

Б. М. МИХАЙЛОВ и П. М. АРОНОВИЧ

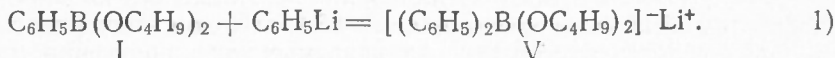
КОМПЛЕКСНЫЕ БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ДИИЗБУТОКСИДИФЕНИЛБОРЛИТИИ И ТРИИЗБУТОКСИФЕНИЛБОРЛИТИИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 27 V 1954)

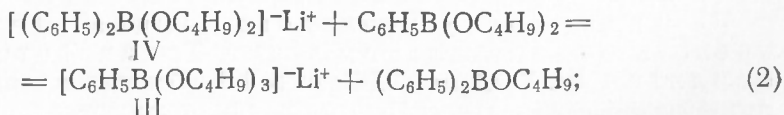
В настоящее время известны различные типы комплексных соединений борорганических веществ и эфиров борной кислоты. Так, триалкилбор способен присоединять гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов ⁽¹⁾, алкиллитий ⁽²⁾ и гидриды щелочных металлов ^(3, 4). Для триарилбора описаны продукты присоединения щелочных металлов ⁽⁵⁾, алкил- и ариллития, а также едкого натра, цианистого натрия и гидридов щелочных металлов ^(6, 7). Краузе ⁽⁸⁾ указывает на способность трифенилбора присоединять также этилат натрия, но свое краткое замечание не подкрепляет экспериментальными данными. Получены также комплексные соединения эфиров борной кислоты путем присоединения к последним алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов ⁽⁹⁾ и гидридов щелочных металлов ^(4, 10).

Комплексные соединения эфиров алкил- и арилборных кислот до сих пор не были получены и, таким образом, не были описаны смешанные соединения, в которых бор был бы связан одновременно с арильными (или алкильными) и алкоксильными группами.

С целью получения комплексных соединений такого типа нами было изучено действие фениллития на диизобутиловый эфир фенилборной кислоты I и триизобутиловый эфир борной кислоты II. При взаимодействии фениллития и диизобутилового эфира фенилборной кислоты происходит образование двух компонентных соединений — триизобутоксифенилборлтия III и диизобутоксидифенилборлтия IV. Реакция протекает весьма энергично: при сливании эфирных растворов фениллития и диизобутилового эфира фенилборной кислоты наступает разогревание, сопровождаемое выделением триизобутоксифенилборлтия в виде белого осадка. Диизобутоксидифенилборлтий выделяется при добавлении *n*-гексана к раствору, оставшемуся после отфильтрования триизобутоксифенилборлтия. Диизобутоксифенилборлтий является, вероятно, первичным продуктом реакции, заключающейся в присоединении фениллития к диизобутиловому эфиру фенилборной кислоты:



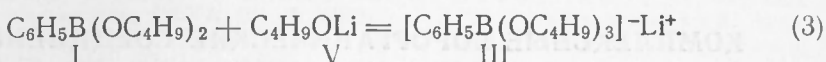
Образовавшийся IV вступает, видимо, во взаимодействие с исходным эфиром I, образуя триизобутоксифенилборлтий и изобутиловый эфир дифенилборной кислоты:



этой реакции благоприятствует легкая растворимость IV и малая растворимость III в эфире.

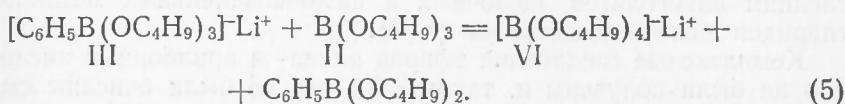
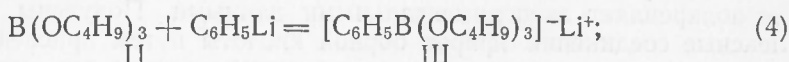
Оба полученные вещества (III и IV) представляют белые порошки, очень легко растворимые в воде и спирте. Предварительные измерения показали, что электропроводность диизобутоксифенилборлиту в эфире значительно превосходит электропроводность трифенилборнатрия.

Триизобутоксифенилборлиту был нами получен не только взаимодействием I и фениллития, но также непосредственным присоединением изобутилата лития V к диизобутиловому эфиру фенилборной кислоты по следующему уравнению:



Изобутилат лития практически нерастворим в изобутиловом спирте, что сильно затрудняет его получение из спирта и металла. Мы получали изобутилат лития действием изобутилового спирта на бензольный раствор *n*-бутиллития. При добавлении диизобутилового эфира фенилборной кислоты к полученному таким путем бензольному раствору изобутилата лития выпадает триизобутоксифенилборлиту с почти количественным выходом.

Реакция фениллития с триизобутиловым эфиром борной кислоты протекает, очевидно, аналогично реакции фениллития с диизобутиловым эфиром фенилборной кислоты, т. е. в первую очередь происходит присоединение фениллития к эфиру борной кислоты с образованием триизобутоксифенилборлиту. Последний, реагируя с исходным триизобутилборатом, частично превращается в тетраизобутоксифенилборлиту VI.



Оба образовавшиеся комплексные соединения (III и VI) трудно растворимы в эфире, и поэтому осадок представляет смесь продуктов, содержащую около 55% тетраизобутоксифенилборлиту и около 45% триизобутоксифенилборлиту. При изменении порядка прибавления реагентов, т. е. при приливании триизобутилового эфира борной кислоты к раствору фениллития, содержание III в продукте реакции повышается до 70%. Эти данные являются подтверждением указанного выше течения реакции (уравнения (4) и (5)), так как показывают, что при отсутствии избытка триизобутилбората в начале реакции в основном образуется продукт присоединения III.

Применявшийся нами фениллитий был получен по методу Вудса и Гильмана⁽¹¹⁾ обменной реакцией между трифенилсурьмой и *n*-бутиллитием в бензольной среде. Т. В. Талалаева и К. А. Кочешков⁽¹²⁾ также получали этим путем фениллитий, заменив *n*-бутиллитий менее доступным этиллитием, но не сослались на первоисточник.

Диизобутиловый эфир фенилборной кислоты, служивший исходным продуктом, был нами синтезирован с 88% выходом этерификацией фенилборной кислоты в условиях, применяемых для получения трибутилбората⁽¹³⁾.

Экспериментальная часть

Реакция диизобутилового эфира фенилборной кислоты с изобутиллатом лития. Триизобутоксифенилборлиту III. К 7,7 мл (0,01 моля) 1,3 *n* бензольного раствора бутиллития приливают в атмосфере азота при охлаждении ледяной водой

1,15 мл (0,0125 моля) абсолютного изобутилового спирта. К полученному прозрачному раствору изобутилата лития медленно прибавляют (также в атмосфере азота и при охлаждении ледяной водой) 2,6 г (0,011 моля) диизобутилового эфира фенилборной кислоты; выпадает белый объемистый осадок. Массу разбавляют 10 мл *n*-гексана, осадок отфильтровывают в атмосфере азота, промывают 10 мл гексана и высушивают на воронке в вакууме. Выход триизобутоксифенилборлития равен 3,03 г (96,5%, считая на взятый в реакцию литий).

Найдено %: Li 2,19; C₆H₅ 24,20; B 3,38
 [C₆H₅B(OC₄H₉)₃] Li. Вычислено %: Li 2,22; C₆H₅ 24,54; B 3,44

Анализ проводят по методу, разработанному Виттигом с сотр. (6).

Триизобутоксифенилборлитий трудно растворим в бензоле, весьма трудно растворим в эфире и нерастворим в *n*-гексане. При нагревании триизобутоксифенилборлития в запаянном капилляре при температуре около 200° в верхней части капилляра появляется жидкость, а при 330—350° вещество сильно темнеет.

Реакция диизобутилового эфира фенилборной кислоты с фениллитием. Триизобутоксифенилборлитий III и диизобутоксидифенилборлитий IV. Раствор 2,6 г (0,031 моля) фениллития в 18 мл эфира прибавляют постепенно к смеси 7,25 г (0,0031 моля) диизобутилового эфира фенилборной кислоты и 7 мл эфира, охлаждаемой ледяной водой. При сливании растворов происходит разогревание и выпадение белого осадка. Смесь оставляют на 1 час в ледяной воде и затем фильтруют; осадок промывают 20 мл эфира и высушивают в вакууме. Выход первого осадка, представляющего триизобутоксифенилборлитий, составляет 2,3 г.

Найдено %: Li 2,21; C₆H₅ 24,82; B 3,31
 [C₆H₅B(OC₄H₉)₃] Li. Вычислено %: Li 2,22; C₆H₅ 24,54; B 3,44

От фильтрата отгоняют эфир в вакууме, в токе азота и к оставшейся вязкой жидкости прибавляют 5 мл *n*-гексана. Выпавший осадок через 1 час отфильтровывают, промывают 10 мл гексана и высушивают. Выход второго осадка, представляющего смесь триизобутоксифенилборлития и диизобутоксидифенилборлития, равен 1 г.

Найдено %: Li 2,12; C₆H₅ 36,44; B 3,32

К фильтрату после отделения второго осадка, соединенному с гексановым раствором, полученным при промывании, прибавляют еще 15 мл гексана; растворитель отгоняют в вакууме и к остатку прибавляют 10 мл гексана; осадок отфильтровывают и промывают гексаном. Все операции проводят в атмосфере азота. Выход третьего осадка, представляющего диизобутоксидифенилборлитий, составляет 1,74 г.

Найдено %: Li 2,11; C₆H₅ 47,92; B 3,36
 [(C₆H₅)₂B(OC₄H₉)₂] Li. Вычислено %: Li 2,18; C₆H₅ 48,46; B 3,40

Суммарный выход трех осадков, считая на взятый литий (в виде C₆H₅Li), составляет 49,4%. Основываясь на содержании фенильных групп во втором осадке, можно путем расчета определить, что в нем содержатся равные количества триизобутоксифенилборлития и диизобутоксидифенилборлития. Таким образом, общий выход III равен 2,8 г, или 28,5% (по литию), а общий выход IV составляет 2,24 г, или 22% (по литию).

Реакция триизобутилового эфира борной кислоты с фениллитием. Триизобутоксифенилборлитий III и тетраизобутоксидифенилборлитий VI. К охлажденной до —40° смеси 2,35 г (0,0102 моля) триизобутилбората и 2 мл эфира прибавляют в течение 15—20 мин. при —40—50° 0,86 г (0,0102 моля) фениллития, раство-

ренного в 15 мл эфира. При прибавлении C_6H_5Li происходит выпадение белого осадка. По окончании приливания раствора фениллития смесь оставляют на 15 мин. при -70° и дают затем нагреться до комнатной температуры. Осадок отфильтровывают, промывают 10 мл эфира и высушивают.

Выход осадка, представляющего смесь III и VI, равен 2,42 г, или 74,1% (считая на литий).

Найдено %: Li 2,17; C_6H_5 10,92; B 3,55

На основании анализа можно рассчитать, что осадок содержит 44,6% триизобутоксифенилборлития и 55,4% тетраизбутоксифениллития.

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

Поступило
8 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Frankland, Ann., **124**, 129 (1862). ² H. I. Schlesinger, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3429 (1940); D. T. Hurd, J. Org. Chem., **13**, 741 (1948). ³ J. Goubeau, R. Bergmann, Zs. anorg. Chem., **69**, 263 (1950). ⁴ H. C. Brown, H. I. Schlesinger, I. Sheft, D. M. Ritter, J. Am. Chem. Soc., **75**, 192 (1953). ⁵ E. Krause, H. Polack, Ber., **59**, 777 (1926); E. Krause, P. Nobbe, Ber., **64B**, 2112 (1931); H. E. Bent, M. Dorfman, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1259 (1935). ⁶ G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff, Ann., **563**, 110 (1949). ⁷ G. Wittig, G. Keicher, Naturwiss., **34**, 216 (1947); G. Wittig, A. Rückert, Ann., **566**, 101 (1950); G. Wittig, Angew. Chem., **62**, 231 (1950); G. Wittig, P. Raff, Ann., **573**, 195 (1951). ⁸ E. Krause, Ber., **57**, 216 (1924). ⁹ M. H. Copaux, C. R., **127**, 719 (1898); L. Cambi, Atti R. Accad. dei Lincei, [5], **23**, 1, 244; Zbl., **1**, 1412 (1914); H. Meerwein, Th. Bersin, Ann., **476**, 118 (1929). ¹⁰ H. I. Schlesinger, H. C. Brown et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 186 (1953). ¹¹ L. A. Woods, H. Gilman, Chem. Abstr., 1942, 3492; L. A. Woods, Chem. Abstr., 1945, 693. ¹² Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 127 (1953). ¹³ Синтезы органических препаратов, сборн. 2, 1949, стр. 133. ¹⁴ F. R. Bean, J. K. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4415 (1932).