

Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА

ПАРАХОРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущем сообщении (1) о парахорах эфиров борной кислоты нами были приведены значения парахоров 7 эфиров борной кислоты от метилового до *n*-децилового эфиров и показано, что экспериментально найденные значения парахоров хорошо согласуются с вычисленными методом групповых значений Гиблинга значениями парахоров при принятии плоскостного строения эфиров. Как показывают значения парахоров борных эфиров, взаимодействуют между собой лишь две эфирных цепи, что вызывает появление поправок на параллельность цепей не $2,2 \times 3 = 6,6$ на каждый углерод эфирной цепи, а лишь 2,2. Потенциальное замыкание пятичленных колец эфирных цепей казалось мало вероятным, так как оно не объясняло взаимодействия между собой двух, а не трех эфирных цепей, что находило выражение в необходимости принятия поправок на параллельности лишь у двух эфирных цепей и требовало вывода углеводородной цепи из плоскости VO_3 -группы.

В работе об изучении структуры триметилового эфира борной кислоты методом электронной дифракции Бейер и Бич (2) приходят к заключению о необходимости вывода метильных групп из плоскости VO_3 -группы и принятия синхронизированного движения метильных радикалов, так что когда одна метильная группа находится над плоскостью VO_3 -группы, другая находится под плоскостью. Принятие такой пространственной модели эфиров борной кислоты вполне подтверждается данными парахоров, полученными нами для ряда эфиров борной кислоты, и делает понятным взаимодействие между собой лишь двух эфирных цепей.

Строение эфиров борной кислоты в таком случае может быть изображено следующей моделью (рис. 1).

Потенциальное замыкание пятичленных колец, вызывающее появление поправок на изгибание у β -углеродного атома в эфирной цепи фосфитов и фосфатов (3), должно в случае борных эфиров вызвать аналогичные поправки не у β -углеродного атома эфирной цепи, а у γ . Далее две цепи взаимодействуют между собой, вызывая поправки на параллельность, начиная с δ -углеродного атома равные 2,2, на каждую пару углеродных атомов двух цепей за γ -углеродным ато-

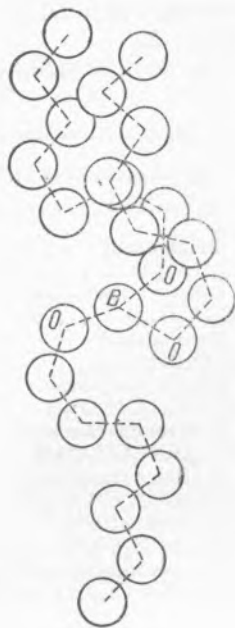


Рис. 1

мом*. Вычисленные на основании приведенной модели парахоры восьми эфиров борной кислоты находятся в хорошем согласии с экспериментально найденными значениями парахоров (табл. 1).

В дальнейшем нами были измерены парахоры борных эфиров

Таблица 1

Эфир борной кислоты	С. З.	П. Р.	$P_{\text{выч}}$	$P_{\text{найд}}$	Расхожд. в %	Примененные поправки
Метилловый	243,1	0,58	243,7	243,7	0	0 —
Этиловый	361,3	1,3	362,6	363,1	0,1	0 —
<i>n</i> -пропиловый	476,5	2,2	478,7	476,5	0,4	— 4,2 3γ
Изопропиловый	472,9	2,2	475,1	475,8	0,1	0 —
<i>n</i> -бутиловый	593,7	3,6	597,3	597,9	0,1	— 6,4 3γ1//
<i>n</i> -гептиловый	945,3	9,1	954,4	957,7	0,3	—13,0 3γ4//
<i>n</i> -октиловый	1062,5	11,6	1074,1	1072,2	0,2	—15,2 3γ5//
<i>n</i> -дециловый	1296,9	17,3	1314,2	1307,2	0,5	—19,5 3γ7//

более сложной структуры, где в алкильной цепи имеются различные замещающие группы: фенильные, атомы хлора, алкоксильные, нитрильные группы, двойные связи. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Из перечисленных в табл. 2 борных эфиров №№ 4, 6, 9, 11 были

Таблица 2

Эфир борной кислоты	С. З.	П. Р.	$P_{\text{выч}}$	$P_{\text{найд}}$	Расхожд. в %	Примененные поправки
1. Фениловый (C_6H_5O) ₃ B	638,5	4,0	642,5	641,6	0,2	—8,4 3 фенильн.
2. Циклогексиловый ($C_6H_{11}O$) ₃ B	751,0	5,6	756,6	752,2	0,6	— —
3. Бензиловый ($C_6H_5CH_2O$) ₃ B	759,9	5,8	765,7	763,6	0,3	—6,4 3γ1//
4. β-фенилэтиловый ($C_6H_5CH_2CH_2O$) ₃ B	879,3	7,8	887,1	889,5	0,2	—6,4 3γ1//
5. β-метоксиэтиловый ($CH_3OCH_2CH_2O$) ₃ B	539,8	2,9	542,7	541,2	0,3	4,2 3γ
6. β-этоксипропиловый ($C_2H_5OCH_2CH_2O$) ₃ B	655,8	4,2	660,0	657,2	0,4	—6,4 3γ1//
7. β-хлорэтиловый ($ClCH_2CH_2O$) ₃ B	484,0	2,3	486,3	488,5*	0,4	— —
8. ββ'-дихлоризопрпиловый [[$(CH_2Cl)_2CH-O$] ₃ B	718,3	5,2	723,5	722,6*	0,1	— —
9. β-цианэтиловый ($CN-CH_2CH_2O$) ₃ B	514,9	2,6	517,5	520,8	0,6	— —
10. Аллиловый ($CH_2=CH-CH_2O$) ₃ B	443,5	2,0	445,5	444,0	0,3	4,2 3γ
11. ε-метоксипентениловый ($CH_3OCH_2CH_2-CH=CH-CH_2O$) ₃ B	858,4	7,4	865,8	864,8	0,1	10,8 3γ3//
12. β-ацетоксиэтиловый ($CH_3COOCH_2CH_2O$) ₃ B	669,8	4,5	674,3	670,6	0,6	8,9 3γ2//

* Данные Джонса, Томаса, Притчарда и Боудена (5).

синтезированы впервые. Как видно из данных табл. 2, расхождения между вычисленными и найденными значениями парахоров лежат обычно в пределах 0,2—0,3% и лишь в двух случаях достигают 0,6%. В случае фенилового эфира были взяты поправки на взаимодействие

* В предыдущем сообщении (1) нами была принята другая модель, так как работа Бейера и Бича была нам в то время неизвестна и возможность синхронизированного движения алкильных групп около В—О связи не обсуждалась.

фенильного радикала с центральным атомом бора, равные таковым, выведенным нами ⁽³⁾ для эфиров фосфорной и фосфористой кислот ^(2,7).

Группового значения парахора $C_6H_{11}(O)$ в литературе не имеется. Оно было взято нами из значения группы $C_6H_{11}(C)=224,9$ вычитанием разницы 0,4 между значением поправок на взаимодействие боковой цепи с бензольным ядром $C_6H_5(O)=2,6$ и $C_6H_5(C)=2,2$ ⁽⁴⁾. Отсюда значение $C_6H_{11}(O)$ принято нами 224,5.

Как видно из данных парахоров бензильного и β -фенилэтилового эфиров борной кислоты, наличие метиленных групп между кислородом и бензольным кольцом уничтожает взаимодействие бензольного ядра с центральным атомом бора*; имеющее место у фенильного эфира.

При вычислении парахоров β -метокси- и β -этоксипропилового эфиров борной кислоты нами было принято, что кислород алкокси группы не участвует в потенциальном замыкании пятичленного кольца.

Таблица 3

Борный эфир	Точка кипения °C	n_D^{20}	d_0^{20}	γ^{20}
Фениловый	210—213/5 мм	—	d_0^{70} 1,1054	γ^{70} 34,95
Циклогексильный	153—155/2,5	—	d_0^{40} 0,9567	γ^{40} 29,79
Бензильный	217—219/2	1,5545	1,0967	40,66
β -фенилэтиловый	219—220/1	1,5125	1,0588	39,87
β -метоксиэтиловый	125,5—126/10	1,4142	1,0295	31,00
β -этоксипропиловый	127—127,5/2,5	1,4165	0,9690	27,45
β -хлорэтиловый*	117/5	1,4556	1,2780	39,19
$\beta\beta'$ -дихлоризопропиловый*	198/5	1,4883	1,4028	43,40
β -цианэтиловый	233—234/2,5	1,4413	1,1229	49,03
ϵ -метоксипентильный	196—198/2	1,4590	0,9917	33,74
Аллиловый	72/12	1,4266	0,9213	25,65
β -ацетоксиэтиловый	127—128/2	1,4422	d_0^{40} 1,1961	γ^{40} 39,57

* Данные Джонса, Томаса, Притчарда и Боудена ⁽⁵⁾.

β -хлорэтиловый и $\beta\beta'$ -дихлоризопропиловый эфиры борной кислоты были синтезированы Джонсом, Томасом, Притчардом и Боуденом ⁽⁵⁾. Парахоры, вычисленные ими, разнятся от найденных на +3,2% для β -хлорэтилового эфира и на +2,9% для дихлоризопропилового эфира. При вычислении парахора указанных эфиров групповой парахор $(C)-CH_2Cl$ был взят нами равным 96,1 ⁽⁶⁾.

β -цианэтиловый эфир борной кислоты представляет интерес с точки зрения выяснения природы сил, вызывающих изгибание цепей (поправка на γ -углерод). Вопрос этот будет обсужден позднее. При вычислении теоретического значения парахора групповое значение $(C)-CN$ -группы было принято равным 66,6 ⁽⁷⁾. β -ацетоксиэтиловый эфир борной кислоты был синтезирован нами из моноацетата гликоля и борной кислоты. Вопрос о поправках, которые необходимо применить к этому эфиру, еще нельзя считать установленным. Нами условно приняты поправки на изгибание цепей 3γ и на параллельность двух цепей на две пары углеродных атомов.

Из изложенных выше данных следует, что парахоры указывают на структуру эфиров борной кислоты, вполне согласующуюся с данными электронографического исследования. Хорошее совпадение было получено для вычисленных и найденных значений парахоров разнообразных замещенных эфиров борной кислоты.

* Аналогичная картина была найдена нами для β -фенилэтилфосфита.

Часть экспериментальная. Константы замещенных эфиров борной кислоты приведены в табл. 3.

Циклогексиловый эфир был получен реакцией переэтерификации с бутилборатом, аллиловый эфир — нагреванием борной кислоты с аллиловым спиртом в аппарате Сокслета в присутствии обезвоженного медного купороса. Остальные эфиры получались нагреванием борной кислоты с соответствующим спиртом и удалением воды применением небольшого вакуума. Бензиловый эфир очищался перегонкой над металлическим натрием.

Вычислено В 3,25%, найдено 3,57%.

Неописанный в литературе β -фенилэтилборат при анализе дал:

Вычислено В 2,90%, найдено 2,84%.

Этоксипропиловый эфир борной кислоты получался этерификацией борной кислоты избытком этилцеллозольва и отгонки воды с избытком спирта.

Вычислено В 3,88%, найдено 3,88%.

β -цианэтиловый эфир был получен действием борной кислоты на нитрил β -оксипропионовой кислоты.

Вычислено В 4,97%, найдено 4,63%.

ϵ -метоксипентениловый эфир был получен из ϵ -метоксипентенола (³).

Вычислено В 3,03%, найдено 2,96%.

β -ацетоксиэтиловый эфир был получен действием борной кислоты на моноацетат гликоля. Анализ производился титрованием щелочью сполна обмыленного эфира в присутствии глицерина.

0,809 вещества. Вычислено NaOH 0,4023 г, найдено 0,3517 г*

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова при Казанском
государственном университете им. В. И. Ленина

Поступило
15 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 55, 415 (1947).
² S. H. Bauer and J. Y. Beach, J. Am. Chem. Soc., 63, 1394 (1941). ³ Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 54, 795 (1946); 54, 797 (1946). ⁴ T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 664, Nov. (1942). ⁵ W. Jones, L. Thomas, E. Pritchard and S. Bowden, J. Chem. Soc., 824 (1946). ⁶ T. W. Gibling, *ibid.*, 151 (1943). ⁷ T. W. Gibling, *ibid.*, 148 (1943). ⁸ Б. А. Арбузов и А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН, 547 (1946).