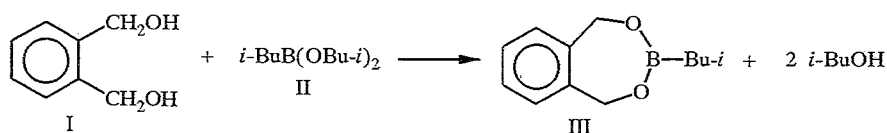


В. В. Кузнецов, А. В. Мазепа, Л. В. Спирихин

АУТООКИСЛЕНИЕ 2-ИЗОБУТИЛ-5,6-БЕНЗО- 1,3,2-ДИОКСАБОРЕПАНА

Методами спектроскопии ПМР, ИК и масс-спектрометрии установлено, что основным продуктом аутоокисления 2-изобутил-5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепана при длительном хранении является 2,2'-оксибис (5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепан).

Образование семичленных циклических борных эфиров, в отличие от шестичленных аналогов, осложнено процессами полимеризации и возможно только для 1,4-диолов, содержащих планарный (например, ароматический) фрагмент [1, 2]. Особенности конформационного и химического поведения соединений этого класса остаются до настоящего времени практически неизученными. С целью исследования строения и свойств отдельных представителей этих веществ нами взаимодействием 1,2-диоксиметилбензола (I) с диизобутиловым эфиром изобутилборной кислоты (II) синтезирован 2-изобутил-5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепан (III).



Эфир III получен с выходом 68% в виде вязкой бесцветной жидкости; данные его спектра ПМР представлены в таблице (раствор в CDCl_3). Сигнал метиленовых протонов кольца проявляется в виде узкого синглета, сохраняющего этот характер в спектрах, измеренных в C_6D_6 и CD_2Cl_2 . При охлаждении образца в CD_2Cl_2 до -110°C наблюдается уширение всех сигналов, однако характер спектра не меняется, свидетельствуя о пребывании молекул исследуемого вещества в состоянии равновесия между двумя инвертными формами с достаточно низким энергетическим барьером.

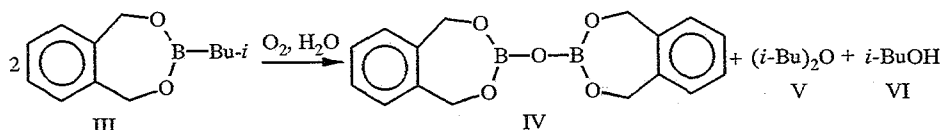
Спектры ПМР соединения III и продуктов его аутоокисления, δ , м. д.

Соединение	Метиленовые протоны кольца, с, 4H	Ароматические протоны, с, 4H	=B— <i>i</i> -Bu	Дополнительные сигналы
III	5,08	7,31, 7,32	0,56 д, 2H; 0,85 д, 6H; 1,75 м, 1H	—
Продукты аутоокисления	5,03	7,33, 7,34	—	0,86 д 0,93 д 1,77 м 3,42 д 3,49 д

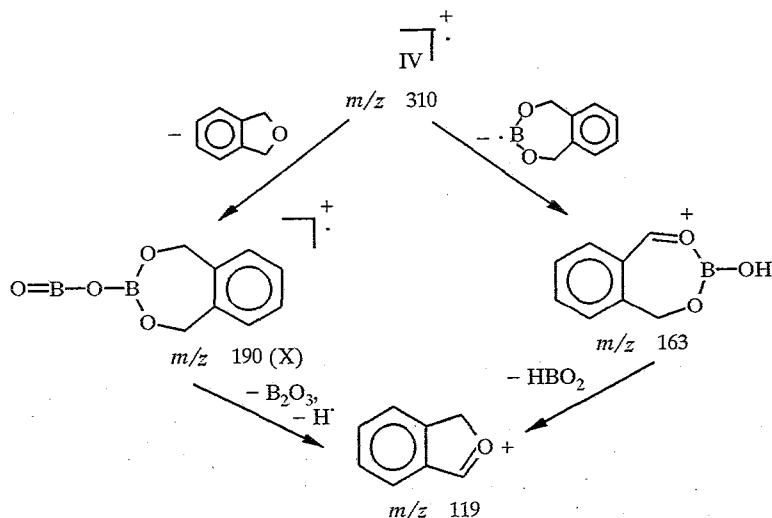
При хранении образца эфира III в закрытом сосуде в воздушной атмосфере в течение трех лет он постепенно превратился в аморфный твердый осадок желто-оранжевого цвета. В спектре ПМР этого осадка (раствор в CDCl_3) присутствуют дополнительные, по сравнению со спектром эфира III, сигналы ароматических и алифатических протонов, характерные дублеты двух *гем*-диметильных групп и мультиплетный сигнал протонов CH , два дублетных сигнала метиленовых протонов ациклических групп CH_2O , два новых сигнала в области 7,3 м. д. с интегральной интенсивностью примерно равной интенсивностью примерно равной интенсивности сигналов ароматических протонов эфира III. Рядом с сигналом метиленовых протонов кольца эфира III наблюдается еще один синглет примерно равной интенсивности при 5,03 м. д. В то же время отсутствует сигнал группы CH_2B при 0,56 м. д. в спектре соединения III.

Масс-спектр полученного осадка наряду с молекулярным ионом эфира III (m/z 204) содержит достаточно интенсивный сигнал с m/z 310, а в ИК спектре после высушивания образца присутствует полоса валентных колебаний связи OH при 3200 см^{-1} .

Отмеченные факты дают основание полагать, что при хранении эфира III часть его окислилась кислородом воздуха с образованием 2,2'-оксисбис(5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепана) (IV), а также диизобутилового эфира (V) и, вероятно, при участии влаги воздуха, изобутилового спирта (VI).



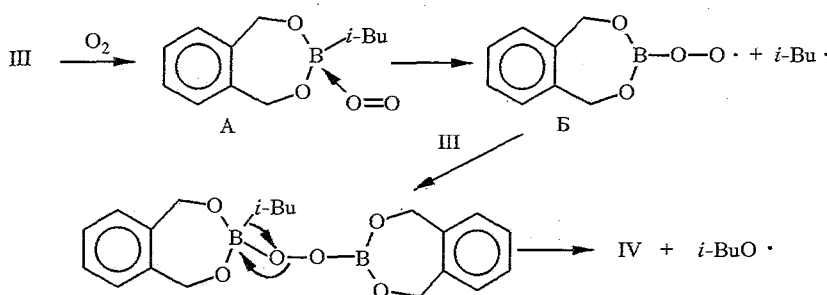
Согласно данным интегральной интенсивности сигналов метиленовых протонов, содержание соединений III, IV, V и VI в смеси составляет 38, 39, 7 и 16% соответственно. Строение биспроизводного IV подтверждается характером спектра ПМР (синглет метиленовых протонов кольца, присутствие сигналов ароматических протонов и отсутствие сигналов протонов заместителя у атома бора). Наблюдаемое в масс-спектре



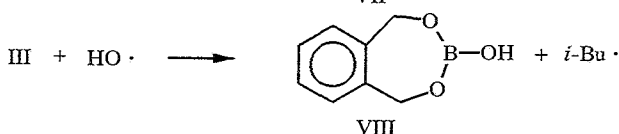
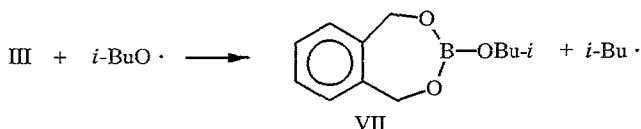
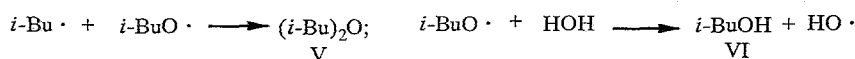
соотношение интенсивностей ионов $[M]^+$, $[M-1]^+$ и $[M-2]^+$, равное 1 : 0,5 : 0,09 соответственно, примерно отвечает ожидаемому для молекулы с двумя атомами бора (без учета вклада изотопов ^{13}C , ^2H , ^{17}O и ^{18}O). Присутствие в смеси бисэфира IV подтверждается характером фрагментации его молекулярного иона.

Соотношение интенсивностей ионов $[X]^+$: $[X-1]^+$: $[X-2]^+$ также подтверждает наличие в их составе двух атомов бора. О присутствии соединений V и VI свидетельствуют сигналы протонов метиленового звена (3,42 и 3,49 м. д.) и *гем*-диметильных групп (0,86 и 0,93 м. д.).

Опираясь на известные положения механизма аутоокисления борорганических соединений [3—7], можно предположить, что исследуемое превращение включает первоначальное образование аддукта А донорно-акцепторного типа, распадающегося далее на свободные радикалы. Дальнейшее развитие процесса также, вероятно, идет по радикальному механизму. Взаимодействие молекулы эфира III с пероксидным радикалом Б приводит к образованию димера IV.



Аналогично происходит образование других продуктов исследуемой реакции.



Эфиры VII и VIII присутствуют в следовых количествах (в спектре ПМР не идентифицированы, а в масс-спектре имеются малоинтенсивные сигналы, соответствующие $[M]^+$ соединений VII и VIII с m/z 220 и 164 соответственно). По-видимому, при данных условиях состав продуктов определяется термодинамическим контролем, в результате чего образуется более стабильное биспроизводное IV.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР 10% растворов исследуемых соединений в CDCl_3 , CDCl_2 и C_6D_6 регистрировали на спектрометрах Bruker AM-250 и AM-300, внутренний стандарт ТМС. ИК спектр измерен на спектрофотометре Specord IR-75 (вазелиновое масло), масс-спектр — на приборе MX-1321 (энергия ионизирующего излучения 70 эВ).

2-Изобутил-5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепан III получен по стандартной методике [1]. Эквивалентную смесь (0,018 моль) диола I и эфира II [8] кипятят в 70 мл бензола 2 ч, растворитель отгоняют, остаток фракционируют в вакууме. Выход 2,5 г (68%). $T_{\text{кип}}$ 84...87 °C (0,5 мм рт. ст.). Найдено, %: С 71,05; Н 8,58; В 5,24. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BO}_2$. Вычислено, %: С 70,59; Н 8,33; В 5,39.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грень А. И., Кузнецов В. В. Химия циклических эфиров борных кислот. — Киев: Наукова думка, 1988. — 160 с.
2. Henderson W. G., How M. F., Kennedy G. R., Mooney E. F. // Carbohydr. Res. — 1973. — Vol. 28. — P. 1.
3. Вышинский Н. Н., Кокорев В. Н., Абронин И. А., Александров Ю. А., Жидомиров Г. М., Масленников В. П. // ДАН. — 1977. — Т. 236. — С. 883.
4. Davies A. G., Hare D. G., White R. F. M. // J. Chem. Soc. — 1961. — N 2. — P. 341.
5. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н. Борорганические соединения в органическом синтезе. — М.: Наука, 1977. — 515 с.
6. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1964. — № 12. — С. 2248.
7. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. — М.: Наука, 1964. — 499 с.
8. А. с. 1220317 СССР / Бачериков В. А., Кузнецов В. В., Грень А. И. // Б. И. — 1990. — № 36.

Авторы выражают признательность д-ру хим. наук проф. Е. Н. Климовицкому (Казанский государственный университет) за предоставленный образец диола I.

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского РАН Украины,
Одесса 270080

Поступило в редакцию 10.10.97

Институт органической химии Уфимского
научного центра РАН, Уфа 450054, Россия