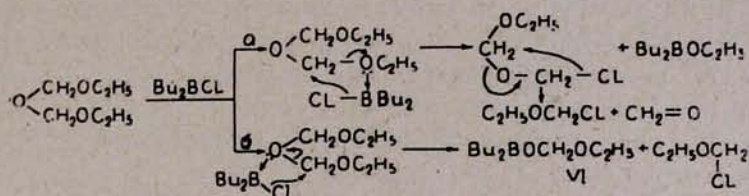


том, что реакция идет по схеме (а) с комплексованием у кислорода этокси- сильной группы.

Аналогичные результаты были получены при взаимодействии пропил(пропоксиметил)формаль (II) с тетра-*n*-пропилдидбораном.

Изучено также взаимодействие алкил(алкоксиметил)формалей с хлордиалкилборанами. Реакция I с хлор(ди-*n*-бутил)бораном с самонагреванием протекает уже при комнатной температуре, приводя к образованию этокси(ди-*n*-бутил)борана, этилхлорметилового эфира и этил(ди-*n*-бутилборил)формалья с выходами 54, 78 и 24%, соответственно. Строение последнего установлено образованием 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида со спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина и этокси(ди-*n*-бутил)борана с формальдегидом при нагревании при 125°. Образование перечисленных продуктов теоретически можно представить теми же схемами (а) и (б), предложенными в случае тетра-*n*-алкилдидборанов.



Против исключительного протекания реакции по одной из приведенных схем свидетельствует наличие этил(ди-*n*-бутилборил)формалья (VI), могущего образоваться лишь по пути (б), резкое несоответствие выходов продукта VI (24%) и α-хлорэфира (78%), а также наличие этокси(ди-*n*-бутил)борана, образующегося лишь по пути (а)*.

Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии I с хлор(ди-*n*-пропил)- и III с хлор(ди-*n*-бутил)боранами.

Экспериментальная часть

Взаимодействие этил(этоксиметил)формалья с тетра-*n*-бутилдидбораном. Смесь 9,4 г (0,07 моля) I и 8,8 г (0,035 моля) тетра-*n*-бутилдидборана нагревалась 30 час. при 130° в колбе, снабженной термометром, газопроводной трубкой и обратным холодильником, соединенным последовательно с ловушкой, содержащей серноокислый раствор 2,4-динитрофенилгидразина (2,4-ДНФГ), и змеевиковым приемником, охлаждаемым до -70°. В течение опыта в реакционную смесь пропускался аргон для удаления могущего образоваться формальдегида. Образования 2,4-ДНФГ не наблюдалось. После окончания нагревания определением активного водорода в реакционной смеси найдено 77,7% тетра-*n*-бутилдидборана. Перегонкой получено 2 г (16,8%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 105—108°/60 мм, n_D^{20} 1,4130 [3]. В змеевиковом приемнике собралось 0,8 г (12,6%) метилэтилформалья с т. кип. 60—61°/650 мм, n_D^{20} 1,3660 [4].

* Образование этокси(ди-*n*-бутил)борана из VI исключается из-за устойчивости последнего при перегонке.

Обратно получено 7,6 г (80,8%) исходного формальа и 6,2 г (70,4%) тетра-*n*-бутилдиборана.

*Взаимодействие пропила(пропоксиметил)формальа (II) с тетра-*n*-пропилдибораном.* Аналогично I из 5,9 г (0,03 моля) тетра-*n* пропилдиборана и 9,7 г (0,06 моля) II перегонкой в вакууме в присутствии охлаждаемого до -70° змеевикового приемника получено 1,6 г (16,6%) пропоксид(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. $55-56^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4050. В змеевиковом приемнике собрано 0,7 г (11,8%) метилпропилформальа с т. кип. $90-92^{\circ}/650$ мм, n_D^{20} 1,3800 [4].

Определением активного водорода найдено 83% тетра-*n*-пропилдиборана. Из-за близости температур кипения последнего и II остаток подвергнут метанолизу. Перегонкой получено 5,7 г (75%) метокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. $43-45^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4040 [5], и 8,1 г (83%) II с т. кип. $68-70^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4010.

*Взаимодействие этил(этоксиметил)формальа (I) с хлор(ди-*n*-бутил)бораном.* К 6,1 г (0,038 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана прибавлено 5,2 г (0,038 моля) I с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше $30-35^{\circ}$. Перегонкой в вакууме в присутствии охлаждаемого до -70° змеевикового приемника получено 3,5 г (54,2%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. $40-41^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4140, и 1,8 г (24,7%) этил(ди-*n*-бутилборил)формальа с т. кип. $65-69^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4170. Найдено %: С 66,22; Н 12,50; В 5,21. $C_{11}H_{25}BO_2$. Вычислено %: С 66,00; Н 12,50; В 5,5. Обратно выделено 0,8 г (15,3%) I. В змеевиковом приемнике собралось 3 г вещества, перегонкой которого выделено 2,8 г (77,6%) этилхлорметилового эфира с т. кип. $72-74^{\circ}/650$ мм, n_D^{20} 1,4010 [6].

*Термический распад этил(ди-*n*-бутилборил)формальа.* 1,8 г этил(ди-*n*-бутилборил)формальа, помещенного в колбу с обратным холодильником, присоединенным к сосуду Тищенко со спиртово-серноукислым раствором 2,4-ДНФГ, в токе аргона нагревалось при 125° 3 часа. Из содержимого сосуда Тищенко был выделен гидразон формальдегида (образование наблюдается уже после 1 часа нагревания) с т. пл. 154° , не давший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой выделено 1,3 г (84,4%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. $66-70^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4130.

*Взаимодействие I с хлор(ди-*n*-пропил)бораном.* Из 5,7 г (0,0432 моля) хлор(ди-*n*-пропил)борана и 5,8 г (0,0432 моля) I получено 3,3 г (80,8%) этилхлорметилового эфира, 3,4 г (55%) этокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. $43-45^{\circ}/11$ мм, n_D^{20} 1,4030 [7], и 1,6 г (21,5%) этил(ди-*n*-пропилборил)формальа с т. кип. $65-69^{\circ}/11$ мм, n_D^{20} 1,4090. Найдено %: С 62,55; Н 12,35; В 6,20. $C_9H_{21}BO_2$. Вычислено %: С 62,79; Н 12,21; В 6,39. Вернулось 0,8 г (13,8%) I.

*Взаимодействие бутилбутоксиметилформальа III с хлор(ди-*n*-бутил)бораном.* Из 7,3 г (0,0456 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана и 8,7 г (0,0456 моля) III получено 4,4 г (78,7%) бутилхлорметилового эфира с т. кип. $45-48^{\circ}/50$ мм, n_D^{20} 1,4175 [8], 5,4 г (50,8%) бутокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. $48-50^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4115 [3], и 2 г (19,2%) бутил(ди-*n*-бутилборил)-

формаля с т. кип. $72-76^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4260. Найдено %: С 68,41; Н 12,80; В 4,65. $C_{13}H_{25}BO_2$. Вычислено %: С 68,42; Н 12,72; В 4,82. Вернулось 1,7 г (19,5%) III.

ԱԼԿԻԼ(ԱԼԿՕՔՄԻԹԵԹԻԼ)ՖՈՐՄԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՔՈՐՐՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալկիլ(ալկօքսիմեթիլ)ֆորմալներին փոխազդեցութունը տետրա-*n*-ալկիլդիբորանների հետ հանգեցնում է մեթիլալկիլֆորմալների, իսկ քլոր(դի-*n*-ալկիլ)բորանների հետ՝ ալկօքսի(դի-*n*-ալկիլ)բորանի, ալկիլքլորմեթիլ էթերի և ալկիլ(դի-*n*-ալկիլբորիլ)ֆորմալի առաջացման:

THE INTERACTION OF ALKYL(ALKOXYMETHYL)FORMALS
WITH BORON ORGANIC COMPOUNDS

G. B. BAGHDASSARIAN, L. Sh. HAYRIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that the interaction of alkyl(alkoxymethyl)formals with tetra-*n*-alkyldiboranes leads to the formation of methylalkylformals, while with chloro(di-*n*-alkyl)boranes alkoxy(di-*n*-alkyl)boranes, alkylchloromethyl ethers and alkyl(di-*n*-alkylboryl)formals are obtained. The mechanisms of these reactions have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Լ. Շ. Այրիյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, **30**, 399 (1977).
2. Լ. Շ. Այրիյան, Գ. Բ. Բաղդասարյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, **32**, 725 (1979).
3. Բ. Մ. Միխայլով, Վ. Ա. Վալեր, Յ. Ն. Բյուբնով, *ԸԱՄ ՍՍՏՐ*, **126**, 575 (1959).
4. Մ. Ն. Քալոմա, Կ. Կ. Կանտոլա, *Chem. Ber.*, **65**, 1597 (1932).
5. Բ. Մ. Միխայլով, Յ. Ն. Բյուբնով, *Իզվ. ԱՄ ՍՍՏՐ, ՕՄՆ*, **1959**, 172.
6. Բ. Փ. Քիշնամազադե, Ս. Ը. Դասանովա, *Ազերբ. քիմ. ժ.*, **1960**, 39.
7. H. J. Wetter, H. Noeth, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **330**, 233 (1964).
8. Օ. Ս. Տեպանովա, Օ. Ն. Կիշենկո, Ա. Ն. Դրոզդովսկայա, Յ. Ա. Կոլնիցկայա, Կ. Ը. Քանչուկ, Ե. Ա. Կյենկո, *ՋՎՄՃՕ*, **5**, 598 (1963).