

УДК 547.7 : 547.224 × 547.52

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА *

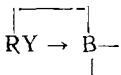
П. М. Майтлис

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	748
II. Гетероароматические соединения бора (борелины)	749
III. Гетероароматические соединения, содержащие бор и другой гетероатом в шестичленном цикле (боразарены)	751
✓ IV. Ненасыщенные циклы, содержащие бор и два других гетероатома (1,3,2-дигетероборолы и бородигетерозарены)	763
V. Бороциклоалканы	767
VI. Насыщенные циклы, содержащие углерод, бор и один, два или три других гетероатома (эфиры циклических боратов)	772
VII. Заключение	781

I. ВВЕДЕНИЕ

Обзор посвящен открытиям в химии циклических органических молекул с бором в кольце, содержащих один или два гетероатома в цикле. Это — одна из тех областей, которые 10 лет назад были еще не разведаны; за последнее время опубликовано много работ. Чисто неорганические циклические соединения бора, такие, как некоторые гидриды бора, боразины, бороксины, бортиины и циклические бор-фосфорсодержащие соединения, не включены в данный обзор, так как они рассмотрены в недавно опубликованных статьях¹⁻⁷. Известно также большое число соединений, в которых циклические молекулы образуются за счет координационных связей между бором и донорными группами, каждая из которых является ациклической молекулой



(где R представляет собой углеродную цепь, а Y — обычно $-NR_2$, $-OR$, $-O$ и т. д.). Из-за отсутствия количественной информации об этих связях, их чрезвычайной разнообразности и большого различия в силах донорных связей, они не могут быть отнесены к истинно гетероциклическим молекулам, и поэтому большей частью не включены в данный обзор. Здесь будут рассмотрены лишь те циклы, в которых все атомы образуют между собой σ -связь.

Специфические свойства и высокая реакционная способность молекул, содержащих бор, определяются тем, что нормальный тригональный атом бора обладает электронной недостаточностью. Поэтому большой интерес сосредоточен на получении более стабильных и менее реакционноспособных соединений бора, большинство из которых являются циклическими системами. Обычные боразарены (шестичленные ненасыщенные циклы, содержащие бор и другой гетероатом, см. раздел III)

* Перев. с англ. Е. С. Кронгауз из Chem. Rev., 62, 223 (1962).

и родственные им боролы (см. раздел IV) интенсивно исследованы; в настоящее время имеется возможность провести сравнение их свойств. Обзор составлен так, что рассмотрение начато с ненасыщенных циклов, раздел V посвящен бороциклоалканам, а раздел VI — эфирам и амидам циклических боратов. Некоторые из последних соединений были рассмотрены Лаппертом²; поэтому здесь будут освещены лишь более поздние исследования.

Циклические соединения бора были предложены в качестве антисептиков, фунгицидов и инсектицидов^{8,9}; они представляют также интерес с точки зрения возможности их использования в терапии рака¹⁰. К решению этой задачи можно идти двумя путями: а) путем получения соединений, избирательно действующих на раковые опухоли, которые могут быть далее подвергнуты лечению нейтронной терапией¹¹; б) методом синтеза борсодержащих пуринов и подобных соединений, которые могут действовать непосредственно в качестве антиметаболитов в новообразованных (neoplastic) клетках опухоли¹⁰⁻¹³.

Номенклатура соединений бора чрезвычайно разношерстна и нуждается в систематизации. Здесь проведена стандартизация названий циклов и нумерация для большинства циклических систем, использующая обычные префиксы для гетероатомов; так, например, боро-, аза-, окса-, а также суффиксы для боковых колец и для указания степени ненасыщенности (табл. 1). Большая часть исключений встречается в боразаренах (раздел III); имеется очень мало соединений, тривиальные названия которых были настолько широко распространены, что их использование привело к значительному сокращению названия.

ТАБЛИЦА I

Номенклатура циклов (суффиксы), содержащих бор и другие гетероатомы

Боковое кольцо	Циклы, содержащие азот		Циклы, не содержащие азота	
	ненасыщенные	насыщенные	ненасыщенные	насыщенные
5	-борол	-боролидин	-борол	-боролан
6	-борин	-бороциклогексан	-борин	-боринан
7	-борепин	-бороцикlopентан	-борепин	-борепан

BH_3 и его производные называются боранами чаще, чем боринами (как принято в Chemical Abstracts); поэтому их не следует путать с суффиксом для ненасыщенных шестичленных циклов. Однако соединения типа $\text{RB}(\text{OH})_2$ и $\text{RB}(\text{OR}')_2$ должны быть отнесены к бориновым кислотам и эфирам, а не к диоксиборанам и диалкоксиборанам.

Литература нами собрана до мая 1961 г.; заключение содержит некоторый материал, опубликованный позднее, до мая 1962 г.

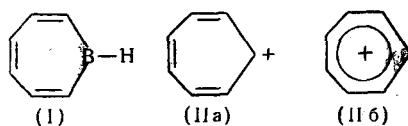
II. ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА (БОРЕПИНЫ)

A. Теория

Тригональный атом бора в основном состоянии имеет два $2s$ - и один $2p$ -электрона, способные к образованию связи. Поэтому трехвалентные соединения бора не имеют полного комплекта валентных электронов, что обусловливает их электронную недостаточность. В этом состоянии бор чрезвычайно реакционноспособен в отношении нуклеофильных реагентов, т. е. таких реагентов и групп, которые могут быть источниками электронов и, таким образом, стабилизировать атом бора. В ряде случаев, например в эфирах борных кислот $(\text{RO})_3\text{B}$ или $\text{R}'\text{B}(\text{OR})_2$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{алкил или арил}$), проявляется внутренняя компенсация за счет кислородной стабилизации молекулы через одиночную пару электронов

посредством обратного сопряжения. Поэтому такие структуры, как $-B=O^+$, являются весьма важными. Соединения, в которых подобная стабилизация невозможна, как например в простых триалкилборатах (BR_3), легко присоединяют нуклеофильные реагенты, такие, как амиды (NR_3), образуя комплексы типа $+NR_3-BR_3$, или металлоорганические соединения ($R'-Y$) с образованием солей $(BR_4')-Y^+$. В обоих классах этих соединений бор является тетраэдрическим и уже не имеет электронной недостаточности. В отсутствие такой стабилизации триалкилбораны и подобные соединения неустойчивы на воздухе и быстро взаимодействуют с молекулярным кислородом, образуя перекиси, которые перегруппировываются в эфиры борной кислоты (аллоксибораны). Разрыв $B-R'$ -связей также вызывается действием многих нуклеофильных реагентов и в каждом случае оно протекает через образование первоначально аддукта, который затем перегруппированывается. Соединения, содержащие бор, который стабилизирован путем обратного сопряжения, или путем образования аддукта с нуклеофильным реагентом, менее чувствительны к автоокислению, но легче подвергаются сольволизу, чем нестабилизированные молекулы, благодаря возрастанию ионного характера соединения.

Другой вид стабилизации бора, который лишь сравнительно недавно начали исследовать,— внедрение бора в циклическую ненасыщенную молекулу. Так как тригональный бор имеет электронную вакансию на орбите $2p$, он, подобно изоэлектронному карбоний-иону, может участвовать в сопряжении; так, если бор будет введен в циклическую систему, в которой присутствующие группы могут уже обеспечить 6π -электронов, то образующаяся конечная молекула должна обладать ароматическими свойствами. По аналогии с тропилием (IIa), существующим в форме (IIb), ароматичность которого была предсказана Хюккелем¹⁴ (позже он был синтезирован, и было установлено, что его стабильность гораздо больше, чем у нормального карбониевого иона¹⁵), изоконъюгированный борепин (I) также должен иметь ароматические свойства. Лишь одно производное борепина — дибензо[*b,f*] борепин — синтезировано в настоящее время; простейшие производные его неизвестны.



Б. Дибензо [*b,f*] борепин

В результате действия N-бромсукинимида на ангидрид 5-окси-10,11-дигидро-5Н-дибензо[*b,f*] борепина (III) (раздел V, B) образуется преимущественно 10-бромпроизводное, выделить которое не удалось, но при последующей его обработке метилатом натрия в метаноле образуется 5-окси-5Н-дибензо[*b,f*] борепин (IV) (где R=OH), который был выделен в виде комплекса с этианоламином (IV) (где R=OCH₂CH₂NH₂), с т. пл. 222—226°¹⁶. Из этого соединения легко отщепляется бор при действии аммиачного раствора азотнокислого серебра, и образуется *цис*-стильбен. Восстановление литийалюминийгидридом приводит к исходному соединению 5Н-дибензо[*b,f*] борепину (IV) (R=H), выделенному в виде неустойчивого пиридинового комплекса, который в присутствии кислот снова превращается в 5-оксисоединение. УФ-спектр этианоламинного производного не похож на спектр изоконъюгированного дибензо[*b,f*]-тропилия (V); спектр очень сходен со спектром *цис*-стиль-

бена¹⁷. В сочетании с низкой стабильностью производных это позволяет предположить, что образующийся гетероцикл не обладает ароматическим характером. Это не исключает, конечно, того, что борепин и бензоборепин могут проявить более ароматический характер, поскольку доказано, что стабильность производных тропилия падает в ряду тропилий > бензотропилий > дibenзо[*b, f*]тропилий¹⁸. Можно было также ожидать, что борепины будут менее стабильны, чем тропилий, поскольку в первом случае заряды более локализованы. В свете теории резонанса можно ожидать, что последний будет более стабилен, так как для **II** можно написать семь канонических форм вместо одной для **I**.

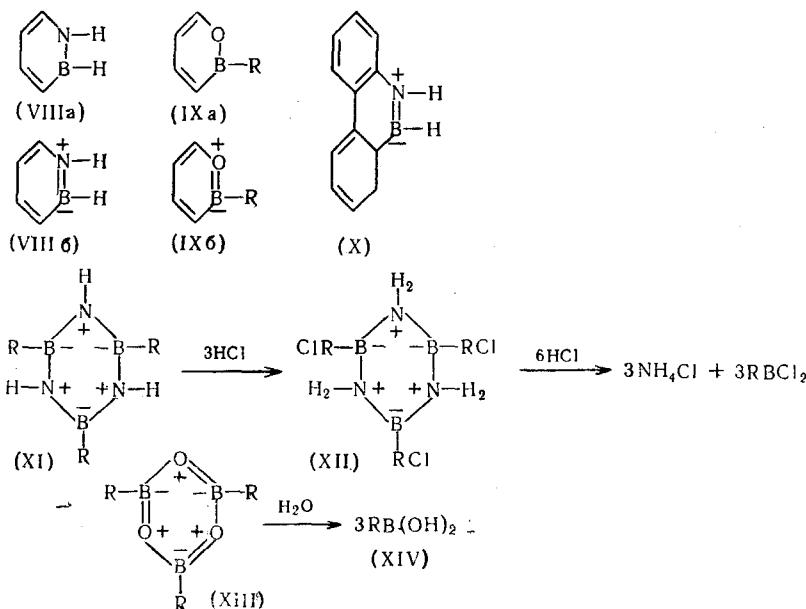
Попытки получения бензоборепина (**VII**) циклизацией дихлорборана, полученного из ангидрида бориновой кислоты (**VI**) по Фриделю — Крафтсу, оказались безуспешными¹⁹, возможно из-за того, что ароматическая стабилизация семичленного цикла не происходит.

III. ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ БОР И ОДИН ДРУГОЙ АТОМ В ШЕСТИЧЛЕННОМ ЦИКЛЕ (БОРАЗАРЕНЫ)

A. Введение

Среди известных гетероароматических соединений бора наиболее важными являются производные 2,1-боразарена (**VIIIa**) и 2,1-бороксарена (**IXa**). Эти соединения формально можно рассматривать как производные бензола, в котором два атома углерода заменены бором и другим гетероатомом, например азотом или кислородом,ющими способностью стабилизировать электронную недостаточность бора за счет своей свободной пары электронов. Поэтому структуры **VIIIb** и **IXb**, включающие азот или кислород и бор, обладают ароматической природой цикла, подобной изоконъюгированной структуре бензола.

Первыми соединениями этой серии были производные 10,9-боразарофенантрена (**X**), синтезированные Дьюаром, Кубба и Петиттом в 1958 г.²⁰:



В отличие от давно известных боразинов (боразолов), (**XI**) (*R*=H), эти соединения являются чрезвычайно устойчивыми по отношению к

всем реагентам и могут быть отнесены к кл. матических соединений, в то время как боразины и их производные только приближаются к ним.

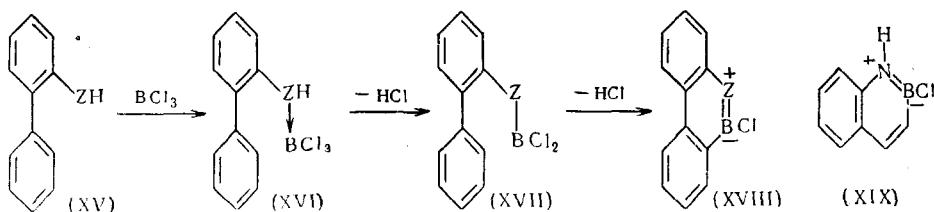
Боразин и его аналоги, бороксины (XIII), также могут рассматриваться как производные бензола, образованные путем замещения в нем всех углеродных атомов парами: $-^+NH=BH^-$ или $-^+O=BR^-$. Однако, благодаря значительной локализации зарядов в этих соединениях, они проявляют только очень слабые ароматические свойства. Они легко вступают в мягких условиях в реакции присоединения, образуя аналоги циклогексана, которые, в свою очередь, расщепляются избытком реагента. Боразины присоединяют 3 моля хлористого водорода с образованием боразана (XII), который с избытком хлористого водорода превращается в дихлорборан и NH_4Cl^6 . Бороксины (XIII) еще менее устойчивы и при обработке водой, подобно простым ангидридам, образуют борную кислоту (XIV). Напротив, лишь одна группа $-^+NH=BR^-$ или $-^+O=BR$ в цикле сообщает молекуле ароматический характер. Простые боразарены и бороксарены до сих пор неизвестны, но получено и изучено большое число их бензо- и дibenзопроизводных.

Наименование этих соединений представляет значительные затруднения, так как стандартная химическая номенклатура не учитывает зарядов, что, в данном случае, весьма важно. В соответствии с Ring Index их следует назвать так же, как производные 1,2-дигидробензола; например, VIII нужно называть 1,2-дигидро-1,2-азaborином, а X — 9,10-дигидро-9-аза-10-борафенантреном. Однако это не учитывает существенного факта, что эти соединения являются изоэлектронными аналогами ароматических углеводородов, а не их дигидропроизводных. Условность, допускаемая здесь, является развитием взглядов Дьюара и Дитца²¹, которые пользуются термином производные изоэлектронного углеводорода с внесением префикса «аро» для обозначения ароматичности системы. Согласно этому VIII₆ следует называть 2,1-боразарен, IX₆ — 2,1-бороксарен и X — 10,9-боразарофенантрен.

В настоящее время синтезированы две главные группы боразаренов: 1) 2,1-боразарены, в которых два гетероатома связаны между собой, и 2) 4,1-боразарены, в которых два гетероатома разделены винильной группой. Обе группы соединений будут рассмотрены отдельно.

Б. Получение 2,1-боразаренов

Существует основной метод, приводящий к образованию циклических систем. В инертном растворителе фенолы и первичные ароматические амины (XV) ($Z=O$ или NH) образуют с BCl_3 комплекс (XVI), который при нагревании теряет одну молекулу хлористого водорода и превращается в фенокси- или анилинодихлорборан (XVII). Эти соединения претерпевают циклизацию, если позволяет геометрия системы, с образованием шестичленного цикла (XVIII):



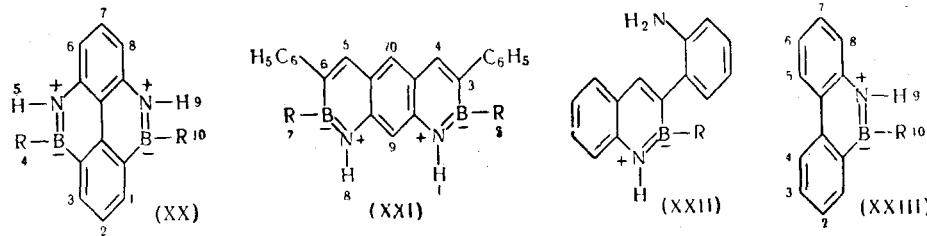
Легкость, с которой протекают эти реакции, зависит от легкости образования катиона $-ZB^+Cl$ и от активности атакуемого положения.

В случае борьбы, по-видимому,

(XV) — (XVIII) ($Z = NH$) реакция протекает: образование комплекса **XVI** происходит в растворе. При кипячении раствора комплексов образуется (2-бифенилиламино)-ди- σ -дихлорборана. Последняя стадия — циклизация — проходит в отсутствие растворителя и катализатора²⁰. Стадия циклизации протекает для 9-борокарбонатренов (XV) — (XVIII) и разаронафталин (XIX) образуется неподтвержденный комплекс σ -аминостирола с BCl_3 в бензоле; это не требуется²¹ и анилинодихлорборан

Были описаны два примера двойной циклизации²³. 4,10-Дибор-5,9-диазаропирены (XX) ($R = C_6H_5$, т. пл. 200—202°) и 3,6-дифенил-2,7-дибор-1,8-диазароантрацены (XXI) ($R = C_6H_5$, т. пл. 270° и $R = H$, т. пл. 211°) были получены из соответствующих диаминов. Однако, ни 2,2'-диаминобифенил²³, ни *транс*-2,2-диаминостильбен не вступают в двойную циклизацию. Первое соединение вообще не образует бор-содержащего продукта, в то время как второе, даже в присутствии большого избытка реагента, образует лишь производные 3-(*o*-аминофенил)-2,1-боразаронафтилина (XXII) ($R = C_6H_5$, т. пл. 142°)²⁴. Благоприятные пространственные факторы для циклизации первого соединения и двойной циклизации второго, подавляются дезактивированием по отношению к электрофильному воздействию.

Циклические хлорсодержащие соединения типа **XVIII** или **XIX** легко превращаются в другие производные, так как хлор очень активен и легко замещается. Гидролиз **XIII** приводит к получению свободной кислоты ($R=OH$), литийалюминийгидрид восстанавливает **XIII**, с образованием гидрида ($R=H$), а реактивы Гриньара позволяют получать алкильные и В-арильные производные²⁰. Последние соединения также могут быть получены из кислот, ангидридов или алкилэфиров нуклеофильным замещением у бора²⁵.



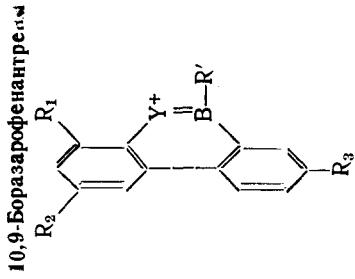
В-Фенильные соединения также могут быть получены непосредственно из фенилбордихлорида и амина или фенола с выходами не более 50—60%²⁰. Свойства полученных соединений представлены в табл. 2.

В. Свойства 10,9-боразарофенантренов

1. Физические свойства

10,9-боразарофенантрены (и большинство других боразаренов) являются, за небольшим исключением (см. ниже), чрезвычайно устойчивыми бесцветными кристаллическими веществами с отчетливыми температурами плавления. Они легко растворяются в обычных органических растворителях и кристаллизуются из эфира или легкого петролейного эфира. Их можно хроматографировать на окиси алюминия без разложения, и их свойства позволяют разделять их в целях очистки.

ТАБЛИЦА 2



R ₁	R ₂	R ₃	Y	R'	Т. пл. или т. кип., °С	Давление мм рт. ст.	Ссылки на литературу
H	H	H	NH	H	69—70 103—104	220,23	
H	H	H	NH	C ₂ H ₅	77—78	0	
H	H	H	NH	C ₆ H ₅	110—111,5	20	
H	H	H	NH	Cl	93—94	20	
H	H	H	NH	OH	169—170°	20	
H	H	H	NCH ₃	CH ₃	117—118	26	
H	H	H	NCH ₃	C ₂ H ₅	122,5—123,5	26	
H	H	H	NCOOC ₂ H ₅	CH ₃	160	0,3	
H	H	H	NCOOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	143—145	27	
H	H	H	NH	CH ₃	170—175	0,5—0,6	
H	H	H	NH	CH ₃	80—87	28	
H	H	H	NH	CH ₃	98—99	28	
H	H	H	NH	CH ₃	165—166	28	
Cl	H	Cl	NH	CH ₃	209—210	28	
H	NO ₂	H	NO ₂	CH ₃	137—138	28	
H	NH ₂	H	NH ₂	CH ₃ CO	125—126	28	
H	NH ₂	H	NH ₂	CH ₃ CO	164—165	29	
CH ₃ CO	NO ₂	H	NO ₂	CH ₃ CO	205—207	29	
H	NO ₂	H	NO ₂	CH ₃ CO	266—267	28	
NH ₂	H	H	NH ₂	CH ₃ CO	300	28	
Cl	NH ₂	H	NH ₂	CH ₃ CO	195—196	28	
CH ₃ CO	Cl	H	Cl	CH ₃ CO	218—220	28	
NH ₂	Br	H	Br	CH ₃ CO	233—235	29	
Cl	Cl	H	Cl	CH ₃ CO	350	29	
NO ₂	H	NO ₂	H	CH ₃ CO	263—264	28	
H	NO ₂	H	NO ₂	CH ₃ CO	240—242	29	
CH ₃ CO	Cl	H	Cl	CH ₃ CO	295—296	30	
NH ₂	Br	H	Br	CH ₃ CO	285—286	28	
Cl	Cl	H	Cl	CH ₃ CO	155—156	28	
NO ₂	H	NO ₂	H	CH ₃ CO	237—238	28	
H	NO ₂	H	NO ₂	CH ₃ CO	54—55	25	
CH ₃ CO	H	H	H	CH ₃ CO	125—126	28	
Cl	H	H	H	CH ₃ CO	210—211	29	
NH ₂	H	H	H	CH ₃ CO	205—206	22	
Br	Br	H	H	CH ₃ CO	205—206	22	
Br	Br	H	H	CH ₃ CO	115—120 разл.	22	
Br	Br	H	H	CH ₃ CO	63,5—64,5	22	
Br	Br	H	H	CH ₃ CO	82—83	22	
Br	Br	H	H	CH ₃ CO	279—280,5	22	
Br	Br	H	H	CH ₃ CO	>310	22	
				OC ₂ H ₅	141—142		

Характерное для боразаренов является сходство их УФ-спектров со структурами аналогичных изоконъюгированных ароматических углеводородов. Одно и то же отличие от спектров исходных нециклических продуктов. Например, спектр **XXIII** ($R=H$) довольно близко совпадает со спектром фенантрена в положениях главных связей, хотя интенсивность α -связи при $275 \text{ m}\mu$ в **XXIII** гораздо сильнее, чем у фенантрена²⁰. Такое соотношение нормально для ароматических гетероциклов и изоконъюгированных углеводородов и находит теоретическое объяснение^{31, 32}. Сходство между боразарофенантреном и фенантридином выражено еще более сильно и хорошо подтверждает наличие ароматичности у этих соединений бора.

10-Окси-10,9-боразарофенантрен (**XXIII**) ($R=OH$) растворяется в щелочах и является слабой кислотой. Кислотность его не увеличивается при добавлении маннита³³.

2. Химические свойства

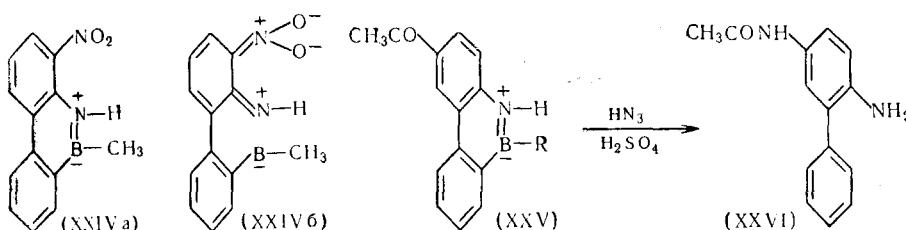
а. Электрофильное замещение. Боразарофенантрены легко подвергаются реакциям электрофильного замещения, типичным для ароматических соединений: нитрованию, хлорированию, бромированию и ацетилированию по Фриделю — Крафтсу. Наиболее активны положения 6 и 8; в более жестких условиях были получены 2,6,8-тризамещенные продукты. Данные суммированы в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Электрофильное замещение 10,9-боразарофенантренов (**XXIII**)

Реагенты, моли	Условия (растворитель, катализатор)/ t , °C	R в XXIII	Ориентация при замещении, образующихся изомеров, %				Ссылки на литературу
			6-	8-	6,8-	2,6,8-	
Cl ₂ (1)	CH ₃ COOH/25	CH ₃	—	58	—	—	28
CH ₃ COCl (1)	CS ₂ /AlCl ₃ /0	CH ₃	42,4	—	17,4	—	29
HNO ₂ (1)	(CH ₃ CO) ₂ O/0	CH ₃	33	63	—	—	28
Cl ₂ (2)	CH ₃ COOH/25	OH	—	—	75	—	30
Cl ₂ (3)	CH ₃ COOH/90—100	OH	—	—	—	80	30
Br ₂ (2)	CH ₃ COOH/50—80	OH	—	—	80	—	30
CH ₃ COCl (1)	CS ₂ /AlCl ₃ /25	OH	46,7	—	17,8	—	29
HNO ₃ (1)	CH ₃ COOH/0	OH	29	57	—	—	28

При нитровании 10-метил-10,9-боразарофенантрена (**XXIII**) ($R=CH_3$) в качестве побочного продукта образуются различные количества 10-окси-8-нитро-10,9-боразарофенантрена, что указывает на окисление В-метильной группы 10-метил-8-нитро-(0,9-боразарофенантрена) (**XXIVa**) нитрующей смесью²⁸. Это действие не является неожиданным, так как присутствие нитро-группы в *o*-положении к —NH — понижает электронодонорную силу последней, что дестабилизирует атом бора, облегчая его окисление. По-видимому, в молекуле преобладает структура **XXIVb**.

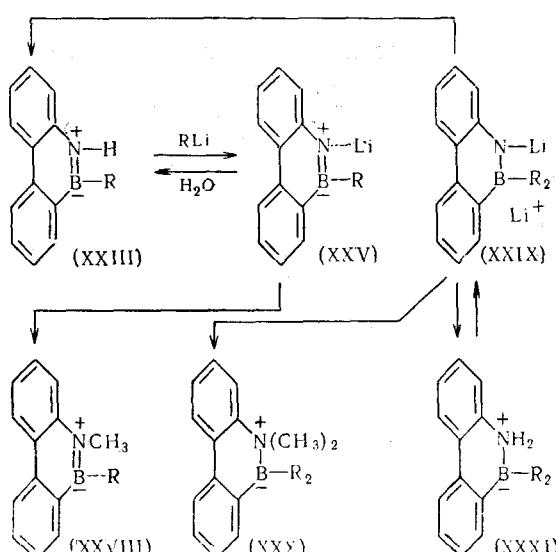


Ориентация заместителей в замещенных производных показывает полное совпадение с предсказаниями, сделанными на основе расчетов методом молекулярных орбит ²⁸. Отсутствие 8-изомера приmonoацетилировании как 10-метил-, так и 10-оксиборазарофенантренов, может быть объяснено образованием аддукта борсодержащего соединения и хлористого алюминия, который вступает в положение 8. 6-Ацетильные производные неблагоприятны для образования аддукта и поэтому они не вступают в дальнейшее замещение ²⁹.

Положение заместителей в продуктах замещения определялось двумя методами: 1) прямым синтезом: этот метод применим лишь к бром- и хлорборазарофенантренам, которые были синтезированы из соответствующих хлор- и бром-2-аминобифенилов; 2) разложением: концентрированная серная кислота полностью превращает боразарофенантрены в 2-аминобифенилы. Эта реакция обычно протекает на холода с хорошим выходом и является удобным способом для установления положения заместителя. Применение второго метода было использовано для идентификации 6-ацетилборазарофенантренов (XXV), соединений, с которыми была осуществлена реакция Шмидта. Она сопровождалась одновременным элиминированием бора, превращением ацетильной группы в ацетамино-группу и образованием 5,5-ацетамило-2-аминобифенила (XXVI) с 80% выходом ²⁹. Было найдено, что из моноацетильных и диацетильных соединений с трудом элиминируется бор при обработке серной кислотой; среди полученных соединений бора эти производные являются самыми кислотоустойчивыми.

Нитроборазарофенантрены были восстановлены до аминоборазарофенантренов гидразингидратом и гидрированием на Pd/C; амины не вступают в реакцию Зандмейера ²⁸.

б. Реакции с нуклеофильными реагентами. Так как азот в В-метил- и В-фенил-10,9-боразарофенантренах обладает частичным положительным зарядом, эти соединения способны к реакциям нуклеофильного замещения у атома азота подобно тому, как это имеет место у карбазола ³⁴. Легкость, с которой водород 10-метилборазарофенантрена замещается при действии окиси дейтерия в присутствии дейтероокиси натрия, показывает, что водород в амино-группе обладает кислотными свойствами. Взаимодействие с одним молем органического соединения лития дает N-литийпроизводное (XXVII), которое было превращено в 9,10-диметил-

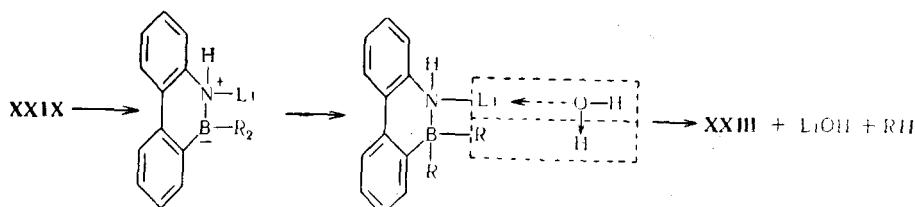


10,9-боразарфата. В-Фени

.Х.IVIII) ($R=CH_3$) действием диметилсульфата. В-Фенилине реагирует аналогично²⁶. Прямое метилирование неизвестно; щелочной раствор диметилсульфата не реагирует, а диазометан соединениями бора катализически разлагался до полиметиленов.

В присутствии избытка литийорганического соединения, образуется окрашенный раствор (в эфире), который, вероятно, содержит соль **XXIX**. Взаимодействие **XXVII** или **XXIX** с водой приводит к получению исходного боразарофенантрена (**XXIII**); взаимодействие **XXIX** с диметилсульфатом дает 10,10-дизамещенный 9,9-диметил-9,10-дигидро-10,9-боразарофенантрен (**XXX**). Карбонилирование **XXVII** и гидролиз приводят снова к образованию боразарофенантрена (**XXIII**), но та же реакция с **XXIX** дает 10,10-дизамещенный-9,10-дигидро-10,9-боразарофенантрен (**XXXI**).

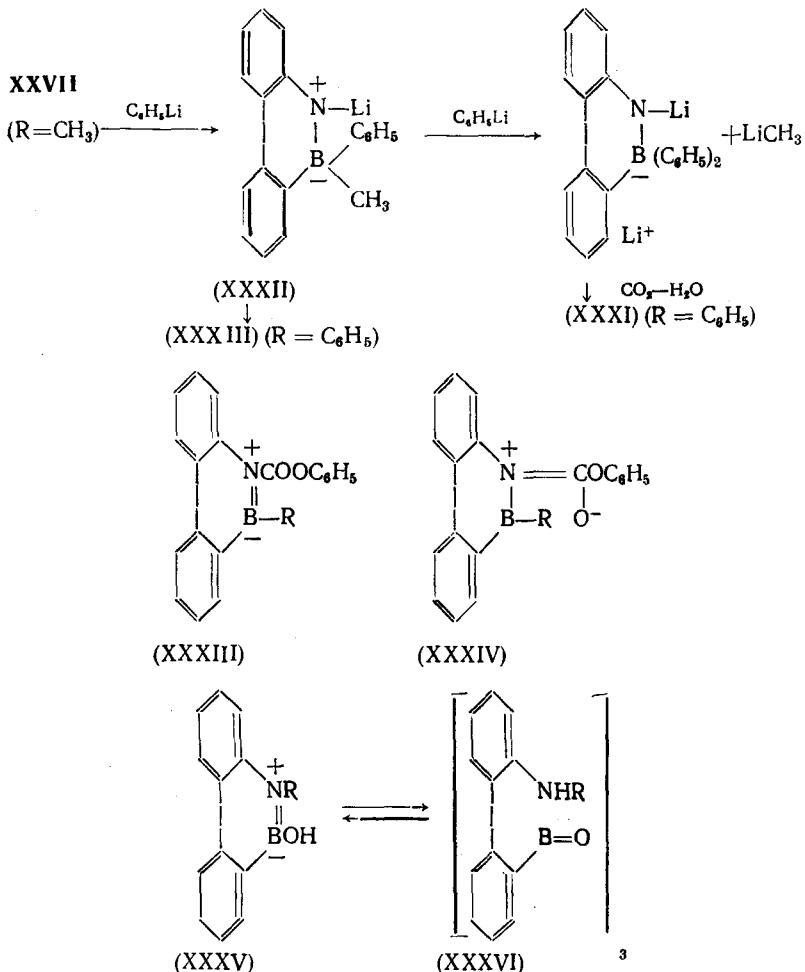
Последняя реакция, несомненно, протекает через образование неустойчивых N-карбоновых кислот, которые подвергаются самопроизвольному декарбоксилированию с образованием или боразарофенантрена, или дигидроборазарофенантрена. Заметный гидролиз **XXIX** до **XXIII** с потерей В-алкильной или В-арильной группы протекает в две стадии: первая — быстрый гидролиз иона литиевой соли, вторая — медленный процесс дисмутации.



Дигидроборазарофенантрены (**XXX**) ($R=CH_3$, т. пл. 108—109°; $R=C_6H_5$, т. пл. 224—226°) и (**XXXI**) ($R=CH_3$, т. пл. 136°; $R=C_6H_5$, т. пл. 232°) — очень интересные соединения нового типа. Они достаточно термически устойчивы и не диспропорционируют, как это можно было предполагать для **XXXI** ($R=CH_3$), который можно рассматривать как замещенный диметилфенилборан. Они не подвергаются автоокислению и не являются явными основаниями, хотя концентрированные кислоты их разрушают. Эти свойства указывают на то, что в этом случае имеется очень сильная донорная связь — $+NR_2$ — $-BR_2$. Обработка **XXXI** избытком органического соединения лития дает **XXIX**, который при гидролизе водой снова превращается в **XXIII**²⁶.

Для нормального протекания этих реакций R в литийорганическом соединении должен быть одинаковым с заместителем у атома бора в боразарофенантрене. Если они разные, то происходят реакции замещения. Так, В-метилборазарофенантрен был превращен в В-фенилборазарофенантрен просто при прибавлении 2 молей фениллития к эфирному раствору с последующим гидролизом. Если был использован большой избыток фениллития, и продукт затем перед гидролизом подвергали карбонилированию, главным продуктом являлся 10,10-дифенил-9,10-дигидро-10,9-боразарофенантрен (**XXXI**) ($R=C_6H_5$). Так как связь X—C_{sp}², присущая в фенильных соединениях, прочнее связи X—C_{sp}³, имеющейся в В-метильных соединениях³⁵, нельзя счесть неожиданным, что фенил вытесняет метил, а также то, что в промежуточном соединении **XXXII** метил гидролизуется раньше чем фенил.

Взаимодействие 9-литий-10,9-боразарофена (XXVII) с этиловым эфиром хлоругольной кислоты приводит к образованию 9-карбетокси-10,9-бетокси-10,9-боразарофенантрена (XXXIII), который легко подвергается автоокислению с потерей группы R и образованием XXXV ($R=COOC_2H_5$).



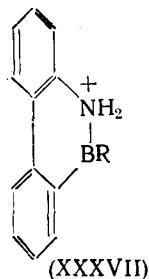
Эта реакция аналогична окислению 8-нитро-10-метилборазарофенантрена (см. стр. 755), она возможна лишь благодаря присутствию сильной электрофильтральной группы, примыкающей к азоту и образующей, главным образом, структуры типа XXXIV. Нестабилизированный бор теперь становится способным к присоединению кислорода с образованием продукта автоокисления после перегруппировки. Действительно, был выделен продукт XXXVI ($R=COOC_2H_5$), который не содержал более замкнутого гетероцикла. По-видимому, в 10-окси-10,9-боразарофенантренах всегда существует равновесие между боразарофенантреном (XXXV) и замещенным ангидридом фенилборной кислоты (XXXVI); положение равновесия зависит от природы заместителя при азоте. Сильная электрофильтральная группа, как карбетокси-группа, ослабляет N—B-связь настолько, что наиболее устойчивой структурой становится ангидрид (XXXVI)²⁷.

Попытки получения 9-бензоилборазарофенантренов потерпели неудачу; единственным выделенным продуктом был ангидрид (XXXVI) ($R=C_6H_5CO$); по-видимому, 9-бензоил-боразарофенантрен так легко подвергается автоокислению, что не может существовать. Это также

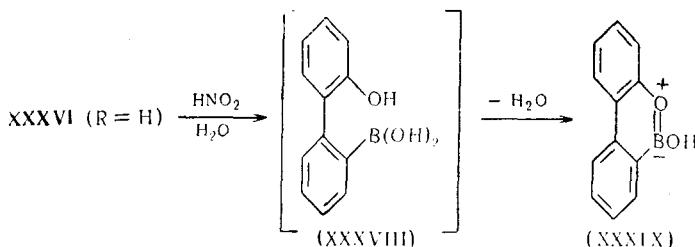
не является наименее стабильным, так как бензоильная группа обладает более сильным электрономагнитным характером, чем карбетокси-группа²⁷.

в. Другие. Боразарофенантрены, при отсутствии сильных дестабилизирующих групп, являются очень устойчивыми к действию воздуха, оснований, кислот и температуры. 10-Окси-10,9-боразарофенантрен и 10,9-боразарофенантрен не изменяются при кипячении с водной щелочью²⁰, замещенный гидрид бора не изменялся при хранении в твердом состоянии на воздухе в течение более года при комнатной температуре, однако он легко подвергался гидролитическому окислению в растворе, катализируемом кислотой или щелочью²⁵.

Действие сильной кислоты (9 N соляная кислота) на боразарофенантрены приводит к протонированию последних, сопровождающемуся потерей конъюгации и образованием, по-видимому, **XXXVII**³⁶.



10-Окси-10,9-боразарофенантрен (**XXXV**) ($R=H$) был превращен в 10-окси-10,9-бороксарофенантрен (**XXXIX**) с 50%-ным выходом обработкой азотистой кислотой в среде уксусной кислоты и последующим кипячением с водой. Механизм этой реакции неясен, возможно, она протекает через образование борного ангидрида (**XXXVI**) ($R=H$), небольшие количества которого присутствуют в равновесии с боразарофенантреном; в условиях реакции он может превращаться в 2-окси-2'-бифенилборную кислоту (**XXXVIII**), в которой самопроизвольно замыкается кольцо, с образованием оксибороксарофенантрена³⁶:



Г. 10,9-Бороксарофенантрены

10,9-Бороксарофенантрен был получен из 2-оксибифенила по общему способу получения 2,1-боразаренов (раздел III, Б), его свойства включены в табл. 2. Единственными устойчивыми производными этого типа соединений являются те, в которых атом бора содержит в качестве заместителя гидроксильную группу, создающую дополнительную стабилизацию за счет внутреннего сопряжения. В—Н и В-алкилпроизводные неизвестны и даже 10-фенилбороксарофенантрен легко подвергается гидролитическому окислению в растворе. 10-Окси-10,9-бороксарофенантрен (**XXXIX**) дает 2-оксидифенил при действии на него едкого кали и 2,2'-диоксибифенил при окислении перекисью водорода; он устойчив к действию водных кислот и щелочей и не изменяется на

воздухе²². Это соединение обладает наибольшей стабильностью среди оксиборазаренов, оно обнаруживает возрастание сложности при добавлении маннита. Модели показывают, что бороксарофенантреновый цикл более напряжен, чем боразарофенантреновый; объяснение низкой устойчивости первого заключается в том, что в щелочи или в присутствии маннита оксибороксарофенантрен образует более стабильный ион тетраэдрического бората (см. стр. 775) ³³.

Бромирование **XXXIX** в ледяной уксусной кислоте дает 6,8-дигром-10-окси-10,9-бороксарофенантрен; избыток брома приводит к образованию 2,6,8-трибромпроизводных. Эта реакция аналогична замещению в исходном 10-окси-10,9-боразарофенантрене ²².

Д. 2,1-Боразаронафтилины и 1,2-бороксаронафтилины

О получении боразаронафтилинов уже упоминалось (раздел III, Б). По своим свойствам (стабильность и реакционная способность, УФ-спектры, соответствующие спектрам изоконъюгированных нафталинов) боразаронафтилины сходны с боразарофенантренами. Родоначальное соединение **XL** ($R=H$) устойчиво к действию кислот, в отличие от 10,9-боразарофенантрена ²¹. Свойства известных производных с этой циклической системой приведены в табл. 4.

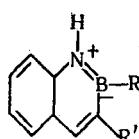
2-Метил-2,1-боразарофенантрен (**XL**) ($R=CH_3$) бромируется в положение 3; в качестве побочного продукта было получено небольшое количество *o*-амино- ω -бромстирола. Хлорирование протекает аналогично,

при этом образуются большие количества побочного продукта *o*-амино- ω -хлорстирола. Предполагают, что замещение идет через образование π -комплекса из боразаронафтилина и иона хлора или брома ³⁷.

Бис-(2,1-боразаро-2-нафтил)-ангидрид (**XL**) ($R=O/2$) оказался устойчивым в условиях, в которых обычные стиролы восстанавливаются (натрий в этаноле), но восстанавливается до бис-(3,4-дигидро-2,1-боразаро-2-нафтил)-ангидрида (**XLI**) ($R=H$, т. пл. 87,5—89°), при действии натрия в бутаноле. Это вещество образует N-ацетильное производное при обработке уксусным ангидридом **XLI** ($R=CH_3-CO$, т. пл. 280—282°); боразаронафтилин не реагирует подобным образом.

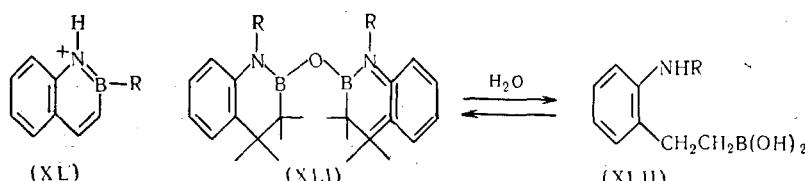
2,1-Боразаронафтилины

ТАБЛИЦА 4

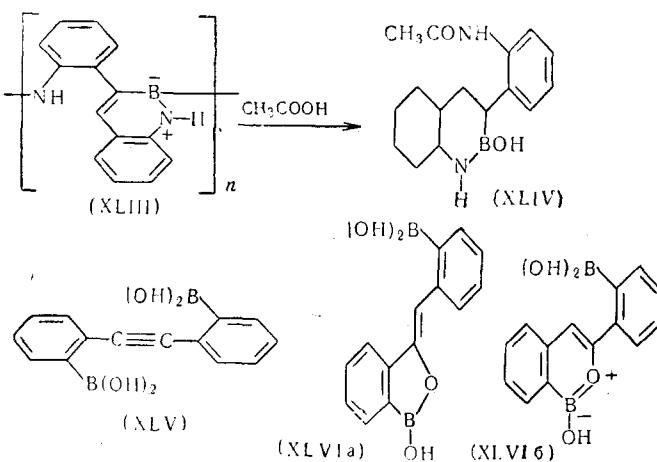


R'	R	Т. пл., °C	Ссылки на литературу
H	H	100—101	21,25
H	CH_3	73—74	21,25
H	C_6H_5	137,5—139	21
H	Cl	72—74	21
H	O/2	198—200	21
H	OCH_3	57—58	25
Cl	CH_3	119—120,5	37
Cl	OCH_3	88—89,5	37
Br	CH_3	128—129,5	37

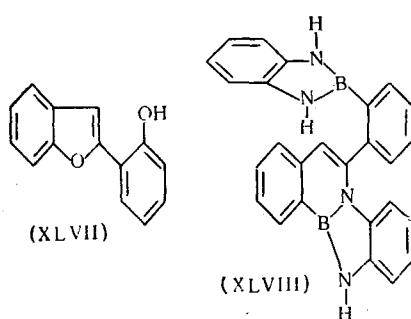
С водой оба эти соединения реагируют одинаково с раскрытием цикла и образованием **XLI** ($R=H$ или CH_3CO) ³³. Ненасыщенные ароматические боразаронафтилины устойчивы к действию кислот и щелочей, в чем наглядно проявляется разница между боразаренами и циклическими амидами.



и двойную циклизацию *транс*-2,2'-диаминостильбену к исчезновению лишь 3-замещенных боразаронафталинов (раздел 6); при применении треххлористого бора после гидролиза образуется, по-видимому, полимер **XLIII**, который обработкой уксусной кислотой был превращен в 5-(*o*-акетамидофенил)-2-окси-2,1-боразаронафталин (**XLIV**). При разработке 3-(*o*-аминофенил)-2-фенил-2,1-боразаронафталина (**XXII**) ($R = C_6H_5$) хлористым алюминием в тетралине при высоких температурах происходит дифенилирование, приводящее после гидролиза к образованию полимера **XLIII**. Эта необычная реакция, вероятно, протекает путем обмена групп между алюминием и бором²⁴:



Летзингер и Нази³⁸ нашли, что 2,2'-толандиборная кислота (**XLV**) изомеризуется в присутствии щелочи или иона тартрата в устойчивое новое гетероциклическое соединение, которому они приписали структуру **XLVIa** по аналогии с 1,3-дегидро-1-окси-2,1-бензоксаборолами (раздел VI, Б). Из **XLVIa** элиминируется бор при действии перекиси водорода, с образованием 2-(оксифенил)-бензофурана (**XLVII**), при обработке водой при 200° **XLVIa** превращается в дезоксибензоин. Дьюар и Дитц²² отметили, что структура **XLVIb**, включающая ароматический гетероцикл, лучше согласуется со свойствами соединения. Взаимодействие **XLVI** с *o*-фенилендиамином дает производное с т. пл. 227,5–228°, которому может быть приписана структура **XLVIII**. 2-Толанборная кислота, *o*-стирилборная кислота и *цис*-2,2'-стильбендиборная кислота не изомеризуются³⁹.



Е. 4,10-Дибор-5,9-диазаропирены и 2,7-ди

Были получены производные упомянутых систем XX и XXI (раздел III, Б) и изучены их УФ

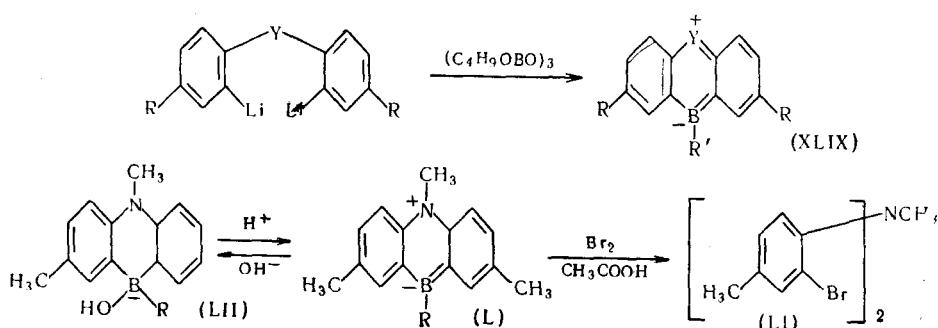
²⁴

систем

Ж. 4,1-Боразарены (10,9-боразароантрацены и 10,9-бороксароантрацены)

Известно лишь два типа 4,1-боразаренов, производных 10,9-боро-зароантрацена (XLIX) ($R=R'=H$, $Y=NH$) и 10,9-бороксароантрацена (XLIX) ($R=R'=H$, $Y=O$). Они были синтезированы действием *n*-бутилового эфира метаборной кислоты на 2,2'-дилитийдифениламин или дифениловый эфир. По этой реакции образуется 10-окси-10,9-бороксароантрацен (XLIX) ($R=H$, $R'=OH$, $Y=O$, т. пл. 285°)⁴⁰, из дифенилового эфира и бис-3,6,9-триметил-10,9-боразаро-10-антрацинил (L) ($R=O/2$, т. пл. $244-245^\circ$); производное этаноламина (L) ($R=OCH_2CH_2NH_2$, т. пл. $223-224^\circ$) из дифениламина (LI). Взаимодействие L ($R=O/2$) с фенилмагнийбромидом дает 10-фенил-3,6,9-три-метил-10,9-боразароантрацен (L) ($R=C_6H_5$, т. пл. $114-115^\circ$)⁴¹.

Ультрафиолетовые спектры 10-окси-10,9-бороксароантрацена и 10,9-боразароантраценов (L) аналогичны спектрам ксантона⁴⁰, акридинов и антраценов⁴¹ соответственно:



Боразароантрацены менее устойчивы, чем боразарофенантрены, так, В—Н и В-алкилпроизводные первых не могут быть получены вследствие быстрого окисления (с образованием L, $R=O/2$); даже В-фенильное соединение в растворе подвергается быстрому гидролитическому окислению, в результате которого образуются те же продукты (см. 10,9-бороксарофенантрены, раздел III, Г).

Действие брома в уксусной кислоте на L ($R=O/2$) вызывает элиминирование бора и приводит к образованию 2,2'-дигалоген-4,4'-N-триметилдифениламина (LI). Добавление щелочи к спиртовому раствору ангидрида L ($R=O/2$) или к В-фенильному соединению L ($R=C_6H_5$) вызывает большой батохромный сдвиг в УФ-спектре. Это явление исчезает при добавлении кислоты и может быть отнесено к влиянию гидроксильного иона на бор, что вызывает образование комплекса (LII), в котором атом бора становится тетраэдрическим, а сопряжение пропадает⁴¹. Аналогично ведет себя и бороксароантрацен (XLIX) ($R=H$, $R'=OH$, $Y=O$); 2,1-боразарены проявляют малый батохромный сдвиг при добавлении щелочи. Причина этого заключается в том, что бор в гетероароматическом цикле значительно более стабилизирован за счет связанной с ним NH-группы (или кислорода), чем за счет двойной связи в случае удаления одной из этих групп.

Так как оксигенантренены, можн
ности будут ус

чтены менее устойчивы, чем боразарофенантренены, что бороксароантрацены по стабильности будут ус

3. Ароматичность боразаренов

Ароматическая стабилизация этих циклических систем доказана необычной устойчивостью в них тригонального атома бора по отношению к реагентам, к которым он обычно весьма активен, его ультрафиолетовыми спектрами и типичными для ароматических соединений реакциями электрофильного замещения, в которых они участвуют. Наиболее устойчивыми соединениями являются такие, в которых стабилизованный гетероатом примыкает к атому бора; азот является более эффективным стабилизатором, чем кислород. Это не неожиданно, так как кислород, будучи более электроотрицательным, чем азот, не может принять участия в образовании структур типа $-^+O=-BR-$, которые легко образует азот. Стабилизация азотом может быть сильно ослаблена при замещении иминного водорода сильно электрофильными группами, которые уменьшают роль такой структуры $-^+NR=-BR'$ и способствуют тому, что заместители у атома бора становятся менее стойкими к гидролитическому окислению. Невозможность получения устойчивых $B-N$ или B -алкильных производных бороксароантренов и боразароантраценов также определяется отсутствием стабилизации атома бора в них; если бор не может стабилизироваться за счет дополнительного обратного сопряжения, он будет окисляться.

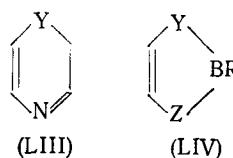
Таким образом, наиболее устойчивы те соединения, в которых атом бора связан в гетероароматическом цикле с двумя углеродными атомами и одним азотным. Соединения, в которых бор связан с одним углеродным и двумя гетероатомами, менее устойчивы и легко подвергаются разрушению по связи $B-X$ (раздел IV). Имеются также основания предполагать, что B -окси-2,1-боразарены, например, 10-окси-10,9-боразарофенантрен, может существовать, по крайней мере в малых количествах, в нециклической форме.

IV. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ЦИКЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ БОР И ДВА ДРУГИХ ГЕТЕРОАТОМА (1,3,2-ДИГЕТЕРОБОРОЛЫ И БОРДИГЕТЕРОАЗАРЕНЫ)

A. 1,3,2-Дигетероборолы. Введение

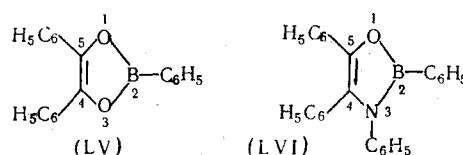
По аналогии с ароматическими имидазолами, оксазолами и тиазолами (LIII) ($Y=NH$, O или S), пятичленные циклы типа LIV ($Y, Z=NH$, O или S), в которых каждый гетероатом имеет два π -электрона, должны обладать ароматическими свойствами. Известны лишь две моноциклические системы, но получены и исследованы некоторые бензопроизводные. Хотя этим соединениям посвящено немного работ, однако уже возможно сделать некоторые заключения. Их обычно получают взаимодействием α -диамино-, α -диокси- и т. п. производных бензола с бориновыми кислотами и, строго говоря, они являются циклическими эфирами и амидами бориновых кислот. 1,3,2-бензодигетероборолы (LVII) даже не приближаются по устойчивости к боразаренам; они очень легко подвергаются сольволизу и окислению с разрывом $B-Y$ и $B-Z$ -связей. Сходство свойств этих соединений со свойствами циклических эфиров и амидов указывает на то, что ароматическая стабилизация в них очень мала, вследствие слабости связей $B-N$ и $B-O$ по сравнению с $B-C$ связями и возрастанием локализации заряда по сравнению с боразаренами (см. выше). Однако имеются достаточные основания предполагать у этих соединений наличие некоторой ароматичности; так, сходство их УФ-спектров со спектрами изосопряженных

гетероциклов, не содержащих бора⁴². Они отдельно от циклических эфиров и амидов:



Б. 1,3,2-Диоксаборол и 1,3,2-оксазаборол

2,4,5-Трифенил-1,3,2-диоксаборол (**LV**) (т. пл. 112—113°) был получен при азеотропной перегонке раствора бензоина и фенилборной кислоты в толуоле⁴³. УФ-спектр указывает на наличие ароматичности в цикле, соединение окисляется до бензила быстрее, чем бензоин. Оно более устойчиво к гидролизу и не реагирует с *o*-фенилендиамином, превращаясь в **LVII** ($Y=Z=NH$, $R=C_6H_5$); с анилином образует **LVI**:

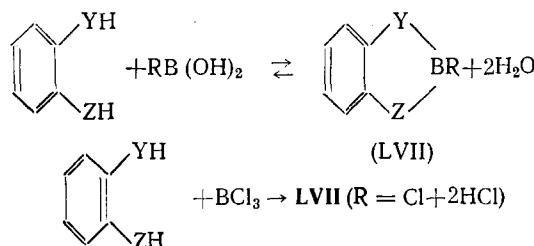


2,3,4,5-Тетрафенил-1,3,2-оксазаборол (**LVI**) (т. пл. 183—185°) был получен при взаимодействии бензоина и анилина с фенилборной кислотой в толуоле наряду с небольшими количествами **LV**⁴³. Это соединение также легко подвергается окислению и гидролизуется при кристаллизации из водного этанола, давая фенилборную кислоту и моноанил бензоина; последний не реагирует с фенилборной кислотой с образованием **LVI**.

В. 1,3,2-Бензодигетероборолы

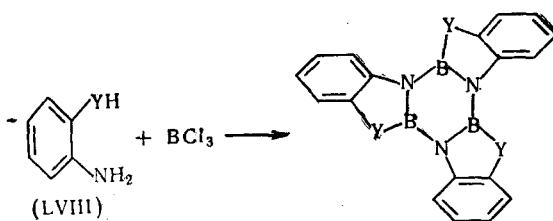
1. Получение

а. Эти соединения (LVII) легко получаются взаимодействием о-дизамещенных производных бензола: о-фенилendiамина, о-аминофенола, пирокатехина или тиопирокатехина и соответствующей борной кислоты^{10, 11, 44}. Реакция обратима и иногда необходимо удалять выделяющуюся в процессе реакции воду в виде азеотропной смеси с бензолом или толуолом; однако в ряде случаев хорошие выходы были достигнуты уже при смешивании растворов исходных веществ:

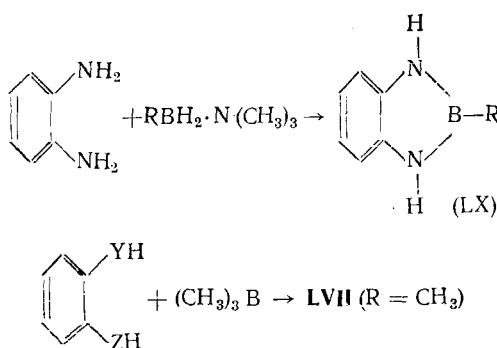


б. *o*-Фенилендиамин, пирокатехин и подобные соединения, содержащие активный водород, реагируют с треххлористым бором на холода с образованием комплексов; при нагревании они выделяют две молекулы хлористого водорода и превращаются в бензоборол (LVII) ($R=Cl$). Хлор в LVII ($Y=Z=NH$, $R=Cl$) очень реакционноспособен и может

быть замещены арильными группами действием соответствующих реагентов BCl_3 . Фенилбородихлорид, использованный вместо треххлорбора, дает непосредственно В-фенилбензоборол (LVII) ($R=C_6\text{H}_5$)⁴⁵. Если комплекс *o*-замещенного анилина (LVIII) и треххлористого бора нагревать в хлорбензоле, то реагируют оба водорода амино-группы, образуя, например, с LVIII ($Y=\text{NH}$), 5Н, 12Н, 19-Н-трис-(бензо-1,3,2-диазабороло)-боразин (LIX) ($Y=\text{NH}$)⁴⁶; эти соединения высокоплавки и нерастворимы в инертных растворителях ниже 120°. Взаимодействие эфиров борной кислоты с *o*-фенилендиамином при 150° также дает LIX ($Y=\text{NH}$)⁴⁷:



в. Комpleксы алкилборанов с trimетиламином реагируют с *o*-фенилендиамином, образуя 1,3,2-бензодиазаборолы (LX)⁴⁸. В-метилбензоборолы (LVII) ($R=\text{CH}_3$) были получены обработкой trimетилборана соответствующими дизамещенными производными бензола при 280—300° в запаянной трубке⁴⁹:



г. Эфир фенилборной кислоты и диэтилтартрата легко реагирует на холоду с *o*-фенилендиамином, образуя 2-фенил-1,3,2-бензодиазаборол (LX) ($R=C_6\text{H}_5$)⁴⁴. Эта реакция переэтерификации может быть значительно расширена.

2. 1,3,2-Бензодиазаборолы (LX).

Спектр 2-фенил-1,3,2-бензодиазаборола (LX) подобен спектру 2-фенилбензимидазола⁴². Изменение природы заместителя в положении 2 изменяет, в основном, интенсивность главных полос и оказывает лишь вторичное влияние на их положение¹⁰. Замещение в положении 5 предоставляет большие возможности; электроно-донорные группы дают батохромный сдвиг, а электроно-акцепторные группы дают гипсохромный сдвиг. Это явление было интерпретировано как результат изменений в порядке связей $B-\text{N}$, вызываемых присутствием различных заместителей¹⁰.

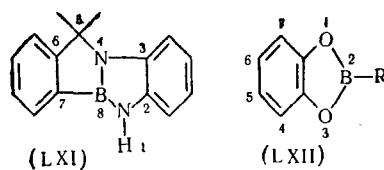
Бензодиазаборолы были использованы для выделения и характеристики алкилборных кислот, так как они более устойчивы, чем кислоты. Температуры плавления всех 1,3,2-бензодигетероборолов представлены в табл. 5. 2-Фенил-1,3,2-бензодиазаборол (LX) ($R=C_6\text{H}_5$) легко подвергается сольволизу, особенно в присутствии кислот; в отличие от

ТАБЛИЦА 5

1,3,2-Бензодигетероборолы (LXII)

Y	Z	R'	R	T. пл. или т. кип., °C	мм пр. ст.	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7
NH	NH	H	H	79—80		45
NH	NH	H	Cl	320		45
NH	NH	H	CH ₃	94, 98, 99		45, 49
NH	NH	H	n-C ₃ H ₇	92—94, 102—103		10, 48
NH	NH	H	i-C ₃ H ₇	124—126		48
NH	NH	H	n-C ₄ H ₉	86—86, 5; 66—67		44, 45, 48
NH	NH	H	вт.-C ₄ H ₉	61—62		48
NH	NH	H	i-C ₄ H ₉	90—92		48
NH	NH	H	i-C ₄ H ₉	93—95		48
NH	NH	H	n-C ₅ H ₁₁	69—71		48
NH	NH	H	n-C ₆ H ₁₃	96—97		48
NH	NH	H	C ₆ H ₁₁	78—80		48
NH	NH	H	C ₆ H ₅ CH ₂	54—56		48
NH	NH	H	C ₆ H ₅	204—6; 212—4; 215—6		10, 42, 44, 45
NH	NH	CH ₃	C ₆ H ₅	224—225		10
NH	NH	CH ₃ O	C ₆ H ₅	138—140		10
NH	NH	Cl	C ₆ H ₅	183—184		10
NH	NH	O ₂	C ₆ H ₅	203—204		10
NH	NH	COOH	C ₆ H ₅	209—210		10
NH	NH	H	2, 4, 6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	141		55
NH	NH	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	258—258, 5; 242—243		19, 44
NH	NH	H	p-BC ₆ H ₄	232—233		44
NH	NH	H	p-ClC ₆ H ₄	219—221		10
NH	NH	H	p-O ₂ C ₆ H ₄	218—219		10
NH	NH	H	p-HOOC-C ₆ H ₄	281—282		10
NH	NH	H	8-Хинолинил	188—189		56
NH	NH	H	2-(Карбэтоксиамино)-2'-би-фенилл	156—157		27
NH	NH	H	(p-C ₆ H ₄) _{1/2}	—		54
NH	O	H	CH ₃	32—34		49
NH	O	H	C ₆ H ₅	105—106		42, 57
NH	S	H	C ₆ H ₅	154—156		42
O	O	H	CH ₃	—7		49
O	O	H	C ₆ H ₅	109—110		42, 58
O	O	H	Cl	64		10
O	O	H	Br	76		9
O	O	H	OH	70—75		52
O	O	O	CH ₃ O	81		10
O	O	H	C ₆ H ₅ O	91		10
O	O	H	n-C ₂ H ₇ O	105		52
O	O	H	n-C ₄ H ₉ O	104		5
O	O	H	i-C ₄ H ₉ O	100		52
O	O	H	вт.-C ₄ H ₉ O	97		52
O	O	H	n-C ₅ H ₁₁ O	116		52
O	O	H	n-C ₈ H ₁₇ O	124	0,05	52
O	O	H	n-C ₄ H ₈	80—84	0,1	52
O	O	H	n-C ₈ H ₁₇ S	142	0,05	52
O	O	H	O/2	160	0,1	52
O	O	H	C ₆ H ₅ O	40—44		52
O	O	H	C ₆ H ₁₁ O	55—59		52
S	S	H	C ₆ H ₅	154—156		52

1,3,2-диазaborциклоалканов (раздел VI, Д) он не расщепляется сухим хлористым водородом в толуоле, а образует вместо этого дигидрохлорид⁴⁴. Он устойчив на воздухе, в отличие от В-метильных соединений (LX) ($R=CH_3$), которые на воздухе медленно окисляются⁴⁹. 1,4,5,8-Тетрагидро-2,3,6,7-дibenзо-1,4,8-диазaborапентален (LXI), т. пл. 245°, был получен с низким выходом из α-бром-2-толилборной кислоты и о-фенилендиамина⁵⁰.



3. 1,3,2-Бензодиоксаборолы

Исследование ИК-спектров бензодиоксаборолов (LXII) показало, что порядок связи В—О больше, чем в обычных эфирах борной кислоты, что указывает на повышенную делокализацию электрона у первых, являющуюся результатом присутствия гетероароматического цикла. Это не распространяется на В-фенильные соединения⁵¹. 2-Хлор-1,3,2-бензодиоксаборол (LXII) ($R = Cl$) обнаруживает значительную термическую устойчивость, но легко реагирует с соединениями, содержащими активный водород, например с аминами и спиртами, образуя В-амино- и В-аллокси-бензодиоксаборолы. С водой он дает 2-окси-1,3,2-бензодиоксаборол (LXII) ($R = OH$), который проявляет необычную стабильность для соединений этого типа⁵².

4. Другие 1,3,2-бензодигетероборолы

Синтезирован ряд родственных систем **LVII** ($Y=NH$, $Z=O$, $R=CH_3$ или C_6H_5 ; $X=S$, $Y=NH$, $R=C_6H_5$; $Y=Z=S$, $R=C_6H_5$) и изучены их УФ-спектры^{42, 49}.

Г. Соединения, содержащие один атом бора и два других гетероатома в шестичленном цикле (бордигетероазарены)

Соединения, имеющие структуры **LXIII** и **LXIV**, были получены действием гидроксиламина на *o*-формилфенилборную кислоту⁵³ и восстановлением *o*-нитрофенилборной кислоты в уксусной кислоте⁵⁴, соответственно.

Соединения **LXV**, **LXVI** и **LXVII**, которые, как можно было надеяться, будут эффективными в раковой терапии¹¹ или пригодны в качестве антиметаболитов в новообразованных раковых опухолях (особенно **LXVI**, борапурин), были синтезированы из соответствующих аминокарбоксиамидов (**LXVIII**). Борахиназолин (**LXV**) и борапурин (**LXVI**) были получены при смешивании растворов аминокарбоксиамида и фенилборной кислоты; боразапурин (**LXVII**) был получен нагреванием либутилового эфира фенилборной кислоты с аминофенилтриазолкарбоксиамидом. Все эти соединения являются производными от гипотетического ароматического 2-бораропиримидина (**LXIX**); однако они не обладают ароматической стабильностью, по-видимому, из-за присутствия лактамной группы. Это не является неожиданным, так как гетероциклы, содержащие лактамные группы, не обнаруживают ароматического характера вследствие перекрестного сопряжения, преобладающего над сопряжением в цикле. Эти соединения легко подвергаются сольволизу, наиболее стабильное из них **LXV**, наименее — **LXVII**^{1, 23}.

2-Фенил-2-бордигидропиридин (LXX) также не обладает ароматичностью, что следует из различия УФ-спектров его и 2-фенилпириридина; он проявляет неожиданную устойчивость к сольволизу, но легко подвергается окислению²³.

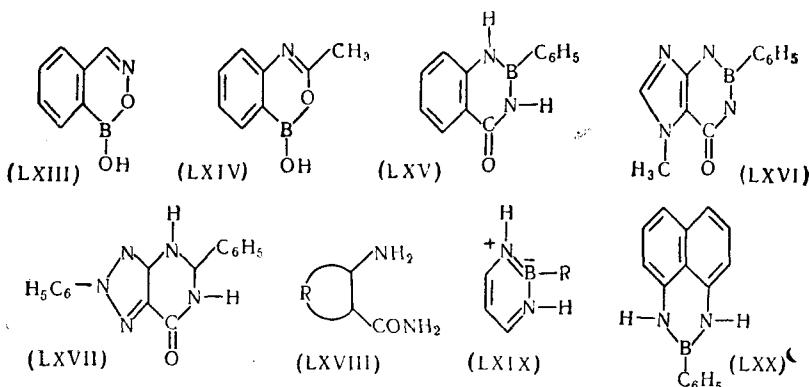
V. БОРАЦИҚЛОАЛҚАНЫ

Первый борациклоалкан был синтезирован в 1954 г.⁵³. Затем эта область быстро развивалась и в настоящее время известно большое число соединений этого типа. По сравнению с другими соединениями бора, борациклоалканы более резко отличаются от ациклических алкилборанов повышенной стабильностью.

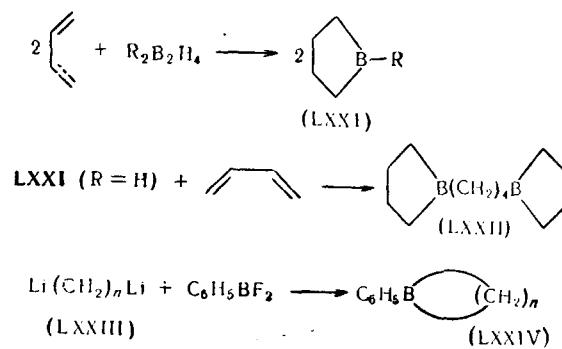
A. Моноциклические

1. Получение

1. Получение
а. Ациклические диены, такие, например, как борадиен, легко реагируют с дибораном, алкилборанами или их аддуктами с третичными основаниями при умеренных температурах с образованием бораациклоалканов (LXXI) ⁵⁹⁻⁶³. Это является частным случаем общей реакции элефинов с боранами, приводящей к алкилборанам:

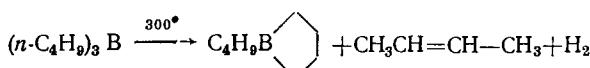


При применении диборана и избытка диена, борациклоалкан (LXXI) ($R=H$) не был выделен, так как он немедленно реагирует со следующей молекулой диена, образуя, в данном случае, 1,1'-тетраметилен-бис(боролан) (LXXXII):



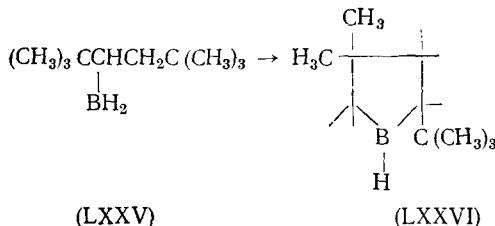
б. Взаимодействие α,ω -дилитийалканов (LXXIII) ($n=4,5$) с дифенилборидиторидом дает 1-фенил-борациклоалканы (LXXIV) ($n=4,5$)⁶⁴.

в. Триалкилбораны с четырьмя или большим числом углеродных атомов в неразветвленной цепи при нагревании диспропорционируют с образованием циклических соединений, олефинов и водорода: этим путем были получены 5-, 6- и 7-членные борациклоалканы^{63, 65, 66}, например



Бутильная группа, присоединенная к боролану, также частично изомеризуется; продукт представляет собой смесь 85% *n*-бутилборолана и 15% втор.-бутилборолана⁶⁵. Был предложен механизм этой реакции⁶⁷; было отмечено⁶⁵, что все соединения типа $(B_2H_6)_n R_n$ ($n=1$ до 4), где R — алкильная группа (что является необходимым условием) вступают

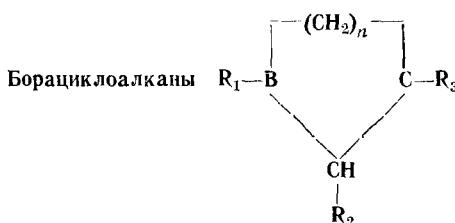
в эту реацию. При попытка провести реакцию изомеризационного гидроборирования⁶⁸ с бораном, имеющим сильно затрудненными молекулами наблюдалось, что 1-боран-1-метил-4-тил-бутил-этилборан (LXXV) не изомеризуется; вместо этого выделяется водород и образуется циклическое соединение, вероятно 1-тил-4,4-диметил-1-боролан (LXXVI)⁶⁹.



2. Свойства

2. Свойства
Свойства известных борациклоалканов суммированы в табл. 6. В-Алкилборациклоалканы выделяются среди смешанных алкилборанов своей необычно высокой термической устойчивостью и неподверженностью диспропорционированию при нагревании. Однако было установлено, что при продолжительном нагревании до 160—175° 2-метилборациклопентаны изомеризуются в борациклогексаны, а борациклопентаны изомеризуются в 2-метилборациклогексаны. Это наводит на мысль, что шестичленные борациклоалканы термически более стабильны, чем 5- или 7-членные соединения⁶³.

ТАБЛИЦА 6

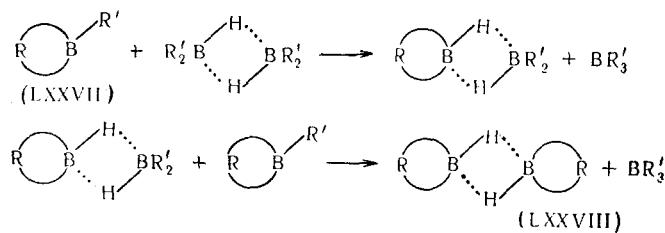


R ₁	R ₂	R ₃	n	T. кип., °C	Давление, mm rt. ст.	Ссылки на литературу
H	H	H	2	—	—	62
H	H	CH ₃	2	95	12	62
C ₃ H ₇ (смесь изомеров)	H	H	2	137—141	760	61
n-C ₄ H ₉	H	H	2	—	—	66
C ₄ H ₉ (смесь изомеров)	H	H	2	54—57	14	65
трет.-C ₄ H ₉	H	H	2	55	55	60
трет.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	2	67	54	60
C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	2	29—30	0,3	67
C ₆ H ₅	H	H	2	105—107	11	64
[(CH ₂) ₄] _{0,5}	H	H	2	55	0,1	61
CH ₃ O	H	H	2	—	—	61
n-C ₄ H ₉	H	H	3	—	—	66
трет.-C ₄ H ₉	H	H	3	44	12	60
C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	3	34—36	0,25—0,3	67
C ₆ H ₁₃	H	CH ₃	3	—	—	65
C ₆ H ₅	H	H	3	105—107	11	64
[(CH ₂) ₅] _{0,5}	H	H	3	—	—	63
[(CH ₂) ₆] _{0,5}	CH	H	3	—	—	63
[(CH ₂) ₆] _{0,5}	H	H	4	—	—	63

Алкильная группа R' в **LXXVII** может быть замещена другой группой взаимодействием с триалкилаланами, или на алcoxси-группу взаимодействием с триалкилборатами при 200° ⁶². Большинство борацикло-

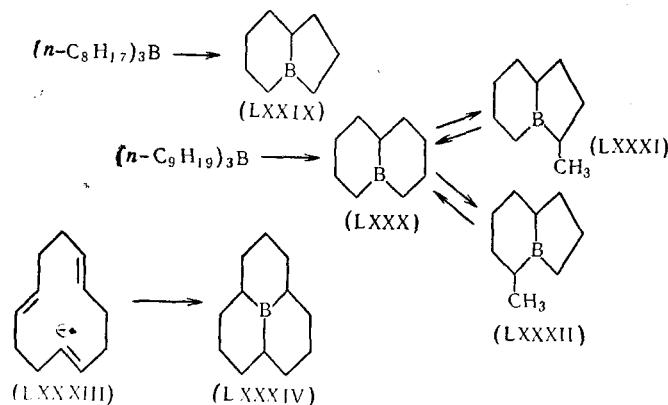
алканов самовоспламеняются на воздухе и они количественно окисляются щелочным раствором перекиси водорода. Борные кислоты и а,ω-диолов. Этот метод был использован для определения структуры этих соединений.

B-Алкилборациклоалканы (LXXVII) вступают в взаимодействие с диалкилборанами при комнатной температуре, используя исходные борациклоалканы (XXVIII). Последний также был получен непосредственно из диолефина и дигидроборана. **XXVIII** более устойчивы, чем диалкилбораны, не дымят на воздухе, существуют в виде димеров и перегоняются в вакууме без диссоциации. Ниже 100° они не реагируют со спиртами, в то время как алкилбораны обычно подвергаются полному алкоголизу при 70—80°; взаимодействие с олефинами и ацетиленами протекает не так легко, как с циклическими соединениями⁶².



Б. Полициклические системы

Пиролиз алкилборанов или триалкилборанов, имеющих неразветвленную цепь, по крайней мере из восьми углеродных атомов, при 250—350° приводит к получению борабициклоалканов с хорошим выходом. Так, 1-борабицикло-[4,3,0]-нонан (LXXIX) и 1-борабицикло-[4,4,0]-декан (LXXX) были получены из три-*n*-октилборана и три-*n*-нонилборана, соответственно⁷⁰. В этих условиях образуются также моноциклические соединения, которые далее могут изомеризоваться в бициклические. Было показано окислением до триолов, что 1-борабицикло-[4,4,0]-декан (LXXX) изомеризуется при 150° с образованием равновесной смеси, содержащей 80% **LXXX**, 12% 9-метилборабицикло-[4,3,0]-нонана (LXXXI) и 8% 2-метилборабицикло-[4,3,0]-нонана (LXXXII).



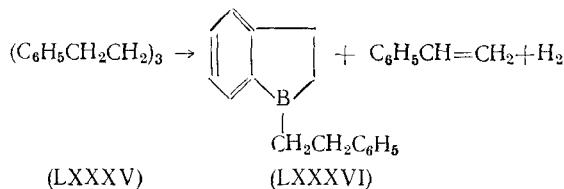
Пергидро-9В-борофенилен (**LXXXIV**), т. кип. 131° (16 мм) был получен обработкой 1,5,9-циклогексадекатриена (**LXXXIII**) триэтиламиинобораном при повышенных температурах. Он термически устойчив, не подвергается гидрогенизации, не реагирует с олефинами, но легко окисляется до 1,5,9-циклогексадекантриола действием щелочного раствора пере-

киси вода и самопр-
разует продукт присоеди-
дином, но не реагирует
растворяется в вс.

зольно воспламеняется на воздухе⁷¹. Он об-
ъя в отношении 1:1 с аммиаком и пипери-
тетрагидрофураном или триэтиламином; не-

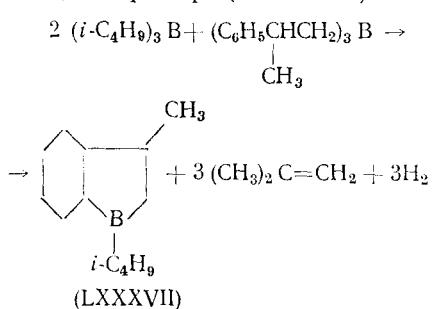
В. Бензо- и дибензоборациклоалканы

При нагревании трифенилборана (LXXXV) до 250° последний претерпевает циклизацию, аналогичную описанной выше, образуя 1(β-фенил)-1-бензоборациклопентен (LXXXVI), стирол и водород⁷⁴.



Эта реакция протекает легче при применении смеси 1 моля трифенестилборана (или его производного) и 2 молей триалкилборана и приводит, в этом случае, к получению 1-алкил-1-бензобороцикlopентенам, например (I-XXXVII):

ТАБЛ I

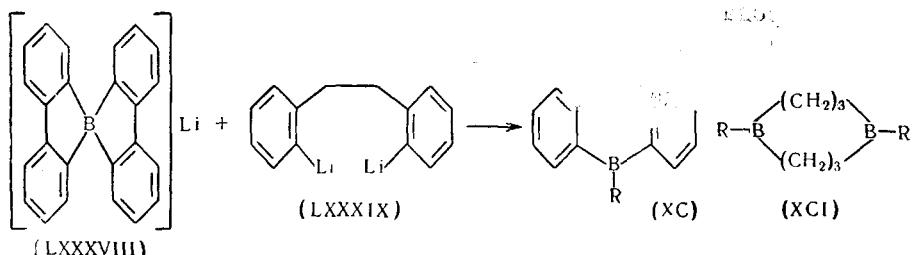


Гидрогенизация под давлением при 160° сопровождается замещением В-алкильной группы водородом и дает исходные бензобороциклогептены, которые обычно существуют в виде кристаллических димеров. Свойства представлены в табл. 7.

В результате взаимодействия 2,2'-дилитийбифенила с эфиратом трехфтористого бора образуется литий-бис-(2,2'-бифенилен)-борат (LXXXVIII)⁷⁵, который, наряду с другими тетраарилборатами, является чрезвычайно устойчивым, даже в растворе. Разбавленные кислоты гидролизуют его до *o*-бифенилборной кислоты.

Гидролиз продукта взаимодействия 2,2'-дилитийдибензила (LXXXIX) с трибутилборатом приводит к 5-окси-10,11-дигидро-5Н-дибензо [*b*, *f*] борепину (**ХС**) (*R*=OH), выделенному в виде эфира этаноламина (**ХС**) (*R*=OCH₂CH₂NH₂, т. пл. 195—196°). Гидролиз последнего и последующая дегидратация дает ангидрид (**ХС**) (*R*=O/2, т. пл. 145—146°); при бромировании его в уксусной кислоте образуется 2,2'-дигидро-2,2'-дибромдибензил, а окисление щелочным раствором перекиси водорода дает 2,2'-диоксидидибензил; это указывает, что происходит образование цикла⁷⁶. Превращение **ХС** в дибензоборепин уже отмечалось ранее (раздел II, Б).

R	R'	T. пл. илк т. кип., °C	Литература, м.м. гр. сг.	Ссылки на литературу
H	H	132	1	
	CH ₃	119	1	
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	H	475	11	
C ₆ H ₅	CH ₃	98	11	
<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	109	11	
C ₆ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂	CH ₃	126	0,5)	



Г. Диборациклоалканы

Описаны производные лишь одной такой структуры — 1,5-ди-борациклооктан (XCI) ($R=H$)⁷⁷. Триаллилборан реагирует при 130—140° с триизобутилбораном, образуя бутен и полимер; последний при нагревании со спиртом разлагается давая 1,5-диалкокси-1,5-диборациклооктаны (XCI) ($R=O\text{-алкил}$). Описано замещение обоих алcoxильных групп, которое имеет место даже при недостатке пятихлористого фосфора, используемого для хлорирования. Атомы хлора в XCI ($R=Cl$) чрезвычайно реакционноспособны и могут замещаться остатками этиламина. Все диборациклооктаны самопроизвольно воспламеняются; температуры их кипения приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8
1,5-Диборациклооктаны (XCI)⁷⁷

R	Т. кип., °C (2 мм рт. ст.)	n_D^{20}
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$	106—107	1,4510
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	53—54	1,4444
$n\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	150—152	1,4511
Cl	45—47	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	71—73	1,4701

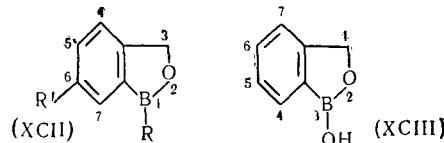
VI. НАСЫЩЕННЫЕ ЦИКЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОД, БОР И ОДИН, ДВА ИЛИ ТРИ ДРУГИХ ГЕТЕРОАТОМА (ЭФИРЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ БОРОЛОВ)

А. Введение

В соединениях, которые относят к этой категории, отсутствует ароматическая стабилизация в гетероцикле и, большей частью, они состоят из колец, в которых гетероатомы связаны между собой и представляют собой эфиры или амиды циклических боратов. Некоторые из первых были описаны в обзоре Лапперта².

Б. 1,2-Гетеробороланы

Единственным известным типом соединений, в которых бор и один атом кислорода связаны непосредственно в ненасыщенном цикле, являются производные 1,3-дигидро-2,1-бензооксаборола (XCI); название «боранофталид» и нумерация, как показано ниже, были использованы и для 1-окси-1,3-дигидро-2,1-бензооксаборола (XCI). Здесь была использована систематическая номенклатура и нумерация.

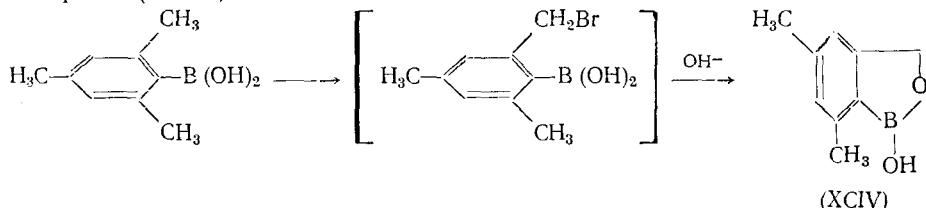


Гидролиз α -бром-2-толилборной кислоты, вместо ожидаемой α -окси-2-толилборной кислоты, приводит к образованию циклического эфира, 1,3-дигидро-1-окси-2,1-бензооксаборола (XCI) ($R'=H$, $R=OH$, т. пл. 97—98°)⁷⁸. Было высказано предположение, что эта реакция протекает

путем внутреннего замещения Br^- -группой $\text{B}-\text{O}^-$, что более вероятно, чем разрыв связи с последующей дегидратацией⁷⁹.

1,3-Дигидро-1-окси-2,1-бензоксaborол чрезвычайно устойчив к гидролизу, который катионирует как кислоты, так и основания; при этом не происходит заметного раскрытия цикла по связи $\text{B}-\text{O}$, а элиминирование бора протекает очень медленно. В отличие от большинства бориновых кислот, XCII ($R = \text{H}$, $R' = \text{OH}$) не образует ангидрида при дегидратации⁵³, он нитруется дымящей азотной кислотой при температуре -35 до -40° , образуя мононитропроизводное 1,3-дигидро-1-окси-6-нитро-2,1-бензоксaborола (XCII) ($R = \text{OH}$, $R' = \text{NO}_2$, т. пл. 191°). Последний был восстановлен водородом на никеле Ренея в 6-амино-производное, которое могло диазотироваться, а затем сочетаться с 2-нафтол-3-карбоновой кислотой. 1,3-Дигидро-1-окси-2,1-бензоксaborол не реагировал с аммиаком или бензиламином под давлением; связь $\text{B}-\text{O}$ оказалась устойчивой к действию *o*-фенилендиамина, который разрушает многие другие эфиры борной кислоты⁷⁹. Он также инертен к действию двуокиси селена в диоксане. Стабильность этих соединений необычна.

Мезитилборная кислота при обработке N-бромууксусным имидом, а затем щелочью, дает гомолог 1,3-дигидро-5,7-диметил-1-окси-1,1-бензооксaborола (XCIV)⁵⁵:

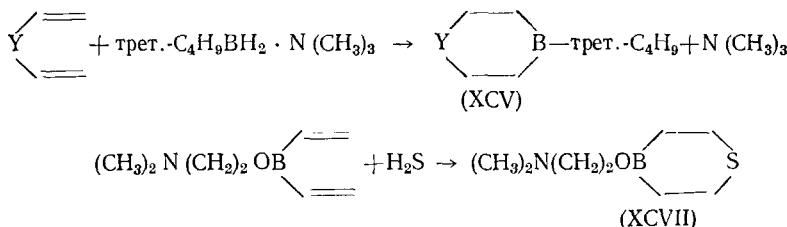


Реакции производных 1,2-бензазaborациклогексена (3,4-дигидро-2,1-боразаронафталина) рассмотрены выше (раздел III, Д).

В. 1,4-Гетероборинаны

Взаимодействие дивинилового эфира с триметиламино-трет.-бутилбораном дает очень неустойчивый 4-трет.-бутил-1,4-оксaborинан (XCV) ($\text{Y} = \text{O}$, т. кип. 90° 56 mm); аналогично диметилдивинилсилан образует 4-трет.-бутил-1,1-диметил-1,4-силаборинан (XCV) ($\text{Y} = (\text{CH}_3)_2\text{Si}$, т. кип. 44° , 22 mm)^{59,60}.

(2-Диметиламиноэтокси)-дивинилборан (XCVI) реагирует с сероводородом в кипящем бензоле, образуя полимер, деструкция которого при нагревании до 160 — 200° дает 4-(2-диметиламиноэтокси)-1,4-тиаборолан (XCVII)^{80,81}:

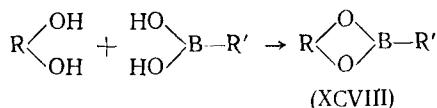


Г. 1,3,2-Диоксaborациклоалканы

Известны лишь диоксaborациклоалканы, которые являются эфирами циклических боратов борной и бориновой кислот (XCVIII). Многие методы получения этих соединений и их свойства соответствуют таким для 1,3,2-бензодиоксaborолов (см. стр. 763)¹⁸.

I. Получение.

а. Наиболее общим препаративным методом является стабильное получение из диолов и борной или борновой кислоты. Реакции, в которых образуются шестичленные циклы (3,2-диоксаборинаны) (ХCVIII) ($R = (\text{CH}_2)_3$), протекают легко, даже в водных растворах; образование пятичленных колец (1,3,2-диоксабороланов) (ХCVIII) ($R = (\text{CH}_2)_2$) затруднено и не всегда проходит в водных растворах из-за плохой растворимости продукта. Воду, образующуюся в последней реакции, обычно удаляют в виде азеотропа^{57,82-84}.



б. Модификация описанной выше реакции заключается в использовании эфира борной кислоты и диола; при нагревании происходит переэтерификация и выделение спирта. Катализаторы не требуются^{9,86}.

в. Взаимодействие диола с треххлористым бором в инертном растворителе приводит к 2-хлор-1,3,2-диоксабороциклоалканам (ХCVIII) ($R = \text{Cl}$); хлор может быть замещен первичными или вторичными аминами или спиртами^{8,87-90}. Алcoxидихлорбораны могут быть использованы вместо треххлористого бора⁸⁷.

г. В-Метилдиоксабороланы были получены нагреванием 1,2-диолов с триметилбораном при 340°⁴⁹.

д. Эфиры циклических боратов и их комплексы с боратом натрия образуются при восстановлении 1,2- и 1,3-дикетонов боргидридом натрия⁹¹.

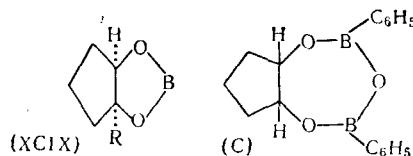
Пяти-, шести- и семичленные циклы легко образуются из диолов, в которых отсутствуют препятствия к вращению вокруг углерод—углеродных связей. Шестичленный эфир из фенилборной кислоты и 2,3-бутандиола был получен с более высоким выходом, чем пяти- и семичленные эфиры из других бутандиолов, что говорит о большей легкости образования первого⁵⁷.

Дейл, Хуберт и Харджтай⁹¹⁻⁹³ подтвердили высказанные ранее предположения о том, что шестичленные эфиры бориновой кислоты образуются легче и являются более стабильными, чем пятичленные эфиры, вследствие конкурирующей реакции этерификации между бориновой кислотой и этилен- и 1,3-пропиленгликолями. Первые эфиры могут быть получены при смешении водных растворов диолов и бориновой кислоты, в то время как пятичленные эфиры не образуются в этих условиях. Последние при растворении в воде медленно гидролизуются и выделяют бориновую кислоту. Различие в стабильности обусловлено наличием более сильного напряжения в пятичленных циклах по сравнению с шестичленными, приводящим к значительному ослаблению углов связи у первых, с вытекающим отсюда понижением стабилизирующего связь $-\text{O} \geqslant \text{B} <$ обратного сопряжения.

Рассмотрены также различия в скорости образования эфиров между мезо- и рацематами диолов, что используется для разделения таких диолов^{91, 92}.

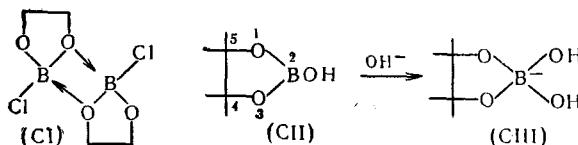
При отсутствии свободного вращения вокруг углерод—углеродных связей, например, в 1,2-циклопентандиолах, направление реакции и образующиеся продукты зависят от конформации диолов. Так, *цикло*-1,2-циклопентандиол образует нормальный эфир (ХCIX) с фенилборной кислотой, тогда как *транс*-1,2-циклопентандиол дает семичленный цикл (С). В последнем случае образование нормального эфира невозможно без большого напряжения, так как окси-группы находятся в противопо-

ложных плоскости кольца. 1,2-Циклогександиолы ведут себя



2. Свойства.

Эфиры циклических боратов являются, преимущественно, жидкостями, устойчивыми на воздухе, но обычно легко подвергающимися гидролизу; скорость гидролиза ряда этих соединений была измерена⁸³. Их свойства представлены в табл. 9. При хранении пятичленные эфиры бориновой кислоты полимеризуются, образуя линейные полимеры. Образование последних уменьшает напряжение. При нагревании (перегонка) они снова превращаются в жидкую циклическую форму^{84, 93}. Интересно отметить, что эфиры бората пирокатехина более стабильны и не проявляют подобного поведения, вероятно, благодаря ароматическому характеру диоксаборолового цикла^{84, 85}. Молекулярный вес, определенный для некоторых диоксабороланов и диоксаборианов в бензоле, показал, что последние всегда мономерны, в то время как некоторые представители первых были ассоциированы. В частности, 2-хлор-1,3,2-диоксаборолан является димером, для него была предложена структура (СІ)⁸⁹:



Смешанные ациклические бораты $(RO)_2BOR'$ неизвестны, так как они диспролорционируют слишком быстро, что делает невозможным их выделение; однако был получен ряд циклических боратов (XCVIII) ($R' =$ аллокси-группа) и найдено, что они устойчивы^{84-87, 90}. 2-Окси-1,3,2-диоксаборолан также был получен, хотя диаллоксиворные кислоты неизвестны⁸⁷.

2-Окси-1,3,2-диоксабороланы (СII) легко присоединяют гидроксильный ион, образуя комплексы типа СIII; те же продукты были получены из бората натрия и 1,2-диолов.

Борная и бориновая кислоты являются льюисовыми кислотами; присоединение гидроксильного иона превращает бор из тригонального в очень устойчивую, тетраэдрическую форму, в то время, как присоединение протона не сопровождается такой стабилизацией. В пятивалентных диоксабороланах валентные углы уменьшаются, что приводит к ослаблению напряжения цикла и, поэтому, весьма благоприятно для образования цикла. Повышение кислотности борной и бориновой кислот при добавлении 1,2-диолов объясняют легким образованием комплекса **CIII**^{91, 92, 96}. Так как напряжение цикла 1,3,2-диоксабороланов значительно больше, чем в 1,3,2-диоксаборинанов, последние обычно не обладают кислотностью и не имеют тенденции к присоединению гидроксильного иона; поэтому 1,3-диолы не оказывают влияния на кислотность борной и бориновой кислот. Различия в кислотности между окси-диоксабороланами и -диоксаборинанами были подтверждены измерением относительных теплот образования комплексов с бензиламином или пирролидином⁹³. Аномалии в поведении пентаэритрита объясняются об-

1,3,2-Диоксабороциклоалканы (эфиры циклических

Исходный диол		R'	т. пл. или т. кип., °C	Давле- ние, мм рт. ст.	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
1,2-Диолы					
Этиленгликоль	—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃ <i>n</i> -C ₄ H ₉ ClCH-CH Cl OH C ₆ H ₅ O <i>n</i> -C ₄ H ₉ O <i>t</i> -C ₄ H ₉ O втор.-C ₄ H ₉ O <i>n</i> -C ₈ H ₁₁ O C ₈ H ₁₁ O C ₆ H ₅ O (OCH ₂ CH ₂ O) <i>n</i> -C ₄ H ₉ N (CH ₃) ₂ N (C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ COO CH ₂ ClCOO CF ₃ COO	70 78—79 200 28—31 114—118 38 84(0,7); 108 56 45—50 106 119 123—127 112—114 128 26 55—62 36 77 — —	760 66 760 0,5 — 0,1 30 0,8 12 10 5 0,5 — 0,002 60 0,4 — 88 8,89 88 88 88 88 88	48 86 73 87,89 87 87 87 84 84 84 84 88 8,89 88 88 88 88
1,2-Пропандиол	—CH(CH ₃)CH ₂ —	CH ₃ NH (CH ₃) ₂ N C ₅ H ₁₀ N	38 45 40	10 20 5—10	8 8 8
2,3-Бутандиол	—CH(CH ₃)CH(CH ₃)—	OH (?) <i>n</i> -C ₄ H ₉ O C ₆ H ₅	112—117 92 75—77	1 13 1	82 83 57
Пинакон	—C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂ —	CH ₃ C ₆ H ₅	— 29—30		49 58
<i>Цис</i> -1,2-Циклопентандиол		C ₆ H ₅	80—82	1	57
<i>Цис</i> -1,2-Циклодександиол		C ₆ H ₅	95	0,3	57
<i>Цис</i> -1,2-индендиол		C ₆ H ₅	107,5—108,5		58
Диэтилтартрат	—CH(COO)CH(COO)—	C ₆ H ₅	46—48		44,58
1,3-Диолы					
1,3-Пропиленгликоль	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	Cl <i>n</i> -C ₄ H ₉ O	25 98	0,05 12	90 90,93
Изобутилентергликоль	—CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ —	OH (?)	76—79	1	82
1,3-Бутандиол	—CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ —	OH (?) <i>n</i> -C ₄ H ₉ O C ₆ H ₅	107—109 101 85—86	1 13 1	82 93 57

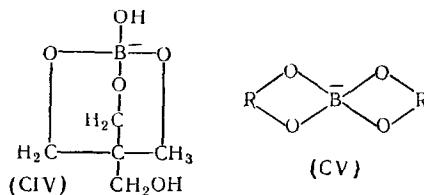
ТАБЛИЦА 9 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
2-Метил-2,4-пентандиол	—CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₂ —	C ₂ H ₅ O —OCH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₂ — ×(CH ₃) ₂ O	182—185 143—149	760 2	9 83
3,4-Диметил-2,4-пентандиол	—C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ —	C ₂ H ₅ O	186—189	760	9
Глицерин	—CH ₂ CHOHCH ₂ —	O/2	271—272	760	94,95
1,4-Диолы	—(CH ₂) ₄ —				
1,4-Бутандиол		C ₆ H ₅ OH (?)	90—95 147—151	1 3	57 82

Бисфенилборонаты сахаров и трисфенилборонаты спиртов сахара⁸⁵

Сахар	Т. пл., °C	Сахар	Т. пл., °C
L-Арабиноза	166	L-Фруктоза	109,5
D-Рибоза	140—142	L-Рамноза	107,5
D-Ксилоза	137	Маннит (трис)	134—135
L-Ликсоза	109—110	Сорбит (трис)	187—190

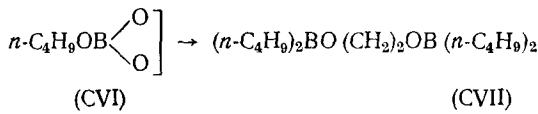
разованием комплекса **ClV** в присутствии щелочи⁹². Спиранные комплексы **CV**, предложенные Безекеном^{97, 98} для объяснения действия 1,2-диолов, не всегда образуются в применяемых условиях.

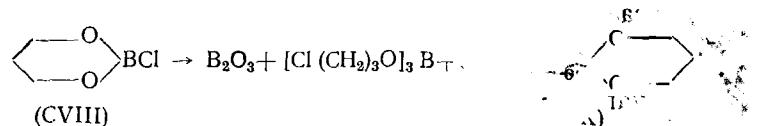


Ряд соединений, как пентозы (сахара) и спирты (сахара), образуют бис- и трис-эфиры с фенилборными кислотами. Они кристалличны и их используют для характеристики сахаров, но точные их структуры не установлены^{57, 84}. Маннитовый эфир трис-фенилбороната растворяется в безводных растворителях без разложения, но быстро гидролизуется влажными ацетоном или пиридином.

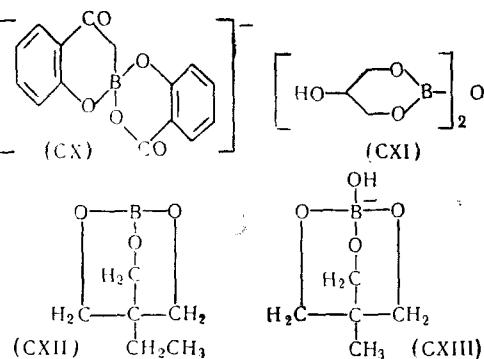
Изучены ИК-спектры некоторых диоксабороланов⁵¹; для В-амино-диоксабороланов выведено общее правило, согласно которому азот эффективнее кислорода в обратном сопряжении.

2-*n*-Бутокси-1,3,2-диоксаборолан (**CVI**) был расщеплен бутилмагнийбромидом с образованием (этилендиокси)-бис-(дибутилборана) (**CVII**)⁸⁶.





Пиролиз 2-хлор-1,3,2-диоксаборинана (CVIII) при 160° дает борный ангидрид, три-(3-хлорпропил) борат и 2-(3-хлорпропокси)-1,3,2-диоксаборинан (CIX)⁹⁰. Последний тип соединений не образуется при пиролизе 2-хлор-1,3,2-диоксаборолана⁸⁸.



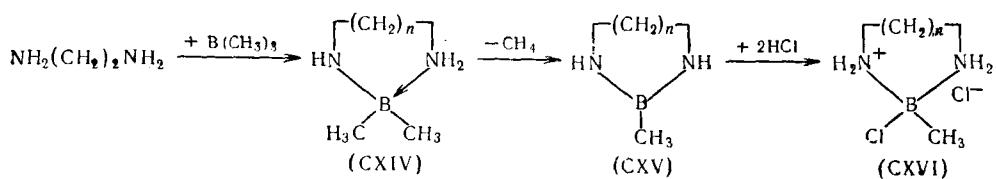
Взаимодействие салициловой кислоты с бориновой кислотой сопровождается образованием комплексного аниона, бис-(салицилато-O,O)-бората (CX), который образует соли с натрием, серебром и др. Соль стрихнина была расщеплена на оптические изомеры⁹⁷.

«Глицерин-бораты»⁹⁴ были представлены в виде производных CXI⁹⁵.

Броун и Флетчер⁹⁹ попытались синтезировать CXII путем удаления воды из смеси бориновой кислоты и 1,1,1-трис-(оксиметил)-пропана, но получили лишь полимер. Расчеты показали, что энергия, необходимая для перевода обычного тригонального бора в тетраэдрическую конфигурацию для структуры CXII слишком велика и не возмещается выигрышем в стабильности, так как энергия стабилизации $>B \leftarrow O$ теряется обратным сопряжением. Было также показано, что тригональный бор может быть связан лишь с двумя окси-группами, однако в присутствии щелочи был получен бициклический комплексный анион (CXIII) из 1,1,1-трис(оксиметил)-этана и бориновой кислоты⁹².

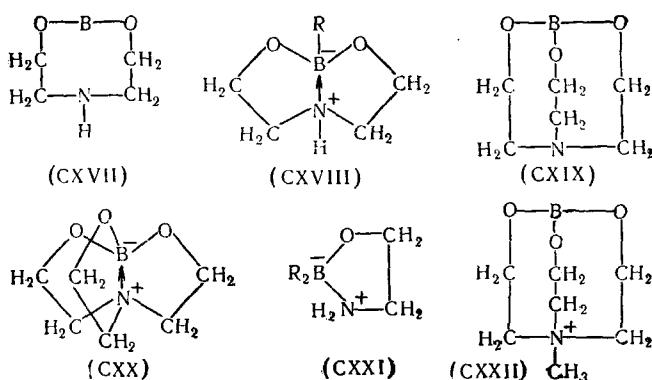
E. 1,3,2-Диазaborациклоалканы

2-Метил-1,3,2-диазаборомидин (CXV) ($n = 2$, т. пл. $43,5^{\circ}$) и 2-метил-1,3,2-диазaborациклогексан (CXV) ($n=3$, т. кип. 132°), были получены из этилен- и 1,3-пропилендиамина, соответственно, нагреванием их аддуктов в отношении 1 : 1 с триметилбораном. При 220° выделяется один моль метана и образуется $(CH_3)_2B \cdot NH(CH_2)_n NH_2$, который, вероятно, стабилизируется в форме CXIV. Эти соединения, при нагревании до 370° , теряют метан, образуя CXV. На воздухе и борамидин, и борациклогексан темнеют и становятся полимерными; они также присоединяют два моля хлористого водорода при комнатной температуре, образуя CXVI¹⁰⁰.



азаборациклоалканы и триоксаазaborабициклоалканы (бороксазолидины)

К этой группе относятся два класса соединений; они являются производными от 1,3,3,1-триоксаазaborоциклооктана (CXVII) ($R = H$) и 2,8,9,5,1-триоксаазaborабицикло-[3,3,3]-ундекана (триэтаноламиnobоратсо) (CXIX). Однако совершенно очевидно, что обе эти группы являются соединениями, дополнительно стабилизованными за счет образования $\text{N} \rightarrow \text{B}$ трансаннулярной связи, поэтому они рассматриваются как бициклические (CXVIII) и трициклические (CXX) формы, как двустворчатые и трехстворчатые бороксазолидины, соответственно.



1. *Двустворчатые бороксазолидины.* Двустворчатые бороксазолидины (CXVIII) являются кристаллическими соединениями; они легко получаются из диэтаноламина и борной кислоты. В отличие от алкилборных кислот, легко подвергающихся гидролизу и окислению влажным воздухом, эти производные вполне стабильны, потому что в их структуре присутствует тетраэдрический бор. Они могут быть снова превращены в борные кислоты щелочным или кислым гидролизом¹⁰¹. Аналогичные производные образуются с бороновыми кислотами и этаноламином; они также переходят в циклическую хелатную форму¹⁰². Мусграйв и Пар измерили частоту колебаний N—H-связи замещенных В-фенил-двустворчатых бороксазолидинов и нашли, путем сравнения с частотами нормальных вторичных N—H-групп, что первые обнаруживают большой сдвиг в области 3100 см^{-1} , вследствие образования тетраэдрического азота. Природа заместителей у фенила влияет на эту частоту, что видно из следующих значений: CXVIII, $B = p$ -анизил, 3135 см^{-1} ; $R = p$ -толил, 3110 см^{-1} ; $R = \text{фенил}$, 3100 см^{-1} ; $R = p$ -бромфенил, 3090 см^{-1} и $R = m$ -нитрофенил, 3090 см^{-1} . Подразумевается, что наличие связи между бором и азотом способствует передаче влияния.

Были изучены частоты колебаний N—H-связи ряда В-алкил-двустворчатых бороксазолидинов¹⁰¹; здесь также наблюдаются большие смещения колебаний (180 — 200 см^{-1}) между N—H-связью свободного амина и бороксазолидинов. Однако было отмечено, что сдвиг всего на 0 — 50 см^{-1} является нормальным для координационных комплексов, таких, как $\text{R}_2\text{BH} \cdot \text{BF}_3$, что установлено путем сравнения последних со свободными аминами; это указывает, что влияние в бороксазолидинах не может быть благоприятным для образования трансаннулярной связи, но что также важными должны быть межмолекулярные водородные связи.

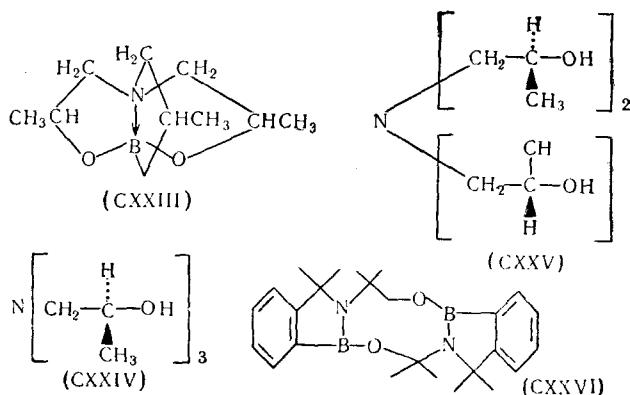
Дипольные моменты трехстворчатого бороксазолидина (СХVIII) (R^2 — аминогруппа) и амина и дифенилбориновой кислоты (СХХI) $\mu = 1.8 \text{ D}$, почти одинаковы (8.6 D), вероятно, из-за того, что один из атомов азота, смешанный с бором, в каждом случае образует трансдибулярную связь $N \rightarrow B$.

Видманн и Циммерман ^{104, 105} исследовали растворимости различных бороксазолидинов и скорости их гидролиза в различных средах. Они считают, что первой стадией гидролиза является разрыв связи $N \rightarrow B$ как в кислой, щелочной, так и в нейтральной средах, и предлагают механизм этой реакции. Обсуждены также ИК-спектры бороксазолидинов ¹⁰⁶.

2. Трехстворчатые бороксазолидины. Триэтаноламинборат (СХХI), т. пл. $236.5 - 237.5^\circ$ образуется при нагревании триэтаноламина с бориновой кислотой ^{99, 107, 108}. Он существует в виде мономера в нитробензоле, образует соли с рядом кислот и комплексы с некоторыми солями металлов ¹⁰⁹. Синтезировано большое число 3-замещенных трехстворчатых бороксазолидинов и аналогичных соединений переэтерификацией трибутилбората соответствующим триаканоламином ¹¹⁰.

Бициклические третичные амины с закрепленным мостиком азотом, например в хинукилидине, реагируют быстрее с иодистым метилом, чем ациклические третичные амины, образуя четвертичные иодиды, благодаря отсутствию препятствий в первом случае.

Броун и Флетчер ⁹⁹ нашли, что триэтаноламин реагирует с иодистым метилом в 1700 раз быстрее, чем триэтаноламинборат; энергия активации последней реакции, приводящей к образованию СХХII, равна примерно 6 ккал. Это, наряду с тем обстоятельством, что триэтаноламинборат не может быть оттитрован сильными кислотами, позволяет предположить наличие связи между азотом и бором в трехстворчатой форме СХХ, и что необходима дополнительная реакция для разрыва этой связи, прежде чем может происходить реакция. Фактически реакция приводит к образованию четвертичной соли СХХII. Она может протекать или с первичным разрывом $N \rightarrow B$ -связи и последующим воздействием CH_3^+ , или путем воздействия CH_3^+ с последующим разрывом связи $N \rightarrow B$. И тот и другой путь согласуются с кинетическими наблюдениями ⁹⁹.



Было найдено, что смесь эквимолекулярных растворов триэтаноламина и бориновой кислоты находится в равновесии и содержит 18—19% СХХ ¹¹¹. Было установлено, что триэтилборат гидролизуется в 130 раз быстрее, чем триэтаноламинборат ⁸³. Триизопропилборат гидролизуется примерно в 10^7 раз быстрее, чем триизопропаноламинборат (СХХIII) ^{83, 112}; однако продажный триизопропаноламин является

еров, и бораты, полученные из него, гидролизуются с разной скоростью. Это можно объяснить тем, что изомеры триизопропаноламина являются симметричными (**CXXV**) и, что борат, полученный из последнего, по-видимому, гидролизуется медленнее благодаря наличию большего метил-метиленового взаимодействия, которое приводит к усилению взаимодействия $N \rightarrow B$. На скорость гидролиза этих форм также большое влияние оказывает полярность среды (растворителя).

3. Другие соединения

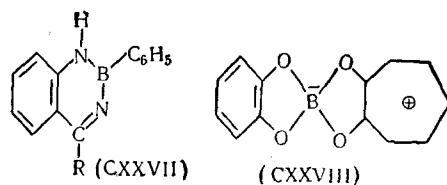
Структура **CXXVI** была предложена для одного из продуктов, полученного реакцией Соммле из α -бром-2-толилборной кислоты⁵³.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Параметры молекулярных орбит для бора в боразарофенантренах и подобных системах (раздел III, Ж) были определены из спектров заряженных комплексов этих соединений, которые были получены с симм.-тринитробензолом и тетрацианэтиленом^{113, 114}.

Ряд новых 1,3,2-диоксаборолов (раздел IV, Б) был синтезирован¹¹⁵ и было показано, что 2-изопропил-4,5-диметил-1,3,2-диоксаборол имеет небольшое поглощение при 3000 Å благодаря наличию гетероциклического кольца¹¹⁶. Было получено несколько новых бензо- и пиридодигетероборолов (раздел IV, В) из фенилборной кислоты и соответствующего диамина или диола¹¹⁷. Был описан синтез 2-боро-дигидропиirimидина (раздел IV, Г), т. пл. 97—99°; он легко подвергается метанолизу и окислению¹¹⁸.

Были получены новые соединения общего типа **LXVII** и некоторые аналоги циклических систем¹¹⁹. Было найдено, что взаимодействие **LXVII** с хлорокисью фосфора, с последующим этанолизом в мягких условиях и обработкой водным аммиаком, дает 2-фенил-4-амино-2-бопарохиназолин (**CXXVII**) ($R = NH_2$); применение бикарбоната натрия вместо аммиака приводит к 4-этокси — соединению (**CXXVII**) ($R = OC_2H_5$).



Благодаря попыткам синтезировать 4,5-бензоборепин, были получены новые бензоборациклоалканы (раздел V, В)¹²⁰.

Сообщено о синтезах и реакциях 1,3,2-диоксаборолана (ХCVIII)•
 $(R = (\text{CH}_2)_2, R' = \text{H})$ ¹²¹ и нового соединения СXXVIII из β -метилтропона и 2-*n*-бутиксали-1,3,2-бензодиоксаборола¹²². Изучено влияние кислот на образование 2-бутил-1,3,1-диоксаборепина¹²³ и синтезирован ряд 2-замещенных 4,4,6- trimетил-1,3,2-диоксаборинанов¹²⁴. Появились также публикации о дальнейшем исследовании 2-хлор-1,3,2-диоксаборинана (CVIII)^{125, 126}.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Burg, Angew. Chem., **72**, 188 (1960).
 2. M. F. Lappert, Chem. Revs, **56**, 959 (1956).
 3. Б. М. Михайлов, Усп. химии, **29**, 972 (1960).
 4. J. C. Sheldon, B. C. Smith, Quart. Revs. **14**, 200 (1960).

5. F. G. Stone, Там же, **9**, 174 (1955).
6. E. Wiberg, Naturwiss., **35**, 188, 212 (1948).
7. E. Wiberg, W. Z. Sturm, Naturforsch., **10b**, 108, 109 (1958).
- 8. G. W. Conklin, R. C. Morris, Ам. пат. 790090; С. А., **52**, 16387 (1958).
9. P. J. Garner, Ам. пат. 2839564; С. А., **52**, 19944 (1958).
10. E. Nylas, A. H. Soloway, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2681 (1959).
11. P. G. Kruger, Radiation Research, **3**, 1 (1953).
12. S. S. Chissick, M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6329 (1959).
13. S. S. Chissick, M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, Там же, **83**, 2708 (1961).
14. E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Vertrag Chemie, Berlin, 1938, стр. 71—85.
15. W. von Doering, H. Krauch, Angew. Chem., **68**, 661 (1956).
16. E. E. van Tamelen, G. Brieger, K. G. Untch, Tetrahedron Letters, **8**, 14 (1960).
17. W. B. Black, R. E. Lutz, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5992 (1953).
18. G. Berti, Org. Chem., **22**, 230 (1957).
19. P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., **1961**, 3149.
- 20. M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. J. Pettit, Там же, **1958**, 3073.
21. M. J. S. Dewar, R. Dietz, Там же, **1959**, 2728.
- 22. M. J. S. Dewar, R. Dietz, Там же, **1960**, 1344.
- 23. S. S. Chissick, M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, Tetrahedron Letters, **23**, 8 (1960).
24. S. S. Chissick, M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, Неопубликованные результаты.
- 25. M. J. S. Dewar, R. Dietz, V. P. Kubba, A. R. Lepley, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1754 (1961).
26. M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, Там же, **83**, 187 (1961).
27. M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, Tetrahedron, **15**, 35 (1961).
28. M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, Там же, **7**, 213 (1959).
29. M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1757 (1961).
30. M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, J. Org. Chem., **25**, 1722 (1960).
31. M. J. S. Dewar, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Phys. Soc., **67**, 795 (1954).
32. W. Moffit, J. Chem. Phys., **22**, 1820 (1954).
33. M. J. S. Dewar, R. Dietz, Tetrahedron, **15**, 26 (1961).
34. F. S. Stevens, S. H. Tucker, J. Chem. Soc., **123**, 2145 (1923).
35. M. J. S. Dewar, H. Schmeising, Tetrahedron, **5**, 166 (1959).
36. M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, Chem. & Ind., **1960**, 1626.
37. M. J. S. Dewar, R. Dietz, J. Org. Chem., **26**, 3253 (1961).
38. R. L. Letsinger, J. R. Nazy, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3013 (1959).
39. R. L. Letsinger, T. E. Feare, T. J. Savereide, J. R. Nazy, J. Org. Chem., **26**, 1271 (1961).
- 40. J. M. Davidson, C. M. French, J. Chem. Soc., **1960**, 191.
- 41. P. M. Maitlis, Там же, **1961**, 425.
42. M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, Там же, **1958**, 3076.
43. R. L. Letsinger, S. B. Hamilton, J. Org. Chem., **25**, 592 (1960).
44. R. L. Letsinger, S. B. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5411 (1958).
45. L. F. Hohnstedt, A. M. Pellicciotto, Abstracts, Am. Chem. Soc. Meeting, April, 1960, стр. 70.
46. B. Runder, J. J. Harris, Там же, Sept., 1960, стр. 61-P.
47. R. J. Brotherton, Ам. пат. 2948751; С. А., **55**, 3618 (1961), см. R. J. Brotherton, H. Steinberg, J. Org. Chem., **26**, 4632 (1961).
48. M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **83**, 831 (1961).
49. D. Ulmschneider, J. Goubeau, Ber., **90**, 2733 (1957).
50. R. T. Hawkins, H. R. Snyder, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3863 (1960).
51. J. A. Blau, W. Gerrard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield, H. Pyszora, J. Chem. Soc., **1960**, 380.
52. W. Gerrard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield, Там же, **1959**, 1529.
- 53. H. R. Snyder, A. J. Reedey, W. J. Lennartz, J. Am. Chem. Soc., **80**, 835 (1958).
54. A. H. Soloway, Там же, **82**, 2442 (1960).
55. R. T. Hawkins, W. J. Lennartz, H. R. Snyder, Там же, **82**, 3053 (1960).
56. R. L. Letsinger, S. H. Dande-Gaonker, Там же, **81**, 498 (1959).
- 57. J. M. Sugihara, C. M. Bowman, Там же, **80**, 2443 (1958).
58. H. G. Kuivila, A. H. Keogh, E. J. Soboczenski, J. Org. Chem., **19**, 972 (1954).
- 59. M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **82**, 748 (1960).
- 60. M. F. Hawthorne, Там же, **83**, 2541 (1961).
- 61. R. Köster, Angew. Chem., **71**, 520 (1959).
- 62. R. Köster, Там же, **72**, 626 (1960).
- 63. K. A. Saeggebath, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2081 (1960).
- 64. K. Torssell, Acta Chem. Scand., **8**, 1780 (1954).
- 65. M. Köster, G. Rotermund, Angew. Chem., **72**, 138 (1960).
- 66. S. Z. Clark, J. R. Jones, Abstracts Am. Chem. Soc. Meeting, April, 1958, стр. 45-1.
- 67. P. E. Winternitz, A. A. Carotti, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2430 (1960).
68. K. C. Brown, Tetrahedron, **12**, 117 (1961).

69. T. L. Logan, T. J. Flaut, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3446 (1960).
 70. R. Köster, G. Rofermund, Angew. Chem., **72**, 563 (1960); **74**, 252 (1962).
 71. R. Köster, Angew. Chem., **39**, 684 (1957).
 72. N. N. Greenwood, J. H. Morris, J. Chem. Soc., **1960**, 2922.
 73. W. A. Lazier, P. L. Salzberg, Am. pat. 2402591; C. A., **40**, 5769 (1946).
 74. R. Köster, K. Reilert, Angew. Chem., **71**, 521 (1959); R. Köster, G. Bruno, R. Brieger, Ann., **644**, 1 (1961).
 75. G. Wittig, W. Herwig, Ber., **88**, 962 (1955).
 76. R. L. Letsinger, J. H. Skoog, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5176 (1955).
 77. B. M. Михайлов, Ф. Б. Тугорская, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1127.
 78. K. Torsell, Arkiv Kemi, **10**, 507 (1957).
 79. W. J. Lennarz, H. R. Snyder, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2172 (1960).
 •80. D. S. Matesson, R. W. Mah, Abstracts Am. Chem. Soc. Meeting, March, 1961, стр. 37-O.
 •81. D. S. Matesson, J. Org. Chem., **27**, 275 (1962).
 82. R. E. Rippere, V. K. LaMer, J. Phys. Chem., **47**, 204 (1943).
 83. H. Steinberg, D. L. Hunter, Ind. Eng. Chem., **49**, 174 (1957).
 84. L. H. Thomas, J. Chem. Soc., **1946**, 823.
 85. M. L. Wolfrom, J. Solms, J. Org. Chem., **21**, 815 (1956).
 86. R. L. Letsinger, J. H. Skoog, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4174 (1954).
 87. J. A. Blau, W. Gerrard, M. F. LapPERT, J. Chem. Soc., **1957**, 4116.
 88. J. A. Blau, W. Gerrard, M. F. LapPERT, Там же, **1960**, 667.
 89. R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. Org. Chem., **26**, 1668 (1961).
 90. A. Finch, J. C. Lockhart, J. Pearn, Chem. a. Ind., **1960**, 471.
 91. J. Dale, J. Chem. Soc., **1961**, 910.
 92. J. Dale, Там же, **1961**, 992.
 93. A. J. Hubert, B. Hargitay, J. Dale, Там же, **1961**, 931.
 94. A. Pictet, A. Geleznoff, Ber., **36**, 2219 (1903).
 95. W. Gerrard, E. F. Mooney, Chem. a. Ind., **1958**, 227.
 96. J. P. Lorand, J. O. Edwards, J. Org. Chem., **24**, 769 (1959).
 97. J. Böeseken, J. Meulenhoff, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **27**, 174 (1924).
 98. J. Böeseken, A. Obreen, A. van Haefter, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **37**, 184 (1918).
 99. H. C. Brown, E. A. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2808 (1951).
 100. J. Goubeau, A. Zappel, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **279**, 38 (1955).
 101. S. O. Lawesson, Arkiv Kemi, **10**, 171 (1956).
 102. R. L. Letsinger, J. H. Skoog, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2492 (1955).
 103. H.-C. Fu, T. Psarras, H. Weidmann, H. K. Zimmerman, Ann., **641**, 116 (1961).
 104. H. Weidmann, H. K. Zimmerman, Ann., **619**, 28 (1958).
 105. H. K. Zimmerman, H. Weidmann, Ann., **628**, 37 (1959).
 106. H. Weidmann, H. K. Zimmerman, Ann., **620**, 4 (1959).
 107. J. Hirata, K. Inukai, T. Tsujiochi, J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect., **69**, 58 (1948).
 108. C. A. Rojahn, Герм. пат. 582149; C., **104**, II, 2704 (1933).
 109. F. Hein, R. Burkhardt, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **268**, 159 (1952).
 110. A. A. Schleppnick, C. D. Gutsche, J. Org. Chem., **25**, 1378 (1960).
 111. C. A. Licchesi, D. D. Deford, J. Inorg. Nucl. chem., **14**, 290 (1960).
 112. H. Steinberg, D. L. Hunter, J. Am. Chem. Soc., **82**, 853 (1960).
 113. M. J. S. Dewar, A. R. Lepley, Там же, **83**, 4560 (1961).
 114. M. J. S. Dewar, H. Rogers, Там же, **84**, 395 (1962).
 115. K. A. Jensen, T. Pedersen, Acta Chem. Scand., **15**, 1780 (1961).
 116. G. Somlinsky, J. Org. Chem., **26**, 4915 (1961).
 117. M. Pailer, W. Fenzl, Monatsh., **92**, 1294 (1961).
 118. F. F. Caserio, J. J. Cavallo, R. J. Wagner, J. Org. Chem., **26**, 2157 (1961).
 119. H. L. Vale, F. H. Bergheim, F. A. Sowinsky, J. Bernstein, J. Fried, J. Am. Chem. Soc., **84**, 688 (1962).
 120. G. Brieger, Diss. Abs., **22**, 1824 (1961).
 121. S. H. Rose, Diss. Abs., **22**, 2185 (1962).
 122. A. T. Balaban, G. Mihai, R. Antonescu, P. T. Frangopol, Tetrahedron, **16**, 68 (1961).
 123. V. Karnejitzky, S. Kohn, F. Schneebeli, C. r., **253**, 1463 (1961).
 124. R. C. Mehrotra, G. Srivastava, J. Chem. Soc., **1962**, 1032.
 125. A. Finch, P. J. Gardner, J. C. Lockhart, E. J. Pearn, Там же, **1962**, 1428.
 126. A. Finch, J. C. Lockhart, J. Pearn, J. Org. Chem., **26**, 3250 (1961).