. Количественные соотношения 1,3,2-диоксаборинан – 1,3-диоксан определяли методом внутренней нормировки с калибровочными коэффициентами, установленными согласно данным работы [7].

**Взаимодействие 1,3,2-диоксаборинанов 1–3 с альдегидами.** Смесь 0.01 моль циклического борного эфира, 0.1 моль уксусного или пропионового альдегида и 0.5 г  $ZnCl_2$  выдерживают в закрытом бюксе при комнатной температуре с периодическим отбором проб для ГЖХ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988.
2. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ЖОХ*, **53**, 1432 (1983).
3. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ЖОрХ*, **21**, 2016 (1985).
4. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ЖОХ*, **54**, 2263 (1984).
5. В. В. Кузнецов, Л. В. Спирихин, *ХГС*, 400 (1998).
6. Д. Л. Рахманкулов, А. М. Сыркин, Р. А. Караханов, Е. А. Кантор, С. С. Злотский, У. Б. Имашев, *Физико-химические свойства 1,3-диоксанов*, Химия, Москва, 1980.
7. Д. А. Вяхирев, А. Ф. Шушунова, *Руководство по газовой хроматографии*, Высшая школа, Москва, 1975.
8. А. Р. Калюский, С. Е. Жученко, В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ЖОрХ*, **25**, 2202 (1989).

**В. В. Кузнецов**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет,  
Уфа 450062, Россия  
e-mail: physics@oil.rb.ru

Поступило в редакцию 21.08.2000

Физико-химический институт  
им. А. В. Богатского НАН Украины,  
Одесса 65080  
e-mail: physchem@paco.odessa.ua

ХГС. – 2001. – № 1. – С. 136