

УДК 547.7 : 547.224×547.52

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
БОРА *

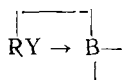
П. М. Майтлис

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	748
II. Гетероароматические соединения бора (борепины)	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 бородингетероазарены)	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 —NR₂, —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 бороны (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. I). 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	-бороциклопентан	-борепин	-борепан

BH_3 и его производные называются боранами чаще, чем боридами (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.

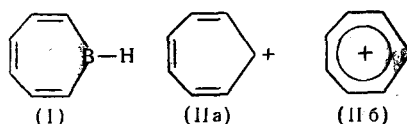
II. ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА (БОРЕПИНЫ)

А. 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 обуславливает 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 (алкоксибораны). Разрыв $B-R'$ -связей также вызывается действием многих нуклеофильных реагентов и в каждом случае оно протекает через образование первоначально аддукта, который затем перегруппировывается. 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 (IIб), ароматичность которого была предсказана Хюккелем¹⁴ (позднее он был синтезирован, и было установлено, что его стабильность гораздо больше, чем у нормального карбониевого иона¹⁵), изоконъюгированный борефин (I) также должен иметь ароматические свойства. Лишь одно производное борефина — дибензо[b, f]борефин — синтезировано в настоящее время; простейшие производные его неизвестны.



Б. Дибензо [b, f] борефин

В результате действия N-бромсукцинимиды на ангидрид 5-окси-10,11-дигидро-5Н-дибензо[b, f] борефина (III) (раздел V, В) образуется преимущественно 10-бромпроизводное, выделить которое не удалось, но при последующей его обработке метилатом натрия в метаноле образуется 5-окси-5Н-дибензо[b, f] борефин (IV) (где $R=OH$), который был выделен в виде комплекса с этаноламином (IV) (где $R=OCH_2CH_2NH_2$), с т. пл. $222-226^\circ$ 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] борефин (IV) ($R=H$), выделенному в виде неустойчивого пиридинового комплекса, который в присутствии кислот снова превращается в 5-оксисоединение. УФ-спектр этаноламинного 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 > дибензо [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.

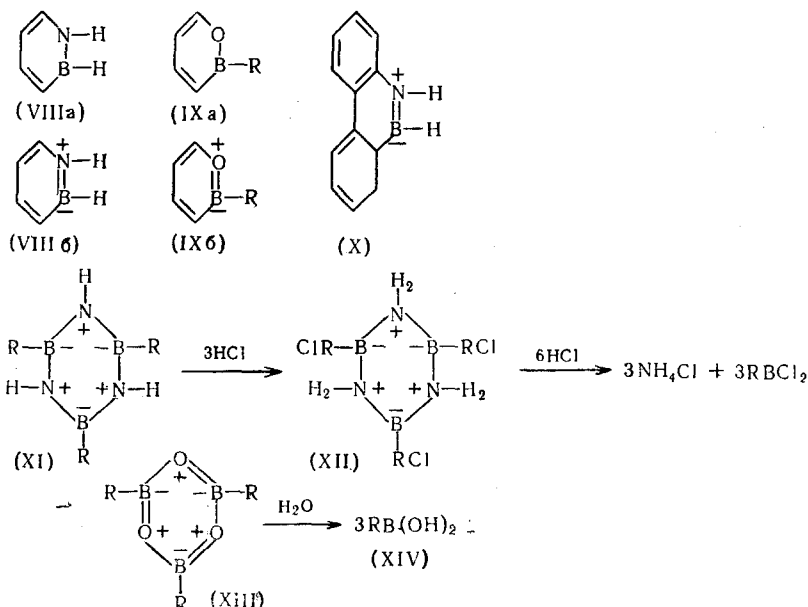
Попытки получения бензоборепина (VII) циклизацией дихлорборана, полученного из ангидрида бориновой кислоты (VI) по Фриделю — Крафтсу, оказались безуспешными¹⁹, возможно из-за того, что ароматическая стабилизация семичленного цикла не происходит.

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

А. 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, могущими 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 Петитом 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 классу ароматических соединений, в то время как боразины и их производные только приближаются к ним.

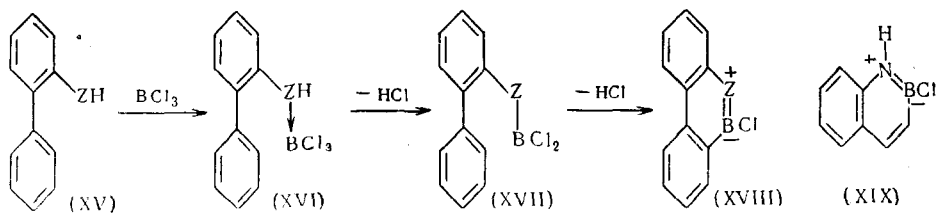
Боразин и его аналоги, бороксины (XIII), также могут рассматриваться как производные бензола, образованные путем замещения в нем всех углеродных атомов парами: $—^+NH=BN^-—$ или $—^+O=BR—$. Однако, благодаря значительной локализации зарядов в этих соединениях, они проявляют только очень слабые ароматические 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 дибензопроизводных.

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 называть так же, как производные 1,2-дигидробензола; например, VIII нужно называть 1,2-дигидро-1,2-азаборином, а X — 9,10-дигидро-9-аза-10-борафенантеном. 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 VIIIb следует называть 2,1-боразарен, IXb — 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):

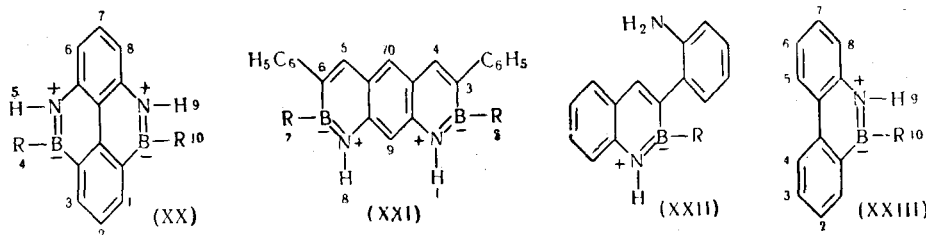


Легкость, с которой протекают эти реакции, зависит от легкости образования катиона $—ZB^+Cl$ и от активности атакуемого положения.

В случае бор (XV)—(XVIII) ($Z=NH$) реакция протекает, по-видимому, в бензольном растворе. При кипячении раствора комплекса в течение нескольких часов образуется (2-бифенилиламино)-дихлорборан (XVII) ($Z=NH$). Последняя стадия — циклизация — происходит лишь при нагревании дихлорборана в отсутствие растворителя при 180° с $AlCl_3$ в качестве катализатора²⁰. Стадия циклизации протекает гораздо легче у 10,9-бороксарофенантронов (XV)—(XVIII) ($Z=O$)²². Так, 2-хлор-2,1-боразаронафталин (XIX) образуется непосредственно при кипячении комплекса *o*-аминостирола с BCl_3 в бензоле; для этой реакции катализатор не требуется²¹ и анилинодихлорборан не был выделен.

Были описаны два примера двойной циклизации²³. 4,10-Дибор-5,9-диазаропирены (XX) ($R=C_6H_5$, т. пл. $200-202^\circ$) 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 борсодержащего продукта, в то время как второе, даже в присутствии большого избытка реагента, образует лишь производные 3-(*o*-аминофенил)-2,1-боразаронафталина (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 гарида ($R=H$), а реактивы Гриньяра позволяют получать алкильные и В-арильные производные²⁰. Последние соединения также могут быть получены из кислот, ангидридов или алкилэфиров нуклеофильным замещением у бора²⁵.



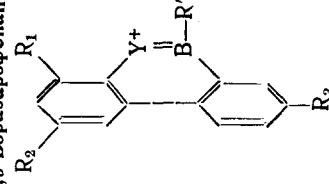
В-Фенильные соединения также могут быть получены непосредственно из фенилбордихлорида и амина или фенола с выходами не более 50—60%²⁰. Свойства полученных соединений представлены в табл. 2.

В. Свойства 10,9-боразарофенантронов

1. Физические свойства

10,9-боразарофенантроны (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.

10.9-Боразарофенантрены



R ₄	R ₃	R ₂	R ₃	Y	R'	Т. пл. или т. кип., °С	Давление мм рт. ст.	Ссылки на литературу
H	H	H	H	NH	H	69—70		220,23
H	H	H	H	NH	CH ₃	103—104		0
H	H	H	H	NH	C ₂ H ₅	77—78		20
H	H	H	H	NH	C ₆ H ₅	110—111,5		20
H	H	H	H	NH	Cl	93—94		20
H	H	H	H	NH	OH	169—170°		20
H	H	H	H	NCH ₃	CH ₃	117—118		26
H	H	H	H	NCH ₃	C ₂ H ₅	122,5—123,5	0,3	27
H	H	H	H	NCOOC ₂ H ₅	CH ₃	160		27
H	H	H	H	NCOOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	113—115		27
Cl	H	H	H	NH	CH ₃	170—175	0,5—0,6	28
H	Cl	H	H	NH	CH ₃	80—87		28
H	H	H	Cl	NH	CH ₃	98—99		28
H	H	H	H	NH	CH ₃	165—166		28
H	H	NO ₂	H	NH	CH ₃	209—210		28
NH ₂	H	H	H	NH	CH ₃	137—138		28
H	NH ₂	H	H	NH	CH ₃	125—126		28
H	CH ₃ CO	H	H	NH	CH ₃	164—165		29
NO ₂	CH ₃ CO	H	H	NH	CH ₃	205—207		29
H	H	NO ₂	H	NH	OH	266—267		28
NH ₂	H	H	H	NH	OH	300		28
H	H	H	H	NH	OH	195—196		28
H	NH ₂	H	H	NH	OH	218—220		28
H	CH ₃ CO	H	H	NH	OH	233—235		29
Cl	CH ₃ CO	H	H	NH	OH	350		29
NH ₂	Cl	H	H	NH	OH	263—264		28
Br	Br	H	H	NH	O/2	240—242		29
Cl	Cl	Br	H	NH	O/2	295—296		30
NO ₂	H	NO ₂	Cl	NH	O/2	285—286		30
H	H	H	H	NH	OCH ₃	155—156		28
H	H	H	H	NH	OCH ₃	237—238		28
H	H	H	H	NH	OCH ₃	54—55		25
NO ₂	H	H	H	NH	OC ₂ H ₅	125—126		28
H	CH ₃ CO	H	H	NH	OC ₂ H ₅	210—211		29
H	H	H	H	NH	OH	205—206		22
H	H	H	H	O	O/2	205—206		22
H	H	H	H	O	Cl	115—120 пазл.		22
H	H	H	H	O	OCH ₃	63,5—64,5		22
Br	Br	H	H	O	C ₆ H ₅	82—83		22
Br	Br	Br	H	O	OH	279—280,5		22
Br	Br	Br	Br	O	OH	>310		22
			Br	O	OC ₂ H ₅	141—142		22

Характерной чертой боразаренов является сходство их УФ-спектров со спектрами гетероциклических изоконоъюгированных ароматических углеводородов. Это 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 $m\mu$ в **XXIII** гораздо сильнее, чем у фенантрена²⁰. Такое соотношение нормально для ароматических гетероциклов и изоконоъюгированных углеводородов и находит теоретическое объяснение^{31, 32}. Сходство между боразарофенантrenom 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

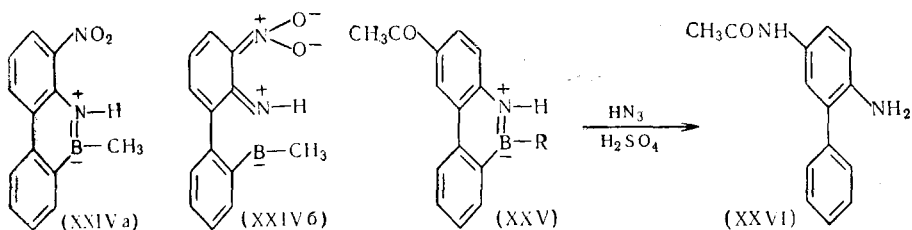
а. *Электрофильное замещение.* Боразарофенантрены легко подвергаются реакциям электрофильного замещения, типичным для ароматических соединений: нитрованию, хлорированию, бромированию и ацетилированию по Фриделю—Крафтсу. Наиболее активны положения 6 и 8; в более жестких условиях были получены 2,6,8-тризамещенные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

ТАБЛИЦА 3

Электрофильное замещение 10,9-боразарофенантронов (**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 ₃ (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 **XXIVб**.

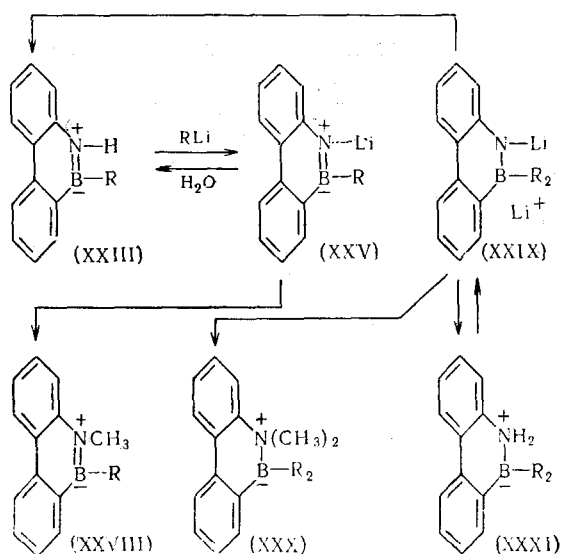


Ориентация заместителей в замещенных аддуктах показывает полное совпадение с предсказаниями, сделанными на основе расчетов методом молекулярных орбит²⁸. Отсутствие 8-изомера при моноацетилировании как 10-метил-, так и 10-оксиборазарофенантронов, может быть объяснено образованием аддукта борсодержащего соединения и хлористого алюминия, который вступает в положение 8. 6-Ацетильные производные неблагоприятны для образования аддукта и поэтому они не вступают в дальнейшее замещение²⁹.

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 холоду с хорошим выходом и является удобным способом для установления положения заместителя. Применение второго метода было использовано для идентификации 6-ацетилборазарофенантронов (XXV), соединений, с которыми была осуществлена реакция Шмидта. Она сопровождалась одновременным элиминированием бора, превращением ацетильной группы в ацетамидо-группу и образованием 5,5-ацетамидо-2-аминобифенила (XXVI) с 80% выходом²⁹. 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 аминоборазарофенантронов гидразингидратом и гидрированием на Pd/C; амины не вступают в реакцию Зандмейера²⁸.

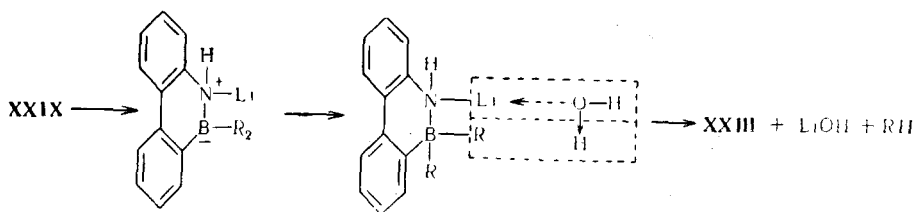
б. Реакции с нуклеофильными реагентами. Так как азот в В-метил- и В-фенил-10,9-боразарофенантренах обладает частичным положительным зарядом, эти соединения способны к реакциям нуклеофильного замещения у атома азота подобно тому, как это имеет место у карбазола³⁴. Легкость, с которой водород 10-метилборазарофенантрена замещается при действии окиси дейтерия в присутствии дейтероокиси натрия, показывает, что водород в amino-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-Фениллитий (XVIII) ($R=CH_3$) действием диметилсульфата. В-Фениллитий реагирует аналогично²⁶. Прямое метилирование не возможно; щелочной раствор диметилсульфата не реагирует, а диазотетан соединениями бора каталитически разлагался до полиметилена.

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).

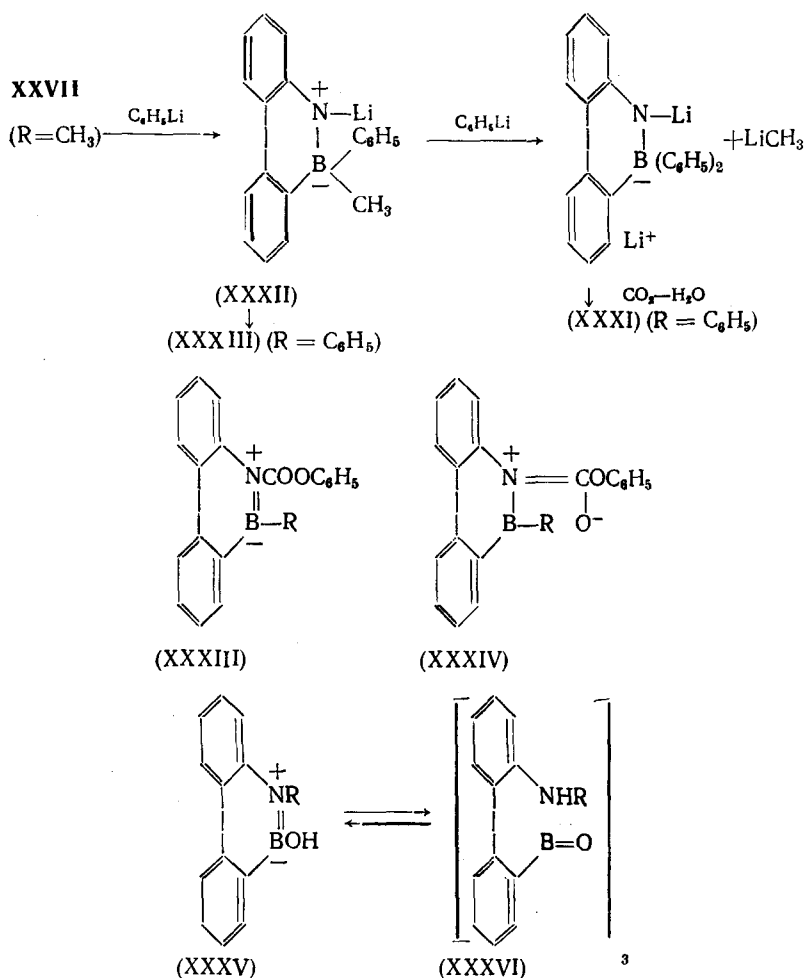
Последняя реакция, несомненно, протекает через образование неустойчивых N-карбовых кислот, которые подвергаются самопроизвольному декарбоксилированию с образованием или боразарофенантрена, или дигидроборазарофенантрена. Заметный гидролиз XXIX до XXIII с потерей В-алкильной или В-арильной группы протекает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



Дигидроборазарофенантрены (XXX) ($R=CH_3$, т. пл. $108-109^\circ$; $R=C_6H_5$, т. пл. $224-226^\circ$) 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 диспропорционируются, 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 XXIII²⁶.

Для нормального протекания этих реакций R в литийорганическом соединении должен быть одинаковым с заместителем у атома бора в боразарофенантрена. 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 $X-Csp^2$, присутствующая в фенильных соединениях, прочнее связи $X-Csp^3$, имеющейся в В-метильных соединениях³⁵, нельзя считать неожиданным, что фенил вытесняет метил, а также то, что в промежуточном соединении XXXII метил гидролизуеться раньше чем фенил.

Взаимодействие 9-литий-10,9-бозазарофена
 этиловым эфиром хлоругольной кислоты приводит
 бозазарофенантрени (XXXIII), который легко по-
 лезает автоокис-
 лению с потерей группы R и образованием XXXV ($R = \text{COOC}_2\text{H}_5$).



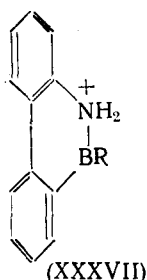
Эта реакция аналогична окислению 8-нитро-10-метилбозазарофенан-
 трена (см. стр. 755), она возможна лишь благодаря присутствию силь-
 ной электрофильной группы, примыкающей к азоту и образующей, глав-
 ным образом, структуры типа XXXIV. Нестабилизованный бор те-
 перь становится способным к присоединению кислорода с образовани-
 ем продукта автоокисления после перегруппировки. Действительно,
 был выделен продукт XXXVI ($R = \text{COOC}_2\text{H}_5$), который не содержал
 более замкнутого гетероцикла. По-видимому, в 10-окси-10,9-бозазаро-
 фенантренах всегда существует равновесие между бозазарофенантре-
 ном (XXXV) и замещенным ангидридом фенолборной кислоты
 (XXXVI); положение равновесия зависит от природы заместителя при
 азоте. Сильная электрофильная группа, как карбэтокси-группа, ослаб-
 ляет N—B-связь настолько, что наиболее устойчивой структурой ста-
 новится ангидрид (XXXVI) ²⁷.

Попытки получения 9-бензоилбозазарофенантронов потерпели неу-
 дачу; единственным выделенным продуктом был ангидрид (XXXVI)
 ($R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$); по-видимому, 9-бензоил-бозазароантрацен так легко
 подвергается автоокислению, что не может существовать. Это также

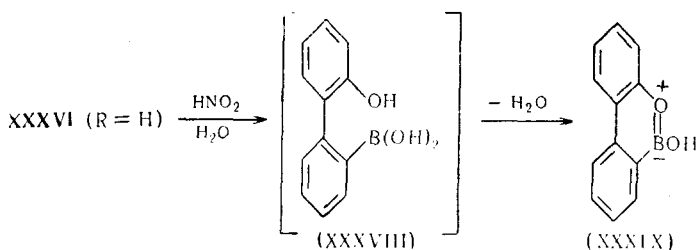
не является н_к м, так как бензоильная группа обладает более сильным эле_нм характером, чем карбэтокси-группа²⁷.

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, XXXVII³⁶.



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 боразарофенантеном; в условиях реакции он может превращаться в 2-окси-2'-бифенилборную кислоту (XXXVIII), в которой самопроизвольно замыкается кольцо, с образованием оксидобороксарофенантрена³⁶:



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 кислотностью среди оксидоборазаренов, оно обнаруживает возрастание кислотности 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 оксидобороксарофенантрен образует более стабильный ион тетраэдрического бората (см. стр. 775)³³.

Бромирование **XXXIX** в ледяной уксусной кислоте дает 6,8-дибром-10-окси-10,9-бороксарофенантрен; избыток брома приводит к образованию 2,6,8-трибромпроизводных. Эта реакция аналогична замещению в исходном 10-окси-10,9-боразарофенантрена²².

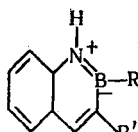
Д. 2,1-Боразаронафталины и 1,2-бороксаронафталины

О получении боразаронафталинов уже упоминалось (раздел III, Б). По своим свойствам (стабильность и реакционная способность, УФ-спектры, соответствующие спектрам изоконъюгированных нафталинов) боразаронафталины сходны с боразарофенантренами. Родоначальное соединение **XL** ($R=H$) устойчиво к действию кислот, в отличие от 10,9-боразарофенантрена²¹. 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 *о*-амино- ω -бромстирола. Хлорирование протекает аналогично, при этом образуются большие количества побочного продукта

ТАБЛИЦА 4

2,1-Боразаронафталины

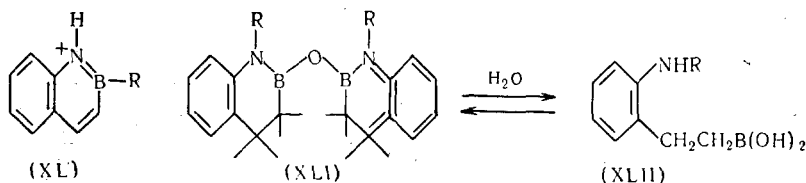


R'	R	Т. пл., °С	Ссылки на литературу
H	H	100—101	21, 25
H	CH ₃	73—74	21, 25
H	C ₆ H ₅	137,5—139	21
H	Cl	72—74	21
H	O/2	198—200	21
H	OCH ₃	57—58	25
Cl	CH ₃	119—120,5	37
Cl	OCH ₃	88—89,5	37
Br	CH ₃	128—129,5	37

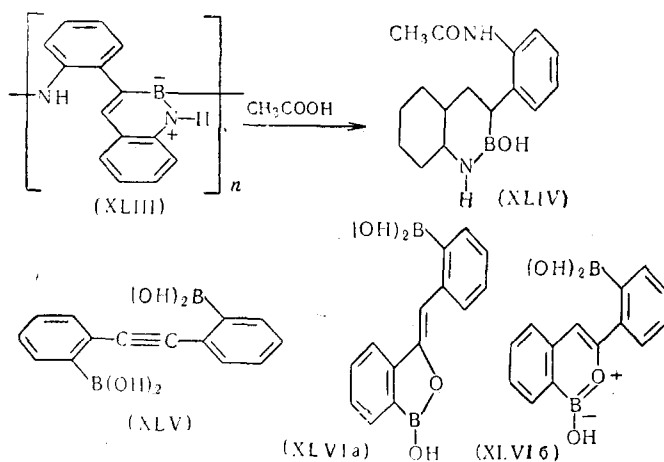
о-амино- ω -хлорстирола. Предполагают, что замещение идет через образование π -комплекса из боразаронафталина и иона хлора или брома³⁷.

Бис-(2,1-боразаро-2-нафтил)-ангидрид (**XL**) ($R=O/2$) оказался устойчивым в условиях, в которых обычные стиролы восстанавливаются (натрий в этаноле), но восстанавливался 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°); боразаронафталин не реагирует подобным образом.

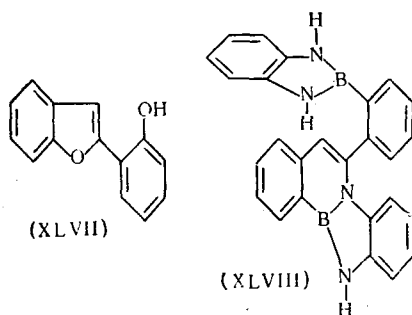
С водой оба эти соединения реагируют одинаково с раскрытием цикла и образованием **XLII** ($R=H$ или CH_3CO)³³. Ненасыщенные ароматические боразаронафталины устойчивы к действию кислот и щелочей, в чем наглядно проявляется разница между боразаренами и циклическими амидами.



и двойную циклизацию *транс*-2,2'-диаминостиль-
 бс к появлению лишь 3-замещенных боразаронафталинов
 (разд. VI, Б); при применении треххлористого бора после гидролиза
 образуется, по-видимому, полимер **XLIII**, который обработкой ук-
 сусной кислотой был превращен в 5-(*о*-ацетидафенил)-2-окси-2,1-бо-
 разаронафталин (**XLIV**). При разработке 3-(*о*-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 нео-
 бычная реакция, вероятно, протекает путем обмена групп между алю-
 минием 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 струк-
 туру **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. Дью-
 ар и Дитц²² отметили, что структура **XLVIb**, включающая ароматиче-
 ский гетероцикл, лучше согласуется со свойствами соединения. Взаи-
 модействие **XLVI** с *о*-фенилендиаминном дает производное с т. пл.
 227,5—228°, которому может быть приписана структура **XLVIII**.
 2-Толанборная кислота, *о*-стирилборная кислота и *цис*-2,2'-стильбенди-
 борная кислота не изомеризуются³⁹.



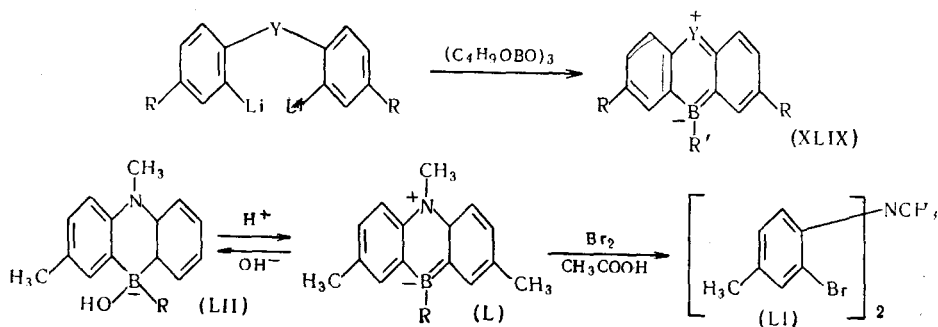
Е. 4,10-Дибор-5,9-дiazаропирены и 2,7-ди

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

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

Известно лишь два типа 4,1-боразаренов, производных 10,9-боразароантрацена (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-антраценил (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 фенилмагниибромидом дает 10-фенил-3,6,9-триметил-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'-дибром-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 bathochromный 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 bathochromный 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 боразарены менее устойчивы, чем боразарофенантрены, можно считать, что бороксароантрацены по стабильности будут устойчивее боразароантраценов.

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 стабилизированный 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 ${}^{+}\text{O}=\text{BR}^{-}$, которые легко образует азот. Стабилизация азотом может быть сильно ослаблена при замещении иминного водорода сильно электрофильными группами, которые уменьшают роль такой структуры ${}^{+}\text{NR}=\text{BR}'^{-}$ и способствуют тому, что заместители у атома бора становятся менее стойкими к гидролитическому окислению. Невозможность получения устойчивых В—Н или В-алкильных производных бороксарофенантронов 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 В—Х (раздел IV). Имеются также основания предполагать, что В-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)

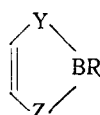
А. 1,3,2-Дигетероборолы. Введение

По аналогии с ароматическими имидазолами, оксазолами и тиазолами (LIII) ($\text{Y}=\text{NH}$, O или S), пятичленные циклы типа LIV (Y , $\text{Z}=\text{NH}$, 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 *o*-диамино-, *o*-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 В—Y- и В—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 В—N и В—O по сравнению с В—С 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 изосопражженных

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



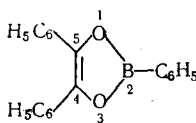
(LIII)



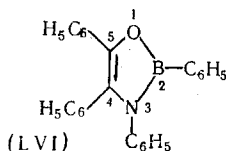
(LIV)

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:



(LV)



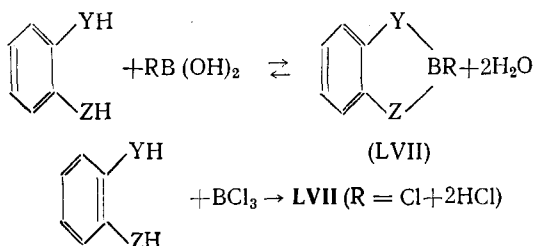
(LVI)

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 LV⁴³. 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

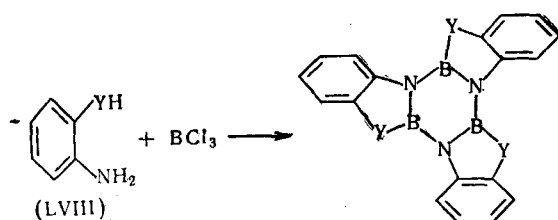
1. Получение

а. Эти соединения (LVII) легко получают взаимодействием *o*-дизамещенных производных бензола: *o*-фенилендиамина, *o*-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:

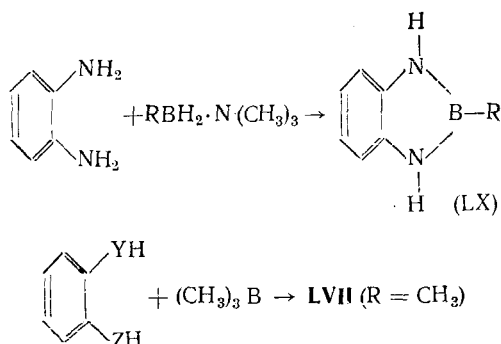


б. *o*-Фенилендиамин, пирокатехин и подобные соединения, содержащие активный водород, реагируют с треххлористым бором на холоду с образованием комплексов; при нагревании они выделяют две молекулы хлористого водорода и превращаются в бензоборол (LVII) ($R=Cl$). Хлор в LVII ($Y=Z=NH$, $R=Cl$) очень реакционноспособен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

быть замещены арильными группами действием соответствующих реактивов ⁴⁵. Фенилбордихлорид, использованный вместо треххлористого бора, дает непосредственно В-фенилбензоборол (LVI) ($R=C_6H_5$) ⁴⁶. Если комплекс *o*-замещенного анилина (LVIII) и треххлористого бора нагревать в хлорбензоле, то реагируют оба водорода амино-группы, образуя, например, с LVIII ($Y=NH$), 5Н, 12Н, 19-Н-трис-(бензо-1,3,2-диазабороло)-боразин (LIX) ($Y=NH$) ⁴⁶; эти соединения высокоплавки и нерастворимы в инертных растворителях ниже 120°. Взаимодействие эфиров борной кислоты с *o*-фенилендиамином при 150° также дает LIX ($Y=NH$) ⁴⁷:



в. Комплексы алкилборанов с триметиламином реагируют с *o*-фенилендиамином, образуя 1,3,2-бензодиазаборолы (LX) ⁴⁸. В-метилбензоборолы (LVII) ($R=CH_3$) были получены обработкой триметилборана соответствующими дизамещенными производными бензола при 280—300° в запаянной трубке ⁴⁹:



г. Эфир фенилборной кислоты и диэтилтартрата легко реагирует на холоду с *o*-фенилендиамином, образуя 2-фенил-1,3,2-бензодиазаборол (LX) ($R=C_6H_5$) ⁴⁴. Эта реакция переэтерификации может быть значительно расширена.

2. 1,3,2-Бензодиазаборолы (LX).

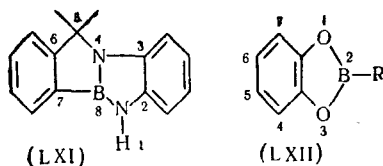
Спектр 2-фенил-1,3,2-бензодиазаборола (LX) подобен спектру 2-фенилбензимидазола ⁴². Изменение природы заместителя в положении 2 изменяет, в основном, интенсивность главных полос и оказывает лишь вторичное влияние на их положение ¹⁰. Замещение в положении 5 предоставляет большие возможности; электроно-донорные группы дают bathochromный сдвиг, а электроно-акцепторные группы дают гипсохромный сдвиг. Это явление было интерпретировано как результат изменений в порядке связей $B-N$, вызываемых присутствием различных заместителей ¹⁰.

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) ($R=C_6H_5$) легко подвергается сольволизу, особенно в присутствии кислот; в отличие от

1,3,2-Бензодигетероборолы (LXII)

Y	Z	R'	R	Т. пл. или т. кип., °C	мм рт. 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	<i>n</i> -C ₃ H ₇	92—94, 102—103		10, 48
NH	NH	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	124—126		48
NH	NH	H	<i>n</i> -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>i</i> -C ₄ H ₉	90—92		48
NH	NH	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	93—95		48
NH	NH	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	69—71		48
NH	NH	H	<i>n</i> -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	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	258—258,5; 242—243		19, 44
NH	NH	H	<i>p</i> -BC ₆ H ₄	232—233		44
NH	NH	H	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	219—221		10
NH	NH	H	<i>p</i> -O ₂ C ₆ H ₄	218—219		10
NH	NH	H	<i>p</i> -HOOC-C ₆ H ₄	281—282		10
NH	NH	H	8-Хинолинил	188—189		56
NH	NH	H	2-(Карбэтоксинамино)-2'-би- фенилил	156—157		27
NH	NH	H	(<i>p</i> -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	52
O	O	H	Br	76	9	52
O	O	H	OH	70—75	—	52
O	O	O	CH ₃ O	81	10	52
O	O	H	C ₂ H ₅ O	91	10	52
O	O	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇ O	105	10	52
O	O	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉ O	104	5	52
O	O	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉ O	100	5	52
O	O	H	вт.-C ₄ H ₉ O	97	5	52
O	O	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ O	116	5	52
O	O	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ O	124	0,05	52
O	O	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉ S	80—84	0,1	52
O	O	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ 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-диазаборциклоалканов (раздел VI, Д) он не расщепляется сухим хлористым водородом в толуоле, а образует вместо этого дигидрохлорид ⁴⁴. Он устойчив на воздухе, в отличие от В-мегильных соединений (LX) (R=CH₃), которые на воздухе медленно окисляются ⁴⁹. 1,4,5,8-Тетрагидро-2,3,6,7-добензо-1,4,8-диазаборапентален (LXI), т. пл. 245°, был получен с низким выходом из α-бром-2-толилборной кислоты и о-фенилендиамина ⁵⁰.



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-алкокси-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=CH₃ или C₆H₅; X=S, Y=NH, R=C₆H₅; Y=Z=S, R=C₆H₅) 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 гидросиламина 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 дибутилового эфира фенилборной кислоты с аминотриазолкарбоксиамидом. 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-бордигидропиримидин (LXX) также не обладает ароматичностью, что следует из различия УФ-спектров его и 2-фенилпиримидина; он проявляет неожиданную устойчивость к сольволизу, но легко подвергается окислению²³.

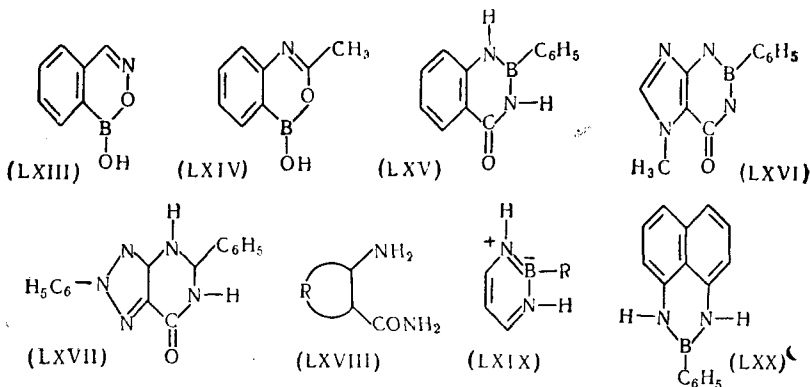
V. БОРАЦИКЛОАЛКАНЫ

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.

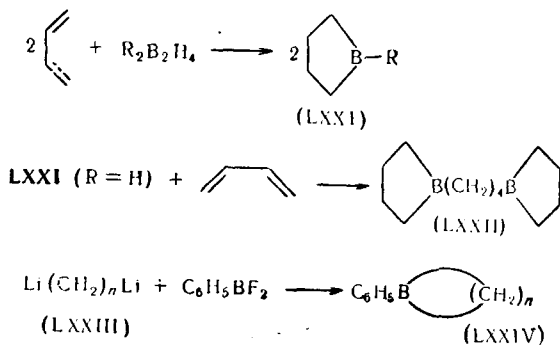
А. Моноциклические

1. Получение

а. Ациклические диены, такие, например, как 1,3-бутадиен, легко реагируют с дибораном, алкилборанами или их аддуктами с третичными основаниями при умеренных температурах с образованием бора-цикло-алканов (LXXI) ⁵⁹⁻⁶³. Это является частным случаем общей реакции олефинов с боранами, приводящей к алкилборанам:

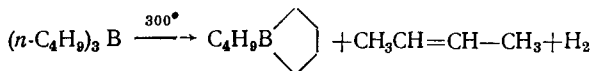


При применении диборана и избытка диена, бора-цикло-алкан (LXXI) ($R=H$) не был выделен, так как он немедленно реагирует со следующей молекулой диена, образуя, в данном случае, 1,1'-тетраметилен-бис(боролан) (LXXII):



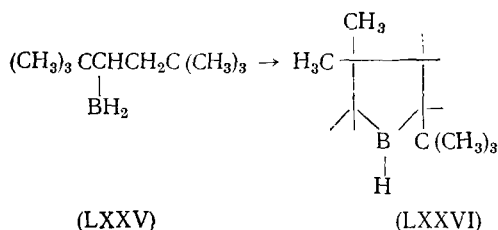
б. Взаимодействие α,ω -дилитийалканов (LXXIII) ($n=4,5$) с дифенилбордифторидом дает 1-фенил-бора-цикло-алканы (LXXIV) ($n=4,5$) ⁶⁴.

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 бора-цикло-алканы ^{63, 65, 66}, например



Бутильная группа, присоединенная к боролану, также частично изомеризуется; продукт представляет собой смесь 85% *n*-бутилборолана и 15% втор.-бутилборолана ⁶⁵. Был предложен механизм этой реакции ⁶⁷; было отмечено ⁶⁵, что все соединения типа $(\text{B}_2\text{H}_6)_n\text{R}_n$ ($n=1$ до 4), где R — алкильная группа (что является необходимым условием) вступают

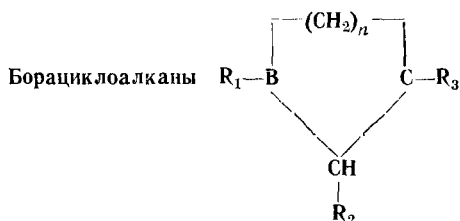
в эту реакцию. При попытке провести реакцию изомеризационного гидроборирования⁶⁸ с более или менее сильно затрудненными молекулами наблюдалось, что 1-гидро-4-трет-бутил-этилборан (LXXV) не изомеризуется; вместо этого выделяется водород и образуется циклическое соединение, вероятно г.-бутил-4,4-диметил-1-боролан (LXXVI)⁶⁹:



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

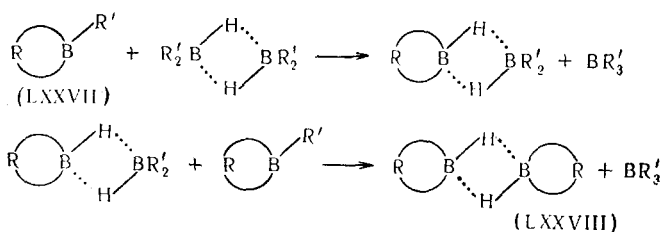


R ₁	R ₂	R ₃	n	Т. кип., °С	Давление, мм рт. ст.	Ссылки на литературу
H	H	H	2	—	—	62
H	H	CH ₃	2	95	12	62
C ₃ H ₇ (смесь изомеров)	H	H	2	137—141	760	61
n-C ₄ H ₉	H	H	2	—	—	66
C ₄ H ₉ (смесь изомеров)	H	H	2	54—57	14	65
трет.-C ₄ H ₉	H	H	2	55	55	60
трет.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	2	67	54	60
C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	2	29—30	0,3	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 алкокси-группу взаимодействием с триалкилборатами при 200°⁶². Большинство борацикло-

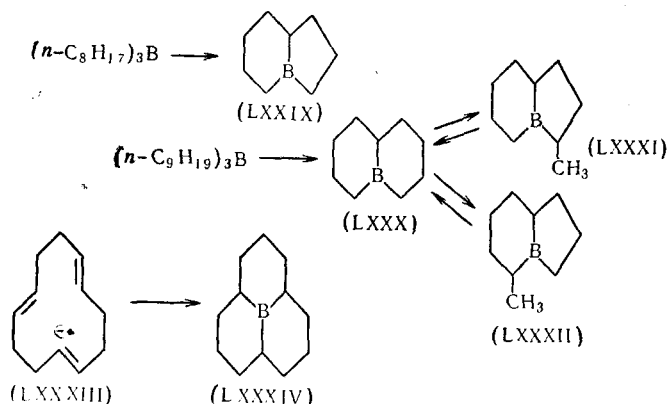
алканов самовоспламеняются на воздухе, а они количественно окисляются щелочным раствором перекиси водорода, бора, борной кислоты и α,ω -диолов. Этот метод был использован для определения структуры этих соединений.

В-Алкилбораациклоалканы (LXXVII) вступают в обратный обмен с диалкилборанами при комнатной температуре, образуя исходные бораациклоалканы (LXXVIII). Последний также был получен непосредственно из диолефина и диборана. LXXVIII 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 алкогелизу при $70-80^\circ$; взаимодействие с олефинами и ацетиленами протекает не так легко, как с циклическими соединениями⁶².

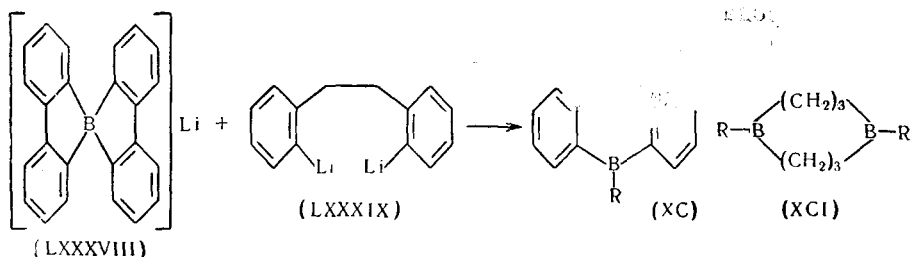


Б. Полициклические системы

Пиролиз алкилборанов или триалкилборанов, имеющих неразветвленную цепь, по крайней мере из восьми углеродных атомов, при $250-350^\circ$ 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-циклододекатриена (LXXXIII) триэтиламинобораном при повышенных температурах. Он термически устойчив, не подвергается гидрогенизации, не реагирует с олефинами, но легко окисляется до 1,5,9-циклододекантриола действием щелочного раствора пере-



Г. Диборациклоалканы

Описаны производные лишь одной такой структуры — 1,5-ди-бора-циклооктан (XCI) ($\text{R}=\text{H}$) ⁷⁷. Триаллилборан реагирует при 130—140° с триизобутилбораном, образуя бутен и полимер; последний при нагревании со спиртом разлагается давая

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
$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$	53—54	1,4444
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	150—152	1,4511
Cl	45—47	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	71—73	1,4701

1,5 - диалкокси-1,5-диборациклооктаны (XCI) ($\text{R}=\text{O}$ -алкил). Описано замещение обоих алкоксильных групп, которое имеет место даже при недостатке пятихлористого фосфора, используемого для хлорирования. Атомы хлора в XCI ($\text{R}=\text{Cl}$) чрезвычайно реакционноспособны и могут замещаться остатками этиламина. Все диборациклооктаны самопроизвольно воспламеняются; температуры их кипения приведены в табл. 8.

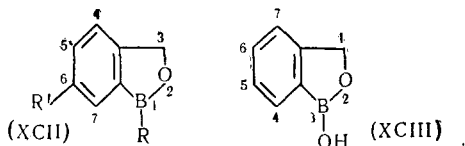
VI. НАСЫЩЕННЫЕ ЦИКЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОД, БОР И ОДИН, ДВА ИЛИ ТРИ ДРУГИХ ГЕТЕРОАТОМА (ЭФИРЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ БОРОЛОВ)

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 Лапперта ².

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 (XCII); название «боранофталид» и нумерация, как показано ниже, были использованы и для 1-окси-1,3-дигидро-2,1-бензооксаборола (XCIII). Здесь была использована систематическая номенклатура и нумерация.

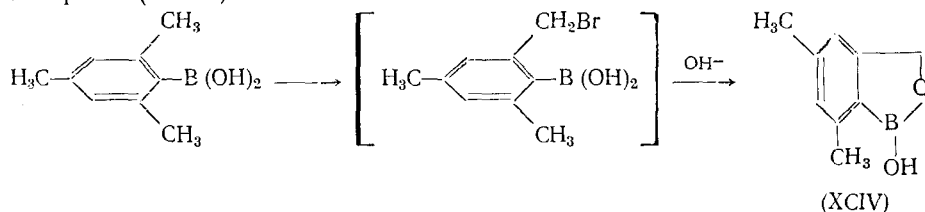


Гидролиз α -бром-2-толилборной кислоты, вместо ожидаемой α -окси-2-толилборной кислоты, приводит к образованию циклического эфира, 1,3-дигидро-1-окси-2,1-бензооксаборола (XCII) ($\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}=\text{OH}$, т. пл. 97—98°) ⁷⁸. Было высказано предположение, что эта реакция протекает

путем внутримолекулярного замещения Br⁻-группой >B-O- , что более вероятно, чем реакция с последующей дегидратацией⁷⁹.

1,3-Дигидро-1-окси-2,1-бензоксаборол чрезвычайно устойчив к гидролизу, который как кислоты, так и основания; при этом не происходит заметного раскрытия цикла по связи B—O, а элиминирование бора протекает очень медленно. В отличие от большинства бориновых кислот, XСII (R = H, R' = OH) не образует ангидрида при дегидратации⁵³, он нитруется дымящей азотной кислотой при температуре —35 до —40°, образуя моонитропроизводное 1,3-дигидро-1-окси-6-нитро-2,1-бензоксаборола (XСII) (R = OH, R' = NO₂, т. пл. 191°). Последний был восстановлен водородом на никеле Ренея в 6-аминопроизводное, которое могло диазотироваться, а затем сочетаться с 2-нафтол-3-карбоновой кислотой. 1,3-Дигидро-1-окси-2,1-бензоксаборол не реагировал с аммиаком или бензиламином под давлением; связь B—O оказалась устойчивой к действию *o*-фенилендиамина, который разрушает многие другие эфиры борной кислоты⁷⁹. Он также инертен к действию двуокиси селена в диоксана. Стабильность этих соединений необычна.

Мезитилборная кислота при обработке N-бромсукцинимидом, а затем щелочью, дает гомолог 1,3-дигидро-5,7-диметил-1-окси-1,1-бензоксаборола (XСIV)⁵⁵:

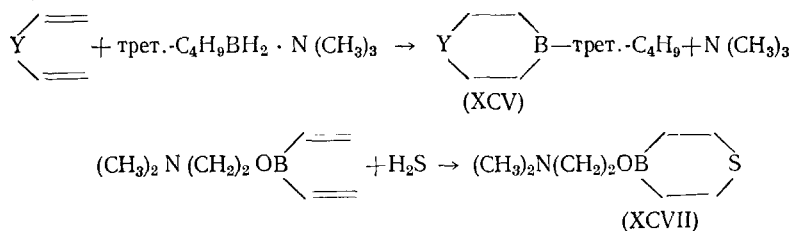


Реакции производных 1,2-бензазабораациклогексена (3,4-дигидро-2,1-бозаронафталина) рассмотрены выше (раздел III, Д).

В. 1,4-Гетероборинаны

Взаимодействие дивинилового эфира с триметиламино-трет.-бутилбораном дает очень неустойчивый 4-трет.-бутил-1,4-оксаборинан (XCV) (Y = O, т. кип. 90° 56 мм); аналогично диметилдивинилсилан образует 4-трет.-бутил-1,1-диметил-1,4-силаборинан (XCV) (Y = (CH₃)₂Si, т. кип. 44°, 22 мм)^{59,60}.

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

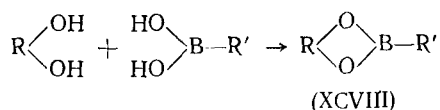


Г. 1,3,2-Диоксабораациклоалканы

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

1. Получение.

а. Наиболее общим препаративным методом является получение из диолов и борной или бороновой кислоты. Реакции, в которых образуются шестичленные циклы (1,3,2-диоксaborинаны) (XCVIII) ($R = (CH_2)_3$), протекают легко, даже в водных растворах; образование пятичленных колец (1,3,2-диоксaborоланов) (XCVIII) ($R = (CH_2)_2$) 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 перэтерификация и выделение спирта. Катализаторы не требуются^{9,86}.

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

г. В-Метилдиоксaborоланы 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 фенолборной 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.

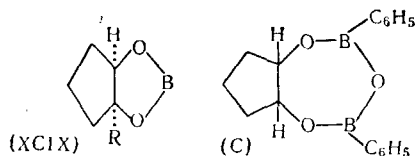
Дейл, Хуберт и Харджтай⁹¹⁻⁹³ подтвердили высказанные ранее предположения о том, что шестичленные эфиры бороновой кислоты образуются легче и являются более стабильными, чем пятичленные эфиры, вследствие конкурирующей реакции этерификации между бороновой кислотой и этилен- и 1,3-пропиленгликолями. Первые эфиры могут быть получены при смешении водных растворов диолов и бороновой кислоты, в то время как пятичленные эфиры не образуются в этих условиях. Последние при растворении в воде медленно гидролизуются и выделяют бороновую 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 стабилизирующей связи $-O \rightleftharpoons B <$ 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, *цис*-1,2-циклопентандиол образует нормальный эфир (XCIX) с фенолборной кислотой, тогда как *транс*-1,2-циклопентандиол дает семичленный цикл (C). В последнем случае образование нормального эфира невозможно без большого напряжения, так как окси-группы находятся в противопо-

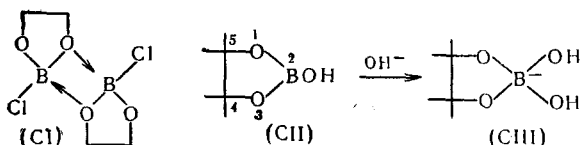
ЛОЯ
АНЭ

из 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 диоксaborолового цикла^{84, 85}. Молекулярный вес, определенный для некоторых диоксaborололанов и диоксaborинанов в бензоле, показал, что последние всегда мономерны, в то время как некоторые представители первых были ассоциированы. В частности, 2-хлор-1,3,2-диоксaborолан является димером, для него была предложена структура (CI)⁸⁹:



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

2-Окси-1,3,2-диоксaborоланы (CII) легко присоединяют гидроксильный ион, образуя комплексы типа CIII; те же продукты были получены из бората натрия и 1,2-диола.

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 пятичленных диоксaborоланах 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-диола объясняют легким образованием комплекса CIII^{91, 92, 96}. Так как напряжение цикла 1,3,2-диоксaborоланов значительно больше, чем в 1,3,2-диоксaborинанов, последние обычно не обладают кислотностью и не имеют тенденции к присоединению гидроксильного иона; поэтому 1,3-диола не оказывают влияния на кислотность борной и бориновой кислот. Различия в кислотности между оксидиоксaborоланами и -диоксaborинанами были подтверждены измерением относительных теплот образования комплексов с бензиламином или пирролидином⁹³. Аномалии в поведении пентаэритрита объясняются об-

1,3,2-Диоксaborоциклоалканы (эфиры циклические)



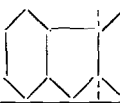
Исходный диол		R'	Т. кип. или т. пл., °C	Давле- ние, мм рт. ст.	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
1,2-Диолы					
Этиленгликоль	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	CH_3 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ Cl OH $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ $\text{втор.}\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{N}$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ CH_3COO CH_2ClCOO CF_3COO	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 0,8 12 10 5 0,5 — 0,002 60 0,4	48 86 73 87,89 87 87 86,87,89,93 87 87 84 84 84,87 84 88 8,89 88 88 88 88
1,2-Пропандиол	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	CH_3NH $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$	38 45 40	10 20 5—10	8 8 8
2,3-Бутандиол	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$	$\text{OH} (?)$ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ C_6H_5	112—117 92 75—77	1 13 1	82 83 57
Пинакон	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	CH_3 C_6H_5	— 29—30		49 58
Цис-1,2-Цикло- пентандиол		C_6H_5	80—82	1	57
Цис-1,2-Цикло- гександиол		C_6H_5	95	0,3	57
Цис-1,2-инден- диол		C_6H_5	107,5—108,5		58
Диэтилтарtrat	$-\text{CH}(\text{COO})\text{CH}(\text{COO})-$	C_6H_5	46—48		44,58
1,3-Диолы					
1,3-Пропилен- гликоль	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Cl $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$	25 98	0,05 12	90 90,93
Изобутиленгли- коль	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	$\text{OH} (?)$	76—79	1	82
1,3-Бутандиол	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$\text{OH} (?)$ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ C_6H_5	107—109 101 85—86	1 13 1	82 93 57

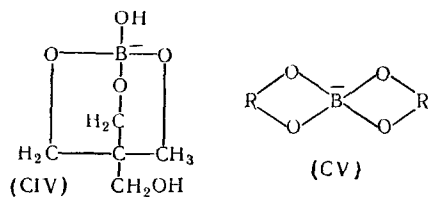
ТАБЛИЦА 9 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
2-Метил-2,4-пентандиол	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C} \times \\ \times (\text{CH}_3)_2\text{O} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 182-185 \\ 143-149 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 760 \\ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 9 \\ 83 \end{matrix}$
3,4-Диметил-2,4-пентандиол	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	186—189	760	9
Глицерин	$-\text{CH}_2\text{CHONCH}_2-$	O/2	271—272	760	94,95
1,4-Диолы					
1,4-Бутандиол	$-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} (?) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 90-95 \\ 147-151 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 57 \\ 82 \end{matrix}$

Бисфенилборонаты сахаров и трисфенилборонаты спиртов сахара⁸⁵

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

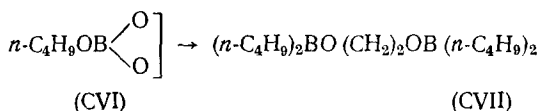
разованием комплекса **CIV** в присутствии щелочи⁹². Спирановые комплексы **CV**, предложенные Безекемом^{97, 98} для объяснения действия 1,2-диолюв, не всегда образуются в применяемых условиях.

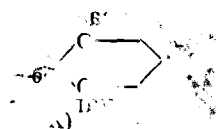
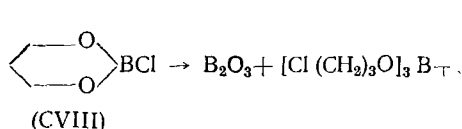


Ряд соединений, как пентозы (сахара) и спирты (сахара), образуют бис- и трис-эфиры с фенилборными кислотами. Они кристалличны и их используют для характеристики сахаров, но точные их структуры не установлены^{57, 84}. Маннитовый эфир трис-фенилбороната растворяется в безводных растворителях без разложения,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

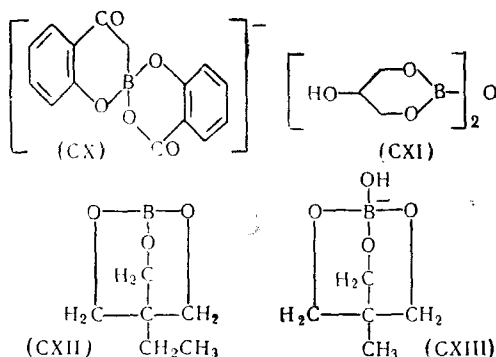
Изучены ИК-спектры некоторых диоксaborоланов⁵¹; для В-аминодиоксaborоланов выведено общее правило, согласно которому азот эффективнее кислорода в обратном сопряжении.

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





Пиролиз 2-хлор-1,3,2-диоксaborинана (CVIII) при 160° дает борный ангидрид, три-(3-хлорпропил) борат и 2-(3-хлорпропокси)-1,3,2-диоксaborинан (CIX)⁹⁰. Последний тип соединений не образуется при пиролизе 2-хлор-1,3,2-диоксaborолана⁸⁸.



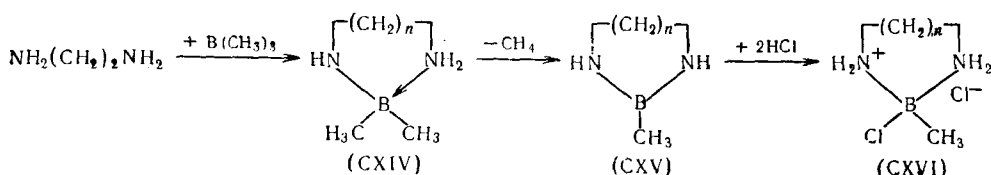
Взаимодействие салициловой кислоты с бориновой кислотой сопровождается образованием комплексного аниона, бис-(салицилато-О,О)-бората (CX), который образует соли с натрием, серебром и др. Соль стрихнина была расщеплена на оптические изомеры⁹⁷.

«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 $>\text{B}=\text{O}$ 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.

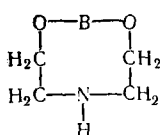
Е. 1,3,2-Диазaborациклоалканы

2-Метил-1,3,2-дiazaborомидин (CXV) ($n=2$, т. пл. 43,5°) и 2-метил-1,3,2-дiazaborациклогексан (CXV) ($n=3$, т. кип. 132°), были получены из этилен- и 1,3-пропилендиаминa, соответственно, нагреванием их аддуктов в отношении 1:1 с триметилбораном. При 220° выделяется один моль метана и образуется $(\text{CH}_3)_2\text{B} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, 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.

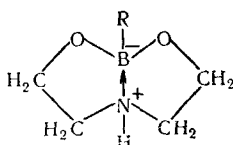


азаборабициклоалканы и триоксаазаборабициклоалканы (борксазолидины)

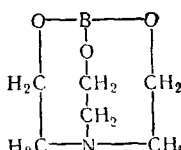
К этой группе относятся два класса соединений; они являются производными от 1,3,3-триоксаазоборобиклооктана (CXVII) ($R = H$) и 2,8,9,5,1-триоксаазаборабицикло-[3,3,3]-ундекана (триэтаноламиноборато) (CXIX). Однако совершенно очевидно, что обе эти группы являются соединениями, дополнительно стабилизированными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



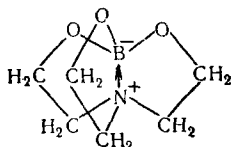
(CXVII)



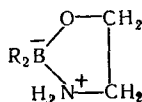
(CXVIII)



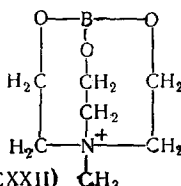
(CXIX)



(CXX)



(CXXI)



(CXXII)

1. *Двустворчатые борксазолидины.* Двустворчатые борксазолидины (CXVIII) являются кристаллическими соединениями; они легко получаются из диэтанолamina 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. Мусгрейв и Пар измерили частоту колебаний N—H-связи замещенных В-фенил-двухстворчатых борксазолидинов 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 = 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-двухстворчатых борксазолидинов¹⁰¹; здесь также наблюдаются большие смещения колебаний ($180\text{--}200\text{ см}^{-1}$) между N—H-связью свободного амина и борксазолидинов. Однако было отмечено, что сдвиг всего на $0\text{--}50\text{ см}^{-1}$ является нормальным для координационных комплексов, таких, как $R_2BH \cdot BF_3$, что установлено путем сравнения последних со свободными аминами; это указывает, что влияние в борксазолидинах не может быть благоприятным для образования трансаннулярной связи, но что также важными должны быть межмолекулярные водородные связи.

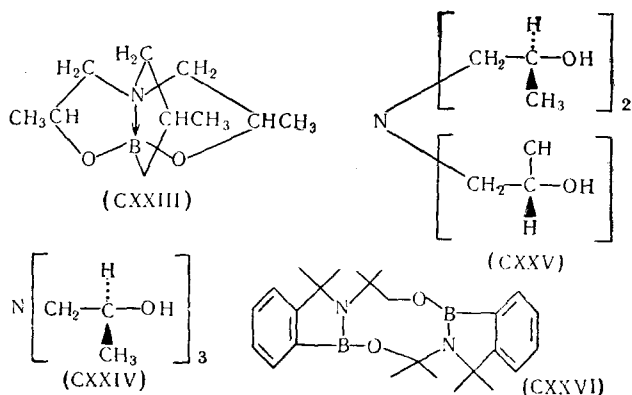
Дипольные моменты трехстворчатого борксазолидина (CXVIII) (R² = фенил) и дифенилбориновой кислоты (CXXI) почти аналогичны (8,6 D), вероятно, из-за того, что один атом азота, смещенный от азота к бору, в каждом случае образует транс-индулярную связь¹⁰³.

Видманн и Циммерман^{104, 105} исследовали растворимости различных борксазолидинов и скорости их гидролиза в различных средах. Они считают, что первой стадией гидролиза является разрыв связи N → В как в кислой, щелочной, так и в нейтральной средах, и предлагают механизм этой реакции. Обсуждены также ИК-спектры борксазолидинов¹⁰⁶.

2. Трехстворчатые борксазолидины. Триэтаноламинборат (CXIX), т. пл. 236,5—237,5° образуется при нагревании триэтанолamina с бориновой кислотой^{99, 107, 108}. Он существует в виде мономера в нитробензоле, образует соли с рядом кислот и комплексы с некоторыми солями металлов¹⁰⁹. Синтезировано большое число 3-замещенных трехстворчатых борксазолидинов и аналогичных соединений перэтерификацией трибутилбората соответствующим триаканоламином¹¹⁰.

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

Броун и Флетчер⁹⁹ нашли, что триэтаноламин реагирует с иодистым метилом в 1700 раз быстрее, чем триэтаноламинборат; энергия активации последней реакции, приводящей к образованию CXXII, 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 CXX, и что необходима дополнительная реакция для разрыва этой связи, прежде чем может происходить реакция. Фактически реакция приводит к образованию четвертичной соли CXXII. Она может протекать или с первичным разрывом N → В-связи и последующим воздействием CH₃⁺, или путем воздействия CH₃⁺ с последующим разрывом связи N → В. И тот и другой путь согласуются с кинетическими наблюдениями⁹⁹.



Было найдено, что смесь эквимолекулярных растворов триэтанолamina и бориновой кислоты находится в равновесии и содержит 18—19% CXX¹¹¹. Было установлено, что триэтилборат гидролизуетс в 130 раз быстрее, чем триэтаноламинборат⁸³. Триизопропилборат гидролизуетс примерно в 10⁷ раз быстрее, чем триизопропаноламинборат (CXXIII)^{83, 112}; однако продажный триизопропаноламин является

...еров, и бораты, полученные из него, гидро-
...ностями. Это можно объяснить тем, что
...а триизопропаноламина являются симмет-
...ричным СХХIV и, что борат, полученный
из последнего, по-...ому, гидролизует медленнее благодаря нали-
...ию большего метил-метиленового взаимодействия, которое приводит
к усилению взаимодействия N → В. На скорость гидролиза этих форм
также большое влияние оказывает полярность среды (растворителя).

3. Другие соединения

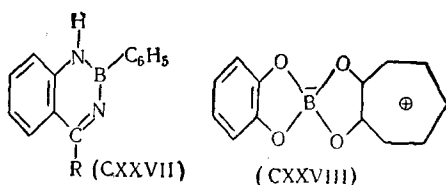
Структура СХХVI была предложена для одного из продуктов, по-
лученного реакцией Соммле из α-бром-2-толилборной кислоты⁵³.

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 гетероцикличе-
ского кольца¹¹⁶. Было получено несколько новых бензо- и пиридогет-
тероборолов (раздел IV, В) из фенилборной кислоты и соответствующ-
щего диамина или диола¹¹⁷. Был описан синтез 2-боро-дигидропирими-
дина (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-бо-
рарохиназолин (СХХVII) (R = NH₂); применение бикарбоната натрия
вместо аммиака приводит к 4-этоксид-соединению (СХХVII)
(R = OC₂H₅).



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

Сообщено о синтезах и реакциях 1,3,2-диоксаборолана (XCVIII)
(R = (CH₂)₂, R' = H)¹²¹ и нового соединения СХХVIII из β-метилтро-
пона и 2-п-бутоксид-1,3,2-бензодиоксаборолана¹²². Изучено влияние кис-
лот на образование 2-бутил-1,3,1-диоксаборепина¹²³ и синтезирован
ряд 2-замещенных 4,4,6-триметил-1,3,2-диоксаборинанов¹²⁴. Появились
также публикации о дальнейшем исследовании 2-хлор-1,3,2-диоксабо-
ринана (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, Англ. пат. 799090; C. A., **52**, 16387 (1958).
9. P. J. Garner, Ам. пат. 2839564; C. A., **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, Verlag 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. a. 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; C. A., **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. Reede, W. J. Lennarz, J. Am. chem. Soc., **80**, 835 (1958).
54. A. H. Soloway, Там же, **82**, 2442 (1960).
55. R. T. Hawkins, W. J. Lennarz, 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. Saegbarth, 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. Rotermund, 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. Reinert, 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. Тютюрская, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1127.
78. K. Torssell, 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-О.
- 81. D. S. Matesson, J. Org. Chem., **27**, 275 (1962).
82. R. E. Ripper, 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. Wolf, 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. Böesecken, J. Meulenhoff, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **27**, 174 (1924).
98. J. Böesecken, A. Obreen, A. van Haeften, 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. Tsujiuchi, 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. Bergeim, 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).