

ХИМИЯ ДИБОРАНА

Б. М. Михайлов

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	417
I. Строение и физические свойства диборана	418
II. Методы получения диборана и его алкильных и арильных производных	419
1. Получение диборана	419
2. Получение алкилдиборанов	420
3. Получение арилдиборанов	421
III. Химические свойства диборана и его алкильных и арильных производных	422
1. Реакции диборана и его алкильных и арильных производных с азотистыми соединениями	422
2. Реакции диборана с фосфорными, мышьяковыми и сурьмяными соединениями	435
3. Реакции диборана с кислородными соединениями	437
4. Реакции диборана с серусодержащими соединениями	438
5. Галогидбораны	441
6. Реакции диборана и тетраметилдиборанов с металлами	442
7. Реакции диборана и алкилдиборанов с алкоксильными производными бора и их тиоаналогами	442
8. Реакции диборана и его алкил(арил)-производных с непредельными соединениями	443

ВВЕДЕНИЕ

Химии диборана и высших борводородов посвящена монография Штока¹, вышедшая в 1933 г. В дальнейшем были опубликованы обзорные статьи²⁻¹¹ и монографии¹²⁻¹⁴, освещающие определенные этапы развития и отдельные вопросы химии гидридов бора.

В последние годы химия диборана развивается очень интенсивно и поэтому своевременно краткое изложение успехов, достигнутых в этой области.

Крупным теоретическим достижением является создание общих квантово-химических представлений о так называемых «трехцентровых» связях, позволивших объяснить особенности строения гидридов бора. Применение физических методов исследования привело к установлению геометрической структуры многих интересных функциональных производных диборана.

Значительные успехи достигнуты в разработке методов получения диборана, алкил- и арилдиборанов, аминных комплексов бора и его хлорпроизводных, явившихся основой для более углубленного изучения химических свойств как самого диборана, так и его соединений. Интересные исследования проведены по установлению строения «диаммиаката диборана», расширившие сведения о соединениях борониевого типа. Дальнейшее развитие получили работы по изучению реакций диборана с фосфор- и особенно серусодержащими соединениями, в результате которых открыты новые типы производных бора и диборана.

Заслуживают внимания как в теоретическом, так и препаративном отношении исследования каталитического действия алкилдиборанов на взаимные превращения борорганических соединений.

В последние годы интенсивно изучается реакция присоединения диборана к непредельным соединениям, приобретающая большое значение для химии борорганических соединений, а также для органической химии в целом как метод стереоспецифической гидратации олефинов против правила Марковникова.

На основе реакций диборана и его алкильных, арильных и алкилмеркаптопроизводных с диеновыми углеводородами развиты новые, перспективные методы синтеза гетероциклических соединений с атомом бора в цикле.

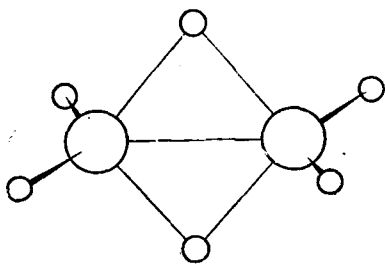
Успехи химии диборана, освещающие актуальные проблемы комплексообразования, димеризации и диспропорционирования электрондефицитных соединений, являются весьма ценными для развития теории химической связи и строения молекул.

Диборан и его соединения интересны и с практической точки зрения. Как сам диборан, так и ряд его производных используются в качестве восстанавливающих агентов, многие соединения диборана, в первую очередь его азотистые и фосфорные производные, образуют термостойкие полимеры. Диборан представляет также интерес в силу своей генетической связи с высшими бороводородами, имеющими перспективы применения в качестве ракетных топлив.

1. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБОРАНА

Вопрос о строении диборана и высших бороводородов стал предметом длительной дискуссии. Сложность проблемы строения гидридов бора связана с тем, что она не укладывается в рамки обычных представлений о природе химической связи. Только в последние годы в результате тщательного анализа экспериментальных данных и развития представлений о новом типе связей, о так называемых «трехцентровых» связях, проблема строения бороводородов получила свое разрешение.

По современным представлениям в диборане используется 1 *s*-орбита водорода и четыре $2sp^3$ -орбиты бора. Каждый из атомов бора образует две ковалентные связи B—H, причем оба атома бора и четыре атома



Структура B_2H_6

водорода находятся в одной плоскости. Два остальных атома водорода расположены на линии, перпендикулярной к этой плоскости и проходящей через середину линии B—B на равных расстояниях от этой плоскости (см. рисунок). Каждый из этих двух атомов водорода, называемых «мостиковыми», соединен с обоими атомами бора трехцентровыми связями. Каждый мостик B—H—B рассматривается как заполненная трехцентровая локализованная связывающая орбита, для которой используется одна орбита водорода и по одной гибридной орбите

от каждого атома бора. Атом водорода вносит на эту орбиту один электрон, а каждый атом бора по половине электрона^{15, 16}.

Согласно электронографическим исследованиям¹⁷, в диборане длина внешней связи B—H равна 1,19 Å, а длина мостиковой B—H-связи равна 1,33 Å; расстояние между атомами бора 1,77 Å, угол H—B—H равен 121,5°.

Частоты валентных колебаний внешних B—H связей расположены в области 2500—2600 $см^{-1}$ в инфракрасных спектрах поглощения и спектрах комбинационного рассеяния, а частоты колебаний мостиковых B—H связей расположены ~1600 $см^{-1}$ и ~1800—2000 $см^{-1}$ (последние

менее интенсивны) в ИК-спектрах поглощения и $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния¹⁸⁻²².

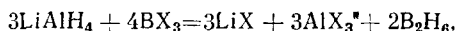
Энергия внешней бор-водородной связи равна 93,1 ккал/моль, энергия В—Н—В связи 107,2 ккал/моль, энергия диссоциации диборана на две молекулы бора составляет 28,5 ккал/моль²³. Исследованы масс-спектры диборана²⁴.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИБОРАНА И ЕГО АЛКИЛЬНЫХ И АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

1. Получение диборана

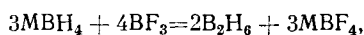
В последние годы найдены новые методы получения диборана; некоторые из них благодаря доступности исходных веществ, большой скорости процесса и высоким устойчивым выходам оказались очень удобными в лабораторной практике.

Один из таких лабораторных методов получения диборана, открытый Шлезингером и сотрудниками, основан на реакции хлористого бора с литийалюминийгидридом в эфирной среде²⁵. В препаративном отношении более удобно применение вместо BCl_3 эфира трихлористого бора²⁶, причем выход диборана в последнем случае составляет 70—80%.



где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$.

Второй удобный метод получения диборана, предложенный Шлезингером и Брауном^{27, 28}, заключается в действии эфира трихлористого бора на боргидрид лития или натрия:



где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$.

Реакцию с применением боргидрида лития удобно проводить в диэтиловом эфире²⁹; при применении боргидрида натрия процесс рекомендуется вести в диглиме (диметиловом эфире диэтиленгликоля)³⁰, причем выход диборана составляет 90%, считая на вышеприведенное уравнение. Вместо диглима можно применять в качестве растворителя диэтиловый эфир, но выход диборана в этом случае составляет $\sim 70\%$ ³¹. Трихлористый бор также реагирует с NaBH_4 в диглиме с образованием диборана, однако в присутствии избытка BCl_3 выход его уменьшается, а при равномолекулярном соотношении реагентов диборан не получается вовсе. Это объясняется тем, что диборан и BCl_3 способны образовывать относительно устойчивые эфиры хлорборана³⁰.

Диборан, загрязненный SO_2 , получается при действии серной кислоты на боргидрид натрия; при применении вместо серной кислоты метансульфоновой кислоты получается диборан с выходом 76%, свободный от примеси SO_2 ³².

Другая группа способов получения диборана основана на применении гидридов металлов.

Гидрид лития, суспензированный в виде мелкого порошка в эфире, реагирует при нагревании с эфиром трихлористого бора с выделением диборана²⁹. Процесс, выражаемый нижеприведенным уравнением, протекает очень медленно и дает невысокие, колеблющиеся выходы диборана:



Исследовалось влияние температуры³³ и активирующих добавок³⁴ (брома, йода) на течение этой реакции. Оценка данного способа получения диборана как наиболее простого и экономичного³⁵ неверна.

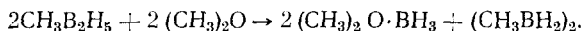
Еще менее пригодна для получения диборана реакция между гидридом натрия и эфиром фтористого бора в диэтиловом эфире³⁶. Однако в диглиме эта реакция протекает гладко³⁰ и может быть рекомендована в качестве лабораторного метода получения диборана.

Описано получение диборана фотохимическим путем из BCl_3 и силана в присутствии азометана³⁷, а также восстановлением галогенидов бора гидридом кальция^{38, 39, 40}.

2. Получение алкилдиборанов

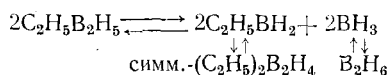
Шлезингер и сотрудники нашли, что при взаимодействии диборана и бортриалкилов образуются алкильные производные диборана. Если смесь триметилбора и диборана оставить на несколько часов при комнатной температуре, то получается 4 метильных производных диборана: метилдиборан, несимметричный диметилдиборан, триметилдиборан и тетраметилдиборан⁴¹. При обработке триметилбором метилдиборанов низших степеней замещения происходит их метилирование, однако даже при значительном избытке триметилбора пентаметилдиборан не получается. Реакцией триэтилбора с дибораном, взятых в отношении 1 : 5, можно получить этилдиборан и несимметричный диэтилдиборан; при избытке триэтилбора образуется смесь триэтилдиборана и тетраэтилдиборана⁴². При взаимодействии диборана и три-*n*-пропилбора, взятых в соотношении 8 : 1, образуются *n*-пропилдиборан и несимметричный ди-*n*-пропилдиборан⁴².

Симметричный диметилдиборан непосредственно из триметилбора и диборана не образуется. Его удается получить из монометилдиборана обработкой последнего диметиловым эфиром⁴³ или тетрагидрофураном⁴⁴ при низкой температуре; метилдиборан превращается при этом в эфирный комплекс бора и метилборан, который не дает комплекс с эфиром, а димеризуется:



Симметричный диметилдиборан неустойчив, и при стоянии превращается в несимметричный изомер.

Соломон, Клейн и Хоттари подробно исследовали свойства этилдиборана⁴⁵. Они нашли, что этилдиборан при 25° в течение часа наполовину превращается в диборан и симметричный диэтилдиборан. Механизм этой реакции диспропорционирования, заключающийся в обратимой диссоциации диборана и алкилдиборанов, представлен на следующей схеме:



При обычном приготовлении несимметричный диэтилдиборан содержит примесь симметричного изомера, от которого невозможно освободиться при помощи разгонки. Выделение несимм. диэтилдиборана в чистом виде удалось осуществить благодаря способности симметричного изомера с большой скоростью реагировать с дибораном. При действии диборана на смесь диэтилдиборанов симметричный изомер превращается в этилдиборан, от которого уже можно освободиться фракционированием. Симметричный диэтилдиборан термически сравнительно устойчив — он не изменяется при 25° в течение 24 часов; несимметричный диэтилдиборан за 16 часов при 25° на 30% превращается в диборан и различные этилдибораны, но не дает симметричного диэтилдиборана⁴⁵.

Вышеперечисленные алкилдибораны получались с применением высоковакуумной техники в количестве нескольких миллимолей и не были

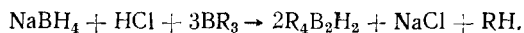
достаточно полно физически охарактеризованы. Михайлов, Ахназарян и Васильев⁴⁶ синтезировали алкилдибораны в больших количествах, применяя обычные приемы органического синтеза. Пропусканием диборана в эфирный раствор три-*n*-пропил- или три-*n*-бутилбора ими были получены термически сравнительно устойчивые тетра-*n*-пропил- и тетра-*n*-бутил-диборан



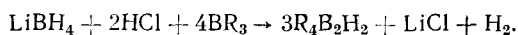
и неустойчивый к нагреванию несимметричный ди-*n*-пропилдиборан. Определение физических констант этих алкилборанов позволило вычислить рефракции внешних и мостиковых борводородных связей, оказавшиеся равными 2,76 и 1,72 см^3 .

Тетра-(2-метилпентил)-диборан был получен действием триалкиламинборана на три-(2-метилпентил) бор⁴⁷.

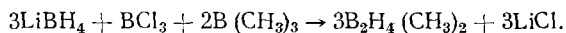
Алкилдибораны можно синтезировать действием боргидридов металлов или литийалюминийгидрида на бортриалкилы в присутствии хлористого водорода⁴⁸. В зависимости от соотношения реагентов могут быть получены алкилдибораны различной степени замещения. Реакция с применением боргидрида натрия протекает при 150—175° и выражается уравнением:



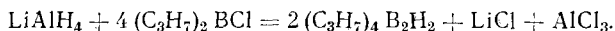
С боргидридом лития процесс идет при более низкой температуре и по иной схеме:



Вместо хлористого водорода возможно применять BCl_3 ; в этом случае реакция выражается следующим уравнением:



Отмечается также, что тетраалкилдибораны можно получить действием литийалюминийгидрида на диалкилборхлорид в эфирном растворе⁴⁸:



Диэтилдиборан и ди-*n*-пропилдиборан получены при действии боргидрида натрия на винилбромид или аллилбромид⁴⁹.

Алкилбораны образуются также при действии водорода под давлением на бортриалкилы^{50, 51}.

Частоты колебаний внешних В—Н связей в алкилборанах расположены в области 2500—2600 см^{-1} в ИК-спектрах поглощения и спектрах комбинационного рассеяния, частоты колебаний мостиковых В—Н связей в области 1500—1600 см^{-1} в ИК-спектрах⁵²⁻⁵⁷.

3. Получение арилдиборанов

В 1929 г. Пейс⁵⁸ сообщил о получении фенилборана из $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}_2 \cdot 2\text{HJ}$ и спирта, однако его данные оказались невоспроизводимыми⁵⁹. Позднее Хёрд⁶⁰ показал, что при гидролизе продуктов реакции между бензолом и дибораном, проводимой при 120° и 12 атм, получается фенилборная кислота, но само фенильное производное диборана выделено не было. Не удалось получить фенилборан Нильсену и сотрудникам⁶¹ из фенилборхлорида и литийалюминийгидрида в кипящем диоксане, так как при данной температуре 1,2-дифенилдиборан превращается в трифенилбор и диборан.

ТАБЛИЦА 1

Алкилдибораны и арилдибораны

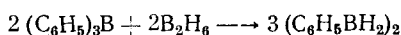
Соединения	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Упругость паров, мм/°C	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3\text{B}_2\text{H}_5$			55/—78,5	41
$(\text{CH}_3)_2\text{BH} \cdot \text{BH}_3$	—150,2	—2,6	10/—78,5	41,51
$(\text{CH}_3\text{BH}_2)_2$	—124,9	—4,9	7/—78,5	43
$(\text{CH}_3)_2\text{BH} \cdot \text{BH}_2\text{CH}_3$	—122,9	45,5	123/0	41
$[(\text{CH}_3)_2\text{BH}]_2$	—72,5	68,6	48/0	41,48,49
$\text{C}_2\text{H}_5\text{B}_2\text{H}_5$			7/—78,5	42
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BH} \cdot \text{BH}_3$			46/0	42,45
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{BH}_2)_2$			36/0	45
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BH} \cdot \text{BH}_2\text{C}_2\text{H}_5$			4/0	42
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BH}]_2$			0,5/0	42
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{B}_2\text{H}_5$			6,2/—60	42
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{BH} \cdot \text{BH}_3$		34/32 ^a	2,8/0	46
$[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{BH}]_2$		34/1 ^b	21/6	46,48
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{BH}]_2$		41/0,25 ^b		46
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{BH}_2)_2$	85			53,62
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{BH}_2)_2$	117			62
$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{BH}_2)_2$	119			62

^a n_D^{20} 1,4088;

^b d_4^{20} 0,7388; n_D^{20} 1,4327;

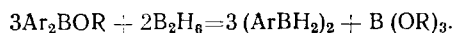
^b d_4^{20} 0,7647; n_D^{20} 1,4375.

Только в 1958 г. Виберг и сотрудники⁵⁹ впервые получили арильное производное диборана (1,2-дифенилдиборан) в результате нагревания трифенилбора с дибораном при 40—100° и давлении 2—4 атм:



Это же соединение было получено восстановлением фенолбордихлорида боргидридом натрия в эфирной среде.

Михайлов и Дорохов⁶² показали, что 1,2-диарилдибораны с высокими выходами получают при действии диборана на эфиры диарилборных кислот в эфирной среде:



Этим методом были синтезированы 1,2-дифенил-, 1,2-ди-*p*-хлорфенил- и 1,2-ди- α -нафтилдиборан. С меньшими, но тоже достаточно хорошими выходами, получают 1,2-диарилдибораны при действии диборана на эфиры арилборных кислот⁶². Свойства алкилдиборанов и арилдиборанов приведены в табл. 1.

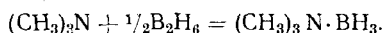
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБОРАНА И ЕГО АЛКИЛЬНЫХ И АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

1. Реакции диборана и его алкил(арил)производных с азотистыми соединениями

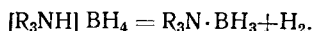
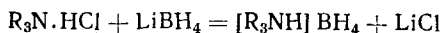
Даже при сравнительно высокой температуре степень диссоциации диборана на молекулы борана BH_3 настолько мала⁶³, что ее не удается обнаружить экспериментально. Однако в химических реакциях диборан проявляет себя как соединение, легко распадающееся на две группы BH_3 . С веществами, имеющими неподеленные пары электронов, таки-

ми как амины, эфиры и т. п., диборан реагирует при низкой температуре с образованием координационных соединений борана.

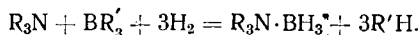
а. *Реакции с третичными аминами. Триалкиламин-бораны* *. При действии третичных аминов диборан превращается в триалкиламинные комплексы борана. С триметиламином реакция протекает быстро и количественно при -110° ⁶⁴. Энергия диссоциации триметиламин-борана $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$, на компоненты в газообразном состоянии равна 31,5 ккал/моль²³ и, таким образом, при образовании комплекса происходит выигрыш энергии в 17,3 ккал/моль:



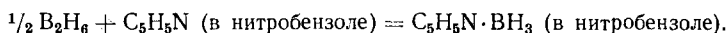
Препаративный метод получения триалкиламин-боранов заключается в пропускании диборана в эфирный раствор триалкиламинов⁶⁵. Удобно также получать триалкиламин-бораны по методу Шеффера и Андерсона⁶⁶, основанному на реакции в эфирной среде между боргидридом лития и солями третичных аминов. Таким путем авторы получили триметиламин-боран с выходом 85%. Также гладко идет реакция с солями высших триалкиламинов⁶⁷. Первичным продуктом реакции является, по-видимому, боргидрид триалкиламмония, который с выделением водорода превращается в комплекс борана:



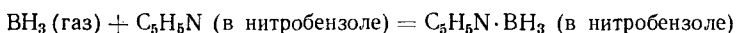
Кёстер в краткой заметке указал на возможность получения триалкиламин-боранов путем нагревания под давлением при 220° смеси триалкилбора и третичных аминов в присутствии водорода⁶⁸:



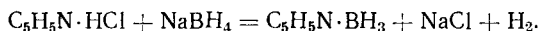
Диборан образует комплексные соединения с пиридином, его гомологами и хинолином. Пиридин-боран получается при действии диборана на пиридин при комнатной температуре⁶⁹. Теплота реакции между дибораном и пиридином в нитробензольном растворе оказалась равной 17,9 ккал/моль⁷⁰:



С учетом энергии диссоциации диборана²³ изменение энтальпии при реакции:



составляет, таким образом, 32,15 ккал. Эта величина очень близка к теплоте реакции фтористого бора с пиридином в нитробензоле (32,9 ккал) и значительно больше, чем теплота реакции триметилбора с пиридином (21,4 ккал)⁷¹. Препаративный метод получения пиридин-борана с выходом 80—90% состоит в действии боргидрида натрия на хлоргидрат пиридина в пиридиновом растворе⁷²:



* При наименовании комплексных соединений борана и его производных с азотсодержащими основаниями следует придерживаться номенклатуры, принятой в американской литературе. Номенклатура Виберга, согласно которой данный тип соединений именуется «боразанами», не может быть признана целесообразной, так как она, усматривая чисто формальную аналогию с алканами, не отображает комплексный характер связи B—N в этих соединениях и в некоторых случаях крайне усложняет терминологию. Так, комплексное соединение борана с пиридином (пиридин-боран) по этой номенклатуре должно называться «N-циклопентатриенил-боразан».

Браун и Домаш⁷⁰ приготовили ряд комплексных соединений дибора с гомологами пиридина и измерили теплоты реакций. Увеличение теплоты реакций диборана с 3- и 4-пиколином по сравнению с пиридином находится в согласии с увеличением основности указанных гомологов пиридина благодаря индуктивному эффекту метильных групп. Уменьшение теплот реакций диборана с 2-алкилпиридинами объясняется влиянием стерических препятствий, ослабляющих донорно-акцепторное взаимодействие. Стерические факторы проявляются в комплексных соединениях бора в меньшей степени, чем в комплексах бортриалкилов или фтористого бора⁷³.

Следует отметить, что диборан не образует комплексного соединения с трисилиламином⁷⁴, являющимся слабым основанием.

Свойства полученных комплексов приведены в табл. 2. Об упругости пара триметиламин-борана см.⁷⁵; дипольный момент его равен 4,62 D^{76, 77}, дипольный момент пиридин-борана равен 5,86 D⁷⁶.

ТАБЛИЦА 2

Комплексные соединения бора с третичными аминами

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., упругости пара, мм/°С	Ссылки на литературу
(CH ₃) ₃ N·BH ₃	95	171	64, 66, 67, 75, 77
(C ₂ H ₅) ₃ N·BH ₃	— 2	42°/10-4	65, 67, 68
(n-C ₃ H ₇) ₃ N·BH ₃	18	101°/12	67
(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ N·BH ₃	17,7		65
CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ N·BH ₃	—38		65
(n-C ₄ H ₉) ₃ N·BH ₃	—12	80°/10-5	65, 67, 68
(C ₂ H ₅) ₂ C ₄ H ₉ N·BH ₃	—32	125°/14	68
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ N·BH ₃	35		109
Упругость пара			
Пиридин·BH ₃ ^a	11	2,5/100	69, 70, 72, 78
4-Пиколин·BH ₃	74	1,2/105	70
3-Пиколин·BH ₃	10,5	1,1/100	70
2-Пиколин·BH ₃	51	1,7/100	70
2-Этилпиридин·BH ₃	50	8,6/100	70
2-Изопропилпиридин·BH ₃	19	8/80	70
2-Трет.-бутилпиридин·BH ₃	25	22/50	70
2,6-Лутидин·BH ₃	111	4,9/100	70
Хинолин·BH ₃	96		78

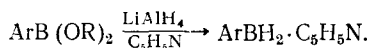
^a n_D^{25} 1,528072.

Триалкиламин-алкилбораны и триалкиламин-арилбораны. Алкилдибораны при действии третичных аминов образуют комплексные соединения алкилборанов. Из симметричного диметилдиборана и триметиламина получен триметиламин-метилборан⁴³; тетраметилдиборан с триметиламином дает триметиламин-диметилборан (CH₃)₃N·BH(CH₃)₂⁴³. Монометил- и триметилдиборан при действии триметиламина превращаются в смеси соответствующих аддуктов, трудно разделяемые на компоненты⁴³. При действии триметиламина или пиридина на твердый 1,2-дифенилдиборан в высоком вакууме образуются соответствующие комплексные соединения фенилборана⁵⁹.

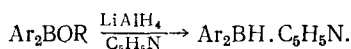
Хоторн⁷⁹ открыл очень удобный препаративный метод получения триалкиламин-алкилборанов, заключающийся в восстановлении ангидридов алкилборных кислот литийалюминийгидридом в присутствии третичных аминов в эфирной среде:



При восстановлении эфиров арилборных кислот или их ангидридов литийалюминийгидридом в эфирной среде в присутствии пиридина или третичных аминов Хотторн^{80, 81} получил пиридиновые и триалкиламинные комплексы арилборанов с выходами 24—78%:



Аналогичным способом получают из эфиров диарилборных кислот пиридинаты диарилборанов⁸²:



Физические свойства комплексных соединений алкил- и арилборанов приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

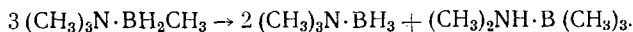
Триалкиламинные и пиридиновые комплексы алкил- и арилборанов

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C (экстрапол.)	Ссылки на литературу
(CH ₃) ₃ N·BH ₂ CH ₃	0,8	176,4	43
(CH ₃) ₃ N·BH ₂ C ₃ H _{7-n}			79
(CH ₃) ₃ N·BH ₂ C ₃ H _{7-i}			79
(CH ₃) ₃ N·BH ₂ C ₄ H _{9-n}			79
(CH ₃) ₃ N·BH ₂ C ₄ H ₉₋₂			79
(CH ₃) ₃ N·BH(CH ₃) ₂	—18	171,4	43
(CH ₃) ₃ N·BH ₂ C ₆ H ₅	69		59,81
(C ₂ H ₅) ₃ N·BH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	65		81
C ₅ H ₅ N·BH ₂ C ₃ H _{7-i}			80
C ₅ H ₅ N·BH ₂ C ₄ H _{9-n}			80
C ₅ H ₅ N·BH ₂ C ₆ H ₅	83		59,80,81
C ₅ H ₅ N·BH ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	62		80,81
C ₅ H ₅ N·BH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>p</i>	79		80,81
C ₅ H ₅ N·BH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>o</i>	56		81
C ₅ H ₅ N·BH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	65		80,81
C ₅ H ₅ N·BH ₂ C ₁₀ H _{7-α}	141		80,81
C ₅ H ₅ N·BH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	106		80
C ₅ H ₅ N·BH(C ₆ H ₅) ₂	109		80,82
C ₅ H ₅ N·BH(C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>) ₂	104		80,82
C ₅ H ₅ N·BH(C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>) ₂	113		80,82
C ₅ H ₅ N·BH(C ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>p</i>) ₂	110		80,82
C ₆ H ₅ N·BH(C ₆ H ₄ B ₃ - <i>p</i>) ₂	124		80,82

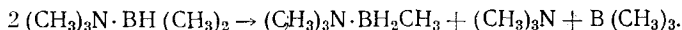
Свойства триалкиламин-боранов и триалкиламин-алкилборанов. Триметиламин-боран медленно реагирует с влажным воздухом; в отсутствие воздуха он вполне устойчив и выдерживает нагревание в течение нескольких часов при 125° без заметного разложения⁴³. При действии сухого хлористого водорода происходит ступенчатое замещение атомов водорода на хлор⁴³. Гидролиз триметиламин-борана хлористым водородом в водном и водно-диоксановом растворах является реакцией первого порядка по отношению к комплексу⁸³; энергия активации ее равна 25,7 ккал/моль.

Энергия диссоциации триметиламин-диметилборана составляет 23,4 ккал/моль, тогда как для триметиламинного комплекса триметилбора²³ она равна 17,6 ккал/моль. Таким образом, при последовательном замещении атомов водорода в боране на метильные группы наблюдается уменьшение электроноакцепторных свойств молекул, что связано с положительным индуктивным эффектом метильных групп. В соответ-

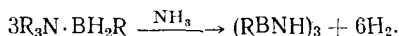
ствии с этим триметиламинные комплексы метилборанов обладают различной термической устойчивостью⁴³. Триметиламин-метилборан устойчив при 100°, при 200° он претерпевает диспропорционирование согласно следующему уравнению:



Триметиламин-диметилборан с заметной скоростью диспропорционируется уже при 70°:



Триалкиламин-алкилбораны реагируют с аммиаком при 100—150° в диглиме, в присутствии хлористого алюминия в качестве катализатора с образованием В-триалкилборазолов⁷⁹:



С фенилендиамином они гладко превращаются в гетероциклические соединения — дигидробензоборадиазолы⁷⁹. Триметиламин-боран⁸⁴ и пиридин-боран^{85, 86} исследовались в качестве восстанавливающих карбонильные соединения агентов.

Триметиламинные комплексы метилборана и диметилборана реагируют с сухим хлористым водородом подобно триметиламин-борану, но с большей скоростью⁴³.

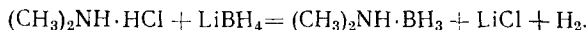
Хоторн и Льюис⁸⁷ исследовали кинетику гидролиза пиридината дифенилборана в ацетонитрильном растворе.

б. *Реакции диборана с вторичными аминами.* В 1948 г. Виберг и сотрудники⁸⁸ получили смешением диборана и диметиламина диметиламин-боран:



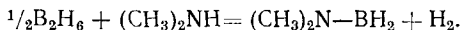
Диалкиламин-бораны удобнее готовить пропусканием диборана в эфирный раствор вторичного амина, как поступали Михайлов и Дорохов⁸⁹ при синтезе диэтиламин-борана.

Второй метод получения диалкиламин-боранов основан на реакции между солями алкиламмония и боргидридом лития, открытой Шеффером и Андерсоном⁶⁶. При взаимодействии хлористого диметиламмония и боргидрида лития в эфирной среде при комнатной температуре Нот и Бейер⁶⁷ получили с высоким выходом диметиламин-боран, вопреки данным Шеффера и Андерсона об образовании при этом реакции диметиламиноборана⁶⁶:



Этим методом получен ряд других диалкиламин-боранов с выходами 82—98%⁶⁷.

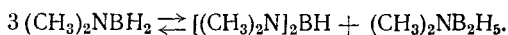
При 120—150° диалкиламин-бораны с отщеплением водорода превращаются в диалкиламинобораны. Виберг и сотрудники^{88, 90} получили диметиламиноборан нагреванием смеси диборана и диметиламина (1 : 2) при 180—200°:



Процесс протекает, однако, вполне гладко в менее жестких условиях. Бёрг и Рандольф⁹¹ приготовили диметиламиноборан с почти количественным выходом, пропуская диборан в диметиламин при —42° и затем нагревая образовавшийся комплекс в вакууме при 130°.

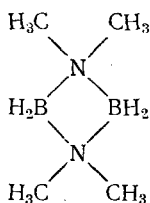
Диметиламиноборан при комнатной температуре существует в виде димера, которым при 105° диссоциирует на 90%; энергия диссоциации

равна 20,7 ккал/моль. Диметиламиноборан термически сравнительно устойчив; при нагревании в запаянной трубке в течение недели при 106° вещество в незначительной степени претерпевает диспропорционирование и в бис-(диметиламино)-боран и диметиламинодиборан⁹¹:



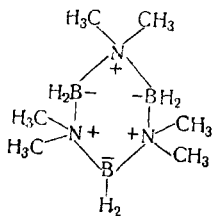
Диспропорционирование является обратимым процессом — при нагревании равномолекулярной смеси бис-(диметиламино)-борана и диметиламинодиборана в течение 12 часов при 90° с выходом 90% образуется диметиламиноборан.

Строение димера диметиламиноборана точно не установлено, но, судя по аналогии со строением amino- и диметиламинодиборана, он представляет собой, по-видимому, диборан, в котором мостиковые водородные атомы замещены диалкиламинными группами, соединенными с атомами бора трехцентровыми связями:



Димер устойчив по отношению к воде и бромистому водороду, с которыми он реагирует только при нагревании⁸⁸.

Диметиламиноборан способен существовать не только в димерной, но и в тримерной форме. Образование тримера наблюдается при нагревании димера при 110° с пентабораном (9)⁹². Бёрг, получив тример таким способом, ошибочно приписал ему формулу $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{B}_3\text{H}_4$ ⁹³. По данным рентгенографического анализа тример имеет циклическое строение⁹⁴, подтверждаемое ядерным магнитным резонансом⁹²:



Он устойчив по отношению к влажному воздуху и не гидролизуетс заметно во влажном ацетоне при комнатной температуре; при нагревании с метанолом в течение 26 часов при 85° выделяет теоретическое количество водорода.

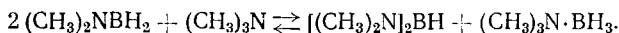
Диметиламинодейтероборан получен нагреванием дейтероборана с $(\text{CH}_3)_2\text{ND}$ ⁹⁵.

Диметиламиноборан при нагревании (10 часов при 200°) с равным количеством диметиламина образует недостаточно чистый⁹⁷ бис-(диметиламино)боран⁹⁶. Для получения чистого бис-(диметиламино)борана⁹⁷ рекомендуется нагревать диметиламиноборан при 150° в течение 12 часов с немного большим количеством диметиламина, чем требуется по уравнению:



Превращение диметиламиноборана в бис-(диметиламино)боран

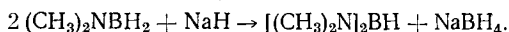
происходит также при нагревании его в течение 19 часов при 140° с триметиламином ⁹⁷:



При этой реакции наблюдалось образование неустойчивого комплексного соединения диметиламиноборана с триметиламином, $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Кроме того, бис-(диметиламино)боран был получен восстановлением бис-(диметиламино)-борхлорида литийалюминийгидридом ⁹⁸:



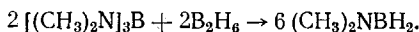
а также нагреванием при 100° диметиламиноборана с гидридом натрия ⁹⁷:



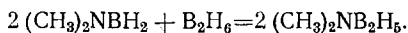
Бис-(диметиламино)боран может быть превращен в диметиламиноборан нагреванием с дибораном при 100°:



При продолжительном нагревании (205°) диборана с избытком диметиламина (1 : 5) образуется три-(диметиламино)бор ⁹⁷, который с эквимолекулярным количеством диборана при повышенной температуре реагирует с образованием диметиламиноборана ⁹⁷:

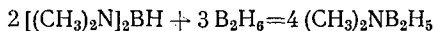


Диметиламиноборан образует с дибораном диметиламинодиборан ⁹¹.



Реакцию проводят или в запаянной трубке, или в проточной системе при 135°, причем в обоих случаях выход почти количественный. Для получения диметиламинодиборана в большем количестве действуют дибораном на диметиламин при -42°, нагревают реакционную массу и затем в образовавшийся сырой диметиламиноборан пропускают при 135° диборан. Выход составляет 75—85%.

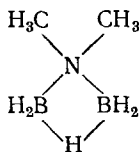
По второму методу диметиламинодиборан получают нагреванием смеси диметиламиноборана с фтористым бором при 90° ⁹¹. Диметиламинодиборан образуется так же гладко, наряду с небольшим количеством диметиламиноборана, при нагревании диборана с бис-(диметиламино)бораном при температуре, близкой к 100°:



или нагреванием диборана с три-(диметиламино)бором ⁹⁷:



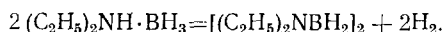
Строение диметиламинодиборана установлено методом дифракции электронов ⁹⁹. Он представляет собой диборан, в котором один мостиковый водород замещен на диметиламинную группу:



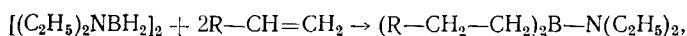
Атом азота находится в нем на одинаковом расстоянии от обоих атомов бора, равно 1,55 Å, расстояние между атомами бора = 1,92 Å, $B-N-B=76,4 \pm 5,5^\circ$. О Раман- и ИК-спектрах диметиламинодиборана см. ¹⁰⁰.

Диметиламинодиборан реагирует с BF_3 при 100° с образованием диборана и $(CH_3)_2N \cdot BH_2 \cdot BF_3$; при взаимодействии с BCl_3 образуется $(CH_3)_2NB_2H_4Cl$ ⁹¹.

Имеется указание, что при нагревании ($200-230^\circ$) диэтиламина с дибораном образуется диэтиламинодиборан ⁸⁸, однако свойства этого соединения не приводятся. Михайлов и Дорохов ⁸⁹ получили диэтиламинодиборан в виде димера пиролизом диэтиламинборана при $130-150^\circ$ в течение 7 часов с выходом 89%.



Бис-(диэтиламино)диборан при комнатной температуре устойчив по отношению к воде и спиртам, но реагирует с ними при 60° . Он способен присоединяться к олефиновым углеводородам при 130° в присутствии пиридина ⁸⁹.

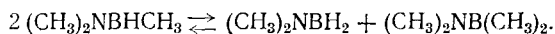


где $R=C_2H_5$, C_6H_{13} .

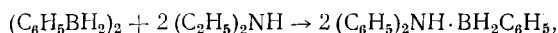
Бёрг и Гуд ¹⁰¹ исследовали превращения диборана под действием циклических вторичных аминов. Пиперидин образует с дибораном неустойчивый пиперидин-боран, превращающийся при $110-145^\circ$ в пиперидинодиборан, $C_5H_{10}NBH_2$. Последний при нагревании с дибораном ($85-110^\circ$) дает пиперидинодиборан. Аналогично ведут себя по отношению к диборану пирролидин и азетидин. Этиленмин реагирует с дибораном с образованием комплекса $C_2H_4NH \cdot BH_3$, который при нагревании (100°) в токе диборана частично превращается с разрывом кольца в этиламиндиборан.

Аналогично диборану реагирует с диметиламином 1,2-диметилдиборан. При смешении компонентов при -78° получается нелетучий комплекс метилборана, который при нагревании превращается в метил-(диметиламино)боран, $(CH_3)_2N \cdot BHCH_3$. Вещество в жидком состоянии существует в виде димера и почти полностью мономерно в газовой фазе. Превращение одной формы в другую происходит медленно, что позволило выделить каждую из них в чистом состоянии и определить их физические свойства.

Метил-(диметиламино)боран не проявляет тенденции обменивать диметиламинные группы, однако при комнатной температуре он диспропорционирует путем обмена метильных групп на атомы водорода, в результате чего получают диметиламинодиборан и диметил-(диметиламино)бор.

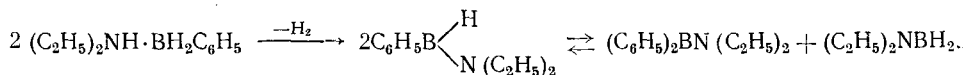


При действии диэтиламина на эфирный раствор 1,2-дифенилдиборана получается диэтиламин-фенилборан ⁸⁹,



который при нагревании (до 150°) в вакууме превращается с выделением водорода в смесь дифенил-(диэтиламино)бора и диэтиламиноборана. Последний улавливается в ловушке, охлаждаемой до -70° , в виде подвижной жидкости, которая при повышении температуры превращается в кристаллический бис-(диэтиламино)-диборан. Если пиролиз диэтиламин-фенилборана проводить при атмосферном давлении, то удастся выделить промежуточный продукт реакции — фенил-(диэтил-

амино)боран, способный обратимо симметризоваться в смесь дифенил-(диэтиламино)бора и диэтиламиноборана ⁸⁹.



Физические свойства диалкиламин-боранов, диалкиламиноборанов, диалкиламино-алкилборанов и диалкиламинодиборанов приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Диалкиламин-бораны, диалкиламинобораны, диалкиламиноалкилбораны

Соединения	Т. пл., °C	Т. кип., °C (вычисленная)	Ссылки на литературу
$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	37	49/10-2 ⁶	67,88
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3^a$	-20	77/2,5 ⁶	67,89
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	30	—	67
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	23	88/1 ⁶	67
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	15		67
$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	19		67
$\text{C}_2\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	42		101
$[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_2$	75	Упругость паров, мм/°C 9,1/23	88,91
$[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_3$	97,8		92,93
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{BD}_2$	74,5		95
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBH}_2]_2$	44		89
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NBH}_2]_2$	51,8	186	101
$\text{C}_4\text{H}_8\text{NBH}_2$	34,2	194	101
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NBH}_2$	110	202	101
$(\text{CH}_3)_2\text{NBHCH}_3$	-136,2	42	44
$[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{BHCH}_3]_2$	Плавится при комн. температуре	Упругость пара, мм/°C 1,2/0	44
$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBH}_2$	-78	7/-78	73
$[(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBH}_2]_2$		10/25	73
$(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$	-54,4	50,3	91,103,104
$(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{D}_5$	-57		95
$\text{C}_3\text{H}_8\text{NB}_2\text{H}_5$	-45,3	87	101
$\text{C}_4\text{H}_8\text{NB}_2\text{H}_5$	-63,6	121,8	101
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NB}_2\text{H}_5$		148	101
$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NB}_2\text{H}_5$	-68,8	Упругость пара, мм/°C 74,5/0	73
$(\text{CH}_3\text{NSiH}_3)_2\text{B}_2\text{H}_5$	-39	81,5/0	73
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BH}$	-57	105,7	96,97

^a d_4^{20} 0,7568; n_D^{20} 1,4358.

⁶ опытная.

Диалкиламин-бораны ассоциированы в бензольном растворе ⁶⁷. Упругость паров диметиламин-борана см. ⁷⁴. Дипольные моменты диалкиламин-боранов равны 4,55—4,87 D ⁷⁶. Об ИК-спектрах диметиламиноборана см. ¹⁰².

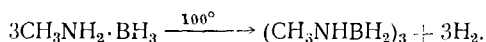
в. Реакции диборана и алкил-диборанов с первичными аминами. При смешении диборана с метиламином при низкой температуре был получен метиламин-боран ^{105, 106}. Аналогично получают этиламин- и *n*-пропиламин-боран ¹⁰¹.

Нот и Бейер ⁶⁷ применили для синтеза алкиламин-боранов реакцию Шеффера и Андерсона ⁶⁶, т. е. взаимодействие между солями алкил-аммония и боргидридом лития в эфирной среде:



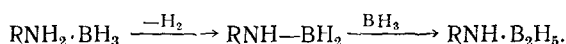
Получаемые раньше этим методом алкиламин-бораны не выделялись, а подвергались в сыром виде термическому превращению в N-алкилборазолы^{106, 107}. Синтезированные алкиламин-бораны⁶⁷ представляют собой, за исключением *n*-бутиламин-борана, твердые вещества; метиламин-боран имеет в действительности т. пл. 56, а не 10°, как указывалось ранее¹⁰⁶. Устойчивость алкиламин-боранов к нагреванию сильно колеблется в зависимости от природы алкиламина⁶⁷. Так, *n*-бутиламин-боран выделяет водород при 10—15°, тогда как трет-бутиламин-боран разлагается только при 120—140°.

В ряде работ^{66, 105, 106} изучался пиролиз метиламин-борана (при температуре ~200°) в N-триметилборазол, без выделения промежуточного продукта реакции — метиламиноборана. Биссот и Перри¹⁰⁸ нашли, что при умеренном нагревании (100°) метиламин-боран гладко превращается в метиламиноборан, существующий в виде тримера.

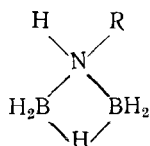


Вещество обладает значительной устойчивостью, очень медленно гидролизуется водой и может быть перекристаллизовано из метилового или этилового спирта. При 200° тример превращается в N-триметилборазол с выходом 78°. Соединение имеет, по-видимому, циклическое строение с чередующимися атомами бора и азота, подобное строению тримера диметиламиноборана. При пропускании диборана в анилин образуется кристаллическое вещество, имеющее, возможно, строение дифениламиноборана¹⁰⁹.

Алкиламин-бораны реагируют с дибораном при 90—100° с образованием алкиламинодиборанов. На первой стадии реакции исходные комплексы превращаются, очевидно, в алкиламинобораны, которые затем присоединяют молекулу борана:

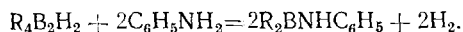


Таким путем приготовлены метиламино-⁹¹, этиламино- и *n*-пропиламинодиборан¹⁰¹. Аналогично диметиламиноборану и аминодиборану, алкиламинодибораны имеют, по-видимому, строение диборана, в котором мостиковый водородный атом замещен на алкиламинную группу:



По своей устойчивости алкиламинодибораны занимают промежуточное положение между аминодибораном (см. о нем ниже) и диметиламинодибораном. Так, метиламинодиборан распадается на 39% в течение 5 часов при 90°, *n*-пропиламинодиборан претерпевает изменение на 1,2% в течение 4 дней при 25°.

Тетраалкилдибораны образуют с анилином комплексные соединения, которые при комнатной температуре выделяют водород и превращаются в соединения типа диалкил-(фениламино)бора⁴⁶.



Физические свойства алкиламин-боранов и алкиламинодиборанов представлены в табл. 5. Об упругости паров метиламин-борана см.⁷⁴; дипольные моменты алкиламин-боранов равны 4,62—5,19 D⁷⁶.

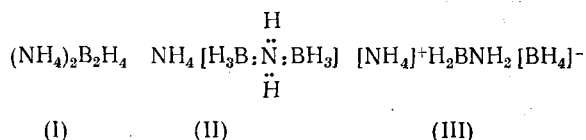
ТАБЛИЦА 5

Алкиламин-бораны и алкиламинодидбораны

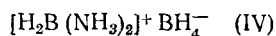
Соединения	Т. пл., °C	Т. кип., °C (вычисл.)	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$	56		67, 105, 106
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$	19		67, 91
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$	45		67, 91
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$	65		67
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$	-48		67
трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$	96		67
$\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{B}_2\text{H}_5$		Упругость паров 47,5 мм/0°C	91
$\text{C}_2\text{H}_5\text{BHB}_2\text{H}_5$	-96,4	86,6	101
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHB}_2\text{H}_5$	-143*	121	101

* Температура размягчения стеклообразной массы.

г. Реакции дидборана с аммиаком. «Диаммиакат дидборана». В 1923 г. Шток и Кусс¹¹⁰ получили из дидборана и аммиака при низкой температуре устойчивое при 80° нелетучее соединение, имеющее состав $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$. «Диаммикату дидборана» придавалось строение (I)^{111, 112}, (II)¹¹³ и (III)¹¹⁴.

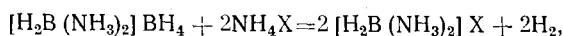


Недавно в результате тщательных исследований выяснилось, что «диаммиакат дидборана» имеет в действительности строение (IV), т. е. он содержит боргидридный анион и диамминборониевый катион.



Для бора вообще нехарактерны катионные комплексы и потому структура (IV) кажется необычной. Однако соединения борониевого типа давно известны; они были еще в 1905 г. описаны Дильтеем¹¹⁵, получившим диацетилацетоновые и дибензоилацетоновые комплексы бора из β-дикетонов и BCl_3 .

Шульц и Перри¹¹⁶ доказали наличие в «диаммиакате дидборана» катиона $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+$, получив диамминборониевые соли, $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$, при действии хлористого или бромистого аммония на «диаммиакат дидборана» в жидком аммиаке:

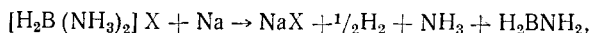


где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Рентгеноструктурным анализом показано ионное строение соли $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; связи $\text{B}-\text{N}$ имеют в ней длину 1,58 Å и образуют с атомом бора почти тетраэдрический угол¹¹⁷.

Соль $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ реагирует с натрием в жидком аммиаке с выделением одного эквивалентного водорода, аналогично тому, как реагирует с натрием «диаммиакат дидборана». В обоих случаях источником водорода являются молекулы аммиака борониевого катиона, который обладает кислыми свойствами, подобно аммиакатам и аквосолям платины, кобальта, алюминия и других металлов. Правильность такого заключения была подтверждена изучением реакции между натрием и различными дейтеропроизводными «диаммиаката дидборана» в жидком

аммиаке ¹¹⁸. Таким образом, реакция диамминборониевой соли или (IV) с натрием может быть представлена следующей схемой:

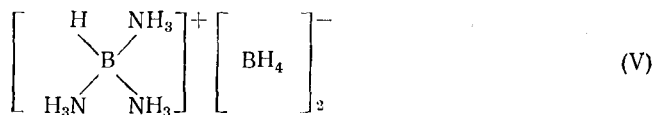


где $\text{X} = \text{Br}, \text{BH}_4$.

Отсутствие аммониевого катиона в «диаммиакате диборана» доказывается тем, что он не выделяет водород при действии боргидрида натрия, тогда как с бромистым аммонием боргидрид натрия быстро реагирует с выделением водорода.

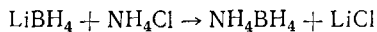
Наличие в «диаммиакате диборана» боргидридного иона подтверждается образованием боргидрида натрия при его реакции с натрием, а также исследованием спектров комбинационного рассеяния ¹¹⁹.

Следует указать, что для получения «диаммиаката диборана» требуется строгое соблюдение условий реакций — медленное смешение реагентов и удаление избытка аммиака при -78° . Если же реакцию проводят быстро или продукт реакции выдерживают долгое время при -45° , то получается другое вещество ^{120, 121}, представляющее собой, по видимому, соединение V ¹²²:



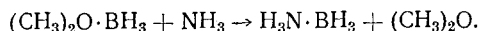
Аммин-боран $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$. Как показали Шор и Перри ^{123, 124}, «диаммиакат диборана» ведет себя по отношению к солям аммония в эфирной среде совершенно по-иному, чем в среде жидкого аммиака. В этом случае также образуется водород, но вместо диаминборониевой соли получается комплексное соединение аммин-боран $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$. Реакция ускоряется в присутствии небольшого количества аммиака. Выделение водорода и аммин-борана происходит также с малой скоростью при прибавлении солей лития к эфирной суспензии «диаммиаката диборана» ¹²⁵.

Простой способ получения аммин-борана, с выходом $\sim 45\%$, основан на реакции между боргидридом лития и хлористым аммонием в эфирной среде ^{123, 124}, прототипом которой является реакция Шеффера и Андерсона ⁶⁶ между алкиламмонийхлоридами и литийборгидридом. В процессе реакции образуется сначала, очевидно, «боргидрид аммония», который затем распадается на водород и аммин-боран:



Интересно, что при термическом распаде твердого боргидрида аммония получается «диаммиакат диборана» ^{119, 126}.

Аммин-боран образуется также при действии аммиака на эфирный раствор комплексного соединения борана с диметиловым эфиром ¹²⁴:

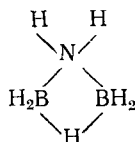


Аммин-боран представляет собой кристаллическое вещество, медленно гидролизующееся холодной водой.

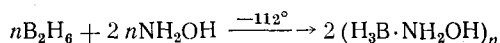
По данным рентгеноструктурного анализа длина координационной связи $\text{B}-\text{N}$ в аммин-боране равна $1,56 \text{ \AA}$ ¹²⁷ или $1,60 \text{ \AA}$ ¹²⁸, т. е. близка к длине $\text{B}-\text{N}$ связи в триметиламин-боране ¹²⁹. Дипольный момент аммин-борана равен $4,88 \text{ D}$ ¹³⁰.

Синтез и изучение свойств аммин-борана явились прямым доказательством несостоятельности взгляда на строение «диаммиаката диборана», как димера аммин-борана ¹³¹.

Аминодиборан является побочным продуктом при получении боразола из диборана и аммиака ¹⁰⁵. Он образуется с выходом 33% при пропускании тока диборана над «диаммиакатом диборана» при 88° и атмосферном давлении ¹³². Вещество выдерживает хранение в течение нескольких дней при комнатной температуре без заметного разложения; т. пл. —66,5°, т. кип. 75,2°. Строение аминодиборана установлено методом электронной дифракции ⁹⁹. Он представляет собой диборан, в котором один мостиковый водород заменен на амино-группу:



д. Реакции диборана с гидроксиламином и его метильными производными. Диборан и твердый гидроксиламин или не реагирует в температурном интервале от —186 до —96°, или их взаимодействие принимает взрывной характер. В присутствии диэтилового эфира при сильном охлаждении процесс протекает приблизительно в соответствии с уравнением:

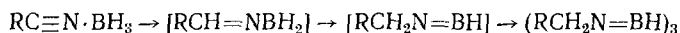


Продукт реакции в чистом виде выделить не удалось, так как он неустойчив и при повышении температуры разлагается с выделением водорода ¹³³. Продукт присоединения N-метилгидроксиламина к диборану также неустойчив и не был изолирован в чистом виде ¹³³. Напротив, N,N-диметилгидроксиламин образует с молекулой борана молекулярное соединение, выдерживающее нагревание до 25° ¹³³.

O-метильные производные гидроксиламина образуют с бораном еще более прочные соединения. Так, метоксиамин-боран при быстром нагревании до 90° разлагается со взрывом, при медленном нагревании процесс распада протекает спокойно, сопровождаясь выделением водорода. Для получения O,N-диметилгидроксиламин-борана применение эфира желательно, но не необходимо; невзрывное разложение вещества происходит при 65°. O,N,N-триметилгидроксиламин образует аддукт с бораном в отсутствие растворителя; аддукт не взрывает при быстром нагревании до 100°, но при этой температуре медленно разлагается ¹³⁴ с выделением водорода.

е. Реакции диборана с нитрилами. Диборан и ацетонитрил образуют твердый аддукт $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BH}_3$ ² с упругостью пара 40 мм при 20°, который при 20° в течение нескольких дней превращается с выходом 50% в N-триэтилборазол ¹³⁵.

Комплекс пропионитрила с бораном $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{BH}_3$ менее устойчив. Он обратимо диссоциирует при —30°. Теплота диссоциации твердого комплекса на $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ и диборан равна 9,8 или 24 ккал/моль при диссоциации на нитрил и BH_3 . Соединение разлагается при 20° на водород и неидентифицированное твердое вещество. При —10 или 0° комплекс с хорошим выходом превращается в N-три-*n*-пропилборазол. Образование N-триалкильных производных боразола из комплексов нитрилов с бораном выражается следующей схемой:



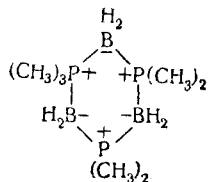
Акрилонитрил и диборан дают при -132° аддукт $\text{CH}_2=\text{CHCN} \cdot \text{BH}_3$, который быстро разлагается при 0° , не образуя боразольного соединения. Бензонитрил дает с дибораном аддукт состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{BH}_3$ ¹³⁵.

Диборан образует комплексные соединения с силилцианидами ¹³⁶. Триметилсилилцианид-боран при 100° разлагается с образованием триметилсилана, водой медленно гидролизует; с HCl реагирует с выделением водорода, триметиламин вытесняет из комплекса триметилсилилцианид.

2. Реакции диборана с фосфорными, мышьяковыми и сурьмяными соединениями

Диборан и фосфин реагируют при 110° с образованием неустойчивого соединения, имеющего состав $\text{BH}_3 \cdot \text{PH}_3$ ¹³⁷. Исследована кинетика этой реакции ¹³⁸. Как нашли Бёрг и Вагнер ¹³⁹, большей термической устойчивостью обладают соединения борана с метилфосфинами, получаемые смешением компонентов при низкой температуре. Метилфосфин-боран $\text{CH}_3\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_2$ теряет водород при 100° и превращается при этом в вязкое масло. Диметилфосфин-боран $(\text{CH}_3)_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ выделяет водород при 150° , образуя главным образом тример диметилфосфиноборана, $[(\text{CH}_3)_2\text{P} \cdot \text{BH}_2]_3$ и частично тетрамер и полимер. Тример и тетрамер диметилфосфиноборана являются химически инертными и термостойкими веществами, они медленно гидролизуются при 300° ¹³⁹; димер очень медленно разлагается при 250° ¹⁴⁰.

По данным рентгеноструктурного анализа ¹⁴¹, тример диметилфосфиноборана имеет циклическое строение с чередующимися BH_2 и $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ группами, сочлененными в виде «кресла». Длина связи $\text{P}-\text{B}$ равна $1,935 \text{ \AA}$, $\text{P}-\text{C} = 1,837 \text{ \AA}$:

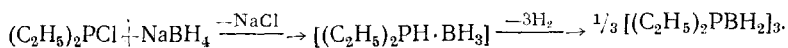


Нагреванием диметилфосфин-борана или метилэтилфосфин-борана с триэтиламино в вакууме при 200° получают полимеры с повторяющейся группой R_2PBH_2 ¹⁴².

Ди-(трифторметил)-фторфосфин реагирует с дибораном с образованием $[(\text{CF}_3)_2\text{PBH}_2]_3$; то же соединение получается при взаимодействии $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ и диборана, наряду с небольшим количеством тетрамера $[(\text{CF}_3)_2\text{PBH}_2]_4$. Тример реагирует с соляной кислотой только при 150° ¹⁴³. Аналогично диалкилфосфинам реагирует с дибораном циклофосфин $\text{C}_4\text{H}_8\text{PH}$ образуя комплекс $\text{C}_4\text{H}_8\text{PH} \cdot \text{BH}_3$, который при 200° превращается в $(\text{C}_4\text{H}_8\text{PBH}_2)_3$ ¹⁴⁴.

При повышенном давлении диборан и фтористый фосфор дают неустойчивое комплексное соединение $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ ¹⁴⁵.

Недавно Бёрг и Слота ¹⁴⁶ предложили получать диалкилфосфинобораны из более доступных фосфорных соединений, чем диалкилфосфины. Именно, нагреванием с боргидридом натрия диметилхлорфосфина или диэтилхлорфосфина были синтезированы соответственно тример диметилфосфиноборана и тример диэтилфосфиноборана с выходами 50—70%:



Тример диметилфосфиноборана был получен также пиролизом комплекса борана с диметиламинодиметилфосфином ¹⁴⁶.

Бифосфин образует с дибораном при -78° комплекс $P_2H_4 \cdot B_2H_6$; при комнатной температуре P_2H_4 и B_2H_6 медленно реагируют с образованием RH_3 , H_2 и твердого вещества состава $BRH_{3,5}$ ¹⁴⁷. Тетраметилдифосфин дает с дибораном комплекс $P_2(CH_3)_4 \cdot B_2H_6$, превращающийся при $170-200^\circ$ в тример и тетрамер диметилфосфиноборана ¹⁴⁸.

Диборан реагирует в эфирном растворе с трифенилфосфинметилеином и его аналогами с образованием трифенилфосфинметилеи-борана $(C_6H_5)_3PCH_2 \cdot BH_3$ и аналогичных соединений ¹⁴⁹.

Арсин и алкиларсины ведут себя по отношению к диборану аналогично соединениям фосфора ¹⁵⁰.

При действии боргидрида натрия на бромистую диметилсурьму образуется диметилстибиноборан, разлагающийся с выделением водорода при температуре выше 78° ¹⁵¹.

Интересно, что триметилфосфин образует с триметилбором или фтористым бором менее прочные комплексы, чем триметиламин, тогда как по отношению к борану триметилфосфин является более сильным комплексообразователем, чем триметиламин ¹⁴³: $(CH_3)_3N > (CH_3)_3P > (CH_3)_3As$ по отношению к $B(CH_3)_3$ и BF_3 ; $(CH_3)_3P > (CH_3)_3N > (CH_3)_3As$ $(CH_3)_3Sb$ по отношению к BH_3 . Физические свойства борфосфорных и бормышьяковых соединений приведены в табл. 6.

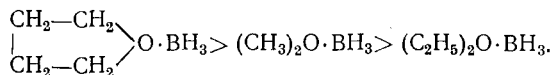
ТАБЛИЦА 6

Борфосфорные и бормышьяковые соединения

Соединения	Т. пл., $^\circ C$	Т. кип., $^\circ C$ (вычисл.)	Ссылки на литературу
$BH_3 \cdot PH_3$	Сильно диссоциирует при 0	—	137, 138
$CH_3PH_2 \cdot BH_3$	$-49,3$	150	139
$(CH_3)_2PH \cdot BH_3$	$-22,6$	85,5	139, 142
$CH_3(C_2H_5)PH \cdot BH_3$	—	—	142
$(CH_3)_3P \cdot BH_3$	103,5	—	139
$(CH_3)_2NP(CH_3)_2 \cdot BH_3$	12	—	144
$(CF_3)_2BF \cdot BH_3$	—	—	143
$(CH_3)P(BH_2)_n$	—	—	139
$[(CH_3)_2P \cdot BH_2]_3$	86	235	139, 144, 148
$[(CH_3)_2PBH_2]_4$	161	310	139, 148
$[(C_2H_5)_2P \cdot BH_2]_3$	—	134/1,5	144
$[(CH_3)_2PBH_2]_x$	164—168	—	142
$[CH_3(C_2H_5)PBH_2]_x$	118—126	—	142
$[(CF_3)_2PBH_2]_3$	30,5	177	143
$[(CF_3)_2PBH_2]_4$	—	—	143
$C_4H_9PH \cdot BH_3$	—	—	144
$(C_4H_9P \cdot BH_2)_3$	—	—	144
$F_3P \cdot BH_3$	-116	$-61,8$	145
$F_3P \cdot BD_3$	-115	$-59,8$	145
$(C_6H_5)_3PCH_2 \cdot BH_3$	192	—	149
$(C_6H_5)_3P \cdot CHCH_3 \cdot BH_3$	172	—	149
$(C_6H_5)_3PCHC_6H_5 \cdot BH_3$	144	—	149
$CH_3AsH_2 \cdot BH_3$	-80	—	150
	полностью диссоциирует при комнатной температуре		
$(CH_3)_2AsH \cdot BH_3$	$-21,5$	85,5	150
$(CH_3)_3As \cdot BH_3$	74,5	154	150
$[(CH_3)_2AsBH_2]_x$	—	—	—
$[(CH_3)_2AsBH_2]_3$	50,6	250	150
$[(CH_3)_2AsBH_2]_4$	150,5	352	150

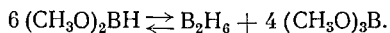
3. Реакции диборана с кислородными соединениями

а. *Реакции с эфирами, спиртами и др.* Диборан реагирует с простыми эфирами с образованием эфирных комплексов борана $R_2O \cdot BH_3$. Выделены и охарактеризованы комплексы борана с диметилловым эфиром^{120, 152} (давление диссоциации 18 мм при $-78,5^\circ$) и тетрагидрофураном^{152, 153} (давление диссоциации 1,6 мм при -78°); спектроскопически доказано существование комплекса борана с диэтиловым эфиром¹⁵⁴. По устойчивости указанные комплексы располагаются в ряд:



Давление диссоциации комплексного соединения дейтероборана с диметилловым эфиром равно 32 мм при $-78,5^\circ$ ¹⁵⁵.

При действии спиртов диборан превращается в эфиры борной кислоты, при применении же избытка диборана образуются диалкоксибораны. Из них детально был изучен только диметоксиборан¹⁵⁶ (выч. т. кип. 26° , т. пл. $-130,6^\circ$). В газовой фазе вещество мономерно, скорость распада



сравнительно невелика и зависит от давления паров; в жидком состоянии при 0° симметризация протекает с большой скоростью. Изучен алкоголиз диборана и дейтероборана обычным и меченым этанолом¹⁵⁷. Исследованы инфракрасные спектры диметоксиборана¹⁵⁸, диэтоксиборана¹⁵⁹ и диизопропоксиборана¹⁶⁰. О восстановительных свойствах диборана см.^{161, 162}

Исследован механизм гидролиза диборана в газовой фазе¹⁶³ и тепловой эффект этой реакции¹⁶⁴.

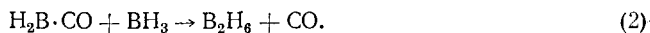
При действии *n*-бутилового спирта на 1,1-ди-*n*-пропилдиборан получают *n*-бутиловый эфир ди-*n*-пропилборной кислоты и *n*-бутилборат⁴⁶.

Как нашли Михайлов, Ахназарян и Васильев⁴⁶, реакция тетраалкилдиборанов со спиртами сопровождается диспропорционированием, в результате чего наряду с эфирами диалкилборных кислот получают эфиры алкилборных кислот и бортриалкилы. Аналогичный процесс диспропорционирования, очевидно, имел место и в опытах Брауна и сотрудников^{165, 166} по метанолизу продуктов, получающихся при действии 1 моля диборана на 4 моля пентена-1 в эфирном растворе, когда наряду с ожидаемым эфиром ди-*n*-амилборной кислоты получались эфир *n*-амилборной кислоты и три-*n*-амилбор. Авторы полагают, что образование в их опытах указанных соединений является следствием равновесия между три-*n*-пентилбором и дибораном.

б. *Карбонил-боран* $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{CO}$. К числу давно известных соединений борана относится карбонил-боран $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{CO}$. Это соединение получается при действии избытка окиси углерода на диборан под давлением⁶⁴. При комнатной температуре карбонил-боран диссоциирует на окись углерода и диборан. Бёрг¹⁶⁷ принимал, что равновесие (1):

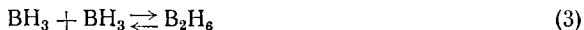


достигается быстро и стадией, определяющей скорость всего процесса, является реакция (2):

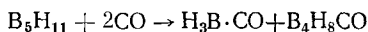


Бауер считает этот механизм неправильным¹⁶⁸. По его мнению, кинетика процесса может быть удовлетворительно интерпретирована при

предположении, что стадией, лимитирующей скорость, является реакция образования борана (1), за которой следуют относительно быстрые стадии (2) и (3):



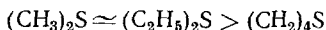
Энергия диссоциации карбонил-борана на компоненты равна 18,8 ккал/моль^{23, 169}. Карбонил-боран образуется также при действии окиси углерода на пентаборан, наряду с $\text{B}_4\text{H}_8\text{CO}$ ¹⁷⁰.



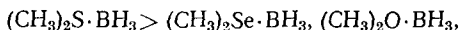
4. Реакции диборана с серусодержащими соединениями

Бёрг и Вагнер¹⁷¹ показали, что при -78° диборан и диметилсульфид образуют комплекс тиоэфира с бораном $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$. Это соединение получается также при термическом распаде боргидрида триметилсульфония¹⁷².

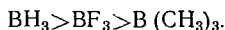
Склонность к координации у диалкилсульфидов возрастает в следующем порядке¹⁷³:



Очень интересно, что по отношению к борану и триметилбору диметилсульфид является более сильным основанием, чем диметилселенид и диметилселеновый эфир¹⁷⁴.

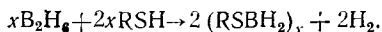


тогда как по отношению к фтористому бору эфир — более сильный комплексообразователь, чем диметилсульфид. По отношению к диметилсульфиду и триметилфосфину кислотность соединений бора падает в следующем порядке:

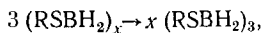


По данным Бёрга и Вагнера¹⁷¹, диборан реагирует с метилмеркаптаном с образованием твердого продукта, который при нагревании в вакууме около 100° превращается в сложную смесь жидких и твердых веществ, рассматриваемых как полимеры $(\text{CH}_3\text{SBH}_2)_x$ различной степени уплотнения. При действии на полимер избытка триметиламина образуется аддукт $\text{CH}_3\text{SBH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$; при пропускании тока диборана над полимером при 90° с небольшим выходом получен неустойчивый метилмеркапто-диборан $\text{CH}_3\text{SB}_2\text{H}_5$.

Как нашли Михайлов, Щеголева и сотрудники¹⁷⁵⁻¹⁷⁷, диборан гладко реагирует с меркаптанами в эфирной среде, причем, в зависимости от соотношения реагентов и природы меркаптанов, образуются различные алкилмеркаптопроизводные борана. При реакции диборана с метилмеркаптаном или этилмеркаптаном образуются, независимо от соотношения реагентов, алкилмеркаптобораны в виде полимеров. С *n*-бутилмеркаптаном диборан дает полимерный *n*-бутилмеркаптоборан только при соотношении реагентов 1 : 2.

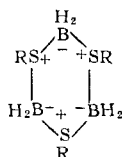


Полимеры этилмеркаптоборана и *n*-бутилмеркаптоборана, представляющие собой очень густые сиропообразные вещества, при стоянии при комнатной температуре в течение суток превращаются в тримеры алкилмеркаптоборанов. Твердый полимер метилмеркаптоборана самопроизвольно не претерпевает подобного превращения, но в тетрагидрофурановом растворе переходит в тример метилмеркаптоборана:

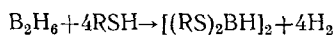


где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$.

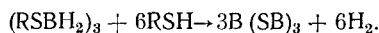
Тримеры алкилмеркаптоборанов очень устойчивы по отношению к воде, с трудом окисляются перекисью водорода, но полностью разрушаются при нагревании со спиртами. Они имеют, вероятно, циклическое строение, подобно тримерам алкиламиноборана и диметилфосфиноборана:



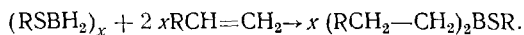
При проведении реакции диборана с избытком *n*-пропилмеркаптана или *n*-бутилмеркаптана получают ди(алкилмеркапто)бораны, в значительной степени димеризованные в тетраалкилмеркаптодибораны.



При 100—150° тримеры алкилмеркаптоборанов и тетраалкилмеркаптодибораны реагируют с меркаптанами с образованием триалкилтиоборатов^{176, 178}:

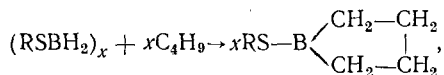


Полимеры алкилмеркаптоборана реагируют в эфирной среде с олефинами с образованием эфиров диалкилтиоборных кислот:

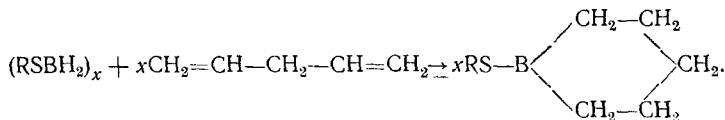


Реакция осложняется диспропорционированием, в результате чего наряду с эфирами диалкилтиоборных кислот получают бортриалкилы и тетраалкилмеркаптодибораны.

Полимеры алкилмеркаптоборанов легко присоединяются в эфирном растворе к диеновым углеводородам, образуя борциклические соединения¹⁷⁹. Из диенов-1,3 получают алкилмеркаптопроизводные бора-циклопентана

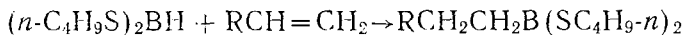


а из диенов 1,4 можно синтезировать производные бора-циклогексана:



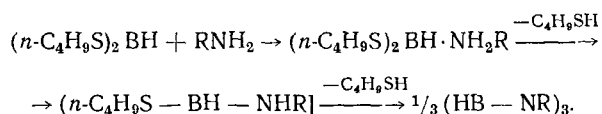
Благодаря высокой реакционной способности алкилмеркаптогруппы при атоме бора 1-алкилмеркаптобора-цикланы с успехом могут быть использованы для синтеза разнообразных функциональных производных циклических соединений бора.

Тетра(бутилмеркапто)диборан также способен реагировать с непредельными соединениями¹⁸⁰. Присоединение его к гексену-1, октену-1, стирулу, циклогексену и метилдиэтилвинилсилану было осуществлено нагреванием компонентов при 70—80° в присутствии пиридина, причем во всех случаях с высокими выходами, кроме стирула, были получены *n*-бутиловые эфиры тиоборорганических кислот:

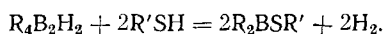


Реакции между тетра(*n*-бутилмеркапто)дибораном и пропиленом или изобутиленом протекают сложно. При нагревании смеси тетра(*n*-бутилмеркапто)диборана и пропилена в присутствии пиридина в автоклаве при 70—80° и давлении 5—15 ат. образуется *n*-бутиловый эфир *n*-пропилтиоборной кислоты, а также *n*-бутиловый эфир ди-*n*-пропилтиоборной кислоты и три-*n*-бутилтиоборат. Аналогично реагирует изобутилен, превращаясь в смесь эфиров изобутилтиоборной и диизобутилтиоборной кислот объясняется тем, что в указанных условиях тетра(*n*-бутилмеркапто)диборан частично симметризуется в тиоборат и *n*-бутилмеркаптоборан; последний и образует с олефинами соответствующие эфиры диалкилтиоборных кислот.

Тетра(*n*-бутилмеркапто)диборан реагирует с первичными аминами (этиламин, *n*-бутиламин), причем образуются с высокими выходами *N*-триалкилборазолы¹⁸⁰. На первой стадии процесса возникает, по видимому, комплекс ди(алкилмеркапто)борана с амином, который с отщеплением меркаптана превращается в алкилмеркапто(алкиламино)-боран; последний с отщеплением меркаптана дает производное боразола.



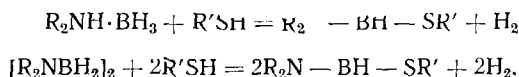
При действии меркаптанов на тетраалкилдибораны при комнатной температуре образуются эфиры диалкилтиоборных кислот с выходом 60—83%^{46,171}.



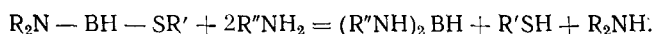
Как показал Хоторн¹⁸¹, триметиламин-боран при нагревании с высшими меркаптанами превращается в эфиры тиоборной кислоты, а триметиламин-алкилбораны реагируют с меркаптанами при 60—110° с образованием эфиров алкилтиоборных кислот.

Диборан образует с диметилдисульфидом твердый продукт состава $(CH_3SBH_2)_x$ ¹⁷¹; с сероводородом дает стеклообразный полимер $(HBS)_x$ ¹⁷¹.

Михайлов и Дорохов⁸⁹ нашли, что диалкиламин-бораны и бис-(диалкиламино)-дибораны образуют с меркаптанами при 80—120° новый интересный тип соединений — алкилмеркапто(диалкиламино)бораны, существующие в мономерной форме:



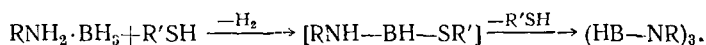
Алкилмеркапто(диалкиламино)бораны при нагревании (60—70°) с первичными аминами обменивают R_2N и RS группы на алкиламиногруппы, превращаясь в ранее неизвестные бис-(алкиламино) бораны¹⁸²:



При нагревании выше 150° бис-(алкиламино) бораны образуют с отщеплением алкиламинов *N*-триалкилборазолы:



Алкиламин-бораны при действии меркаптанов дают неустойчивые алкилмеркапто(алкиламино)бораны, которые при 100° с отщеплением меркаптана конденсируются в *N*-триалкилборазолы¹⁸³.

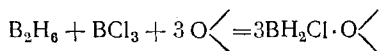


Так как в процессе реакции меркаптан регенерируется, то синтез N-триалкиборазолов из алкиламин-боранов при умеренном нагревании (100°) можно проводить с применением небольшого количества меркаптана, играющего роль катализатора реакции. При термическом превращении алкиламин-боранов в N-триалкилборазолы требуется температура 200—300°.

5. Галоидбораны

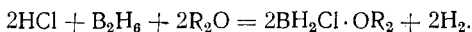
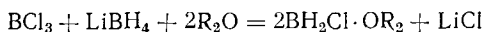
При синтезе диборана из BCl_3 и H_2 в электрическом разряде получают хлорбораны, быстро симметризующиеся в B_2H_6 и BCl_3 . Одно из таких соединений, именно хлордиборан, удалось выделить в индивидуальном состоянии¹⁸⁴. Дихлорборан, образующийся с высоким выходом из H_2 и BCl_3 при 400—450°, можно предохранить от дальнейших самопроизвольных превращений охлаждением до -135° ¹⁸⁵.

Эфираты хлорборана, вполне устойчивые при комнатной температуре, получают при взаимодействии диборана и хлористого бора в эфирной среде^{30, 186, 187}; растворителями служат диметилловый, диэтиловый эфиры, диглим, тетрагидропиран, тетрагидрофуран¹⁸⁷:

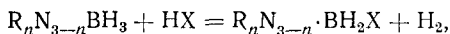


При равномолекулярном соотношении реагентов образуются эфираты хлорборана¹⁸⁷, представляющие собой жидкости при комнатной температуре; при соотношении реагентов 1:4 получают эфираты дихлорборанов¹⁸⁷.

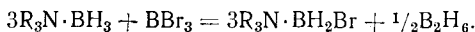
Нот и Бейер¹⁸⁸ рекомендуют получать эфираты хлорборана действием литийборгидрида на эфирный раствор BCl_3 или действием хлористого водорода на эфирный раствор диборана:



Устойчивы также кристаллические аминные комплексы галоидборанов, недавно полученные Нотом и Бейером¹⁸⁸ четырьмя методами. Первый метод заключается в действии галоидного водорода на эфирный раствор алкиламинных комплексов борана:



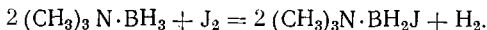
где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$. По второму методу действуют на триалкиламин-бораны трехбромистым (или треххлористым) бором:



Таким путем, применяя 2 моля BBr_3 , можно получать также аминные комплексы дибромборана. Третий способ заключается в прибавлении третичного амина к эфирному раствору хлорборана:

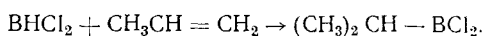


Наконец, аминные комплексы йодборана удается получить действием йода на триалкиламин-бораны.



Линдс и Штерн нашли, что дихлорборан присоединяется к олефиновым углеводородам при 10—30° по правилу Марковникова с образованием ал-

килбордихлоридов¹⁸⁴, хотя ранее указывалось, что в присутствии эфира реакция приводит к получению бортриалкилов¹⁸⁷:

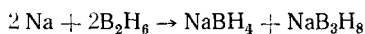


Дихлорборан способен также присоединяться к ацетилену и бутadiену-1,3¹⁸⁴.

6. Реакции диборана и тетраметилдиборана с металлами

Диборан не реагирует с твердыми щелочными металлами, но абсорбируется амальгамой натрия при комнатной температуре. Шток и сотрудники^{110, 189, 190} полагали, что после 2—3 дней реакция заканчивается, причем образуется соединение $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$. Позднее было найдено, что натрий способен поглощать больше диборана, чем требуется для образования $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ ¹⁹¹.

Реакция между дибораном и амальгамой идет значительно быстрее в присутствии диэтилового или ди-*n*-бутилового эфиров и заканчивается в 1—2 дня поглощением моля диборана одним грамм-атомом натрия^{192, 193}. Конечные продукты реакции, имеющие эмпирический состав NaB_2H_6 , представляют собой равномолекулярную смесь боргидрида натрия и ранее неизвестного соединения NaB_3H_8 . Последнее вещество устойчиво при 200° и хорошо растворимо в эфире, благодаря чему его удалось отделить от боргидрида натрия:



Тетраметилдиборан при действии натрия в жидком аммиаке при —78° образует солеобразное соединение $\text{Na}_2\text{HB}(\text{CH}_3)_2$ ¹⁹⁴. Реакция тетраметилдиборана с кальцием в жидком аммиаке приводит к получению $\text{CaHB}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$ ¹⁹⁵.

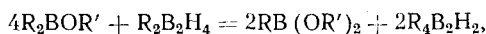
7. Реакции диборана и алкилдиборанов с алкоксильными производными бора и их тиоаналогами

Михайлов и Васильев исследовали реакции диборана и тетраалкилдиборанов с эфирами борной и борорганических кислот^{196, 197}.

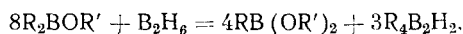
В отличие от реакции эфиров диарилборных кислот с дибораном, при которой получаются 1, 2-диарилдибораны и ортобораты⁶², эфиры диалкилборных кислот при действии диборана (2:1) образуют эфиры алкилборных кислот и диалкилдибораны:



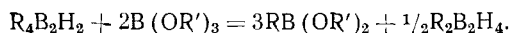
Поскольку диалкилдибораны способны, в свою очередь, вступать в равновесную реакцию с эфирами диалкилборных кислот, в результате которой получаются эфиры алкилборных кислот и тетраалкилдибораны:



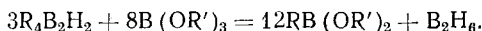
то при действии одного моля диборана на 8 молей эфира диалкилборной кислоты процесс протекает по уравнению:



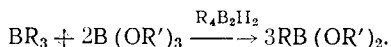
Тетраалкилдибораны вступают в обменные реакции с боратами, медленно при комнатной температуре и быстро при умеренном нагревании (60—100°), с образованием эфиров алкилборных кислот и диалкилдиборанов:



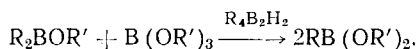
Процесс осложняется образованием диборана в результате частичной симметризации диалкилдиборана и его взаимодействия с исходным боратом. Если реакцию проводить при нагревании реакционной смеси до кипения, удаляя тем самым диборан из сферы реакции, то взаимодействие тетраалкилдиборана и бората выражается уравнением:



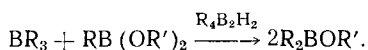
Способность алкилдиборанов вступать в обменные реакции позволяет применять их в качестве катализаторов реакций между различными соединениями бора. Так, в присутствии каталитического количества тетраалкилдиборана происходит гладкое превращение бортриалкилов и боратов в эфиры алкилборных кислот при 60—100°



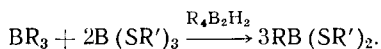
В присутствии тетраалкилдиборанов эфиры алкилборных кислот образуются с хорошими выходами при нагревании смеси эфиров диалкилборных кислот и боратов:



Под влиянием небольшого количества тетраалкилдиборана можно превратить равномолекулярную смесь бортриалкила и эфира алкилборной кислоты в эфир диалкилборной кислоты:



Подобно боратам и эфирам алкил- и диалкилборных кислот ведут себя их тиоаналоги. Так, при нагревании смеси триалкилтиобората и триалкилбора в присутствии тетра-*n*-бутилдиборана с высоким выходом получается эфир алкилтиоборной кислоты:



8. Реакции диборана и его алкил(арил)-производных с непредельными соединениями

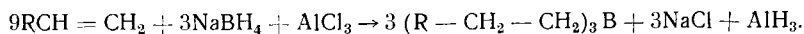
В 1948 г. Херд установил, что диборан способен реагировать с олефиновыми углеводородами с образованием бортриалкилов⁶⁰. Нагреванием этилена с 2% диборана в запаянной трубке при 100° в течение 4 часов он получил небольшое количество триэтилбора, идентифицировав его при помощи масс-спектроскопического анализа. С несколько большей скоростью диборан присоединяется к изобутилену⁶⁰. В более поздней работе смесь этилена и диборана (4,4:1) нагревалась при 60° в течение 10 дней, причем компоненты полностью прореагировали с образованием триэтилбора и небольшого количества диэтилдиборана¹⁹⁸.

Гладко протекает присоединение диборана к олефинам при 230—250° в проточно-циркуляционной системе, если концентрация диборана в газовой фазе составляет 3,5—3,8%¹⁹⁹. Кинетику реакции этилена с дибораном в интервале 130—177° изучали Уотле и Пиз²⁰⁰. Исследовалась также кинетика реакций олефинов с алюминийборгидридом, как источником диборана^{201, 202}.

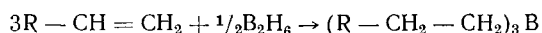
Сложно протекают реакции диборана с функциональными производными этилена. При взаимодействии диборана и фторолефинов наблюдается образование фтористого бора и этилборфторидов; смесь диборана и тетрафторэтилена в определенных соотношениях взрывает при 80—100°^{198, 203}, реакция диборана с акрилонитрилом или метилметакрилатом дает борсодержащие соединения неустановленного строения²⁰⁴.

В 1957 г. Браун и Рао²⁰⁵ открыли, что присоединение диборана к олефиновым углеводородам протекает очень быстро и почти количественно в среде простых эфиров. Гидроборирование, как назвал Браун реакцию присоединения диборана к непредельным соединениям, проводят пропусканием тока диборана в эфирный раствор олефинового углеводорода, а образовавшийся бортриалкил выделяют перегонкой (или без выделения окисляют в соответствующий спирт и борную кислоту). Таким путем осуществлено гидроборирование этилена, пентена-1, гексена-1, гексена-2, октена-1, циклопентена, циклогексена и других олефинов^{205, 206}. Гидроборирование можно проводить при помощи другого приема, — получать диборан в том же реакционном сосуде, в котором содержится раствор непредельного углеводорода. Для этой цели прибавляют эфират фтористого бора к раствору олефина и боргидрида натрия в диглиме²⁰⁶ или к эфирному раствору олефина и боргидрида лития²⁰⁷. Можно также обработать суспензию боргидрида натрия в тетрагидрофуране или диглиме хлористым водородом и затем к полученному таким путем раствору диборана прибавить олефин²⁰⁷. Наконец, для получения диборана можно использовать литийалюминийгидрид и эфират трехфтористого бора в диэтиловом эфире^{207, 208}. Различные способы гидроборирования изложены в обобщающей статье Брауна и сотрудников²⁰⁹.

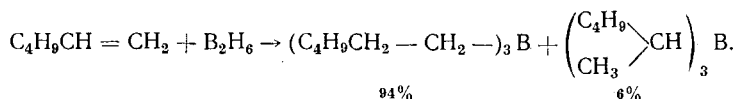
Браун и Рао^{210, 211} нашли также, что бортриалкилы гладко получаются при действии на олефины смеси боргидрида натрия и хлористого алюминия в диглимовом растворе:



Присоединение диборана к α -олефинам проходит преимущественно против правила Марковникова,

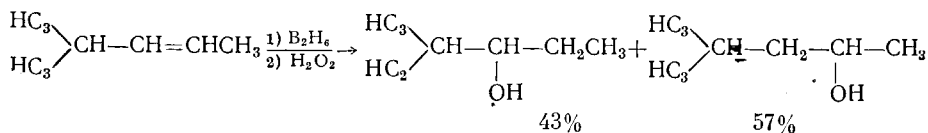


и только в незначительной степени при этом образуется изомерное соединение. Так, в результате гидроборирования гексена-1 и последующего окисления продуктов реакции получают 94% гексанола-1 и 6% гексанола-2²¹²



Разветвленные α -олефины, такие как 3-метилбутен-1 или 3,3-диметилбутен-1, образуют соответствующие изомерные бортриалкилы в том же соотношении^{212, 213}. Фенильные группы при двойной связи изменяют соотношение изомеров, так, например, стирол дает 20% α - и 80% β -изомера. Присутствие электроотрицательных заместителей в ароматическом кольце еще более благоприятствует присоединению по правилу Марковникова: из *p*-хлорстирола получается 35% α - и 65% β -изомера^{212, 213}.

Олефины с удаленными от конца двойными связями дают при гидроборировании почти равные количества изомеров. Так, изопропилметилэтилен образует смесь бортриалкилов, при окислении которой получают 43% 2-метилпентанола-3 и 57% 4-метилпентанола-2^{212, 213}.



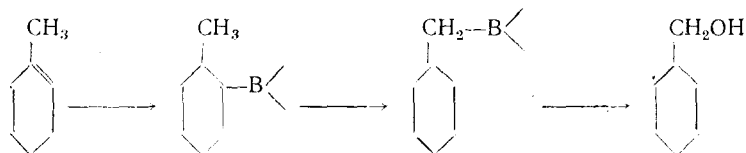
Из гексена-2 получают после окисления гексанол-2 и гексанол-3 в равных количествах^{213, 214}.

Соединения с семициклической двойной связью при гидроборировании и последующем окислении продуктов присоединения превращаются в первичные спирты. Таким путем из нопинена был получен миртанол, а из камфенона — камфанол^{215, 216}.

Несмотря на большую скорость, реакция гидроборирования весьма избирательна. Обработка эквимолекулярных смесей пентена-1 и пентена-2 или гексена-1 и гексена-2 недостаточным количеством диборана приводит к избирательному превращению α -олефинов соответственно в три-*n*-амилбор и три-*n*-гексилбор, тогда как β -олефины остаются неизменными²¹⁷.

Браун и Цвейфель²¹⁸ показали стереоспецифичность гидроборирования в ряду циклических олефинов, получив из 1-метилциклопентена и 1-метилциклогексена соответственно *транс*-2-метилциклопентанол и *транс*-2-метилциклогексанол, а из 1,2-диметилциклопентена — *цис*-1,2-диметилциклопентанол. Также стереоспецифично протекает гидратация стероидных соединений^{208, 219}. Из холестерина путем гидроборирования и последующего окисления получается в качестве основного продукта холестан-3 β , 6 α -диол и только в небольшом количестве образуется продукт фронтального *цис*-присоединения — копростан-3 β :6 β -диол. Стереоспецифическое *цис*-присоединение диборана происходит также и в случае нециклических систем. Так, *транс*-2-*p*-анизилбутен-2 может быть превращен в эритро-3-*p*-анизилбутанол-2, а *цис*-2-*p*-анизилбутен-2 дает соединение трео-конфигурации²²⁰.

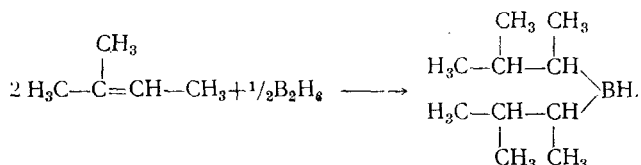
Так как бортриалкилы с вторичными или третичными алкильными радикалами способны при нагревании изомеризоваться в бортриалкилы с первичными радикалами²²¹, гидроборирование позволяет осуществлять переход от неконцевых олефинов к первичным спиртам^{217, 222}. Таким путем можно также получать из цикленов спирты, содержащие гидроксильную группу в боковой цепи, например, получать из 1-метилциклогексена циклогексилкарбинол²²²



С другой стороны, гидроборирование может быть использовано как удобный синтетический путь для получения термодинамически менее устойчивых концевых олефинов из более устойчивых разветвленных олефинов. Этот способ контратермодинамической изомеризации олефинов основан на том, что бортриалкилы при нагревании с высшими олефинами претерпевают переалкилирование с выделением низшего олефина^{217, 223, 224}. Процесс сводится таким образом, к гидроборированию олефина с двойной связью в середине цепи, термической изомеризации образующегося бортриалкила в бортриалкил с первичными углеводородными радикалами и, наконец, вытеснению низшего олефина высшим. Так, например, 3-этилпентен-2 гидроборируют, кипятят продукт реакции в течение часа и затем нагревают с дещеном-1, отгоняя образующийся 3-этилпентен-1²²⁵.

Не все олефиновые углеводороды при действии диборана превращаются в бортриалкилы. В некоторых случаях благодаря пространственным затруднениям реакция останавливается на стадии образования диалкилборана. Так, Браун и Цвейфель²¹² нашли, что гидроборирование

2-метилбутена-2 при 0° приводит к получению ди(3-метилбутил-2)-борану даже когда имеется избыток олефина.

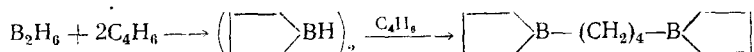


Этот диалкилборан проявляет замечательную избирательность в отношении присоединения к другим непредельным соединениям. Способность олефинов различного строения присоединять ди-(3-метилбутил-2)-боран падает в следующем порядке: гексен-1 > 3-метилбутен-1 > 2-метилбутен-1 > *цис*-гексен-2 > циклопентен > *транс*-гексен-2 > *транс*-4-метилпентен-2 > циклогексен > 1-метилциклопентен > 2-метилбутен-2 > 1-метилциклогексен > 2,3-диметилбутен-2. Во многих случаях различие в реакционной способности настолько велико, что ди-(3-метилбутил-2)-боран удается использовать для избирательного гидроборирования более реакционных олефинов, находящихся в смеси с менее реакционными соединениями. Таким путем можно практически количественно удалить пентен-1 из его смеси с пентеном-2. Аналогично гексен-1 количественно гидроборируется в присутствии циклогексена.

Еще более заметна разница в реакционной способности *цис-транс*-изомеров по отношению к ди-(3-метилбутил-2)-борану, позволяющая избирательно разделять *цис*-изомеры от *транс*-изомеров. Так, при обработке указанным диалкилбораном коммерческого пентена-2, содержащего 18% *цис*-формы, удается получить *транс*-пентен-2 97%-ной чистоты²²⁶.

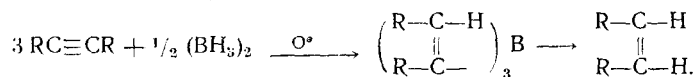
В некоторых случаях пространственные затруднения настолько велики, что реакция между дибораном и олефином останавливается на стадии образования алкилборана. Так, при действии диборана на ди-трет-бутилэтилен получается 2,2,5,5-тетраметилгексил-3-боран $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BH}_2$ ²²⁷.

Кёстер нашел, что диборан присоединяется к бутадиену с образованием бис-бора-циклопентана, который с избытком бутадиена превращается в 1,4-ди-бора-циклопентилбутан^{228, 229}:

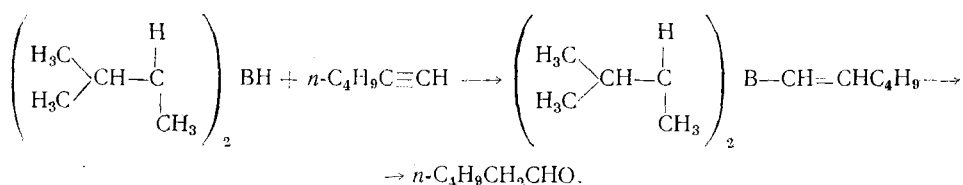


При окислении продукта присоединения диборана к бутадиену получается преимущественно бутандиол-1,4²³⁰; при окислении продукта реакции диборана с гексадиеном-1,5 получается гексадиол-1,6²³⁰. При гидроборировании циклопентадиена и последующем окислении выделен с выходом 30% Δ³-циклопентенол²²⁰.

Дизамещенные ацетиленовые углеводороды, такие как пентил-2 или гексин-2, присоединяют диборан в эфирном растворе с образованием ненасыщенных производных бора, которые легко превращаются в соответствующие *цис*-олефины при действии ледяной уксусной кислоты²³¹:



Прямое гидроборирование гексина-1 не удается осуществить; приблизительно половина взятого в опыт углеводорода не реагирует с дибораном, тогда как вторая половина образует диалкенильное производное борана. Однако гексин-1 гладко присоединяет бис-(3-метилбутил-2)-боран; при окислении продукта присоединения перекисью водорода получается *n*-гексиловый альдегид²³¹:



При гидроборировании ди-трет.-бутилацетилена и последующем окислении продуктов присоединения выделены 2,2,5,5-триметилгексанол-3 и 2,2,5,5-тетраметилгександиол-3,4²²⁷.

Еще очень мало изучены превращения функциональных производных олефиновых углеводородов под влиянием диборана.

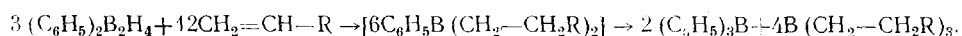
Хлористый винил сложно реагирует с дибораном в диметиловом эфире; из продуктов реакции удалось выделить в небольшом количестве кристаллическое вещество, которому придано строение эфира β-хлор-этилбордихлорида²³².

При действии диборана на хлористый аллил образуется с выходом 36% три-(γ-хлорпропил)бор и немного ди-(γ-хлорпропил)борхлорида; гидролиз γ-хлорпропилпроизводных бора²³³ сопровождается образованием циклопропана.

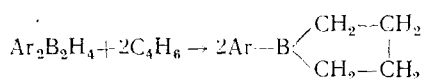
Сейферт^{234, 235} изучал гидроборирование триметилвинилсилана при помощи смеси боргидрида натрия и хлористого алюминия и установил, что при окислении продуктов реакции образуется β-триметилсилилэтанол и α-триметилсилилэтанол в отношении 2:1.

Тетраалкилдибораны в эфирном растворе с легкостью присоединяются к олефинам с образованием бортриалкилов. Таким путем можно получать несимметричные бортриалкилы⁴⁶.

1,2-Дифенилдиборан реагирует с олефиновыми углеводородами с образованием соединений типа диалкилфенилбора, которые уже при комнатной температуре симметризуются в трифенилбор и триалкилбор³¹.

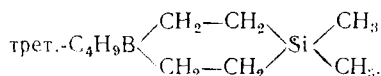


1,2-Диарилдибораны присоединяются к диеновым углеводородам в бензольном растворе при -40° с образованием 1-арилбораациклопентанов³¹:



Хоторн²³⁶ показал, что пиридинат борана присоединяется к олефинам при 100° под давлением в присутствии диглима. Эшби²³⁷ осуществляя синтез бортриалкилов нагреванием олефинов с триалкиламин-бораном при 200° . Триэтиламин-боран применялся для гидроборирования триметилвинилсилана²³⁵. Триалкиламин-боран реагирует при 100° с бутадиеном, образуя бис-бораациклопентан²²⁹.

Триметиламин-трет.-бутилборан с большой скоростью присоединяется при $50-60^\circ$ к олефинам (этилену, пропилену, бутилену, изобутилену) с образованием несимметричных бортриалкилов. С бутадиеном или изопреном триметиламин-трет.-бутилборан образует 1-трет.-бутилбораациклопентан или 1-трет.-бутил-3-метилбораациклопентан; при взаимодействии комплекса и диметилдивинилсилана получается 1-трет.-бутил-4,4-диметил-1-бора-4-силаациклогексанон²³⁸.



ЛИТЕРАТУРА

1. A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, New York, 1933.
2. H. Schlesinger, A. Burg, Chem. Rev., **31**, 1 (1942).
3. S. Bauer, Там же, **31**, 43 (1942).
4. R. Bell, H. Emeléus, Quart. Rev., **2**, 132 (1948).
5. Я. М. Паушкин, Усп. химии, **22**, 1114 (1953).
6. В. И. Михеева, Там же, **23**, 831 (1954).
7. F. Stone, Quart. Rev., **9**, 174 (1955).
8. F. Stone, Chem. Rev., **58**, 101 (1958).
9. А. Ф. Жигач, Л. Н. Кочнева, Усп. химии, **25**, 1267 (1956).
10. Б. М. Михайлов, Там же, **28**, 1450 (1959).
11. Б. М. Михайлов, Там же, **29**, 972 (1960).
12. Д. Херд, Введение в химию гидридов, ИЛ, 1955.
13. А. В. Толчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин, Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Москва, Изд. АН СССР, 1956 г.
14. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко, Бор, его соединения и сплавы, Киев, 1960.
15. W. Lipscomb, J. Chem. Phys., **22**, 985 (1954).
16. E. Eberhardt, B. Crawford, W. Lipscomb, Там же, **22**, 989 (1954).
17. K. Hedberg, V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1482 (1951).
18. R. Bell, H. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., **A183**, 357 (1945).
19. W. Price, J. Chem. Phys., **16**, 894 (1948).
20. A. Webb, I. Nece, K. Pitzer, Там же, **17**, 1007 (1949).
21. D. A. Brown, H. Longuet-Higgins, J. Inorg. and Nucl. Chem., **1**, 352 (1955).
22. W. Lehmann, J. Ditter, J. Shapiro, J. Chem. Phys., **29**, 1248 (1958).
23. R. McCoy, S. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2061 (1956).
24. A. Quayle, J. Appl. Chem., **9**, 395 (1959).
25. A. Finhalt, A. Bond, H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1199 (1947).
26. J. Shapiro, H. Weiss, M. Schmich, S. Skolnik, G. Smith, Там же, **74**, 901 (1952).
27. H. Schlesinger, H. Brown, Ам. пат. 2543511 (27.II.1951); С. А., **45**, 9817 (1951).
28. H. Schlesinger, H. Brown, H. Hoekstra, L. Rapp, J. Am. Chem. Soc., **75**, 199 (1953).
29. J. Elliott, E. Boldebeck, G. Roedel, Там же, **74**, 5047 (1952).
30. H. Brown, P. Tierny, Там же, **80**, 1552 (1958).
31. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ДАН, **133**, 119 (1960).
32. H. Weiss, J. Shapiro, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6167 (1959).
33. Е. М. Феднева, Ж. неорг. химии, **4**, 286 (1959).
34. Е. М. Феднева, Н. И. Мальцева, Там же, **4**, 289 (1959).
35. М. И. Михеева, Е. М. Феднева, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 902.
36. H. Schlesinger, H. Brown, J. Gilbreath, J. Katz, J. Am. Chem. Soc., **75**, 195 (1953).
37. R. Schaeffer, L. Ross, Там же, **81**, 3486 (1959).
38. P. Hagenmuller, R. de Pape, С. г., **249**, 114 (1959).
39. A. Levy, J. Vetrano, D. Trent, J. Foster, J. Inorg. and Nucl. Chem., **13**, 326 (1960).
40. В. И. Михеева, Е. М. Феднева, В. И. Алпатова, ДАН, **131**, 318 (1960).
41. H. Schlesinger, A. Walker, J. Am. Chem. Soc., **57**, 621 (1935).
42. H. Schlesinger, L. Horwitz, A. Burg, Там же, **58**, 407 (1936).
43. A. Schlesinger, N. Flodin, A. Burg, Там же, **61**, 1078 (1939).
44. A. Burg, J. Boone, Там же, **78**, 1521 (1956).
45. J. Solomon, M. Klein, K. Hattori, Там же, **80**, 4520 (1958).
46. Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. В. Васильев, ДАН, **136**, 828 (1961).
47. R. Köster, G. Rothermund, Angew. chem., **72**, 138 (1960).
48. L. Long, M. Wallbridge, Chem. and Ind., **1959**, 295.
49. T. Wartik, R. Pearson, J. Inorg. and Nucl. chem., **5**, 250 (1958).
50. R. Köster, Angew. chem., **68**, 383 (1956).
51. E. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4163 (1960).
52. R. Cowan, J. Chem. Phys., **17**, 218 (1949).
53. B. Rice, J. Barredo, F. Young, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2306 (1951).
54. J. Shapiro, C. Willson, W. Lehmann, J. Chem. Phys., **29**, 237 (1958).
55. W. Lehmann, C. Wilson, J. Shapiro, Там же, **32**, 1088 (1960).
56. W. Lehmann, C. Wilson, J. Shapiro, Там же, **32**, 1786 (1960).
57. W. Lehmann, C. Wilson, J. Shapiro, Там же, **33**, 590 (1960).
58. E. Pace, Atti Accad. naz. Lincei, **10**, 193 (1929).
59. E. Wiberg, J. Evans, H. Nöth, Naturforsch., **13b**, 263 (1958).
60. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2053 (1948).
61. D. Nielson, W. McEwen, C. Vanderwerf, Chem. and Ind., **1957**, 1069.
62. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ДАН, **130**, 782 (1960).

63. S. Bauer, A. Shepp, R. McCoy, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1003 (1953).
64. A. Burg, H. Schlesinger, Там же, **59**, 780 (1937).
65. H. Brown, Am. pat. 2860167 (II.XI.1958); C. A., **53**, 9060 (1959).
66. G. Schaeffer, E. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2143 (1949).
67. H. Nöth, H. Beyer, Ber., **93**, 928 (1960).
68. R. Köster, Angew. Chem., **69**, 94 (1957).
69. H. Brown, H. Schlesinger, S. Cardon, J. Am. Chem. Soc., **64**, 325 (1942).
70. H. Brown, L. Domash, Там же, **78**, 5384 (1956).
71. H. Brown, D. Gintis, Там же, **78**, 5378 (1956).
72. M. Taylor, L. Grant, C. Sands, Там же, **77**, 1506 (1955).
73. H. Brown, D. Gintis, L. Domash, Там же, **78**, 5387 (1956).
74. A. Burg, E. Kuljian, Там же, **72**, 3101 (1950).
75. E. Alton, H. Brown, J. Carter, R. Taylor, Там же, **81**, 3550 (1959).
76. C. Max, A. Kotritzky, A. Sutton, J. Chem. Soc., **1958**, 1258.
77. H. Nöth, H. Bayer, Ber., **93**, 939 (1960).
78. В. М. Михеева, Е. М. Феднева, Ж. неорг. химии, **1**, 894 (1956).
79. M. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5836 (1959).
80. M. Hawthorne, Chem. and Ind., Soc., **1957**, 1242.
81. M. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4291 (1958).
82. M. Hawthorne, Там же, **80**, 4293 (1958).
83. G. Ryschkewitsch, Там же, **82**, 3290 (1960).
84. W. Jones, Там же, **82**, 2528 (1960).
85. R. Barnes, H. Graham, D. Taylor, J. Org. Chem., **23**, 1561 (1958).
86. Е. М. Феднева, ЖОХ, **80**, 2318 (1960).
87. M. Hawthorne, F. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4296 (1958).
88. E. Wiberg, A. Bolz, P. Buchheit, Ztschr. anorg. chem., **256**, 285 (1948).
89. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ДАН, **136**, 356 (1961).
90. E. Wiberg, A. Bolz, Ber., **73**, 209 (1940).
91. A. Burg, C. Randolph, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3451 (1949).
92. G. Campbell, L. Johnson, Там же, **81**, 3800 (1959).
93. A. Burg, Там же, **79**, 2129 (1957).
94. L. Trefonas, W. Lipscomb, Там же, **81**, 4435 (1959).
95. A. Burg, Там же, **74**, 1340 (1952).
96. E. Wiberg, A. Bolz, Ztschr. anorg. chem., **257**, 131 (1948).
97. A. Burg, C. Randolph, J. Am. Chem. Soc., **73**, 953 (1951).
98. G. Coates, J. Chem. Soc., **1950**, 3481.
99. K. Hedberg, A. Stosik, J. Am. Chem. Soc., **74**, 954 (1952).
100. D. Mann, J. Chem. Phys., **22**, 70 (1954).
101. A. Burg, C. Good, J. Inorg. and Nucl. chem., **2**, 237 (1956).
102. W. Price, R. Fraser, T. Robinson, H. Lonquet-Higgins, Discuss. Faraday Soc., **1950**, № 9, 131.
103. G. Furukawa, B. McCoskey, M. Reilly, A. Harman, J. Research. Nat. Bur. Standards, **55**, 201 (1955).
104. G. Huff, Am. pat. 2782236; C. A., **1957**, 13903.
105. H. Schlesinger, D. Ritter, A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1296 (1938).
106. E. Wiberg, H. Hertwig, A. Bolz, Ztschr. anorg. chem., **256**, 177 (1938).
107. W. Hough, G. Schaeffer, M. Dzurus, A. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **77**, 864 (1955).
108. T. Bissof, R. Parry, Там же, **77**, 3481 (1955).
109. В. И. Михеева, Е. М. Феднева, Ж. неорг. химии, **2**, 604 (1957).
110. A. Stock, E. Kuss, Ber., **56**, 789 (1923).
111. A. Stock, E. Wiber, H. Martini, A. Nicklas, Ztschr. Physik, chem. Badenstein-Festband, **1931**, 93.
112. E. Wiberg, Ber., **69**, 2816 (1936).
113. H. Schlesinger, A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **60**, 298 (1938).
114. G. Schaeffer, M. Adams, F. Koenig, Там же, **78**, 725 (1956).
115. N. Dilthey, F. Eduardoff, F. Schumacher, Lieb. Ann., **344**, 300 (1905).
116. D. Schultz, R. Parry, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4 (1958).
117. C. Nordman, C. Peters, Там же, **81**, 3551 (1959).
118. S. Shore, P. Girardot, R. Parry, Там же, **80**, 20 (1958).
119. R. Taylor, D. Schultz, A. Emery, Там же, **80**, 27 (1958).
120. H. Schlesinger, A. Burg, Там же, **60**, 290 (1938).
121. R. Parry, S. Shore, Там же, **80**, 15 (1958).
122. R. Parry, G. Kodama, D. Schultz, Там же, **80**, 24 (1958).
123. S. Shore, R. Parry, Там же, **77**, 6084 (1955).
124. S. Shore, R. Parry, Там же, **80**, 8 (1958).
125. S. Shore, R. Parry, Там же, **80**, 12 (1958).
126. R. Parry, D. Schultz, P. Girardot, Там же, **80**, 1 (1958).
127. E. Hughes, Там же, **78**, 592 (1956).
128. E. Lippert, W. Lipscomb, Там же, **78**, 503 (1956).
129. S. Bauer, Там же, **59**, 942 (1937).
130. J. Weaver, S. Shore, R. Parry, J. Chem. Phys., **29**, 1 (1958).

131. Л. Е. Агрономов, ЖОХ, **9**, 1389 (1939).
132. H. Schlesinger, D. Ritter, A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2297 (1938).
133. D. Campbell, T. Bissot, R. Parry, Там же, **80**, 1549 (1958).
134. T. Bissot, D. Campbell, R. Parry, Там же, **80**, 1868 (1958).
135. H. Emeleus, K. Wade, J. Chem. Soc., **1960**, 2614.
136. E. Evers, W. Frietag, J. Keith, W. Kriner, A. MacDiarmid, S. Suji-shi, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4493 (1959).
137. E. Gamble, P. Gilmont, Там же, **62**, 717 (1940).
138. H. Brumbergor, R. Markus, J. Chem. Phys., **24**, 741 (1956).
139. A. Burg, R. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3872 (1933).
140. R. Flodin, L. Wall, F. Mohler, E. Quinn, Там же, **76**, 3344 (1954).
141. W. Hamilton, Acta crystallogr., **8**, 199 (1955).
142. R. Wagner, F. Caserio, J. Inorg. and Nucl. Chem., **11**, 259 (1959).
143. A. Burg, G. Brendel, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3198 (1958).
144. A. Burg, P. Słota, Там же, **82**, 2148 (1960).
145. R. Parry, T. Bissot, Там же, **78**, 1524 (1959).
146. A. Burg, P. Słota, Там же, **82**, 2145 (1960).
147. G. Beichl, C. Evers, Там же, **80**, 5344 (1958).
148. A. Burg, J. Inorg. and Nucl. chem., **11**, 258 (1959).
149. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3480 (1958).
150. F. Stone, A. Burg, Там же, **76**, 386 (1954).
151. A. Burg, L. Grant, Там же, **81**, 1 (1959).
152. R. Rice, J. Livasy, G. Schaeffer, Там же, **77**, 2750 (1955).
153. T. Coyle, H. Kaesz, F. Stone, Там же, **81**, 2989 (1959).
154. R. Rice, H. Ushida, J. Phys. Chem., **159**, 650 (1955).
155. A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1340 (1952).
156. A. Burg, H. Schlesinger, Там же, **55**, 4020 (1933).
157. I. Shapiro, H. Weiss, J. Phys. chem., **63**, 1319 (1959).
158. W. Lehmann, P. Opak, I. Shapiro, J. Chem. Phys., **30**, 1215 (1959).
159. W. Lehmann, H. Weiss, I. Shapiro, Там же, **30**, 1222 (1959).
160. W. Lehmann, H. Weiss, I. Shapiro, Там же, **30**, 1226 (1959).
161. H. Brown, R. Subba-Rao, J. Am. Chem. Soc., **82**, 681 (1960).
162. H. Brown, W. Korytnyk, Там же, **82**, 3866 (1960).
163. H. Weiss, J. Shapiro, Там же, **75**, 1221 (1953).
164. E. Prosen, W. Johnson, F. Pergiel, J. Res. Nat. Bur. Standards, **62**, 43 (1959).
165. H. Brown, A. Tsukamoto, J. Am. Chem. Soc., **82**, 746 (1960).
166. H. Brown, A. Tsukamoto, D. Bigley, Там же, **82**, 4704 (1960).
167. A. Burg, Там же, **74**, 3482 (1952).
168. S. Bauer, Там же, **78**, 5775 (1956).
169. L. Shepp, S. Bauer, Там же, **76**, 265 (1954).
170. A. Burg, J. Spielman, Там же, **81**, 3479 (1959).
171. A. Burg, R. Wagner, Там же, **76**, 3307 (1954).
172. H. Heal, J. Inorg. and Nucl. Chem., **12**, 255 (1960).
173. T. Coyle, H. Kaesz, F. Stone, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2989 (1959).
174. W. Graham, F. Stone, J. Inorg. and Nucl. Chem., **3**, 164 (1956).
175. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1868.
176. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, ДАН, **131**, 843 (1960).
177. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, В. Д. Шелудяков, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1163.
178. Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, ДАН, **136**, 638 (1961).
179. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1142.
180. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1307.
181. M. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **82**, 748 (1960).
182. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1163.
183. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1346.
184. A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **56**, 499 (1934).
185. L. Lynds, D. Stern, Там же, **81**, 5006 (1959).
186. J. Opak, H. Landesman, J. Shapiro, J. Phys. Chem., **62**, 1605 (1958).
187. H. Brown, P. Tierney, J. Inorg. and Nucl. chem., **9**, 51 (1959).
188. H. Nöth, H. Beyer, Ber., **93**, 2251 (1960).
189. A. Stock, E. Poland, Ber., **59**, 2210 (1926).
190. A. Stock, H. Laudenklos, Ztschr. anorg. allg. Chem., **228**, 178 (1936).
191. J. Kasper, L. McCarty, A. Newkirk, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2583 (1949).
192. W. Hough, L. Edwards, A. McElroy, Там же, **78**, 689 (1956).
193. W. Hough, L. Edwards, A. McElroy, Там же, **80**, 1828 (1958).
194. A. Burg, G. Campbell, Там же, **74**, 3744 (1952).
195. G. Campbell, Там же, **79**, 4023 (1957).
196. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 531.
197. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, ДАН, **139**, 385 (1961).
198. B. Bartocha, W. Graham, F. Stone, J. Inorg. and Nucl. chem., **6**, 119 (1958).

199. А. Ф. Жигац, В. Н. Сиротская, И. С. Антонов, С. З. Макаева, ЖОХ, **30**, 227 (1960).
200. A. Wahatley, R. Pease, J. Am. Chem. Soc., **76**, 835 (1954).
201. R. Brokaw, R. Pease, Там же, **72**, 3237 (1950).
202. R. Brokaw, R. Pease, Там же, **72**, 5263 (1950).
203. F. Stone, W. Graham, Chem. and Ind., **1955**, 1181.
204. F. Stone, H. Emeleus, J. Chem. Soc., **1950**, 2755.
205. H. Brown, R. Subba-Rao, J. Org. Chem., **22**, 1136 (1957).
206. H. Brown, B. Subba-Rao, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6428 (1959).
207. H. Brown, G. Zweifel, Там же, **81**, 4106 (1959).
208. S. Wolfe, M. Nussin, L. Mazuz, F. Sondheimer, J. Org. Chem., **24**, 1034 (1959).
209. H. Brown, K. Murray, L. Murray, J. Snover, G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4233 (1960).
210. H. Brown, Там же, **78**, 5694 (1956).
211. H. Brown, B. Subba-Rao, Там же, **81**, 6423 (1959).
212. H. Brown, G. Zweifel, Там же, **82**, 3222 (1960).
213. H. Brown, G. Zweifel, Там же, **82**, 4708 (1960).
214. H. Brown, B. Subba-Rao, Там же, **81**, 6428 (1959).
215. R. Dulou, Y. Chretien-Bessiere, C. r., **248**, 416 (1959).
216. R. Dulou, Y. Chretien-Bessiere, Bull. Soc. chim. France, **1959**, 1362.
217. H. Brown, B. Subba-Rao, J. Org. Chem., **22**, 1137 (1957).
218. H. Brown, G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., **81**, 247 (1959).
219. W. Wechter, Chem. and Ind., **1959**, 294.
220. S. Winstein, F. Allred, J. Sonnenberg, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5833 (1959).
221. G. Hennion, J. McCusker, E. Ashby, A. Rutkowski, Там же, **79**, 5190 (1957).
222. H. Brown, G. Zweifel, Там же, **82**, 1504 (1960).
223. R. Köster, Angew. Chem., **68**, 383 (1956).
224. R. Köster, Lieb. Ann., **618**, 31 (1958).
225. H. Brown, M. Rhatt, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2074 (1960).
226. H. Brown, G. Zweifel, Там же, **82**, 3223 (1960).
227. T. Logan, T. Flautt, Там же, **82**, 3446 (1960).
228. R. Köster, Angew. chem., **71**, 520 (1959).
229. R. Köster, Там же, **72**, 626 (1960).
230. H. Brown, G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5832 (1959).
231. H. Brown, G. Zweifel, Там же, **81**, 1512 (1959).
232. M. Howthorne, J. Dupont, Там же, **80**, 5830 (1958).
233. M. Howthorne, Там же, **82**, 1886 (1960).
234. D. Seyferth, J. Inorg. Nucl. chem., **7**, 152 (1958).
235. D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1844 (1959).
236. M. Howthorne, J. Org. Chem., **23**, 1788 (1958).
237. E. Ashby, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4791 (1959).
238. M. Howthorne, Там же, **82**, 748 (1960).

Ин-т органической химии
АН СССР

им. Н. Д. Зелинского