

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА НОВОГО КЛАССА СПИРОБОРАКАРБОЦИКЛОВ РЕАКЦИЕЙ ЦИКЛОБОРИРОВАНИЯ МЕТИЛЕНЦИКЛОАЛКАНОВ С ПОМОЩЬЮ PhBCl_2 , КАТАЛИЗИРУЕМОЙ Cr_2TiCl_2

© 2023 г. Л. И. Тулябаева*, Р. Р. Салахутдинов, Т. В. Тюмкина,
А. Р. Тулябаев, У. М. Джемилев

*Институт нефтехимии и катализа РАН – обособленное структурное подразделение
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,
Россия, 450075 Уфа, просп. Октября, 141
e-mail: khusainova_ink@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2022 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 23.04.2022 г.

Впервые осуществлено циклоборирование метиленициклоалканов с помощью PhBCl_2 в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 с получением ранее неописанных спироборакарбоциклов с выходами 70–80%. Структура и свойства спиросочлененных бориранов изучены с помощью ЯМР ^{11}B , ^1H , ^{13}C спектроскопии и DOSY экспериментов. Показано, что 1-фенилзамещенные бораспираны стабильны в растворе при комнатной температуре в течение суток.

Ключевые слова: спироборакарбоциклы, циклоборирование, метиленициклоалканы, PhBCl_2 , катализатор, Cr_2TiCl_2

DOI: 10.31857/S0514749223020088, **EDN:** QJSYEG

ВВЕДЕНИЕ

Недавно нами разработан эффективный каталитический метод синтеза трехчленных циклических борорганических соединений – 1-фенил-2-замещенных бориранов **1**, основанный на реакции циклоборирования α -олефинов с PhBCl_2 под действием катализатора Cr_2TiCl_2 в присутствии Mg (акцептор галоген-ионов) [1] (схема 1).

При использовании в качестве борных реагентов галогенидов бора или алкилдихлорборанов

нами осуществлен синтез малоизученных 1,2-ди-замещенных бориранов **2**, **3** – 1-хлор(фтор)- и 1-алкил-2-замещенных бориранов [2–4] (схема 2). Обнаруженная нами каталитическая система $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ в настоящее время является единственной системой, позволяющей осуществлять каталитический синтез трехчленных борацикланов [5].

Использование металлокомплексного катализатора Cr_2TiCl_2 позволило расширить арсенал

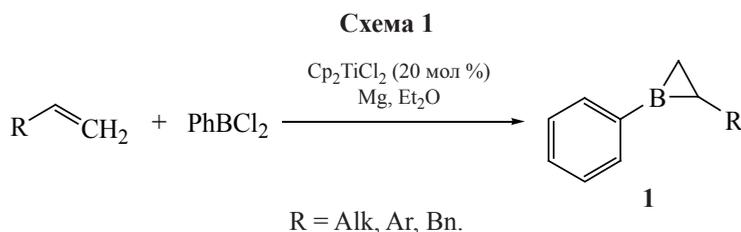
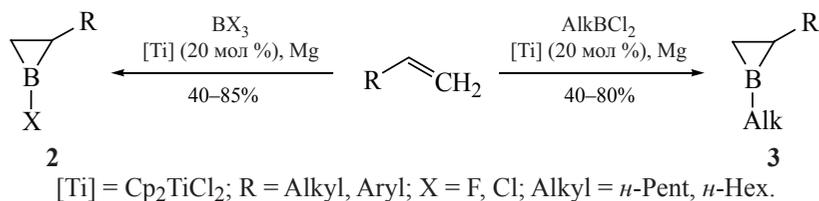


Схема 2



немногочисленных методов, позволяющих в одну препаративную стадию синтезировать малые циклы с атомом бора [5]. Опираясь на разработанную нами реакцию циклоборирования α -олефинов, катализируемую Cp₂TiCl₂, мы выдвинули идею о возможности построения спиросочлененных с циклоалканами бориранов **4** на основе метилиденциклоалканов и галогенидов бора под действием Cp₂TiCl₂ по схеме 3. Важно отметить, что разработанные для синтеза бориранов методы и подходы (метод фотоизомеризации *N,C*-хелатированных органоборанов [6–9], метод двойного гидроборирования ацетиленов с помощью имидазол-2-илиденборанов [10–11], [2+1]-циклоприсоединение неопределенных соединений к бориленам, генерируемым из стабилизированных карбенами дихлорборанов [12–13]) не позволяют получать борацикляны спиранового строения.

Анализ литературных данных показал, что спироборакарбоциклы являются достаточно редкими соединениями. Нами обнаружено лишь несколько публикаций, касающихся синтеза спиродибора-

карбоциклов **6** и спиродибораоксакарбоциклов **7** [14–17]. Известные примеры синтеза основаны на реакции [2+2]-циклоприсоединения борандиилбориранов **5** к ацетиленам [14] или ацетону [15] при низких температурах (схема 4).

Спиросочлененные борираны **6**, **7** нестабильны и идентифицированы лишь методом ЯМР при отрицательных температурах. Например, 2,3,5,6-тетрамилфенилзамещенный бораспиран **8** в условиях данной реакции при комнатной температуре взаимодействует с избытком ацетилена с образованием 1,4-дибораспиро[2.5]окта-5,7-диена **9** в результате расширения 4-членного фрагмента [18] (схема 5). Наличие непрочной связи B¹–C³ бораспирана **9** способствует его перегруппировке в растворе при комнатной температуре в изомерный 2,7-диборабицикло[4.2.0]окта-4,6-диен **10**, идентифицированный методом РСА.

Позднее методом [2+2]-циклоприсоединения метиленборанов к ацетиленам [16, 17] или 1,1-диэтоксэтилену [19] получены четырехчленные бо-

Схема 3

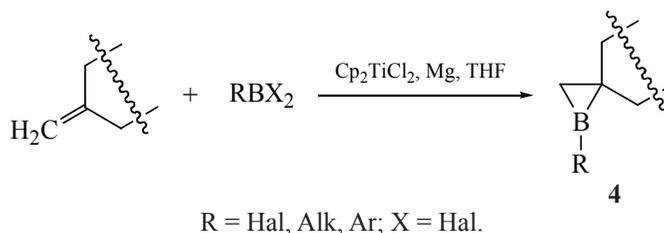
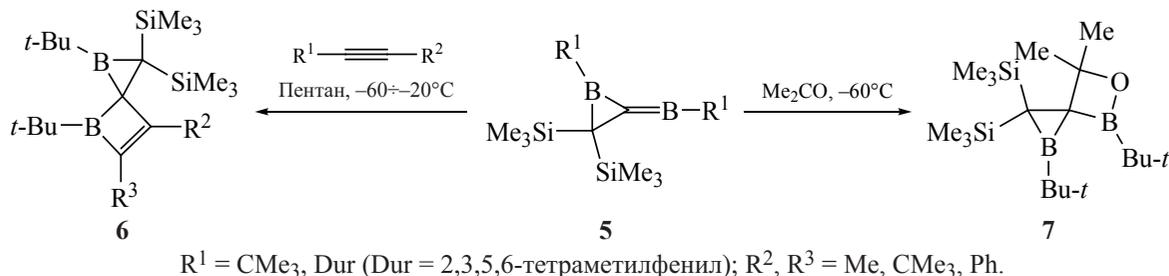
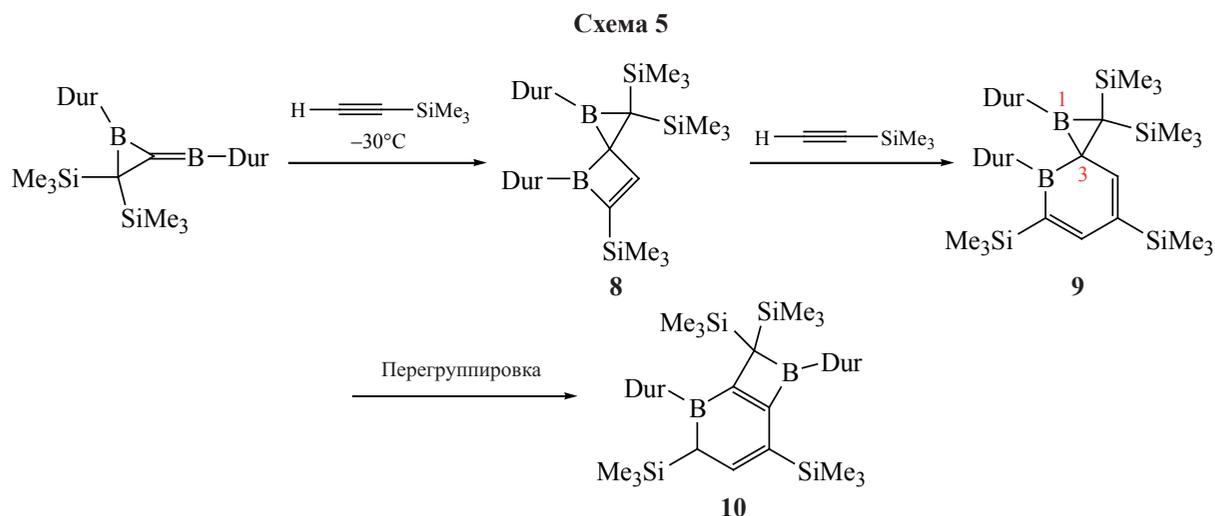


Схема 4





рацикланы, спиросочлененные с флуоренильным фрагментом.

В рамках наших регулярных исследований [5] по изучению реакции циклоборирования непредельных соединений с использованием каталитической системы $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ мы расширили наше исследование до напряженных метиленциклоалканов. Мы предположили, что использование в условиях реакции каталитического циклоборирования в качестве мономеров метиленциклоалканов позволит получать спириборираны, в которых циклоалкан связан с трехчленным борирановым фрагментом через спируглеродный атом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

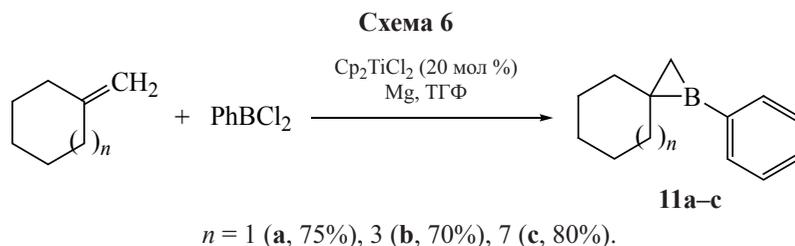
Для разработки эффективного метода синтеза новых классов спириборакарбоциклов мы впервые исследовали взаимодействие метиленциклоалканов (метиленциклогексана, метиленциклооктана и метиленциклододекана) с PhBCl_2 под действием Cp_2TiCl_2 в условиях (мономер: $\text{PhBCl}_2\text{-Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-Mg} = 1\text{-}1\text{-}1\text{-}0.2\text{-}1$, ТГФ, $20\text{-}22^\circ\text{C}$, 8 ч) (схема 6).

Для получения первой информации о прохождении реакции, количестве продуктов реакции и конверсии исходного фенилдихлорборана мы

первоначально анализировали реакционный раствор сразу после взаимодействия метиленциклогексана с PhBCl_2 в присутствии Cp_2TiCl_2 и Mg (после центрифугирования и отделения твердых частиц) методом ЯМР ^{11}B спектроскопии (рис. 1). Сигнал δ_{B} 47.00 м.д. в спектре ЯМР ^{11}B (ТГФ) в области трехкоординированных соединений бора мы отнесли к продукту реакции (бораспирану **11a**) (схема 6). Наряду с ним зафиксирован сигнал при δ_{B} 2.89 м.д., соответствующий комплексу соединения **11a** с молекулой ТГФ (**11a·ТГФ**), который образуется за счет сольватации атома бора спириборирана с молекулой ТГФ.

Свободный 1-фенил-1-бораспиран **11a** находится в равновесии с комплексом **11a·ТГФ** в растворе (схема 7). Ранее нами было установлено, что 1-фенил-2-гексилбориран (δ_{B} 30.29 м.д.), полученный циклоборированием окт-1-ена с помощью PhBCl_2 , образует аналогичный комплекс (δ_{B} 2.84 м.д.) в растворе ТГФ [1].

Сигнал исходного PhBCl_2 (δ_{B} 55.50 м.д.) полностью исчез, а сигнал в области 28 м.д. мы отнесли к продукту разложения гигроскопичного фенилдихлорборана [20].



Методом ЯМР ^{11}B , ^{13}C и ^1H спектроскопии мы анализировали 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октан **11a** после центрифугирования реакционного раствора, отделения твердых частиц и упаривания растворителя. Спектр ЯМР ^{11}B соединения **11a** содержит уширенный сигнал при δ_{B} 45.17 м.д. ($W_{1/2}$ 360 Гц, CDCl_3). В спектре ЯМР ^{13}C выделенного соединения содержится всего три сигнала в низкочастотной области, характерных для циклогексанового кольца (δ_{C} 25.86, 26.71 и 29.70 м.д.) и сигналы Ph–B фрагмента (δ_{C} 127.98, 132.70, 135.64 м.д.). Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{CH}_2\text{--B--C}(\text{CH}_2)$ (CH_2), а также B–C^{Ph} непосредственно связанных с квадрупольным атомом бора или удаленных от него на 2–3 химические связи, не могут быть зафиксированы в шкале времени ЯМР, что обусловлено спин-спиновым взаимодействием углерод–бор, величиной этого спин-спинового взаимодействия и скоростью квадрупольной релаксации ядер бора ^{11}B при комнатной температуре [20]. При более низких температурах спектры ЯМР ^1H и ^{13}C еще менее информативны из-за сильного уширения всех сигналов. В двумерных экспериментах (HSQC, HMBC) эти сигналы также не детектируются (схема 1).

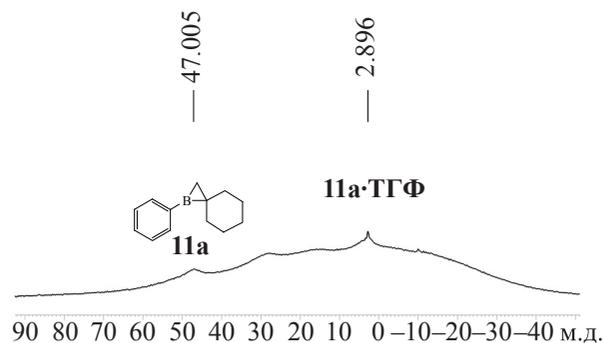


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{11}B реакционной массы после взаимодействия метиленициклогексана с PhBCl_2 в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ (128.33 МГц, ТГФ- d_8 , 298 К)

Для доказательства структуры бораспирана **11a** мы использовали методику [1] окисления с помощью $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ с целью получения спиртов (схема 8). Образование в результате окисления спириборирана **11a** щелочной перекисью водорода соответствующего диола **12** и моноола **13** дополнительно подтверждало образование новых B–C связей. Для идентификации спиртов **12** и **13** методом масс-спектрометрии мы превращали их в триметилсилильные эфиры **14** и **15** обработкой бис(триметилсилил)ацетамидом (BSA) [21, 22]. Для диэфира **14** обнаружен характерный пик фрагментарного иона m/z 274, а для эфира **15** – m/z 171,

Схема 7

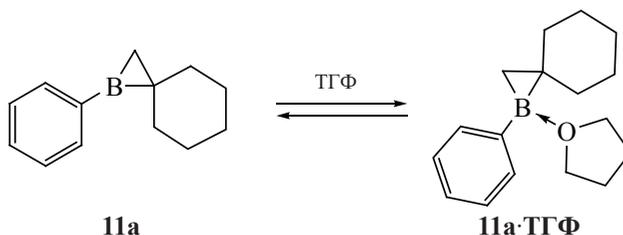
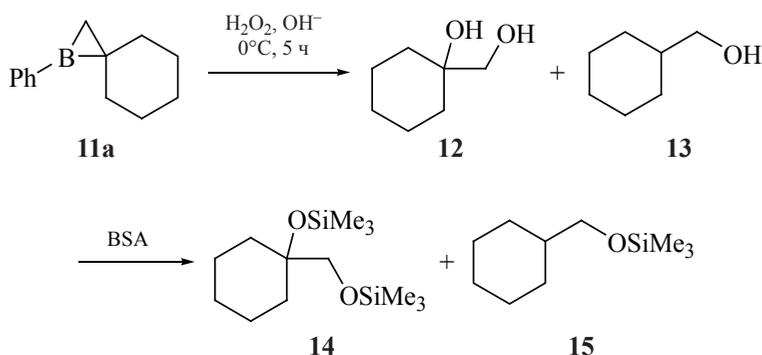


Схема 8



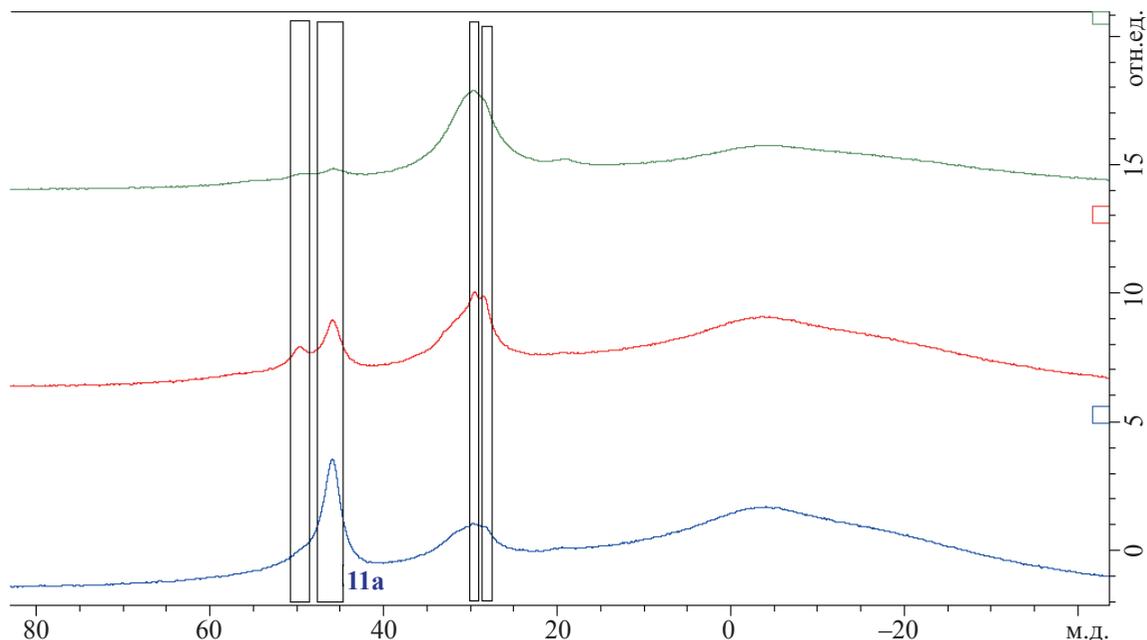


Рис. 2. ЯМР ^{11}B спектроскопия 1-фенил-1-бораспирана **11a** в процессе его деструкции в течение 3 дней (128.33МГц, ТГФ- d_8 , 298 К)

образующиеся при отрыве метильной группы от соответствующих молекул эфиров.

Полученные спектральные данные ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B соединения **11a**, а также продуктов окисления позволили сделать вывод, что при взаимодействии метилениклогексана с PhBCl_2 в тетрагидрофуране под действием катализатора Cr_2TiCl_2 образуется 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октан **11a**. Образование спироборакарбоциклов **11b**, **с** (схема 6) с использованием в качестве мономеров метилениклооктана и метилениклододекана подтверждало общий характер реакции.

Эксперименты показали, что бораспирокарбоциклы **11a–с** термически неустойчивы, поскольку во время выделения методом вакуумной перегонки при нагревании мы идентифицировали наряду с целевым бораспираном смесь борорганических продуктов. Последние, вероятно, образуются в результате раскрытия напряженного бориранового цикла, а также процесса деборирования, характерных для трехчленных борсодержащих циклических систем [6, 7, 23].

Также нами обнаружено, что при стоянии **11a–с** в течение нескольких дней спектральные характеристики изменяются. Действительно, монито-

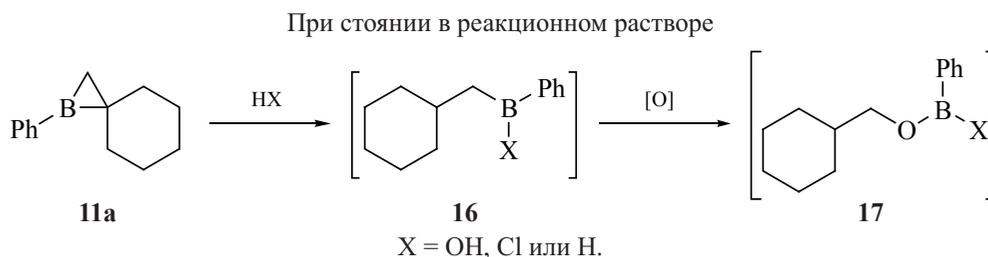
ринг спироборакарбоцикла **11a** методом ЯМР ^{11}B (рис. 2) показал появление новых сигналов при δ_{B} 49.60, 28.27 м.д., которые мы отнесли к продуктам деструкции. Согласно литературным данным соединения бора в результате процессов автоокисления [24] за счет следов кислорода инертного газа или молекулы тетрагидрофурана [25–27] трансформируются.

Соответствующую картину деструкции соединения **11a** мы наблюдали во время мониторинга методом ЯМР ^{13}C . Так, в спектре ЯМР ^{13}C появляются новые сигналы углеродных атомов [δ_{C} 33.3 (уш., CH_2B), 35.1 (CHCH_2B) м.д.] и [δ_{C} 68.53 (CH_2OB), 39.40 (CHCH_2OB) м.д.], соответствующие продуктам деструкции бораспирана **11a**, предполагаемые структуры которых изображены на схеме 9.

И, действительно, после обработки реакционной массы, содержащей смесь продуктов деструкции **16** и **17**, перекисью водорода в щелочной среде мы получали спирт **13** (схема 9).

Для дополнительного подтверждения структуры бораспирана мы провели DOSY эксперимент для свежеприготовленного образца **11b** (рис. 3). DOSY эксперимент показал, что сигналы прото-

Схема 9



нов циклооктильного и ароматического фрагментов принадлежат одному соединению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере сухого аргона. Использовали коммерческие метиленциклогексан, PhBCl₂ и Cr₂TiCl₂. Тетрагидрофуран абсолютизировали кипячением над металлическим натрием и использовали свежеперегнанным. Одномерные (¹H, ¹³C, ¹¹B) и двумерные (COSY, DOSY, HSQC, HMBC) спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочими частото-

тами 400.13 (¹H), 100.62 (¹³C), 128.33 (¹¹B) МГц, растворитель – CDCl₃. При регистрации спектров ЯМР ¹H и ¹³C в качестве внутреннего стандарта использовали Me₄Si, для спектров ¹¹B – BF₃·Et₂O. Окисление бориранов проводили перекисью водорода в щелочной среде по методикам [1–3, 21]. Хроматомасс-спектральный анализ триметилсилильных эфиров проводили на приборе Shimadzu GCMS QP2010 Ultra, капиллярная колонка Supelco PTE-5 (60 м×0.25 мм, газ-носитель – гелий, программируемая температура от 40 до 280°C со скоростью 8 град/мин, энергия ионизации 70 эВ, тем-

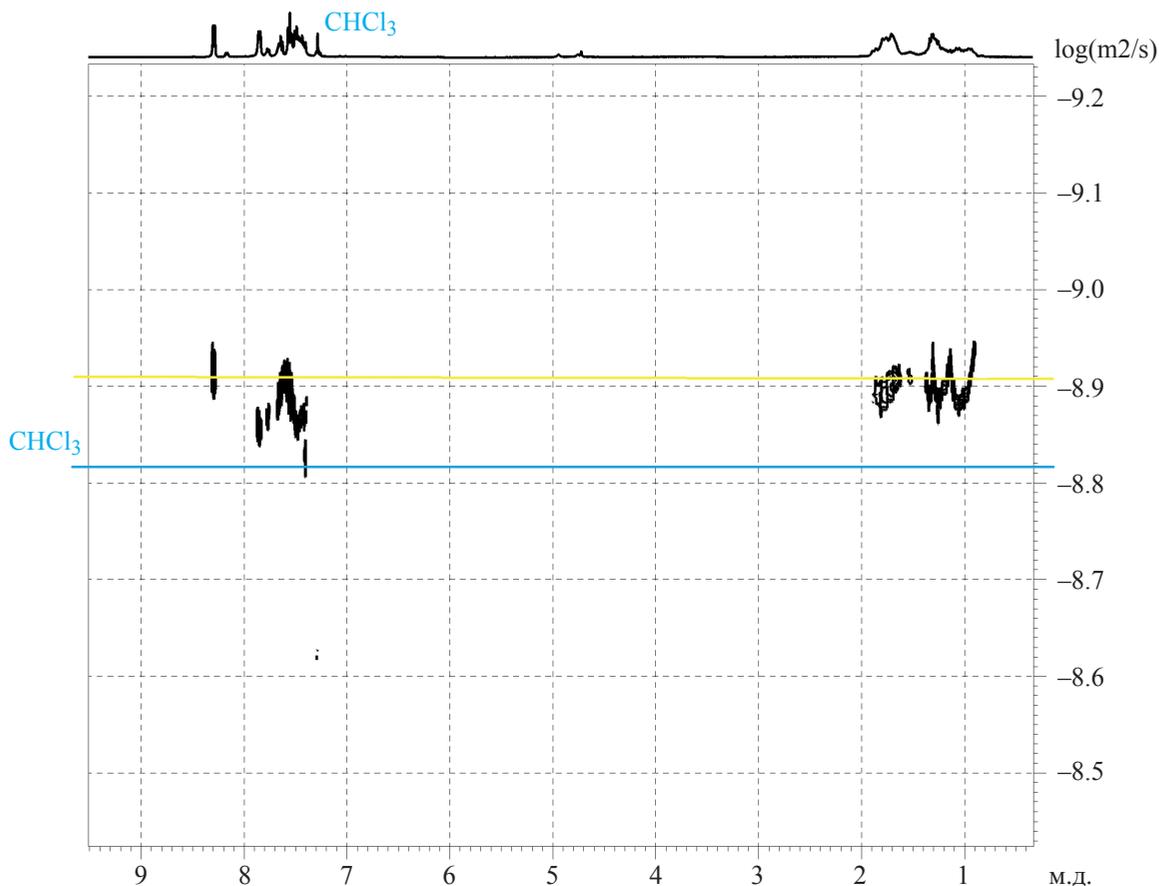


Рис. 3. DOSY эксперимент для свежеприготовленного образца **11b** (CDCl₃)

пература инжектора 260°C, температура ионного источника 200°C).

Метиленциклооктан (метиленциклододекан) были синтезированы по реакции циклооктанона (циклододеканона) с реагентом Виттига (метилен-трифенилфосфоран CH_2PPh_3), полученным взаимодействием бромид (или йодида) трифенилметилфосфония с BuLi (или $t\text{-BuOK}$) в Et_2O по методикам [28, 29]. Спектральные отнесения полученных метиленциклоалканов соответствовали ранее полученным [30, 31].

Реакции метиленциклоалканов с PhBCl_2 в присутствии катализатора Sr_2TiCl_2 (общая методика). В стеклянный реактор (20 мл) в атмосфере аргона при перемешивании последовательно загружали при 0°C 10 мл ТГФ, 0.04 г (1.6 ммоль) Mg (порошок), 2 ммоль метиленциклоалкана, 0.1 г (0.4 ммоль) Sr_2TiCl_2 , 0.32 г (2 ммоль) PhBCl_2 . Смесь перемешивали при 0°C 1 ч, затем при комнатной температуре (~ 20–22°C) 6–8 ч. Избыток магния отфильтровывали, растворитель выпаривали и спиробориран анализировали методом ЯМР. Выход бораспирана **11a** рассчитан на основе суммарного выхода продуктов окисления **12**, **13**.

1-Фенил-1-бораспиро[2.5]октан (11a). Выход 75%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.14–1.50 м (2H, CH_2), 1.60–1.90 м (4H, 2CH_2), 7.64 т (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.5 Гц), 7.76 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 6.2 Гц), 8.28 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 6.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.86, 26.56, 29.58, 127.98, 132.70, 135.64. Спектр ЯМР ^{11}B , δ , м.д.: 45.16 ($W_{1/2}$ 360 Гц). В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы группы $\text{CH}_2\text{-B-C}(\text{CH}_2)$ (CH_2) не обнаружены.

1-Фенил-1-бораспиро[2.7]декан (11b). Выход 70%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.20–1.85 м (10H, 5CH_2), 7.62–7.68 м (3H, $3\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.30 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.58, 26.50, 26.95, 27.42, 29.32, 128.39, 132.74, 135.70. Спектр ЯМР ^{11}B , δ , м.д.: 45.81 ($W_{1/2}$ 340 Гц). В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы группы $\text{CH}_2\text{-B-C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)$ не обнаружены.

1-Фенил-1-бораспиро[2.11]тетрадекан (11c). Выход 80%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.21–1.90 м (18H, 9CH_2), 7.60–7.70 м (3H, $3\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.26 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.65, 23.55, 24.67, 24.78, 25.84, 26.05, 26.15, 26.71,

27.02, 127.22, 132.74, 135.70. Спектр ЯМР ^{11}B , δ , м.д.: 45.05 ($W_{1/2}$ 330 Гц). В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы группы $\text{CH}_2\text{-B-C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)$ не обнаружены.

Окисление 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октана (11a) перекисью водорода в щелочной среде. К свежеприготовленному раствору бораспирана **11a**, полученному из 2 ммоль метиленциклогексана, в 10 мл ТГФ добавляли при 0°C 3 мл 20%-ного водного раствора NaOH и затем медленно прикапывали 1 мл 30%-ного раствора H_2O_2 . Реакционную смесь перемешивали 5–6 ч. После отделения органического слоя водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2×15 мл). Эфирные экстракты объединяли с органическим слоем, сушили CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Индивидуальные продукты выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (40–100 меш, 30 см×12 мм, элюент – этилацетат–гексан, 2:50). Спектральные данные и физические характеристики спиртов (**12**, **13**) соответствовали известным [32, 33].

(1-Гидроксициклогексил)метанол (12). Гелеобразное твердое вещество. Выход 0.09 г, 0.7 ммоль (35%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.10–1.80 м (10H, 5CH_2), 3.44 с (2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.04, 25.81, 35.10, 69.6, 71.04.

Циклогексилметанол (13). Бесцветное масло. Выход 0.09 г, 0.8 ммоль (40%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.87–1.00 м (2H), 1.10–1.34 м (3H), 1.43–1.56 м (2H), 1.65–1.85 м (5H), 3.45 д (2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$, J 6.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.84, 26.59, 29.57, 40.49, 68.74.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые осуществлено циклоборирование метиленциклоалканов с помощью PhBCl_2 , катализируемое Sr_2TiCl_2 , в тетрагидрофуране с получением ранее неописанных спироборакарбоциклов с выходом 70–80%. Показано, что полученные спироборакарбоциклы стабильны в растворе в течение суток, но далее трансформируются в борорганические «ring-opening» продукты.

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования

«Агидель» УФИЦ РАН, Отделение – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме государственного задания (FMRS-2022-0075).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тулябаева Лилия Инверовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3159-2868>

Салахутдинов Рустам Ринатович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3631-0708>

Тюмкина Татьяна Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8127-9135>

Тулябаев Артур Радисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6566-4794>

Джемилев Усеин Меметович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7992-6337>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Ryazanov K.S., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 832, 12–17. doi 10.1016/j.jorganchem.2017.01.009
- Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. *ЖОрХ.* **2015**, 51, 1551–1557. [Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 1517–1523.] doi 10.1134/S1070428015110019
- Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. *ЖОХ.* **2016**, 86, 1046–1049. [Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, 86, 1038–1041.] doi 10.1134/S1070363216060335
- Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Ryazanov K.S., Popodko N.R., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 873, 73–77. doi 10.1016/j.jorganchem.2018.08.005
- Джемилев У.М., Хусаинова Л.И., Рязанов К.С., Хафизова Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **2021**, 70, 1851–1892. [Dzhemilev U.M., Khusainova L.I., Ryazanov K.S., Khafizova L.O. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2021**, 70, 1851–1892.] doi 10.1007/s11172-021-3292-2
- Rao Y.-L., Amarne H., Zhao S.-B., McCormick T.M., Martić S., Sun Y., Wang R.-Y., Wang S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12898–12900. doi 10.1021/ja8052046
- Baik C., Hudson Z.M., Amarne H., Wang S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14549–14559. doi 10.1021/ja906430s
- Rao Y.-L., Amarne H., Wang S. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 759–770. doi 10.1016/j.ccr.2011.11.009
- Mellerup S.K., Wang S. *Sci. China Mater.* **2018**, 61, 1249–1256. doi 10.1007/s40843-018-9306-8
- McFadden T.R., Fang Ch., Geib S.J., Merling E., Liu P., Curran D.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1726–1729. doi 10.1021/jacs.6b09873
- Dai W., McFadden T.R., Curran D.P., Früchtl H.A., Walton J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 15868–15875. doi 10.1021/jacs.8b09288
- Bissinger P., Braunschweig H., Kraft K., Kupfer T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4704–4707. doi 10.1002/anie.201007543
- Braunschweig H., Claes C., Damme A., Deißenberg A., Dewhurst R.D., Hörl C., Kramer T. *Chem. Comm.* **2015**, 51, 1627–1630. doi 10.1039/c4cc09036e
- Wehrmann R., Klusik H., Berndt A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 369–370. doi 10.1002/anie.198403691
- Klusik H., Berndt A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 877–878. doi 10.1002/anie.198308771
- Pues C., Baum G., Massa W., Berndt A., *Z. Naturforsch. B.* **1988**, 43, 275–279. doi 10.1515/znB-1988-0307
- Glaser B., Mayer E.P., Nöth H., Rattay W., Wietelmann U. *Z. Naturforsch. B.* **1988**, 43, 449–456. doi 10.1515/znB-1988-0411
- Balzereit C., Kybart C., Winkler H.-J., Massa W., Berndt A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1487–1489. doi 10.1002/anie.199414871
- Mayer P., Noth H. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1551–1557. doi 10.1002/cber.19931260708
- Wrackmeyer B. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, 20, 61–203. doi 10.1016/s0066-4103(08)60170-2
- Brown H.C., Zaidlewicz M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4917–4925. doi 10.1021/ja00432a037
- Klebe J.F., Finkbeiner H., White D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3390–3395. doi 10.1021/ja00966a038
- Wilkey J.D., Schuster G.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2149–2155. doi 10.1021/ja00006a037
- Midland M.M., Brown H.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4069–4070. doi 10.1021/ja00793a052
- Sobota P., Pluzinski T., Jezowska-Trzebiatowska B., Rummel S. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 185, 69–74. doi 10.1016/s0022-328x(00)94401-2
- Eisch J.J., Boleslawski M.P., Tamao K. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1627–1634. doi 10.1021/jo00268a025

27. Tombouliau P., Amick D., Beare S., Dumke K., Hart D., Hites R., Metzger A., Nowak R. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 322–325. doi 10.1021/jo00942a026
28. Fitjer L., Quabeck U. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 855–864. doi 10.1080/00397918508063883
29. Wittig G., Schoellkopf U. *Org. Synth., Coll.* **1960**, *40*, 66. doi 10.15227/orgsyn.040.0066
30. Barluenga J., Fernandez-Simon J.L., Concellon J.M., Yus M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1988**, *1*, 3339–3343. doi 10.1039/p19880003339
31. Lebel H., Davi M., Díez-González S., Nolan S.P. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 144–149. doi 10.1021/jo061781a
32. Masuda Y., Ikeshita D., Murakami M. *Helv. Chim. Acta.* **2021**, *104*, e2000228. doi 10.1002/hlca.202000228
33. Kobayashi S., Kawamoto T., Uehara S., Fukuyama T., Ryu I. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1548–1551. doi 10.1021/ol1002847

The First Example of Synthesis of a New Class of Spiroboracarbo-cycles *via* Cycloboration of Methylene-cycloalkanes with PhBCl₂ Catalyzed by Cp₂TiCl₂

L. I. Tulyabaeva*, R. R. Salakhutdinov, T. V. Tyumkina,
A. R. Tulyabaev, and U. M. Dzhemilev

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Centre, Russian Academy of Sciences,
prosp. Oktyabrya, 141, Ufa, 450074 Russia
e-mail: khusainova_ink@mail.ru

Received April 13, 2022; revised April 22, 2022; accepted April 23, 2022

Cp₂TiCl₂-catalyzed cycloboration of methylenecycloalkanes with PhBCl₂ in the presence of metallic Mg to obtain a novel spiroboracarbo-cycles in good yields (70–80%) is reported for the first time. The structure and properties of spiro-fused boriranes were studied using ¹¹B, ¹H, ¹³C NMR spectroscopy and DOSY experiments. 1-Phenyl-substituted boraspiranes are stable in solution at room temperature for a day.

Keywords: spiroboracarbo-cycles, cycloboration, methylenecycloalkanes, PhBCl₂, catalyst, Cp₂TiCl₂