Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

ХИМИЯ

Б. М. МИХАЙЛОВ и В. А. ВАВЕР

О ДИФЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТЕ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 11 I 1955)

Первое упоминание о дифенилборной кислоте относится к 1894 г., когда Михаэлис пытался получить ее, омыляя дифенилборхлорид. Он описал дифенилборную кислоту как кристаллическое вещество с т. пл. 264—267° (1). Позднее Михаэлис принял за дифенилборную кислоту продукт гидролиза дифенилборбромида, кипевший при 215—235°/15 мм и застывший в приемнике (2). По данным Кёнига, дифенилборная кислота была получена им при действии избытка фенилмагнийбромида на триизобутилборат. Он описал ее как вещество с т. кип. 150—155°/20 мм и т. пл. 57,5° (3).

При изучении действия арилмагнийбромидов на эфиры борной кислоты нами было установлено, что по этой реакции могут быть синтезированы с хорошими выходами эфиры диарилборных кислот.

Изобутиловый эфир дифенилборной кислоты был получен с 57% выходом при действии 2 мол. фенилмагнийбромида на 1 моль триизобутилбората при температуре —70 —75°.

$$2C_6H_5MgBr + (i\text{-}C_4H_9O)_3B \rightarrow 2i\text{-}C_4H_9OMgBr + (C_6H_5)_2B(i\text{-}OC_4H_9).$$

Изобутиловый эфир дифенилборной кислоты, в отличие от диизобутилового эфира фенилборной кислоты, исключительно устойчив не только к действию воды, но и разбавленных растворов минеральных кислот. Так, он дает не более 10% ангидрида дифенилборной кислоты при нагревании в течение 1—2 час. при 60—70° с разбавленным водным или спиртовым раствором соляной кислоты. При повышении температуры и увеличении времени нагревания изобутиловый эфир дифенилборной кислоты дает фенилборную кислоту. Изобутиловый эфир дифенилборной кислоты не омыляется также и при действии водных растворов едких щелочей, но неожиданно легко растворяется в них.

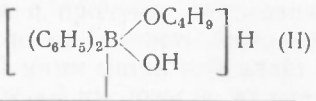
Более детальное изучение этого явления показало, что при растворении изобутилового эфира дифенилборной кислоты в едких щелочах образуются комплескные соединения (I), которые являются солями дифенилизобутоксиборениевой кислоты. Образование соединений (I) указывает на исключительную склонность эфира дифенилборной кислоты к комплексообразованию

$$\text{(I)}\quad \left[(C_6H_5)_2B\begin{matrix}\diagup OC_4H_9\\ \diagdown OH\end{matrix}\right] Me, \quad Me = K,\ Na.$$

Борениевыми кислотами целесообразно называть комплексные кислоты четырехковалентного отрицательного бора, имея в виду, что они построены по обратно-аммониевому типу и что центральный атом имеет отрица-

тельный заряд (аналогично карбениат-иону). Замещенные бореневые кислоты производятся от гипотетической борениевой кислоты $[B(OH)_4]H$.

Образующаяся после подкисления солей (I) кислота (II) неустойчива и распадается по двум направлениям, отщепляя воду или спирт, в результате чего получается смесь исходного эфира (58%) и дифенилборной кислоты, выделяемой в виде ее ангидрида (17%).

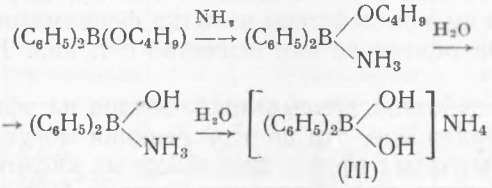


$$(C_6H_5)_2BOC_4H_9 + H_2O \qquad (C_6H_5)_2B(OH) + C_4H_9OH.$$

Устойчивость эфира дифенилборной кислоты к гидролизующим агентам объясняется тем, что у кислоты (II) более сильно выражена тенденция отщеплять элементы воды, а не спирта.

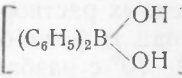
Механизм омыления через стадию образования промежуточных комплексных соединений является, вероятно, общим для эфиров бороорганических кислот.

Своеобразно протекает реакция между эфиром дифенилборной кислоты и водным раствором аммиака. В результате гладко получается дифенилдиоксибораммоний (III), образование которого можно представить следующим образом:

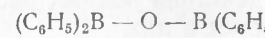


Эта схема, предусматривающая образование весьма реакционноспособного соединения эфира дифенилборной кислоты с аммиаком, объясняет легкость омыления эфира под влиянием водного раствора аммиака.

При подкислении водной суспензии аммонийной соли (III) получается жидкое вещество с т. пл. —35 —33°, отвечающее по составу не дифенилборной кислоте, а ее моногидрату, которому следует придать строение дифенилборениевой кислоты (IV):



Кислота (IV) настолько неустойчива, что в вакууме или при незначительном нагревании превращается в ангидрид дифенилборной кислоты (V), полученный ранее Нэу из тетрафенилборнатрия ([5]).



Ангидрид дифенилборной кислоты при действии едкого кали или гидрата окиси аммония дает не соли дифенилборной кислоты, а соли дифенилборениевой кислоты (IV).

Свойства дифенилборной кислоты и ее производных с несомненностью указывают, что предыдущие исследователи не имели ее в руках.

Экспериментальная часть

Изобутиловый эфир дифенилборной кислоты. К раствору 1 моля фенилмагнийбромида в 800 мл абсолютного эфира в течение 1 часа при интенсивном механическом перемешивании прибавляется раствор 0,5 моля (58 г) триизобутилбората в 200 мл абсолютного эфира при —50 —60°. По окончании прибавления бората реакционная смесь размешивается 6—7 часов при —70 —75°. На следующий день со-

держимое колбы обрабатывается 600 мл воды, подкисленной 100 мл концентрированной соляной кислоты. Эфирный слой отделяется, водный раствор несколько раз извлекается эфиром. От соединенных эфирных вытяжек быстро отгоняется эфир и затем в вакууме водоструйного насоса изобутиловый спирт. Жидкий остаток фракционируется в вакууме в токе азота на колонке Гемпеля.

Получается 60—68 г продукта с т. кип. 132—133,5°/3 мм (51—57% от теории). При повторной перегонке продукт кипит при 129,5—130°/2,5 мм. Остаток представляет собой ангидрид фенилборной кислоты.

Ангидрид фенилборной кислоты промывается изопентаном и высушивается на воздухе. Выход ангидрида с т. пл. 190—192° (блок, запаянный капилляр) равен 7—11 г (12—18% от теории).

Найдено %: C 80,86; H 7,95
$C_{16}H_{19}BO$. Вычислено %: C 80,69; H 8,04

Определение бора и фенильных групп производится по методу Виттига ([4]).

Найдено %: C_6H_5 64,71; B 4,40
$C_{16}H_{19}BO$. Вычислено %: C_6H_5 64,79; B 4,54

Дифенилоксиизобутоксиборнатрий (I). 2,3424 г (0,00984 моля) изобутилового эфира дифенилборной кислоты растворяются в 9,83 мл 1 *н* раствора едкого натра. Раствор упаривается в вакуум-эксикаторе. Кристаллический остаток перекристаллизовывается из смеси бензола со спиртом (20 : 1). Вещество отсасывается, промывается бензолом и высушивается в вакууме. Получено 1,5 г бесцветного кристаллического продукта, хорошо растворимого в воде, метиловом и этиловом спиртах, нерастворимого в гексане, бензоле и хлороформе. Водный раствор титруется кислотой как свободная щелочь.

Найдено %: C_6H_5 56,25; B 4,01; Na 8,35
$C_{16}H_{20}BO_2Na$. Вычислено %: C_6H_5 55,43; B 3,89; Na 8,26

Разложение дифенилоксиизобутоксиборнатрия в кислой среде. 10 г изобутилового эфира дифенилборной кислоты растворяются в 20 мл 10% раствора едкого натра. Раствор подкисляется 5 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившееся масло извлекается эфиром. Эфир удаляется в вакууме, остаток нагревается 5 мин. на кипящей водяной бане, после чего в токе азота отгоняется эфир дифенилборной кислоты. Получено 5,3 г эфира дифенилборной кислоты с т. кип. 138—142°/4 мм.

В результате перекристаллизации остатка из бензола получено 1,25 г бесцветного кристаллического вещества с т. п. 130—132°. Смешанная проба с ангидридом дифенилборной кислоты (см. ниже) плавится при 130—132°.

Таким образом, в результате распада дифенилоксиизобутоксиборнатрия в кислой среде получено 53% эфира дифенилборной кислоты и 17% ангидрида дифенилборной кислоты.

Дифенилдиоксибораммоний (III). К 2,1, г изобутилового эфира дифенилборной кислоты добавлено 7 мл 20% водного раствора аммиака. Выпавший через несколько минут осадок отсасывается, высушивается на воздухе и перекристаллизовывается из бензола. Получено 1,65 г бесцветного кристаллического вещества с. т. пл. 109—110° (с разложением). Выход продукта 87% от теории. Для определения азота навеска вещества нагревается с избытком 0,1 *н* серной кислоты. Избыток кислоты оттитровывается 0,1 *н* щелочью.

Найдено %: C_6H_5 71,29; B 5,38; N 6,18
$C_{12}H_{16}O_2BN$. Вычислено %: C_6H_5 71,05; B 4,98; N 6,46

Молекулярный вес определяется криоскопически в бензоле.

Найдено М. в. 213,2
$C_{12}H_{16}O_2BN$. Вычислено: М. в. 217,0

Дифенилбориевая кислота (IV). 2 г дифенилдиоксиборраммония помещаются в колбу, снабженную мешалкой, куда затем добавляется 20 мл воды, 20 мл изопентана и при интенсивном перемешивании 15 мл воды, подкисленной 1,5 мл концентрированной соляной кислоты. После $^1/_2$-часового размешивания изопентановый слой отделяется и охлаждается до —70°. Бесцветный изопентан сливается с твердого вещества. Получено 1,3 г вещества.

Продукт реакции высушивается в вакууме при комнатной температуре до постоянной убыли в весе (0,002—0,003 г за 5 мин.) на что требуется 15—20 мин.; т. пл. —35 —33°.

Найдено %: C_6H_5 78,18; B 5,39
$C_{12}H_{13}BO_2$. Вычислено %: C_6H_5 77,08; B 5,40

Ангидрид дифенилборной кислоты (V). 2 г дифенилдиоксиборраммония встряхиваются в течение 15 мин. с 15 мл воды, подкисленной 1,5 мл концентрированной соляной кислоты. Продукты реакции извлекаются эфиром, эфир удаляется в вакууме и остаток нагревается 5 мин. в вакууме при 70—80°. При охлаждении вещество застывает в сплошную кристаллическую массу. Продукт реакции разбавляется 10 мл изопентана, отсасывается, промывается изопентаном и высушивается в вакууме.

Получено 1,46 г вещества с т. пл. 129—131°. После перекристаллизации бензола или смеси бензола с изопентаном вещество имеет т. пл. 131—132°. Ангидрид дифениборной кислоты, полученный Нэу, имел т. пл. 116—118° ([5]).

Найдено %: C 83,12; H 6,05; C_6H_5 89,42; B 6,21
$C_{24}H_{20}B_2O$. Вычислено %: C 83,54; H 5,84; C_6H_5 89,39; B 6,30

Молекулярный вес определяется криоскопически в бензоле.

Найдено: М. в. 343,9
$C_{24}H_{20}B_2O$. Вычислено: М. в. 345

Выход ангидрида дифенилборной кислоты 92,8% от теории.

Ангидрид дифенилборной кислоты представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в метиловом и этиловом спиртах, плохо растворимое в холодном бензоле, хорошо — в горячем и нерастворимое в изопентане.

Дифенилдиоксиборкалий. 1,1314 г (0,00328 моля) ангидрида дифенилборной кислоты растворяются в 7,62 мл 1 *н* KOH. Раствор упаривается в вакуум-эксикаторе. Твердый остаток перекристаллизовывается из бензола со спиртом (20 : 1), отсасывается, промывается бензолом и высушивается в вакууме. Получено 1 г вещества с т. пл. 66—67°. Вещество хорошо растворимо в воде и спиртах, нерастворимо в изопентане, бензоле, хлороформе.

Для определения процентного содержания калия навеска вещества нагревается $^1/_2$ часа с 1 *н* H_2SO_4; избыток кислоты оттитровывается 1 *н* NaOH.

Найдено %: C_6H_5 64,66; B 4,16; K 16,55
$C_{12}H_{12}BO_2K$. Вычислено %: C_6H_5 64,78; B 4,54; K 16,42

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

Поступило
4 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Michaelis, M. Behrens, Ber., 27, 244 (1894). [2] A. Michaelis, E. Richter, Chem. Ann., 315, 29 (1901). [3] W. König, W. Scharnbeck, J. pr. Chem., 128, 153 (1930). [4] G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff, Chem. Ann., 563, 110 (1949). [5] R. Neu, Ber., 87, 802 (1954).