

БОРАЗОЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

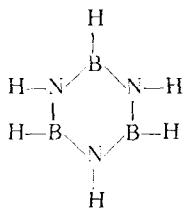
Б. М. Михайлов

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	972
I. Методы синтеза боразола и его производных	973
1. Метод синтеза, основанный на применении диборана и его алкильных производных	973
2. Метод синтеза, основанный на применении бортириалкилов	974
3. Методы синтеза производных боразола, основанные на применении треххлористого бора	975
4. Метод синтеза, основанный на применении солей аммония и литийборгидрида	978
5. Метод синтеза производных боразола, основанный на применении N-замещенных аминобордихлорида	978
6. Метод получения производных боразола, основанный на применении алкил- или арилбордихлоридов	979
7. Метод синтеза, основанный на применении N-замещенных алкил- или арил(дамино)бора	981
8. Метод синтеза, основанный на применении эфиров арилхлорборных кислот	982
9. Метод синтеза, основанный на применении эфиров тиобороганических кислот	983
10. Метод синтеза, основанный на применении тетраалкилмеркаптодиборанов	983
II. Методы синтеза, основанные на превращениях функциональных производных боразола	983
1. Синтез боразола и его замещенных из В-хлорпроизводных боразола	983
2. Синтез производных боразола из его N-алкил и N-арилзамещенных	986
III. Свойства боразола и его производных	989

ВВЕДЕНИЕ

Боразол представляет собой шестичленное гетероциклическое соединение с чередующимися ВН и NH группировками. По своей структуре и физическим свойствам боразол очень близок к бензолу и потому его образно называют «неорганическим бензолом»



Это интересное соединение, впервые полученное в 1926 г., привлекло внимание многочисленных исследователей. За сравнительно короткий период были открыты различные методы синтеза боразола и его различных производных и сравнительно широко исследованы их физические и химические свойства. Особенных успехов химия боразола достигла в последние годы.

Соединения боразола интересны не только с теоретической, но и с практической точки зрения. Благодаря сравнительно устойчивости боразольного кольца к окислительным и гидролизующим агентам различные производные боразола, такие, как окси- или аминопроизводные и в особенности производные, содержащие ненасыщенные углеводородные

радикалы могут найти применение для синтеза борсодержащих полимеров, обладающих маслостойчивостью и повышенной термостойкостью. Производные боразола представляют также интерес в качестве топлива для ракетных двигателей.

Достижениям в области химии боразола была посвящена статья Виберга¹, опубликованная в 1948 г. Некоторые вопросы химии боразола освещены Шлезингером и Бёргом², Бауэром³, Стоном⁴, Жигачем и Кочневой⁵ и Михайловым⁶ в обзорных статьях о гидридах бора, их азотистых производных и органических соединениях бора.

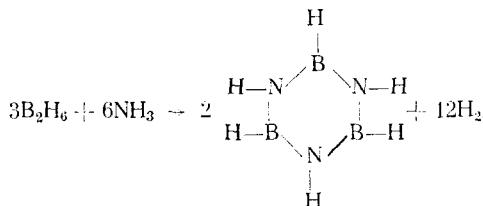
Данная статья представляет собой полный обзор литературы по химии боразола, появившейся в периодической печати по 1958 г. и частично в 1959 г. В ней изложены все существующие методы синтеза боразола и его производных и дана оценка с точки зрения их препаративного значения. Методы синтеза разделены на две группы.

В первой группе рассмотрены методы построения боразольного кольца, во второй — методы, основанные на превращениях функциональных производных боразола. Раздел, посвященный изложению второй группы методов, является одновременно характеристикой наиболее важных свойств боразольных соединений, позволивших осуществить методически ценные переходы от одних производных боразола к другим. Общая химическая характеристика боразольных соединений приведена в конце статьи.

I. МЕТОДЫ СИНТЕЗА БОРАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

1. МЕТОД СИНТЕЗА, ОСНОВАННЫЙ НА ПРИМЕНЕНИИ ДИБОРАНА И ЕГО АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

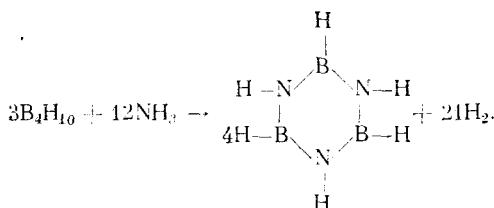
В 1926 г. Шток и Поланд⁷ нашли, что при нагревании в запаянной трубке смеси диборана и аммиака или предварительно полученного диаммиаката диборана $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ при $180-190^\circ$ образуется с 33% выходом боразол:



Строение боразола, как соединения представляющего собой плоский шестичленистый цикл с симметрией D_{3h} , было установлено при помощи электронографического метода^{8, 9}.

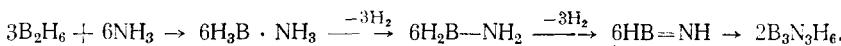
В дальнейшем Шлезингер, Риттер и Бёрг¹⁰ несколько повысили выход боразола (41%) по этому методу, проводя процесс при 200° . Реакция осложняется образованием твердого полимерного продукта $(BNH_n)_x$, элементарный состав которого колеблется в зависимости от условий опыта¹¹.

С таким же выходом образуется боразол при действии аммиака на тетраборан¹²:



Боразол получается также действием аммиака на B_5H_{11} ⁷.

Механизм образования боразола из диборана и аммиака остается до сих пор неясным. Предполагается, что при высокой температуре образуется аммиакат борана¹³, $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$, который затем теряет молекулу водорода и превращается в аминоборан, $\text{H}_2\text{B}-\text{NH}_2$. Последний, отщепляя два атома водорода, образует $\text{HB}=\text{NH}$, полимеризующийся в боразол. Общая схема образования боразола, предложенная Вибергом и Больцом¹¹, выражается следующим образом:

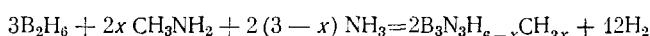


Следует заметить, что ни одна из стадий вышеуказанной схемы не имеет экспериментального обоснования и вся она является чисто умозрительной. В свете современных данных первичный продукт взаимодействия диборана и аммиака «диаммиакат диборана» $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ не представляет собой димер аммиаката $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ ¹⁴, а имеет строение (I)¹⁶⁻¹⁹. Каким путем при термическом распаде комплексного соединения (I) образуется с умеренным выходом боразол, в настоящее время трудно сказать



Исходя из диборана можно получать N-алкильные производные боразола. Шлезингер, Риттер и Бёрг¹⁰ нашли, что при нагревании смеси диборана и метиламина образуется N-триметилборазол. Выход последнего достигает 90% при 2-часовом нагревании компонентов при 180—200°. Если же подвергать пиролизу смесь диборана, аммиака и метиламина, то получается боразол и его N-метилпроизводные в пропорциях, зависящих от соотношения исходных реагентов¹⁰. Так, при равномолекулярном соотношении аммиака и метиламина получается главным образом N-метилборазол.

В общем виде процесс выражается нижеследующим уравнением:



В реакцию с аммиаком и аминами вступают также при 190—200° алкилдибораны. При действии аммиака на метилдиборан²¹ или диметилдиборан^{21, 22} образуются в небольших количествах боразол, В-метил-, В-диметил- и В-триметилборазол, а также диметиламиноборон, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\text{BH}_2$.

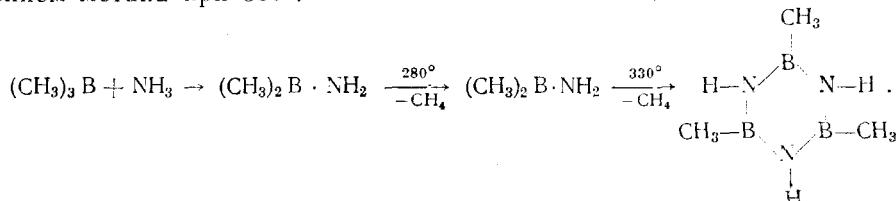
Метод получения боразола и его алкильных производных из диборана очень трудоемок и препаративного значения не приобрел.

2. МЕТОД СИНТЕЗА, ОСНОВАННЫЙ НА ПРИМЕНЕНИИ БОРТРИАЛКИЛОВ

Вторым источником для получения производных боразола являются бортриалкилы.

Нагреванием эквимолекулярной смеси триметилбора и аммиака в течение 2 часов при 530° Виберг, Гертвиг и Больц²⁰ получили В-триметилборазол. На первой стадии реакции образуется аммиакат триметилбора, который при 280° способен отщеплять молекулу метана и превращаться в диметил(амино)бор.

Последнее соединение превращается в В-триметилборазол с отщеплением метана при 330°:

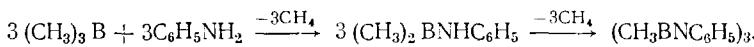


Аналогичным путем, именно нагреванием в автоклаве аммиаката триэтилбора при 450°, получен с 80% выходом В-триэтилборазол²³.

Превращение триметилбора в производные боразола происходит не только при нагревании с аммиаком, но и с первичными аминами, но этот процесс требует применения более высокой температуры²⁴. Если нагревать метиламинный комплекс триметилбора в запаянной трубке при 310° в течение 1,5 часа, то он практически нацело превращается в диметил(метиламино)бор. При нагревании последнего соединения в течение 3 часов при 450° удалось получить В-триметил-N-триметилборазол с 70% выходом.

Виберг и сотрудники^{20, 24} считают, что превращение диметил(амино) бора или диметил(метиламино) бора в метильные производные боразола происходит путем мономолекулярного их распада на метан и метилборимид $\text{CH}_3\text{B}=\text{NH}$, или метилборметилимид $\text{CH}_3\text{B}=\text{NCH}_3$, и последующей тримеризации последних. Однако каких-либо экспериментальных данных, подтверждающих этот механизм, в настоящее время не имеется.

Виберг и Гертвиг²⁵ изучали также реакцию между триметилбором и анилином. Авторы пришли к заключению, что при нагревании комплекса триметилбора с анилином при 310° получается диметил(фениламино)бор ($\text{CH}_3)_2\text{BNH}\text{C}_6\text{H}_5$ и более летучее соединение метилборфенилимида $\text{CH}_3\text{B}=\text{NC}_6\text{H}_5$, неспособное к тримеризации в N-трифенилборазол. Авторы придавали большое значение этому своему исследованию, усматривая в нем доказательство существования соединений с двойной связью между атомами бора и азота (так называемых «боразинов», по номенклатуре Виберга) и тем самым подтверждение механизма образования боразола и его производных путем тримеризации такого типа соединений. Данные авторов о получении ими метилборфенилимида $\text{CH}_3\text{B}=\text{NC}_6\text{H}_5$ являются, однако, ошибочными. Ограничивающие измерением упругости пара одной из полученных в опыте фракций, они приняли за метилборфенилимид смесь анилина и диметил(фениламино) бора, имеющих близкие упругости пара. Позднее Бехер и Фрик²⁶ показали, что если нагревать триметилбор и анилин при более высокой температуре (15 часов при 375°), то первоначально образующийся диметил(фениламино)бор превращается в В-триметил-N-трифенилборазол:



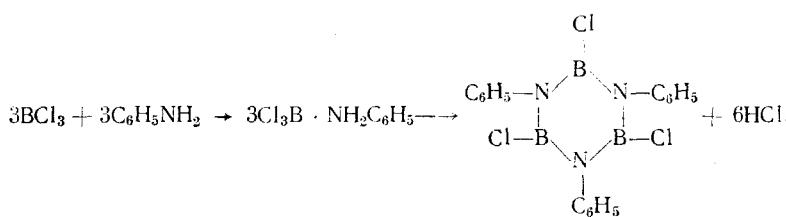
С отщеплением метильных групп от атома бора реагирует с метиламином также диметилборфторид, образуя В-трифтор-N-триметилборазол²⁷.

3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ БОРАЗОЛА, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИМЕНЕНИИ ТРЕХХЛОРИСТОГО БОРА

На основе треххлористого бора развиты удобные в препаративном отношении способы получения производных боразола.

Еще в 1889 г. Ридилем²⁸ была исследована реакция между BCl_3 и анилином, в результате которой было получено вещество, отвечающее по анализу В-трихлор-N-трифенилборазолу. Автор, синтезировавший, по существу, первое соединение боразольного ряда, не установил, однако, его строения.

Спустя 50 лет Джонс и Кинни²⁹ изучили эту реакцию более подробно. Они нашли, что при прибавлении эквимолекулярного количества анилина к охлажденному бензольному раствору треххлористого бора образуется комплексное соединение, которое при последующем кипячении реакционной смеси превращается в В-трихлор-N-трифенилборазол с 30% выходом:

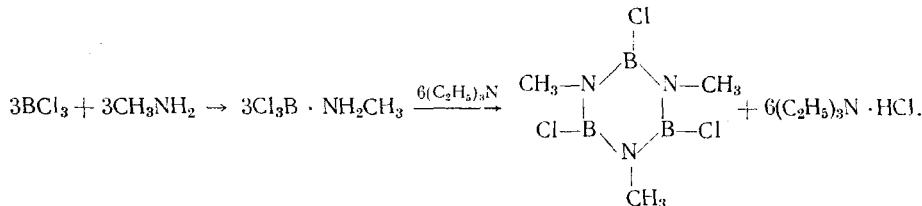


Аналогичным путем были синтезированы из BCl_3 и соответствующих аминов В-трихлор- N -три-*p*-толилборазол³⁰ и В-трихлор- N -три-*p*-анизилборазол³¹.

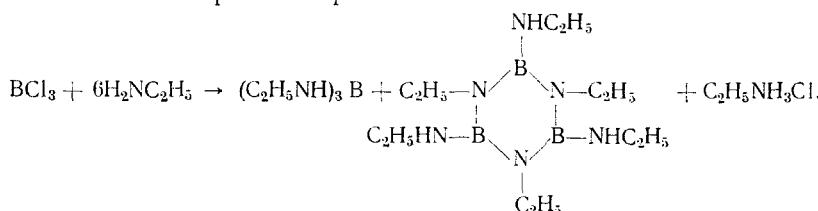
Гросзос и Страфье³² модифицировали методику получения В-трихлор- N -трифенилборазола и повысили его выход до 73%, применив в качестве растворителя толуол.

Получение производных боразола из BCl_3 и алифатических аминов аналогичным путем, т. е. взаимодействием эквимолекулярных количеств компонентов, до сих пор не удавалось осуществить. О получении В-трихлор- N -триметилборазола нагреванием до 250° эквимолекулярной смеси BCl_3 и метиламина сообщили Виберг и Гертвиг²⁴, однако они не имели в руках этого вещества. Их препарат, не подвергавшийся анализу, плавился при 285°, тогда как В-трихлор- N -триметилборазол имеет т. пл. 155°.

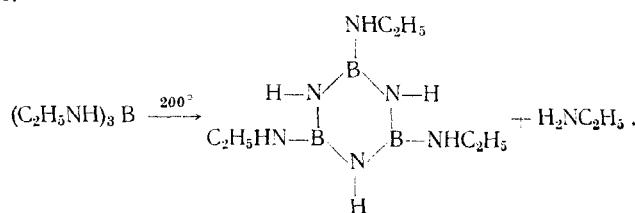
Для получения боразольных соединений из BCl_3 и алифатических аминов применяют другие приемы. Так, для синтеза В-трихлор- N -триметилборазола получают сначала комплекс хлористого бора с метиламином смешением реагентов в бензольной среде, затем добавляют два моля триэтиламина и кипятят реакционную массу в течение 1,5 часа. Выход вещества составляет 63%³³:



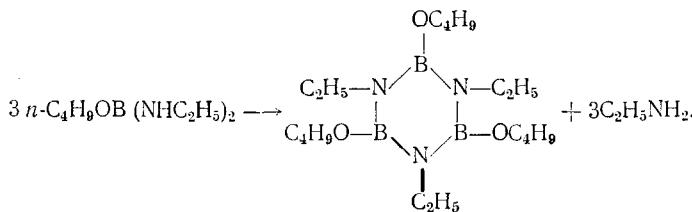
Недавно Лапперт³⁴ нашел, что при взаимодействии 1 моля BCl_3 и 6 молей этиламина в пентановом растворе при -80° и последующей перегонке продуктов реакции получаются триэтиламинобор (55%) и В-три-этиламино- N -триэтилборазол:



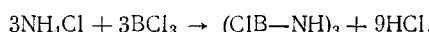
Нагреванием полученного таким путем триэтиламинобора при 200° в течение 3,5 часа автор получил В-три-этиламино- N -триэтилборазол³⁴ с высоким выходом:



Здесь же укажем, что Лапперт³⁴ получил В-три-*n*-бутокси-*N*-три-этилборазол пиролизом диэтиламино-*n*-бутоксибора или этиламино-ди-*n*-бутокси бора:



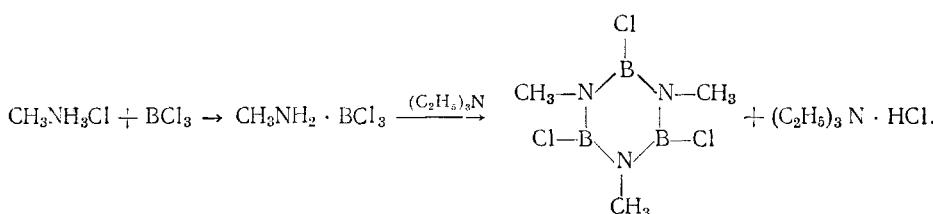
Брауном и Лаубенгайером³⁵ было сделано интересное наблюдение, что хлористый бор в определенных условиях способен реагировать с хлористым аммонием с образованием В-трихлорборазола. Этот синтез можно осуществлять двумя способами. Первый из них заключается в пропускании тока BCl_3 через хлористый аммоний, нагретый в трубке до 165—175°. Второй способ,— более простой,— заключается в кипячении смеси хлорбензола и хлористого аммония в присутствии паров BCl_3 . Выход вещества составляет в обоих случаях 35%:



Выход В-трихлорборазола можно значительно повысить, если при повторном опыте прибавить исходные реагенты к твердому остатку, получающемуся из первого опыта³⁶.

Данная реакция катализируется ртутью³³. Для приготовления большого количества В-трихлорборазола целесообразно применять немногим больше BCl_3 , чем рекомендуют Браун и Лаубенгайер. Наилучший выход (43%) В-трихлорборазола достигается при прибавлении BCl_3 к суспензии NH_4Cl в хлорбензоле со скоростью 40 мл в 1 час³³.

В реакцию с BCl_3 вступают также хлористоводородные соли первичных алифатических аминов. Бехер и Фрик²⁶ получили по методу Брауна и Лаубенгайера из солянокислого метиламина и BCl_3 в бензольной среде В-трихлор-*N*- trimетилборазол. Вещество очищалось сублимацией, но не было охарактеризовано. Тернер и Уорн³⁷ нашли, что при действии BCl_3 на хлоргидрат метиламина в бензольной среде образуется комплекс $\text{BCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$, который при обработке на холода триэтиламином гладко превращается в В-трихлор-*N*- trimетилборазол и солянокислый триэтиламин:

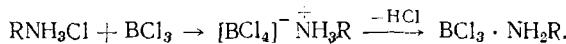


Аналогичным путем были синтезированы из этиламина или *n*-бутиламина и BCl_3 В-трихлор-*N*-триэтилборазол и В-трихлор-*N*-три-*n*-бутилборазол³⁷.

Метод Брауна и Лаубенгайса удалось применить для синтеза В-трибромборазола. Это соединение было получено нагреванием при 120—130° в течение 8—12 часов смеси бромистого аммония и трехбромистого бора в бромбензоле³⁶.

Для получения производных боразола можно исходить из галоидоводородных солей гидразина или алкилгидразина и BCl_3 или BBr_3 ³⁸.

Механизм образования В-трихлорпроизводных боразола из солей аммония и BCl_3 в литературе не обсуждался. По-видимому, на первой стадии реакции образуются аммониевые (или алкиламмониевые) соли тетрахлорборениевой кислоты, распадающиеся при нагревании на амиакаты или аминаты хлористого бора и HCl :



В пользу такого представления о механизме рассматриваемой реакции говорят исследования инфракрасных спектров поглощения продуктов взаимодействия BCl_3 с солями аминов. Спектры этих продуктов имеют общие характеристические полосы поглощения со спектрами калиевой соли тетрахлорборениевой кислоты³⁹.

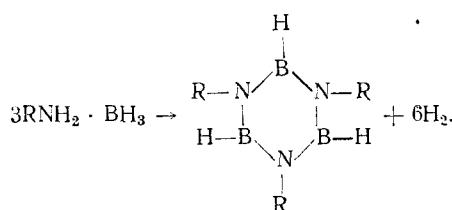
4. МЕТОД СИНТЕЗА, ОСНОВАННЫЙ НА ПРИМЕНЕНИИ СОЛЕЙ АММОНИЯ И ЛИТИЙБОРГИДРИДА

Общим методом получения боразольных соединений является реакция между литийборгидридом и хлористым аммонием или хлористово-дородными солями первичных жирных аминов, открытая Шеффером и Андерсоном⁴⁰.

Для получения N-тритиометилборазола по этому методу эфирный раствор солянокислого метиламина и литийборгидрида оставляют стоять до прекращения выделения водорода, затем кипятят 3 часа, отгоняют эфир и остаток нагревают при 250°⁴⁰. Позднее данная методика была упрощена и применена не только для получения N-тритиометилборазола, но и других N-алкильных производных боразола⁴¹. Реакции проводятся в две стадии. Сначала получают из соли амина и LiBH_4 в эфирной среде при комнатной температуре аминат борана $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_2\text{R}$:



а затем последний подвергается термическому разложению при 250—325°:



Таким путем были получены N-триэтил-, N-три-*n*-пропил- и N-триизопропилборазол с 84—94% выходом.

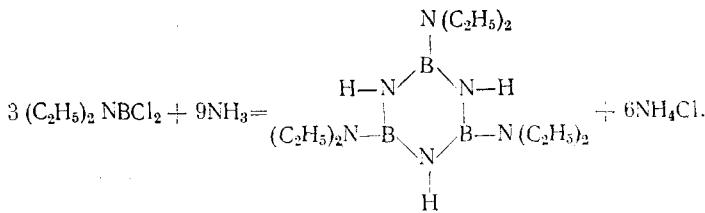
Для получения боразола смесь LiBH_4 , NH_4Cl и битого стекла нагревается 30 минут при 300°⁴². Невысокий выход боразола (30—35%) объясняется тем, что при высокой температуре боразол частично реагирует с исходным хлористым аммонием с образованием В-хлорборазола. Данная методика получения боразола была уточнена и детально изучена Михеевой и Маркиной⁴³.

По методу Шеффера и Андерсона был синтезирован также N-трифенилборазол²⁶.

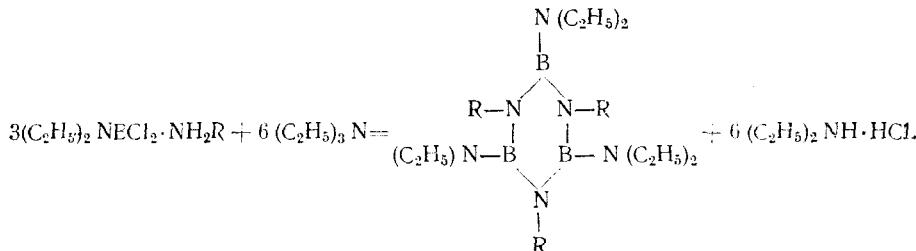
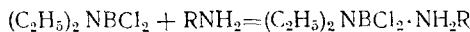
5. МЕТОД СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ БОРАЗОЛА, ОСНОВАННЫЙ НА ПРИМЕНЕНИИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОБОРДИХЛОРИДА

Как нашли Ниденцу и Дасон³³, действием амиака или первичных аминов на N-замещенные аминобордихлориды удается синтезировать N-замещенные В-триамииноборазола.

При взаимодействии диэтиламинобордихлорида и аммиака в бензольной среде при низкой температуре образуется с 52% выходом В-три-диэтиламиноборазол:

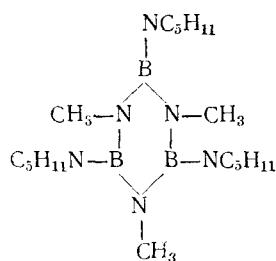


Реакцию с первичными аминами целесообразно проводить в две стадии; сначала получать в эфире комплекс диэтиламинобордихлорида с амином, а затем действовать на него триэтиламином.



Таким способом из диэтиламинобордихлорида и метиламина удалось получить В-три-диэтиламино-N- trimетилборазол с 92% выходом, тогда как при действии избытка метиламина на диэтиламинобордихлорид выход составляет только 58%.

Аналогично получается из пиперидинобордихлорида, метиламина и триэтиламина В-трипиперидино-N- trimетилборазол:

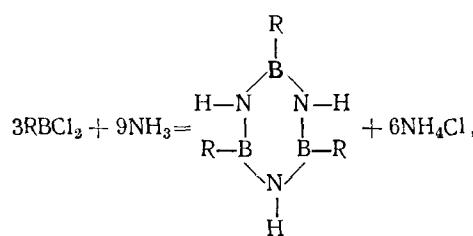


6. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БОРАЗОЛА, ОСНОВАННЫЙ НА ПРИМЕНЕНИИ АЛКИЛ- ИЛИ АРИЛБОРДИХЛОРИДОВ

Очень простой и удобный в препаративном отношении метод синтеза различных алкил- и арилпроизводных боразола основан на применении бороганических дихлоридов.

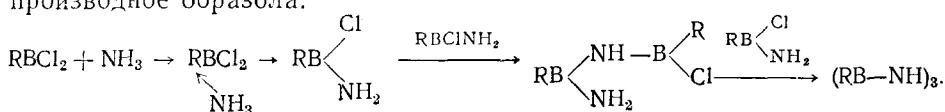
Михайлов и Кострома⁴⁴ нашли, что при пропускании аммиака в нагретый бензольный раствор фенилбордихлорида с очень хорошим выходом образуется В-трифенилборазол. Аналогичным путем из соответствующих арилбордихлоридов синтезированы В-три-*p*-толил-, В-три-*p*-хлорфенил-, В-три-*p*-бромфенилборазол⁴⁵.

Действием аммиака на изоамилбордихлорид получен В-триизоамилборазол⁴⁶. Реакция, выражаемая общим уравнением



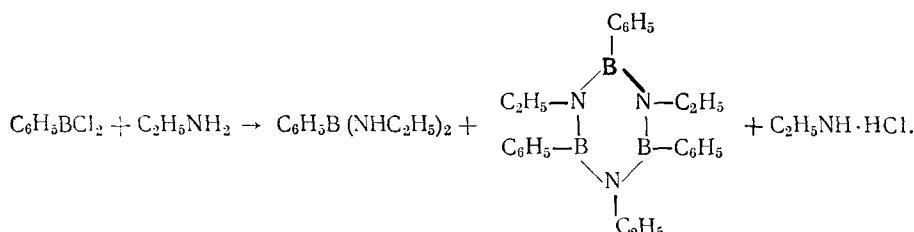
протекает через стадию образования амиакатов бороганических дихлоридов.

Дальнейшее течение реакции сводится, вероятно, к превращению амиакатов в алкил- или арилхлораминобор, молекулы которого, вступая в конденсацию друг с другом, образуют затем В-тризамещенное производное боразола:

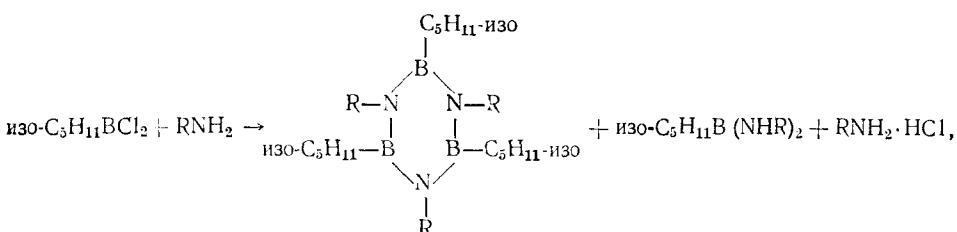


Бус и Краус⁴⁷ получили при действии аммиака и натрия на ди-*n*-бутилборхлорид вещество с т. кип. 100° при 0,005 мм, которое они рассматривают как полимер *n*-бутилборимина (*n*-C₄H₉=NH)_n. Это вещество не является В-три-*n*-бутилборазолом, так как оно кипит выше, чем даже В-триизоамилборазол⁴⁶ (т. кип. 115,5°/0,1). Руиг и Гундерли⁴⁸ отмечают, что при повторении опыта Буса и Крауса (без применения натрия) они получили В-три-*n*-бутилборазол, но не приводят его физических свойств.

Реакция между арилбордихлоридами и первичными алифатическими аминами протекает более сложно. Так, при действии этиламина на фенилбордихлорид образуется с незначительным выходом В-трифенил-N-триэтилборазол (21%) и продукт замещения обоих атомов хлора на алкилоаминные группы — фенил-ди(этиламино)бор (33%)⁴⁹:



При действии первичных алифатических аминов на алкилбордихлориды реакция протекает аналогично, однако боразольные соединения получаются с большим выходом⁴⁶. Так, при действии этиламина или изобутиламина на изоамилбордихлорид образуются с выходами 50% соответственно В-триизоамил-N-триэтилборазол и В-триизоамил-N-триизобутилборазол, тогда как выход соответствующих N-замещенных изоамил(диамино)бора составляет 32—38%.



где R = C₂H₅, изо-C₄H₉.

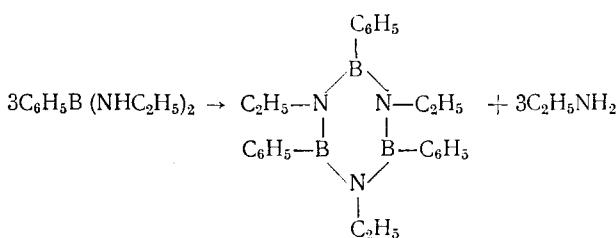
Этим методом не удается получать непосредственно В-триалкил-Н-триарилборазолы или В-триарил-Н-триарилборазолы, так как ароматические амины (анилин) образуют с арилбордихлоридами⁴⁹ или алкилбордихлоридами⁴⁶ только N-замещенные арил- или алкил(диамино) бора:



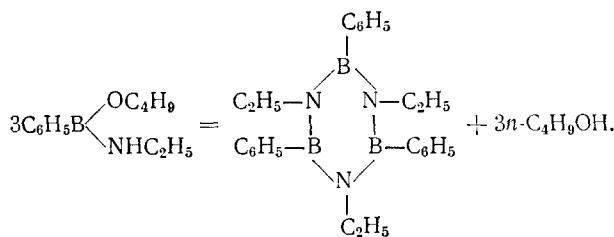
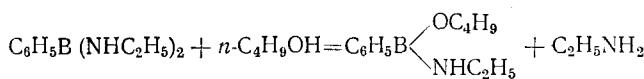
7. МЕТОД СИНТЕЗА, ОСНОВАННЫЙ НА ПРИМЕНЕНИИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИЛ-ИЛИ АРИЛ(ДИАМИНО)БОРА

Для синтеза алкил- и арилпроизводных боразола могут быть использованы N-замещенные алкил- или арил(диамино) бора, образующиеся при действии первичных аминов на алкил- или арилбордихлориды.

Михайлов и Аронович⁴⁹ нагреванием фенил-ди(этиламино) бора при 210° в течение 2 часов получили В-трифенил-N-триэтилборазол. Реакция осложняется побочными процессами, и выход вышеизвестного составляет только 17%. Позднее было найдено, что выход



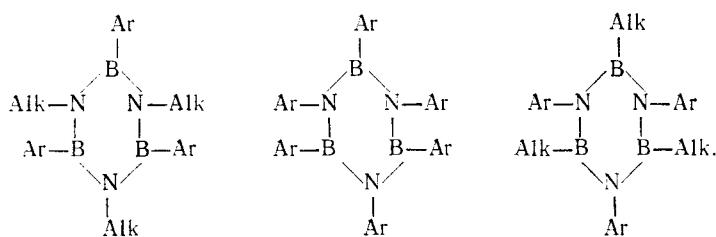
В-трифенил-N-триэтилборазола удается повысить до 85%, если нагревать фенил-ди(этиламино) бор при 260° в присутствии небольшого количества *n*-бутилового спирта⁵⁰. Катализитическое действие спирта заключается в том, что он образует с фенил-ди(этиламино) бором эфир арил-этиламиноборной кислоты, который с отщеплением спирта гладко превращается в боразольное соединение. Регенерированный спирт вновь вступает в реакцию с исходным бороганическим амином:



Фенил-ди(фениламино) бор при нагревании (270°) образует с 32% выходом гексафенилборазол.

Для превращения N-арилзамещенных алкил(диамино) бора требуется нагревание при более высокой температуре (300—360°). Так, пиролизом изоамил-ди(фениламино) бора получен с высоким выходом В-триизоамил-N-трифенилборазол⁴⁶.

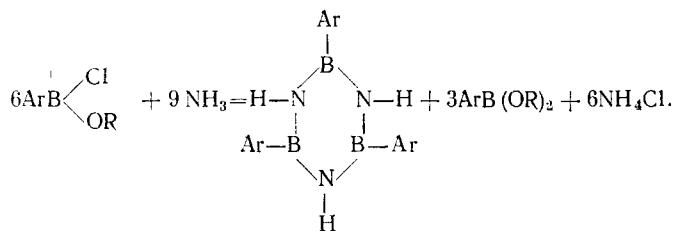
Данный метод позволяет получать, таким образом, следующие типы производных боразола:



28. МЕТОД СИНТЕЗА, ОСНОВАННЫЙ НА ПРИМЕНЕНИИ ЭФИРОВ АРИЛХЛОРБОРНЫХ КИСЛОТ

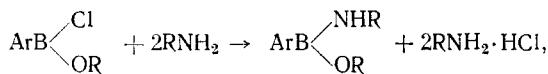
Михайлов и Кострома^{44,50} нашли, что производные боразола получаются при действии аммиака или аминов на эфиры арилхлорборных кислот.

При пропускании NH_3 в эфирный раствор эфира арилхлорборной кислоты протекает реакция согласно следующему уравнению:

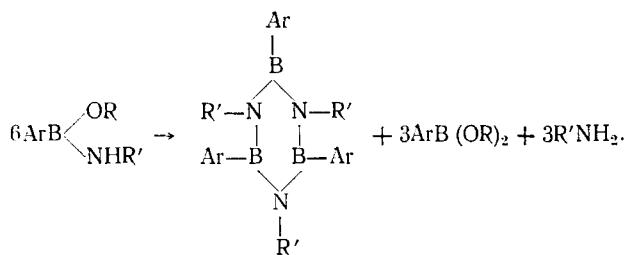


Выход B-триарилборазолов равен 83—87 %, считая на данное уравнение. Таким путем синтезированы B-трифенил-, B-три-n-толил- и B-три-*α*-нафтилборазол.

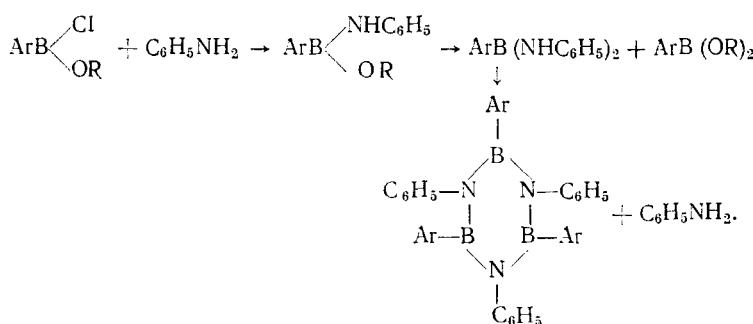
С алифатическими первичными аминами эфиры арилхлорборных кислот образуют эфиры арилалкиламинофорных кислот.



которые при нагревании отщепляют спирт и превращаются в B-триарил-N-триалкилборазолы; под действием образующегося спирта половина исходного аминоэфира переходит в эфир арилборной кислоты и соответствующий амин. Процесс выражается нижеследующим уравнением:

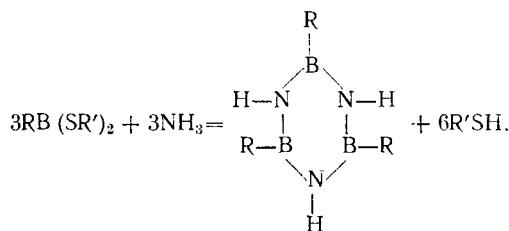


С анилином эфиры арилхлорборных кислот образуют эфиры арилфениламинофорных кислот, которые при нагревании (200°) симметризуются в эфиры арилборных кислот и N-фенилзамещенные фенил(диамино)бора. Последние, как уже выше указывалось, нагреванием при 270—400° можно превратить с 30—35 % выходом в гексаарилборазолы:



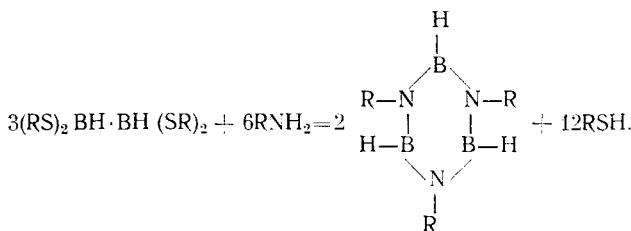
9. МЕТОД СИНТЕЗА, ОСНОВАННЫЙ НА ПРИМЕНЕНИИ ЭФИРОВ ТИОБОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Как нашли Михайлов, Козминская, Федотов и Дорохов⁵¹, простым и общим методом получения производных боразола является реакция между эфирами алкил- или арилтиоборных кислот и аммиаком, позволяющая получать B-триалкил- и B-триарилборазолы с выходами 85—95%:



10. МЕТОД СИНТЕЗА, ОСНОВАННЫЙ НА ПРИМЕНЕНИИ ТЕТРААЛКИЛМЕРКАПТОДИБОРАНОВ

Удобный метод получения N-алкилпроизводных боразола, открытый Михайловым и Щеголовой⁵², заключается в действии первичных аминов на тетраалкилмеркаптодибораны при комнатной температуре:



Таким путем синтезированы с 66—77% выходами N-триэтил- и N-три-p-бутилборазол.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ОСНОВАННЫЕ НА ПРЕВРАЩЕНИЯХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БОРАЗОЛА

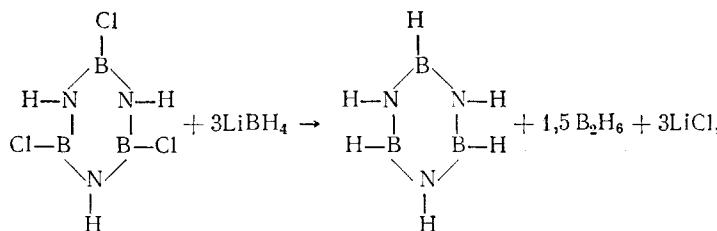
Исследование химических свойств некоторых боразольных соединений, ставших доступными в результате открытия промышленных способов их получения, повлекло за собой развитие синтетических методов, основанных на превращениях функциональных производных боразола.

I. СИНТЕЗ БОРАЗОЛА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗ B-ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ БОРАЗОЛА

Как видно из предыдущего изложения, были достигнуты значительные успехи в синтезе B-трихлорпроизводных боразола. Изучение их химических свойств показало, что атомы хлора обладают значитель-

ной подвижностью и могут быть замещены на водород или различные радикалы.

Шеффером и другими³⁶ было найдено, что при действии литийборгидрида на В-трихлорборазол в ди-*n*-бутиловом эфире происходит замещение всех трех атомов хлора на водород. Реакция, выражающаяся уравнением:



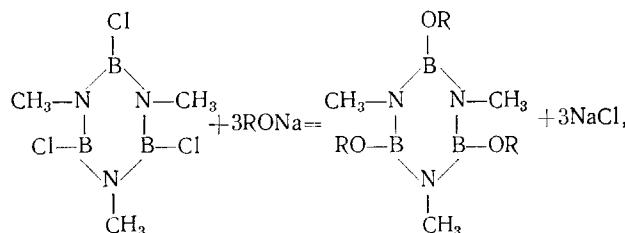
позволяет получать боразол в значительном количестве с 65% выходом.

Восстановлением В-трихлор-*N*-трифенилборазола алюмогидридом лития в эфирной среде удается с 85% выходом получить *N*-трифенилборазол⁵³.

О возможности получения производных боразола восстановлением борогидридом лития его В-трихлорзамещенных указывается в статье Хонстедта и Хейуэрта⁵⁴, без указания, однако, каких-либо экспериментальных данных.

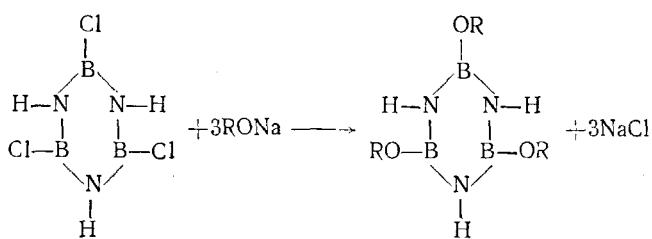
В некоторых случаях удается осуществить замещение атомов хлора на гидроксильные группы. Так, В-трихлор-*N*-трифенилборазол²⁹ и В-трихлор-*N*-три-*p*-анизолборазол³¹ реагируют с тремя молями воды с образованием соответствующих В-триоксипроизводных. В то же время близкий по строению В-трихлор-*N*-*p*-толилборазол разрушается влажным бензолом³⁰.

Как нашли Бредли, Ришкевич и Сислер⁵⁵, не удается получить В-алкокси- или В-феноксипроизводные боразола действием спиртов или фенола на В-трихлор-*N*-триметилборазол; при этом происходит образование солянокислого метиламина и алкил- или фенилбората. Однако замещение атомов хлора в В-трихлор-*N*-триметилборазоле на алкоксильные или фенокси-группы происходит сравнительно гладко (с выходом 43—58%) при действии фенолята или алкоголятов первичных спиртов в бензольной среде. С алкоголятами же вторичных или третичных спиртов выход В-три-алкокси-*N*-триметилборазолов составляет только 14—20%.



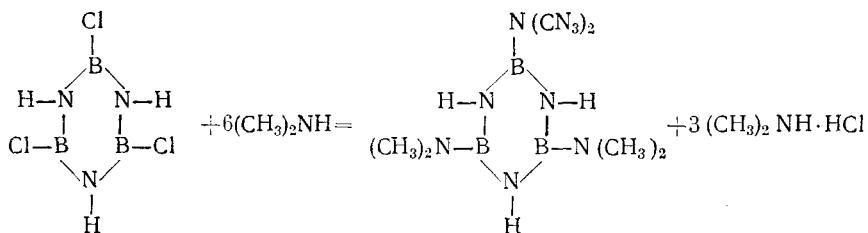
где R=CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *i*-C₃H₇, *n*-C₄H₉, трет.-C₄H₉, C₆H₅.

Хейуэрт и Хонстедт⁵⁶ нашли, что при помощи алкоголятов можно заместить атомы хлора на алкоксильные группы в В-трихлорборазоле. Так, действием метилата натрия на В-трихлорборазол в кипящем хлорбензоле получается с 54% выходом В-триметоксиборазол; с этилатом натрия образуется В-три-этоксиборазол:

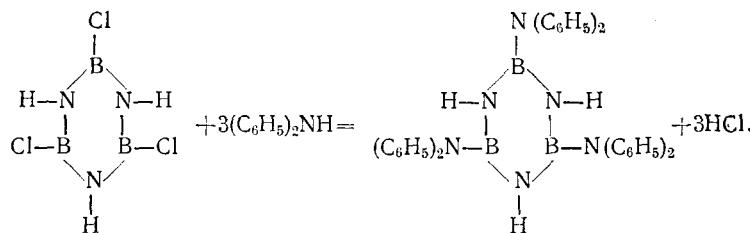


При действии первичных или вторичных аминов атомы хлора в В-трихлорборазоле обмениваются на алкиламино-группы.

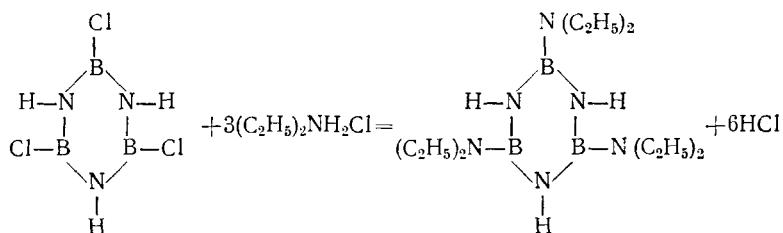
Гулд⁵⁷ при действии избытка диметиламина на В-трихлорборазол получил В-три-диметиламиноборазол:



С дифениламином реакцию можно проводить при стехиометрическом соотношении реагентов²³:



Обмен атомов хлора в В-трихлорборазоле на диэтиламинные группы происходит также при нагревании с хлоридом диэтиламина в тетрагидрофуране, однако выход образующегося при этом В-три-диэтиламиноборазола незначителен:



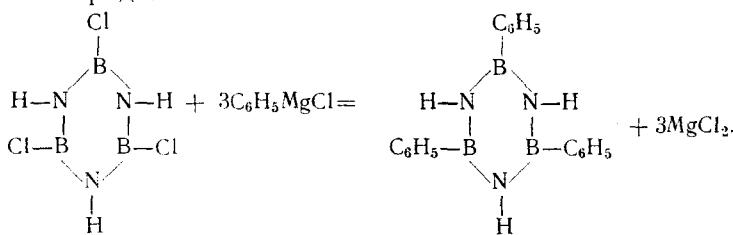
Гулд⁵⁷ указывает, что В-трихлорборазол реагирует с жидким аммиаком, образуя В-триаминоборазол, но не приводит свойств этого соединения.

В-трихлорборазол способен вступать в реакцию с диазометаном, причем получается В-три-хлорметилборазол⁵⁸.

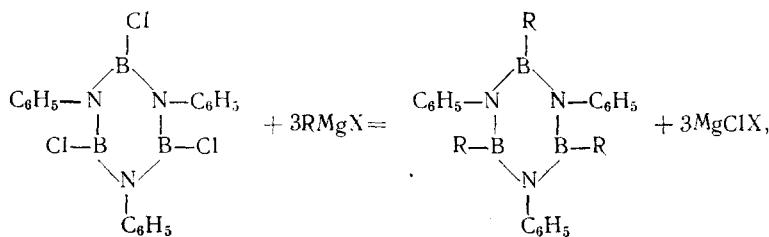
В-трихлорпроизводные боразола вступают в реакции с реактивами Гриньара.

Бехер и Фрик²⁶ действием фенилмагнийхлорида на В-трихлорборазол синтезировали В-трифенилборазол. Авторы получили также

В-трифенил-N- trimетилборазол из В-трихлор-N- trimетилборазола и фенилмагнийхлорида.

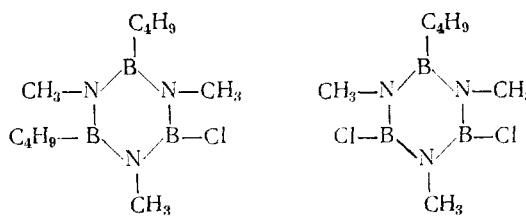


Гросзос и Страфе³² осуществили синтез различных производных боразола из В-трихлор-N- трифенилборазола и магнийорганических соединений с выходами 65—84 %. Выход гексафенилборазола при применении фениллития значительно хуже, чем с фенилмагнийбромидом.



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$.

Гладко происходит обмен атомов хлора на алкильные группы при действии реактивов Гриньяра на В-трихлор-N- trimетилборазол. Таким путем Ришкевич, Херрис и Сислер⁵⁹ синтезировали В-триэтил-, В-триаллил- и В-три-n-бутил-N- trimетилборазол. Авторы нашли, что при действии 2 молей n-бутилмагнийхлорида на 1 моль В-трихлор-N- trimетилборазола образуются, наряду с продуктом замещения трех атомов хлора на алкильные группы, также продукты частичного замещения — В-ди-n-бутил-В-хлор-N- trimетилборазол и В-n-бутил-В-хлор-N- trimетилборазол:



2. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ БОРАЗОЛА ИЗ ЕГО -АЛКИЛ- И N-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ

Смолли и Страфе⁵³ сделали очень интересное открытие в химии боразола, обнаружив способность атомов водорода в N-производных боразола замещаться на алкильные или арильные группы при действии магний- или литийорганических соединений.

При действии 3 молей металлоорганического соединения на 1 моль N-трифенилборазола ими были получены с высокими выходами В- trimетил-N- трифенилборазол, В-три-n-бутил-N- трифенилборазол и В-трифенил-N- трифенилборазол. В-алкилированием N- trimетилборазола получены гексаметилборазол (83 %). При действии фениллития или фенилмагнийбромида на N- trimетилборазол с выходами 49—61 % получен В-трифенил-N- trimетилборазол.

Замещение атомов водорода в N- тризамещенном боразоле можно проводить ступенчато. Так, действием 1 моля CH_3MgJ на N- трифенил-

ТАБЛИЦА 1
Боразол и его алкильные производные

Соединения	Т. кип.	Т. пл.	n_D^{20}	d^{20}	Ссылки на литературу
Боразол	55	—58	1,3821	0,8419	7, 11, 36
В-метилборазол	87 ^a	—59			21
N-метилборазол	84 ^a				10
В-диметилборазол	107 ^a	—48			21
N-диметилборазол	108 ^a				10
В-метил-N-метилборазол	124 ^a				16
$(CH_3B-NH)_3$	127	31, 8			20, 21
$(HB-NCH_3)_3$	134	—9	1,4404	0,8519	10, 20, 40, 41
В-диметил-N-метилборазол	139 ^a				10
В-триметил-N-метилборазол	158 ^a				10
В-метил-N-триметилборазол	162, 5 ^a				53
В-диметил-N-триметилборазол	187 ^a				53
$(CH_3B-NCH_3)_3$	221	99			24, 53
$(C_2H_5-B-NH)_3$	67/7	—54			23
$(HB-NC_2H_5)_3$	68/20	—49, 6	1,4384	0,8433	41, 52
$(HB-NC_3H_7-n)_3$	225		1,4484	0,8347	41
$(HB-NC_3H_7-i)_3$	203	—6, 5	1,4443	0,8476	41
$(HB-NC_4H_9-n)_3$	80/0, 25		1,4515	0,8426	52
$(i-C_5H_{11}B-NH)_3$	115, 5/0, 1		1,4538	0,8485	46, 51
$(C_2H_5B-NCH_3)_3$	98/1, 8	2	1,4791 ^b		59
$(n-C_4H_9B-NCH_3)_3$	140/1, 1	—17	1,4759 ^b		59
$(i-C_5H_{11}B-NC_2H_5)_3$	114/0, 06	45			46
$(i-C_5H_{11}B-N-C_4H_9-n)_3$	128/0, 06				46
$CH_2-CH-CH_2B-NCH_3)_3$	112/1, 3	—37	1,5047 ^b		59
$ClCH_2B-NH)_3$	125/0, 01 ^b	178			58

^a Экстраполяцией данных по упругости пара; ^b $n^{22,5}$; ^c температура сублимации.

ТАБЛИЦА 2
Алкил-арильные производные боразола

Соединения	Т. пл., °C	Ссылки на литературу	Соединения	Т. пл., °C	Ссылки на литературу
В-метил-N-трифенилборазол	142	53	$(CH_2=CH-CH_2B-NC_6H_5)_3$	99	32
В-диметил-N-трифенилборазол	206	53	В-метил-B-этил-N-трифенилборазол	128	53
$(CH_3B-NC_6H_5)_3$	270	32, 53	В-диметил-B-n-бутил-N-трифенилборазол	113	53
$(C_2H_5B-NC_6H_5)_3$	171	32	В-метил-B-этил-B-n-пропил-N-трифенилборазол	131	53
$(n-C_8H_7B-NHC_6H_5)_3$	171	32	$(C_6H_5B-NCH_3)_3$	249	26
$(i-C_3H_7B-NC_6H_5)_3$	198	32	$(C_6H_5B-NC_2H_5)_3$	209	49, 50
$(n-C_4H_9B-NC_6H_5)_3$	132	32	$(p-CH_3C_6H_4B-NC_6H_5)_3$	221	50
$(i-C_4H_9B-NC_6H_5)_3$	187	32	$(z-C_{10}H_7B-NC_2H_5)_3$	271	44
$(i-C_5H_{11}B-NC_6H_5)_3$ *	95, 5	46			

* Т. кип. 181°/0,03 мм

ТАБЛИЦА 3
Арильные производные боразола

Соединения	Т. пл., °C	Ссылки на литературу	Соединения	Т. пл., °C	Ссылки на литературу
$(HB-NC_6H_5)_3$	161	26, 53	В-фенил-N-трифенилборазол	215	53
$(C_6H_5B-NH)_3$	182	26, 44, 51	В-дифенил-N-трифенилборазол	207	53
$(p-CH_3C_6H_4B-NH)_3$	190	44, 45	$(C_6H_5B-NC_6H_5)_3$	415	32, 49, 50
$(p-CIC_6H_4B-NH)_3$	270	45	$(p-BrC_6H_4B-NH)_3$	284	50
$(p-BrC_6H_4B-NH)_3$	293	45			
$(z-C_{10}H_7B-NH)_3$	187	44			

ТАБЛИЦА 4

Галоидопроизводные боразола

Соединения	Т. кип., °C	Т. пл., °C	Ссылки на литературу
В-хлорборазол	109,5 ^a	-34,6	42
В-бромборазол	122,3 ^a	-34,8	42
В-дихлорборазол	151,9 ^a	33,5 ^a	42
В-дигромборазол	167,1 ^a	50	42
(ClB-NH) ₃		84,5	33, 36
(BrB-NH) ₃		128	36
(FB-NCH ₃) ₃	224	85	27
(ClB-NCH ₃) ₃	120-130,0,1-1 ^b	155	37, 59
(ClB-NC ₂ H ₅) ₃		57	37
(ClB-NC ₄ H ₉ - <i>p</i>) ₃	120,0,5	~30	87
В-ди- <i>n</i> -бутил-В-хлор-N-три- метилборазол	122/1,13 ^b		59
В- <i>n</i> -бутил-В-дихлор-N-триме- тилборазол	101/1,1 ^c	-4	59
ClB-NC ₆ H ₅) ₃		272	29
(ClB-NC ₆ H ₄ -CH ₃ - <i>p</i>) ₃		309	30
(ClB-NC ₆ H ₄ -OCH ₃ - <i>p</i>) ₃		235	31

^a Экстраполяция данных по упругости пара.^b Температура сублимации.^c $n_D^{22,5}$ 1,4008.^c $n_D^{22,5}$ 1,4876.

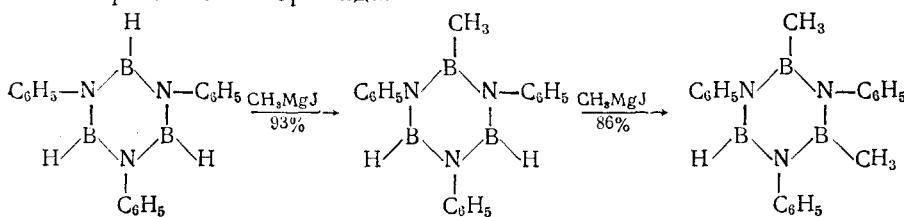
ТАБЛИЦА 5

Кислородные и азотистые производные боразола

Соединения	Т. кип., °C	Т. пл., °C	n_D	Ссылки на литературу
(HOB-N-C ₆ H ₅) ₃		95-130		29
(HOB-NC ₆ H ₄ -OCH ₃ - <i>p</i>) ₃		112-120		31
(CH ₃ OB-NH)		111		56
(C ₂ H ₅ OB-NH) ₃		54		56
(CH ₃ OB-HCH ₃) ₃	65/0,07		1,4610 ^a	55
(C ₂ H ₅ OB-NCH ₃) ₃	80,5/0,1		1,4540 ^b	55
(<i>n</i> -C ₃ H ₇ OB-NCH ₃) ₃	103/0,15		1,4561 ^b	55
(<i>i</i> -C ₃ H ₇ OB-NCH ₃) ₃	87/0,1		1,4460 ^c	55
(<i>n</i> -C ₄ H ₉ OB-NCH ₃) ₃	134/0,3		1,4572 ^c	55
(<i>n</i> -C ₄ H ₉ OB-NC ₂ H ₅) ₃	156/0,4		1,4544 ^d	34
(трет.-C ₄ H ₉ OB-NCH ₃) ₃	125/0,52	87		55
(C ₆ H ₅ OB-NCH ₃) ₃	187/0,07	84		55
(H ₂ NB-NH) ₃		85-105		57
(CH ₃ NHB-NH) ₃		112		33
[(CH ₃) ₂ NB-NH] ₃				33, 57
[(C ₂ H ₅) ₂ NB-NH] ₃	150/7	>300		33
[(C ₆ H ₅) ₂ NB-NH] ₃		84		33
[(C ₂ H ₅) ₂ NB-NC ₂ H ₅] ₃				33
( NB-NC ₂ H ₅) ₃	95/3			33
(C ₂ H ₅ -NHB-NC ₂ H ₅) ₃	150/0,1		1,4826 ^e	34

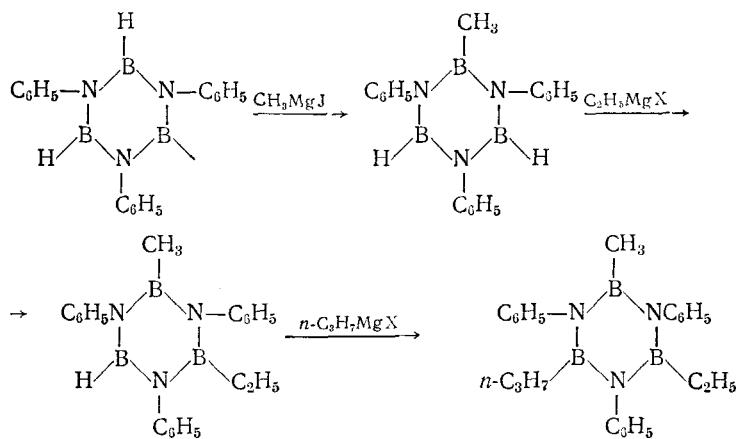
При мечание: ^a n_D^{22} ; ^b $n_D^{22,5}$ ^c n_D^{22} ; ^d n_D^{22} ; ^e n_D^{20} , $d^{20}0,935$; ^f n_D^{20} , $d^{20}0,933$.боразол получается с 93 % выходом В-метил-N-трифенилборазол, который при действии второго моля CH₃MgJ превращается гладко в В-диме-

тил-N-трифенил-боразол. Аналогичные результаты получаются при применении фенилмагнийбромида.



Ступенчатое замещение атомов водорода удается осуществить также в N-тритиометилборазоле.

Продукты частичного замещения можно использовать для синтеза производных с различными радикалами при атомах бора. Так, например, авторам удалось получить B-метил-B-этил-B-n-пропил-N-трифенил-боразол следующим рядом превращений:



Свойства боразола и его замещенных приведены в табл. 1; алкил-арильных производных боразола — в табл. 2; арильных производных — в табл. 3; галоидопроизводных боразола — в табл. 4; кислородных и азотистых производных боразола — в табл. 5.

III. СВОЙСТВА БОРАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Шток и Поланд⁷, основываясь на своих опытах с небольшим количеством газообразного боразола, считали, что он представляет собой устойчивое соединение, не претерпевающее изменений в течение нескольких месяцев. Однако Шеффер и другие³⁶ нашли, что боразол в жидкоком состоянии даже при хранении при -80° в течение нескольких дней заметно разлагается, выделяя следы бесцветного нелетучего осадка. При комнатной температуре в течение нескольких недель боразол выделяет значительное количество водорода наряду с небольшим количеством диборана и других летучих продуктов. В газообразном состоянии боразол более устойчив.

Боразол и большинство его производных изменяются на воздухе и поэтому все манипуляции с ним проводятся в атмосфере сухого азота.

Наибольшей устойчивостью по отношению к воздуху обладают арильные производные боразола. Так, например, B-трифенил-N-триэтилборазол и гексафенилборазол выдерживают хранение в открытом сосуде в течение долгого времени⁴⁹.

Как установили Виберг и Больц¹¹, боразол при комнатной температуре образует молекулярные соединения с водой, метиловым спиртом или HBr в отношении 1:3. По данным авторов, соединение боразола с метанолом $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ при 100° превращается с выделе-

нием трех молекул водорода в летучее соединение — метоксиборимид $\text{CH}_3\text{OB}=\text{NH}$, представляющее собой мономерную форму В-триметоксиборазола. Это указание Виберга и Больца ошибочно. Согласно данным Хейуэрта и Хонстедта⁵⁶, комплексное соединение боразола с тремя молекулами метанола при нагревании превращается с выделением водорода в аммиакат триметилбората $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$, В-триметоксиборазол и твердый нелетучий продукт неопределенного состава. Те же авторы нашли, что боразол образует с этианолом аддукт $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, который неустойчив и уже при -30° частично превращается в NH_3 , этилборат и твердый продукт. Последний при 100° частично превращается в В-триэтоксиборазол.

По Вибергу и Больцу¹¹, комплексное соединение боразола с НВг при 100° с отщеплением водорода превращается в трибромборазол, при действии же брома на боразол получается дигромборазол. Авторы, однако, не описали физических свойств указанных соединений.

Боразол реагирует при комнатной температуре с треххлористым бором или трехбромистым бором, причем образуются соответствующиеmono- и дигалоидопроизводные боразола⁴², водород и нелетучие твердые продукты.

С димитил(амино)бором боразол реагирует с образованием метана, моно-, ди- и триметилборазола²¹.

Боразол способен вступать в реакцию при 100° с триметилбором, причем образуются В-метил-, В-диметил и В-триметилборазол¹⁰.

Большинство производных боразола, так же как и сам боразол, при нагревании с водой гидролизуются. Из В-триметилборазола образуется при этом метилборная кислота и аммиак, из N-триметилборазола — борная кислота, метиламин и водород²⁰. При гидролизе гексаметилборазола получается метилборная кислота и метиламин²⁴.

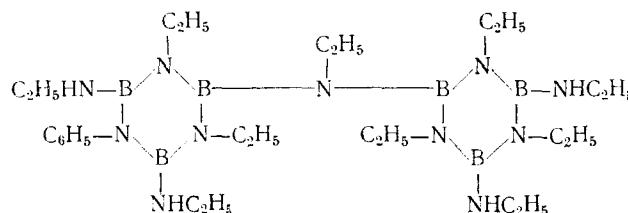
В-трифенил-N-триметилборазол при действии воды при 100° гладко распадается на метиламин и фенилбороновую кислоту⁵³. В аналогичных условиях В-триметил-N-трифенилборазол не претерпевает изменений⁵³.

С хлористым водородом при 45° В-тристимилборазол образует бесцветное, твердое испаряющее соединение²⁰, которое рассматривается как продукт присоединения 3 молекул HCl к исходному соединению²⁰. По данным Виберга и Гертвига²⁴, гексаметилборазол образует с HCl при 90° продукт присоединения трех молекул HCl , однако это соединение аналитически не идентифицировалось. При 150° гексаметилборазол при действии HCl превращается в метилбордихлорид и солянокислый метиламин.

Н-метилборазол реагирует при 100° с триметилбором, причем образуются В-метил-N-метил-, В-диметил-N-метил- и В-триметил-N-метилборазол и водород¹⁰.

О способности N -производных боразола реагировать с реактивами Гриньара, а также о реакционной способности B -галоидпроизводных боразола сказано в разделе II.

В-три-этиламино-*N*-триэтилборазол при 200° отщепляет этиламин, превращаясь в продукт конденсации, которому придается нижеследующее строение:



Дальнейшим нагреванием при 600° этот продукт превращается в полимер, гидролизующийся горячей водой с образованием борной кислоты и этиламина³⁴.

В-тристиметоксиборазол реагирует с метанолом при 100° с образованием аммиаката триметилбората⁵⁶. При пиролизе В-тристиметоксиборазола получаются следы аммиаката триметилбората и нелетучий твердый продукт⁵⁶.

Исследованы ультрафиолетовые спектры боразола^{60,61}, В-тристимил-, N-тристимил-, В-трихлор-,⁶² В-трифенил-,^{63,64} В-три-*p*-хлорфенил-,⁶⁴ N-трифенил-, В-трифенил- и В-тристимил-N-трифенилборазола⁶³.

Исследованы также инфракрасные спектры боразола^{26,65} и некоторых его производных: В-тристимилборазола⁶⁶, В-трифенил-, N-трифенил-, В-тристимил-N-трифенил-, В-трифенил-N-тристимил-, В-трихлор-, В-трихлор-N-трифенил- и В-трихлор-N-тристимилборазола²⁶.

О Раман-спектрах боразола см.⁶⁵, В-тристимилборазола см.⁶⁷.

Рентгеноструктурным и электронографическим методами определены межатомные расстояния в боразоле⁹ (длина связи N—B равна 1,44 Å), В-трихлорборазоле^{68,69,70} (длина связи N—B равна 1,41 Å) и N-тристимилборазоле⁷⁰ (длина связи N—B равна 1,42 Å).

Определена теплота образования В-трихлорборазола⁷¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wiberg, Naturwiss., **35**, 182, 212 (1956).
2. I. Schlesinger, A. Burg, Chem. Rev., **31**, 1 (1942).
3. S. Bauer, Chem. Rev., **31**, 43 (1942).
4. F. Stone, Quart. Rev., **9**, 174 (1955).
5. А.Ф. Жигач, Л.Н. Кочнева, Усп. химии, **25**, 1267 (1956).
6. Б.М. Михайлов, там же, **28**, 1450 (1959).
7. A. Stock, E. Pohland, Ber., **59**, 2215 (1926).
8. A. Stock, R. Wierl, Ztschr. anorg. allg. chem., **203**, 228 (1931).
9. S. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **60**, 524 (1938).
10. H. Schlesinger, D. Ritter, A. Burg, там же, **60**, 1296 (1938).
11. E. Wiberg, A. Bolz, Ber., **73**, 209 (1940).
12. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, Ber., **63**, 2427 (1930).
13. H. Schlesinger, A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **60**, 290 (1938).
14. Л.Е. Агрономов, ЖОХ, **9**, 1389 (1939).
15. A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **69**, 747 (1947).
16. D. Schultz, R. Parry, там же, **80**, 4 (1958).
17. S. Shore, R. Parry, там же, **80**, 8 (1958).
18. R. Parry, S. Shore, там же, **80**, 15 (1958).
19. S. Shore, P. Girardot, R. Parry, там же, **80**, 20 (1958).
20. E. Wiberg, K. Hertwig, A. Bolz, Ztschr. anorg. chem., **256**, 177 (1948).
21. H. Schlesinger, L. Horwitz, A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **58**, 409 (1936).
22. H. Schlesinger, N. Flodin, A. Burg, там же, **61**, 1078 (1939).
23. А.Ф. Жигач, Е.Б. Козакова, Е.С. Кронгауз, ДАН, **111**, 1029 (1956).
24. E. Wiberg, K. Hertwig, Ztschr. anorg. chem., **255**, 141 (1947).
25. E. Wiberg, K. Hertwig, там же, **257**, 138 (1948).
26. H. Becher, S. Frick, там же, **295**, 83 (1958).
27. E. Wiberg, G. Horeld, Ztschr. Naturforsch., **6b**, 338 (1951).
28. S. Rideal, Ber., **22**, 992 (1889).
29. R. Jones, C. Kinney, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1378 (1939).
30. C. Kinney, M. Kolbezen, там же, **64**, 1584 (1942).
31. C. Kinney, C. Mohoney, J. Org. Chem., **8**, 526 (1943).
32. S. Groszos, S. Stafies, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1357 (1958).
33. K. Niedenzu, J. Dawson, там же, **81**, 3561 (1959).
34. M. Lappert, Proc. Chem. Soc., **1959**, 59.
35. A. Laubengayer, C. Brown, Abst. of Papers presented at the September Meeting of the American Chemical Society, **1949**, 10; C. Brown, A. Laubengayer, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3699 (1955).
36. R. Schaeffer, M. Steinbier, L. Hohnstedt, H. Smith, L. Eddy, H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3303 (1954).
37. H. Turner, R. Warne, Chem. a. Ind., **1958**, 526.
38. H. Emeleus, G. Vedela, Proc. Chem. Soc., **1957**, 288.
39. W. Kynaston, H. Turner, там же, **1958**, 304.
40. G. Schaeffer, E. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2143 (1949).

41. W.Hough, G.Schaeffer, M.Dzurus, A.Stewart, там же, 77, 864 (1955).
 42. G.Schaeffer, R.Schaeffer, H.Schlesinger, там же, 73, 1612 (1951).
 43. В.И.Михеева, В.Ю.Маркина, Ж. неорг. химии, I, 2700 (1956).
 44. Б.М.Михайлов, Т.В.Кострома, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1125.
 45. Б.М.Михайлов, А.Н.Блохина, Т.В.Кострома, ЖОХ, 29, 1483 (1959).
 46. Б.М.Михайлов, Т.К.Козминская, ДАН, 121, 656 (1958).
 47. R.Booth, C.Kraus, J. Am. Chem. Soc., 74, 1415 (1952).
 48. W.Ruigh, F.Gunderley, Chem. Eng. News, 34, 1994 (1956).
 49. Б.М.Михайлов, П.М.Аронович, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1123.
 50. Б.М.Михайлов, Т.В.Кострома, ЖОХ, 29, 1477 (1959).
 51. Б.М.Михайлов, Т.К.Козминская, Н.С.Федотов, В.А.Дорохов, ДАН, 127, 1023 (1959).
 52. Б.М.Михайлов, Т.А.Щеголева, ДАН, 131, 843 (1960).
 53. J.Smalley, S.Stafies, J. Am. Chem. Soc., 81, 582 (1959).
 54. L.Hohnstedt, D.Haworth, Chem. Eng. News, 35, 67 (1957).
 55. M.Bradley, G.Ryschkewitsch, H.Sisler, J. Am. Chem. Soc., 81, 2635 (1959).
 56. D.Haworth, L.Hohnstedt, там же, 81, 842 (1959).
 57. J.Gould, Ам. пат. 2754177 (1956); РЖХим., 1959, 58587.
 58. H.Turner, Chem. a. Ind., 1958, 1405.
 59. G.Ryschkewitsch, J.Harris, H.Sisler, J. Am. Chem. Soc., 80, 4515 (1958).
 60. J.Platt, H.Klevens, G.Schaeffer, J. Chem. Phys., 15, 598 (1947).
 61. L.Jacobs, J.Platt, G.Gaeffer, там же, 16, 115 (1948).
 62. C.Rector, G.Schaeffer, J.Platt, там же, 17, 460 (1949).
 63. H.Becher, S.Frick, Ztschr. Phys. Chem., 12, 241 (1957).
 64. А.Н.Никитина, В.А.Вавер, Н.С.Федотов, Б.М.Михайлов, Оптика и спектроскопия, 7, 744 (1959).
 65. B.Crawford, J.Edsall, J. Chem. Phys., 7, 223 (1939).
 66. W.Price, R.Fraser, T.Robinson, H.Longuet-Higgins, Discussions Faraday Soc., 1950, № 9, 131.
 67. J.Goubeau, H.Keller, Ztschr. anorg. allg. chem., 272, 303 (1953).
 68. D.Courses, J.Hoard, J. Am. Chem. Soc., 74, 1742 (1952).
 69. R.Pease, там же, 74, 4219 (1952).
 70. K.Coffin, S.Bauer, J. Phys. Chem., 59, 193 (1955).
 71. E.Van Artsdalen, A.Dwarkin, Am. Chem. Soc., 74, 3401 (1952).

Ин-т органической химии
АН СССР им. Н. Д. Зелинского