

УДК 547.244+621.455

## НЕНАСЫЩЕННЫЕ БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

*[A. B. Топчиев], A. A. Прохорова и M. B. Курашев*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1033
II. Бортиалкенилы и их комплексные соединения . . . . .	1034
III. Алкенилборные кислоты и их ангидриды . . . . .	1037
IV. Эфиры алкенилборных кислот . . . . .	1040
V. Алкенилортобораты . . . . .	1043
VI. Алкенилборгалогениды . . . . .	1045
VII. Азотистые соединения бора с алкенильными группами . . . . .	1048

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Химия борорганических соединений в настоящее время претерпевает интенсивное развитие. За сравнительно короткий промежуток времени появился ряд обзорных статей<sup>1-8</sup>, затрагивающих ее различные разделы.

Настоящий обзор посвящен достижениям в области ненасыщенных соединений бора, включая литературу до 1962 г. и некоторые работы за 1962 год. В него не включен раздел об алкилборанах с ненасыщенными группами, так как они представлены двумя соединениями — аллилдекабораном<sup>9</sup> и бис-аллиламинобораном<sup>10</sup>. Интерес к этим соединениям вызван рядом особенностей их структуры, возможностью использования их в качестве мономеров для получения теплостойких полимеров, а также использования в качестве промежуточных продуктов при синтезе большого числа разнообразных соединений бора. Алкенилборные кислоты, их эфиры и бортиалкенилы обладают повышенными инсектицидными и фунгицидными свойствами по сравнению с аналогичными соединениями бора с насыщенными радиальными группами. При конденсации с полизоцианатами и полизотиоцианатами алкенилборные кислоты дают борсодержащие полиамиды. Полимеры на основе *p*-винилфенилборной кислоты могут применяться как легко формующиеся и вальцовющиеся материалы, а сополимер этой кислоты со стиролом обладает волокнообразующей способностью. Тиоэфиры хлорвинилборной кислоты можно применять в качестве пластификаторов, а также в качестве мономеров для получения пленко- и волокнообразующих материалов. 9-Октаценилборат предлагаются применять в качестве добавки к поливинилхлориду для улучшения некоторых его свойств.

*B*-Аллилборазолы могут применяться в качестве добавок к ракетным топливам, активных ингредиентов в инсектицидах, бактерицидах и гербицидах, а также компонентов огнестойких композиций, пластификаторов, сцинтиляционных индикаторов, добавок к полимерам для придания им свойств поглощать нейтроны и т. д.

## II. БОРТРИАЛКЕНИЛЫ И ИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

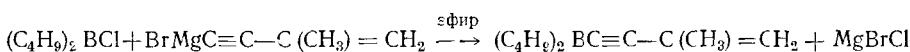
Первые представители боралкенилов — метилдивинилбор, диметилвинилбор, тривинилбор, диметилпропенилбор и метилдипропенилбор — были получены взаимодействием винилнатрия и пропениллития с диметилборбромидом при низкой температуре<sup>11-13</sup>. Улучшенным методом синтеза несимметричных метилалкенильных соединений бора является реакция хлорвинилбора или дихлорвинилбора с диметилцинком<sup>14</sup>. Тривинилбор<sup>15</sup> с выходом 70% может быть получен реакцией винилмагнийбромида с трехфтористым бором в среде абсолютного серного эфира при трехкратном избытке магния. Тривинилбор и трипропенилбор получены с небольшими выходами реакцией винилмагнийхлорида и, соответственно, пропенилмагнийхлорида с треххлористым бором в тетрагидроуране<sup>16</sup>. Трипропенилбор можно получить также из пропенилмагнийхлорида и эфирата фтористого бора<sup>17</sup>. Этим же способом получены трибутилбор, трипентенилбор и тригексенилбор<sup>18</sup>.

Первое сообщение о синтезе триаллилбора<sup>19</sup> появилось в патентной литературе в 1954 г. В 1958 г. появились более подробные данные о получении триаллилбора действием трехфтористого или треххлористого бора на аллилмагнийгалогениды<sup>20, 21</sup>. Предложен метод синтеза триаллилбора<sup>22</sup> при помощи аллилалюминийесквибромида  $(C_3H_5)_3Al_2Br_3$  и бутилбората или эфирата фтористого бора.

Трис-(2-металлил)бор получен из соответствующего галоидного соединения магния и галогенидов бора или бората в эфире при 20—60°<sup>23</sup>.

Реакцией *p*- и  $\omega$ -стирилмагнийбромида с трехфтористым бором синтезированы соответственно три(*p*-стирил)бор<sup>24</sup> и три( $\omega$ -стирил)бор<sup>25</sup>.

Петров, Завгородний и Кормер сообщили о синтезе дибутилбор-изопропенилацетиlena<sup>26</sup> по схеме:

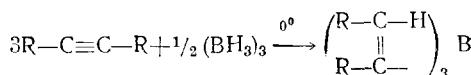


Некоторые ацетиленовые соединения бора синтезированы из ацетилендимагнийбромида и диалкилбориодидов<sup>27, 28</sup>. Диспропорционированием бис-(2-хлорвинил)борхлорида в жидкой фазе при 140—190° в отсутствие катализаторов и при одновременной отгонке образующегося (2-хлорвинил)бордихлорида получен трис-(2-хлорвинил)бор<sup>29, 30</sup>.

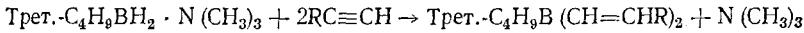
Активированный уголь ингибирует диспропорционирование бис-(2-хлорвинил)борхлорида в трис-(2-хлорвинил)бор. Аналогично термическим диспропорционированием 2-хлорвинилэтилборхлорида получен бис-(хлорвинил)этилбор<sup>30</sup>.

Неудачной была попытка получения 2-хлорвинилдиэтилбора винилированием диэтилборхлорида и диспропорционированием бис-(хлорвинил)этилбора<sup>30, 31</sup>. В паровой фазе реакция между треххлористым бором и ацетиленом в присутствии типичных винилирующих катализаторов дала, наряду с галоидными соединениями, небольшое количество трис-(2-хлорвинил)бора<sup>32</sup>. Попытка осуществления синтеза этого соединения путем взаимодействия ацетиленена с бис-(2-хлорвинил)борхлоридом при 140—180° не увенчалась успехом<sup>30</sup>.

С хорошим выходом синтезирован трис-(перфторвинил)бор реакцией диметил-бис-(перфторвинил)олова с бис-(перфторвинил)-борхлоридом при соотношении реагентов 1:2 и температуре 50°<sup>33</sup>. Предполагается, что бортриалкенилы образуются в качестве промежуточных продуктов при гидроборировании ацетиленовых производных (например, пентина-2, гексина-2)<sup>34</sup>:

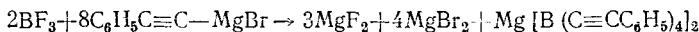


Обработка ацетиленов с внутренними кратными связями, таких как гексин-3, гидроборирующимися агентами дает соответствующие винилборные соединения. В тех же условиях  $\alpha$ -ацетилены, например гексин-1, подвергаются преимущественно дигидроборированию<sup>35</sup>. Гидроборирование бутина-1, пентина-1 и гексина-1 триметиламин-трет.-бутилборном протекает очень энергично по уравнению<sup>36</sup>:

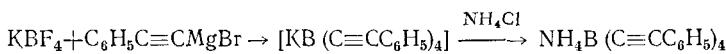


При взаимодействии натрийтетрациклогексен-1-илбора с нафтенатом свинца образуется трициклогексен-1-илбор и тетрациклогексен-1-илсвинец<sup>37</sup>.

Натрийтетрафенилэтинилбор был получен реакцией галогенидов бора при  $-60^\circ$  с избытком фенилэтинилнатрия. Реакция, по-видимому, идет в две стадии: вначале образуется  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_3\text{B}$ , который присоединяет затем молекулу фенилэтинилнатрия<sup>38</sup>. Магниевая соль  $\text{Mg}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$  получена по реакции между фенилэтинилмагнийбронидом и трехфтористым бором:



Из водного раствора этой соли ионом  $\text{NH}_4^+$  количественно осаждается аммонийтетрафенилэтинилбор  $\text{NH}_4\text{B}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4$ <sup>39</sup>. Сазонова и Кронрод получили это соединение по реакции<sup>40</sup>:



При подкислении вышеописанных солей образуется трифенилэтинилбор, который выделен в виде молекулярных соединений с тетрагидрофураном, аминами и пиридином<sup>41</sup>.

Кипячением в течение одного часа в эфире аминного комплекса диэтилового эфира этилборной кислоты с  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CNa}$  получен диметиламиновый комплекс этил-бис-гексин-1-илбора  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{C})_2\text{B} \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Так же из  $\text{CH}\equiv\text{CNa}$  и фтористого бора в пиридине получен темно-красный осадок, представляющий комплексное соединение  $(\text{HC}\equiv\text{C})_3\text{B} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ . С эфиратом фтористого бора в аналогичных условиях (или с раствором  $\text{BF}_3$  в углеводородах) при  $-70^\circ$  получен  $(\text{CH}\equiv\text{C})_4\text{BNa}$ . Из диметилэтинилмагния  $(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Mg}$  и  $\text{BCl}_3 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$  в пиридине при  $0^\circ$  очень быстро (15 мин.) образовался  $(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C})_3\text{B} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ <sup>42</sup>. О некоторых комплексах трифенилэтинилбора с основаниями Льюиса сообщили Ашби и Фостер<sup>43</sup>.

Трифенилбор и фенилэтиниллитий при нагревании в эфире и последующем охлаждении до  $-70^\circ$  образуют комплекс  $\text{Li}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^4$ . Взаимодействие  $\text{BF}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  с фенилэтинилмагнийбронидом при различных соотношениях реагентов дает только  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_4\text{B}]_2\text{Mg}$ <sup>45</sup>. Взаимодействием  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  с  $\text{RC}\equiv\text{C}\text{MgBr}$  синтезированы различные  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CR} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  [где R=H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-BrC}_6\text{H}_4$ , 9-метилантропил  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ ]<sup>45</sup>.

Винильные соединения бора интересны тем, что  $\pi$ -электроны винильной группы находятся вблизи атома бора, имеющего незаполненную  $p_\pi$ -орбиту, благодаря чему возникает мезомерный эффект:

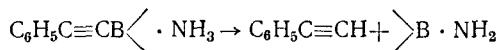


Этот эффект в значительной степени оказывает влияние на свойства боралкенилов. Так, наличие винильной или пропенильной группы стабилизирует соответствующие несимметричные соединения. При хранении в течение пяти дней при комнатной температуре диметилвинилбор разлагался на 33 %. Наличие второй винильной группы повышает стабильность этого соединения. Так, например, метилдивинилбор при нагревании в течение часа при 100° почти не изменился; небольшое разложение наблюдалось лишь при нагревании при 100° в течение 70 часов. Повышенная стабильность этих соединений объясняется тем, что явление мезомерии в алкенилборанах способствует образованию плоской конфигурации соединений и поэтому ингибит их диспропорционирование<sup>12</sup>.

Тривинилбор в газообразном состоянии мономерен, в жидкой фазе изменяется от мономера до димера и более высокомолекулярного соединения<sup>46</sup>. При нагревании до 226° в течение 4 часов трис-(2-хлорвинил)бор частично разлагается на ацетилен, хлористый водород и бис-(2-хлорвинил)борхлорид<sup>30</sup>. Трис-(перфторвинил)бор в газовой фазе не обнаруживает заметного разложения при хранении при комнатной температуре в течение недели, но при нагревании до 100° в течение 5 часов полностью разлагается на перфторвинилбордифторид и трехфтористый бор<sup>33</sup>.

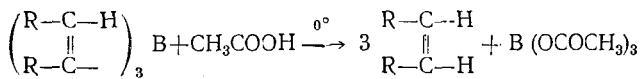
При кипячении триаллилбора в атмосфере азота получен диаллил и тетрааллилдиборан<sup>47</sup>.

Температуры разложения комплексов аминов с трифенилэтинилбором лежат между 210 и 220°<sup>41</sup>.



В отличие от насыщенных соединений бора, тривинилбор в контакте с сухим воздухом при 25° не окисляется. Метилдивинилбор по своему отношению к окислению занимает промежуточное место между легко окисляющимися бортриалкилами и тривинилбором.

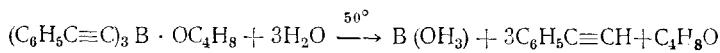
Трис-(2-хлорвинил)бор и (2-хлорвинил)диэтилбор быстро окисляются на воздухе с самовоспламенением<sup>30</sup>. Подобным образом ведут себя триаллилбор, трибутенилбор, трипентенилбор и тригексенилбор<sup>18, 19</sup>. Трис-(перфторвинил)бор на воздухе воспламеняется и горит коптящим пламенем<sup>33</sup>. Чрезвычайно легко окисляются бороганические соединения с тройными связями<sup>27, 45, 48</sup>. Ненасыщенные бороганические соединения, полученные гидроборированием соответствующих непредельных углеводородов, легко подвергаются протонолизу ледяной уксусной кислотой при 0°, образуя соответствующие *цис*-олефины<sup>34, 35</sup>:



Трис-(2-хлорвинил)бор и (2-хлорвинил)диэтилбор легко гидролизуются на воздухе, а при обработке 10%-ным раствором щелочи отщепляют ацетилен<sup>30</sup>. При реакции с водой трис-(перфторвинил)бора при 120° в течение 15 часов образуется трифторметилен; при комнатной температуре эта реакция не наблюдается<sup>33</sup>. Соответствующие алкилборные кислоты R<sub>2</sub>BOH образуются при гидролизе соединений R<sub>2</sub>BC=CBR<sub>2</sub><sup>27</sup>.

Винильные производные бора, а также трибутенилбор, трипентенилбор, тригексенилбор при обработке водой при комнатной температуре не претерпевают изменения<sup>12, 18</sup>. Комплексные соединения трифенилэтинилбора с аминами не разлагаются водой; соединение (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡

$\equiv C)_3B \cdot OC_4H_8$  медленно разлагается холодной водой, реакция с водой при  $50^\circ$  приводит к полному разложению этого соединения:



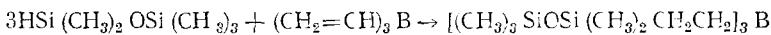
Реакция комплексного соединения трифенилэтинилбора со спиртами приводит к образованию, наряду с фенилацетиленом, триметилбогата<sup>41</sup>.

При обработке аммиачным раствором гидроокиси серебра метилдипропенилбора образуется метан и 2,4-гексадиен, а из тривинилбора — этилен и бутадиен<sup>12</sup>. Комплекс  $Li[(C_6H_5C\equiv C)B(C_6H_5)_3]$  при  $-30^\circ$  взаимодействии с кислотами дает фенилацетилен, а с вэдным раствором иода — фенилацетилиодид<sup>43</sup>.

При добавлении к трибутилбору бромного раствора четыреххлористого углерода при молярном соотношении 1:3 происходит, по всей видимости, присоединение брома по двойной связи. Небольшой избыток брома обесцвечивается медленно с выделением  $HBr^{18}$ . Триаллилбор легкоко реагирует с бромом при  $-35^\circ$  с разрывом связи  $B-C$  и образованием в качестве главного продукта 1,2,3-трибромпропана<sup>22</sup>.

При гидрировании под давлением на скелетном никелевом катализаторе при комнатной температуре триаллилбор присоединяет 3 моля водорода с образованием трипропилбора<sup>22</sup>. Гидрирование  $(C_6H_5)_2BC \equiv \equiv CR \cdot NC_5H_5$  в присутствии платины приводит к получению  $(C_6H_5)_2BCH_2CH_2R \cdot NC_5H_5$ <sup>45</sup>.

Тривинилбор под влиянием платинохлористоводородной кислоты присоединяет при  $100^\circ$   $HSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ <sup>48</sup>:



Михайловым и Туторской найдено, что при  $-15^\circ$  триаллилбор реагирует с эквимолекулярным количеством этилмеркаптана, давая пропилен и этиловый эфир диаллилтиоборной кислоты. При действии 2 молей этилмеркаптана образуется диэтиловый эфир аллилтиоборной кислоты<sup>49</sup>.

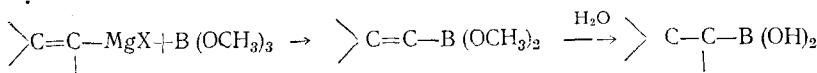
Подробно исследованы реакции триаллилбора с карбоновыми кислотами и спиртами<sup>20, 21, 50</sup>. Так, при взаимодействии с ледяной уксусной кислотой образуется диаллилборацетат, с этиловым и аллиловым спиртами — соответственно диэтиловый и диаллиловый эфиры аллилтиоборной кислоты.

Спиртовый раствор тетрафенилэтинилбораммония почти количественно разлагается аммиачным раствором полуухлористой меди с образованием желтого фенилацетиленода меди, а иодной ртутью — с образованием дифенилацетиленилртути<sup>40</sup>.

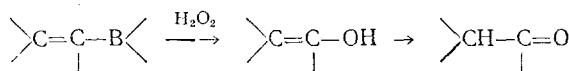
### III. АЛКЕНИЛБОРНЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ АНГИДРИДЫ

Первый представитель этого класса соединений — 2-хлорвинилборная кислота — была синтезирована Арнольдом в 1946 г.<sup>32</sup>. Позже было найдено, что эта кислота образуется при разложении водой 2-хлорвинилбордихлорида и устойчива на воздухе<sup>52</sup>. Бис-(2-хлорвинил)борная кислота получена в виде бесцветной жидкости гидролизом ди(хлорвинил)борхлорида. Эта кислота легко выделяет ацетилен при действии водного раствора щелочи<sup>52</sup>.

Ряд алкенилборных кислот — винилборная, изопропенилборная и 1-метилвинилборная — получен Норманом и Брауном<sup>17, 53, 54</sup> по следующей общей схеме:



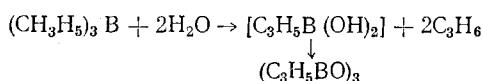
Ангидриды перечисленных выше кислот образуются азеотропной дегидратацией или нагреванием в вакууме. Ангидриды присоединяют воду и спирты, давая соответственно борные кислоты и их эфиры. Аммиачный раствор  $\text{AgNO}_3$  разлагает эти кислоты медленно на холода и быстро при нагревании с образованием соответствующих олефинов и металлического серебра. Перекись водорода и другие перекиси вызывают разрыв связи бор — углерод с превращением исходных соединений в соответствующие альдегиды и кетоны<sup>54</sup>:



Изобутенилборная кислота была получена с 7%-ным выходом реакцией изобутениллития с trimетилборатом с последующим гидролизом продуктов реакции<sup>55</sup>. Омылением *n*-бутиловых эфиров винилборной и 1-метилвинилборной кислот синтезированы соответствующие кислоты<sup>56</sup>.

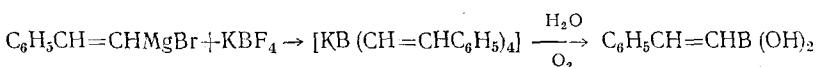
При действии хлора на ангидрид *n*-бутилборной кислоты обнаружено образование ангидрида *n*-бутенилборной кислоты и хлористого водорода. Обработкой этого ангидрида хлористым алюминием получено два нестабильных при комнатной температуре продукта, которые не были идентифицированы<sup>57</sup>.

Аллилборная кислота выделена в виде ее ангидрида при реакции триаллилбора с водой:

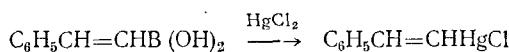


На первой стадии реакции образуется, очевидно, диаллилборная кислота, которая претерпевает дальнейшее гидролитическое расщепление по связи бор — углерод<sup>21</sup>. О получении ангидрида диаллилборной кислоты гидролизом метилового эфира диаллилборной кислоты сообщили также Ротштейн и Савилла<sup>58</sup>. Этот ангидрид медленно разлагается на воздухе до борной кислоты. Аллилборная кислота синтезирована Руйгом и Эриксоном<sup>59</sup>.

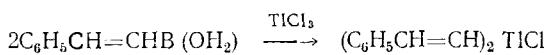
Значительно более устойчива стирилборная кислота, которая может храниться длительное время без изменения. Она получена из стирилмагнийбромида и борофортида калия с последующим гидролизом и окислением образовавшейся комплексной соли<sup>37</sup>:



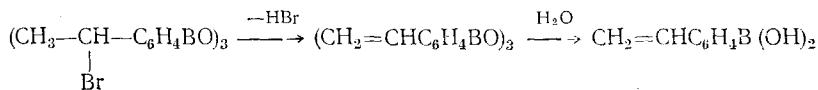
Мельников и Рокицкая получили эту кислоту из бромистого стирилмагния и изобутилбората<sup>60</sup>. При высушивании кислота частично превращается в ангидрид. При добавлении эфирного раствора  $\text{FeCl}_3$  к эфирному раствору стирилборной кислоты происходит быстрое образование ангидрида. Он существует в виде димера (криоскопия в нитробензоле). По своим химическим свойствам стирилборная кислота аналогична арилборным кислотам. При нагревании с супелой она легко дает хлористую стирилрутуть:



При действии треххлористого таллия образуется дистирилталлийхлорид<sup>40</sup>:



Некоторые исследователи предложили получать *p*-винилфенилборную кислоту из *p*-винилфенилмагнийбромида и триметилбората при  $-70^\circ$  с последующим гидролизом продуктов реакции<sup>53, 61, 62</sup>. Наилучший выход кислоты достигнут Норманом и Брауном<sup>53</sup> (80%) и Казом<sup>61</sup> (75%) при использовании чистых реагентов. Летзингер и Гамильтон<sup>63</sup> этим методом получили *p*-винилфенилборную и *p*-изопропенилфенилборную кислоты. В качестве исходного вещества они использовали трибутилборат. Эти кислоты с *o*-фенилендиамином образуют производные дигидробензобордиазола<sup>61</sup>. Новый метод синтеза *p*-винилфенилборной кислоты предложили Гоффман и Томас<sup>64, 65, 66</sup>; кислота получена бромированием ангидрида *p*-этилфенилборной кислоты с последующим отщеплением бромистого водорода:



При восстановлении *p*-винилфенилборной кислоты водородом на платиновом катализаторе получена *p*-этилфенилборная кислота<sup>62</sup>.

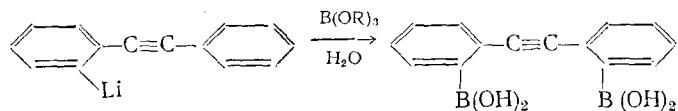
Удобным способом дегидратации кислоты с целью получения ангидрида является высушивание в вакууме над пятиокисью фосфора<sup>69</sup>. При нагревании *p*-винилфенилборной кислоты при  $100^\circ$  в растворителе (бензол, ксиолы, четыреххлористый углерод) до прекращения выделения воды получен ангидрид с выходом выше 95%<sup>67, 68</sup>.

Бис-(*p*-винилфенил)борная кислота ( $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4)_2\text{BOH}$  синтезирована реакцией 2 молей *p*-винилфенилмагнийхлорида с бутилборатом и последующим гидролизом; кислота выделена в виде аминоэтилового эфира с 38%-ным выходом<sup>63</sup>.

Получить *p*-вицилфенилборную кислоту, применяя *p*-винилфениллитий и трибутилборат, не удалось. Применив для реакции *p*-изопропенилфениллитий и трибутилборат, авторы получили *p*-изопропенилфенилборную кислоту<sup>63</sup>.

Предложено два метода синтеза *o*-вицилфенилборной кислоты: взаимодействие *o*-винилфенилмагнийхлорида с трибутилборатом и гидролиз и дегидробромирование 2-(1-бромэтил)фенилборного ангидрида хинолином при  $130-135^\circ$ <sup>65, 66, 69</sup>. Аналогично получена *m*-вицилфенилборная кислота<sup>66</sup>. При конденсации с нитрометаном и ацетоном *p*-формилфенилборная кислота соответственно образует *p*-( $\beta$ -нитровинил)-фенилборную и *p*-( $\beta$ -ацетовинил)фенилборную кислоту<sup>70</sup>.

Летзингер и Нази<sup>71</sup> описали новый тип дигорных кислот — 2,2-толандиборную кислоту, полученную с выходом 86% реакцией соответствующего литиевого производного с трибутилборатом и водой:



Эта кислота в щелочных средах легко образует гетероциклические соединения; при реакции с *o*-фенилендиамином получен бис-(дигидробенз)бордиазол, а с перекисью водорода — 2-(*o*-оксифенил)бензофуран. Действие воды при  $200^\circ$  ведет к образованию дезоксибензоина.

2-Толандиборная кислота аналогична 2,2'-толандиборной кислоте, однако она не изомеризуется в щелочных средах, а перекисью водорода окисляется в гидроокситолан. Эта кислота, а также 2,2'-стильбендиборная кислота получена из соответствующих литиевых производных и трибутилбората с последующим гидролизом реакционной смеси<sup>67</sup> и соединений с гидрофильными группами, предназначенных для терапии рака, синтезирована кислота  $\text{HOOCCH=CHCONHC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$  аци-

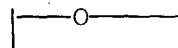
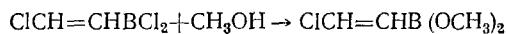
лированием аминоборной кислоты малеиновым ангидридом<sup>72</sup>. Двойная связь этой кислоты гидрируется в присутствии PtO<sub>2</sub>.

Майтлис<sup>73, 74</sup> сообщил о получении *o*-(4-фенилбутадиен-1,3-ил)фенилборного ангидрида из *o*-бромфенил-4-фенилбутадиена-1,3, бутиллития и бутилметабората. Этот ангидрид имеет *транс*, *транс*-конфигурацию.

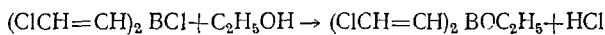
#### IV. ЭФИРЫ АЛКЕНИЛБОРНЫХ КИСЛОТ

Методы получения эфиров ненасыщенных кислот сводятся к алкоголизу различных бороганических соединений.

*a. Алкоголиз галоидных соединений бора.* Реакцией метилового спирта с хлорвинилбордихлоридом Лазье и Зальцберг<sup>75</sup> получили ряд эфиров ненасыщенных кислот, например, диметилового эфира хлорвинилборной кислоты:

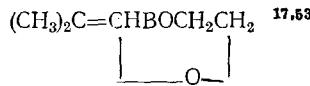


Циклический эфир этой кислоты ClCH=CHBOCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> синтезирован из хлорвинилборной кислоты и этиленгликоля. Аналогично этанолизом дихлорвинилборхлорида получен этиловый эфир дихлорвинилборной кислоты<sup>52</sup>:



*b. Алкоголиз алкенилборных кислот и их ангидридов.* Известно несколько эфиров винилборной и пропенилборной кислот, синтезированных действием спирта на бензольные растворы соответствующих кислот<sup>53</sup>. Позднее удалось улучшить выход *n*-бутилового эфира пропенилборной кислоты до 95%, применяя для этой цели ангидрид кислоты<sup>17</sup>.

Для изопропенилборной кислоты известны ди-*n*-бутиловый и ди-*n*-гексиловый эфиры, а также циклический эфир

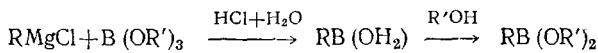


Этим методом синтезировано несколько эфиров *n*-пропенилборной кислоты<sup>17, 53</sup>.

При нагревании *p*-винилфенилборной кислоты в растворе толуола с диэтаноламином образуется аминодиэтиловый эфир *p*-винилфенилборной кислоты. Аналогично, с бутанолом получен ди-*n*-бутиловый эфир *p*-винилфенилборной кислоты, а с аллиловым спиртом — диаллиловый эфир этой кислоты<sup>61, 66</sup>. С этилтартратом *p*-винилфенилборная кислота образует соответствующий эфир<sup>63</sup>.

Получен также эфир насыщенной бороганической кислоты с ненасыщенными эфирными группами. При добавлении избытка аллилового спирта к ангидриду ди-*n*-бутилборной кислоты и удаления воды выделен аллиловый эфир ди-*n*-бутилборной кислоты<sup>76</sup>.

*v. Гидролиз и последующая этерификация продуктов реакции бората с алкенилмагнийгалоидом.* Этот метод является, в сущности, разновидностью второго метода, так как после гидролиза продуктов реакции образуется соответствующая кислота. В качестве исходных боратов применялись trimетилборат, триэтилборат, трибутилборат, а также эфиры метаборной кислоты:



Синтез *n*-бутилового эфира винилборной кислоты осуществлен Михайловым и Туторской действием винилмагнийбромида на триметилборат с последующим гидролизом и этерификацией продуктов реакции<sup>77</sup>. Этот эфир был получен Норманом по сходной методике, но с более низким выходом<sup>17</sup>.

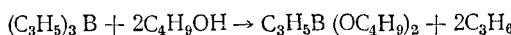
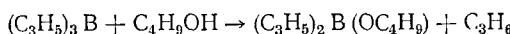
Аналогично получены диаллиловый эфир аллилборной кислоты<sup>20, 21</sup>, дибутиловые эфиры ацетиленилборной и бутилацетиленилборной кислот<sup>78</sup>, 2-аминоэтиловый эфир бис-(*p*-винилфенил)борной кислоты<sup>63</sup>. Вместо бората можно применять эфир метаборной кислоты. Ди-*n*-бутиловый эфир аллилборной кислоты получен из аллилмагнийбромида и эфира метаборной кислоты с последующим разложением продуктов реакции водой и этерификацией *n*-бутиловым спиртом<sup>21</sup>. Метиловый и этиловый эфиры диаллилборной кислоты были получены Ротштейном и Савилла<sup>63</sup>.

Значительно проще получать эти эфиры непосредственным взаимодействием алкенилмагнийгалоида с боратами. Так, при реакции 1 моля пропенилмагнийхлорида с триэтилборатом при  $-30^{\circ}$  в среде тетрагидрофурана выделен диэтиловый эфир пропенилборной кислоты. Если подействовать на последний еще одним молем  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHMgCl}$ , то можно получить этиловый эфир дипропенилборной кислоты<sup>16</sup>. Из аллилмагнийбромида и триметилбората синтезирован с низким выходом (6,8%) метиловый эфир аллилборной кислоты<sup>21</sup>.

Эфиры можно получать и алкоголизмом продуктов реакции боратов с алкенилмагнийгалогенидами. При соотношении  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B} : \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHMgBr} = 1 : 2$  после обработки реакционной смеси *n*-бутиловым спиртом выделен *n*-бутиловый эфир дипропенилборной кислоты<sup>17</sup>.

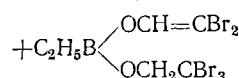
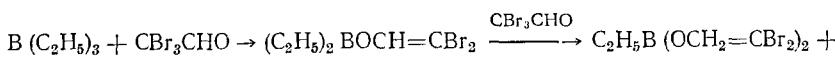
Завгородний и Петров гидролизом продуктов реакции метилацетилинил- и винилацетиленилмагнийбромида с трибутилборатом при  $-40^{\circ}$  получили эфиры метил- и винилацетиленилборной кислоты<sup>79</sup>.

г. *Взаимодействие триалкенилбора, триалкенилборатов и эфиров со спиртом.* При действии 1 и 2 молей метилового спирта на триаллилбор при комнатной температуре образуется диметиловый эфир аллилборной кислоты<sup>21</sup>. Дибутиловый эфир этой кислоты получен при действии на триаллилбор 2 молей спирта<sup>21, 23</sup>, а при действии 1 моля спирта — бутиловый эфир диаллилборной кислоты<sup>21</sup>:

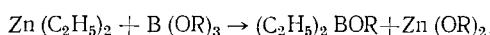


При смешивании с 1-аминопропанолом-2 2-аминоэтилового эфира бис-(*p*-винилфенил)борной кислоты образуется 2-амино-1-метиленэтиловый эфир бис-(*p*-винилфенил)борной кислоты<sup>63</sup>.

д. *Другие методы.* Взят патент на получение диамилового эфира аллилборной кислоты реакцией в автоклаве между натрием, боратом, LiCl и бромистым аллилом, с последующим гидролизом продуктов реакции и этерификацией амиловым спиртом<sup>81</sup>. Меервейн и сотрудники реакцией бромалая с триэтилбором синтезировали 1,1-дигромвиниловый эфир диэтилборной кислоты<sup>82</sup>:



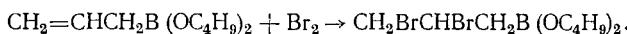
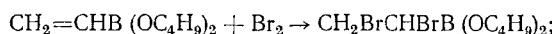
Аллиловый и металлиловый эфиры диэтилборной кислоты получены Ротштейном и Савилла из диэтилцинка и соответствующих боратов<sup>58</sup>,



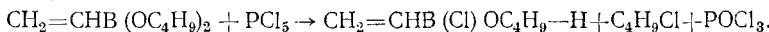
К качеству побочного продукта при реакции трибутилбора с трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$  при  $-80^\circ$  Джонсон и сотрудники выделили небольшое количество дибутенилового эфира *n*-бутилборной кислоты<sup>83</sup>.

Эфиры алкенилборных кислот легко гидролизуются водой, на чем основан метод получения самих кислот. При действии водных растворов оснований или бикарбоната натрия гидролиз протекает очень быстро и для дибутилового эфира ацетиленилборной кислоты, причем ацетиленовая группа отщепляется в виде ацетилена<sup>78</sup>. Дибутиловый эфир винилацетиленилборной кислоты при гидрировании над  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  присоединяет 2 моля водорода с образованием дибутилового эфира бутенилборной кислоты<sup>79</sup>.

При бромировании дибутилового эфира винилацетиленилборной кислоты первая молекула брома присоединяется преимущественно по двойной связи<sup>79</sup>. Михайлов и Аронович осуществили присоединение брома на холду к ди-*n*-бутиловым эфирам винилборной и аллилборной кислот, получив ди-*n*-бутиловые эфиры  $\alpha,\beta$ -дибромэтилборной и  $\beta,\gamma$ -дибромпропиленилборной кислот<sup>84</sup>:

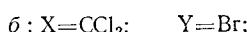
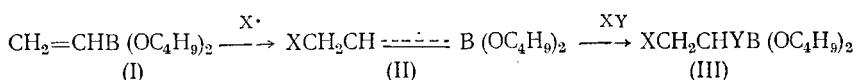


Образовавшиеся эфиры легко подвергаются  $\beta$ -распаду под действием нуклеофильных реагентов. Присоединение брома к дибутиловому эфиру ацетиленилборной кислоты требует инициирования; при этом образуется с 88%-ным выходом  $\text{BrCH}=\text{CHBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ . Пятихлористый фосфор легко отщепляет одну эфирную группу дибутилового эфира винилборной кислоты<sup>77</sup>:



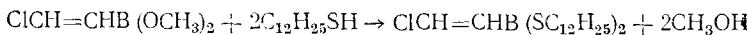
В присутствии азо-бис-изобутиронитрила к дибутиловым эфирам винилборной и изопропенилборной кислот присоединяется  $\text{CCl}_4$  с образованием, соответственно,  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  и  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)\cdot\cdot\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ . Значительно легче происходит образование 1:1-аддуктов вышеуказанных эфиров с бромтрихлорметаном, происходящее в присутствии следов инициатора при  $80^\circ$ <sup>56, 85</sup>.

Испытывалось также присоединение хлороформа и альдегидов к этому эфиру, причем первый давал теломер, а второй оказался нереакционноспособным. Маттесон предполагает, что дибутиловый эфир винилборной кислоты (I) реагирует со свободными радикалами (X·), давая промежуточные радикалы (II), которые стабилизируются боруглеродной  $\pi$ -связью, и которые реагируют далее, давая эфиры (III), содержащие функциональные группы<sup>85</sup>:

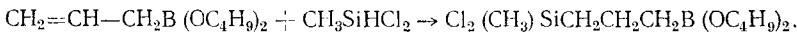
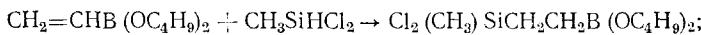
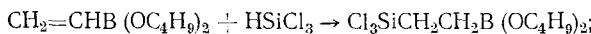


В присутствии азо-бис-изобутиронитрила присоединяет бромтрихлорметан и гексилмеркаптан дибутиловый эфир ацетиленилборной кислоты, образуя, соответственно  $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CBrB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}=\text{CHB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ . Катализируемое светом<sup>78</sup> присоединение гексилмеркаптана к дибутиловому эфиру винилборной кислоты быстро протекает уже при  $-70^\circ$ .

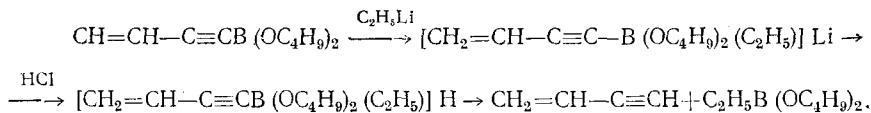
При нагревании до  $100^\circ$  диметилового эфира хлорвинилборной кислоты с октилмеркаптаном и додецилмеркаптаном Лазье и Зальцберг наблюдали обмен эфирных групп<sup>75</sup>:



Силаны присоединяются к диизобутиловому эфиру винилборной и аллилборной кислот в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Присоединение трихлорсилана и метилдихлорсилана к эфирам непредельных кислот протекает в более мягких условиях, чем присоединение к олефинам, что объясняется активирующим влиянием на двойную связь атома бора. В отсутствие катализатора присоединение не идет<sup>86</sup>:



При попытке заменить бутоксильные группы в дибутиловом эфире винилацетиленборной кислоты на этильные действием этиллития при  $-70^\circ$  были получены дибутиловый эфир этилборной кислоты и винил-акрилен<sup>79</sup>:



Дибутиловый эфир винилборной кислоты — активный диенофил, образующий аддукт с циклопентадиеном. Эфир ацетиленилборной кислоты, хотя и является менее активным диенофилом, также образует аддукт с циклопентадиеном — дибутиловый эфир бицикл-[2,2,1]гептадиен-2,5-борной кислоты<sup>74</sup>.

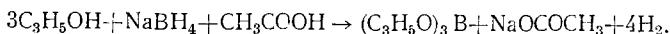
## V. АЛКЕНИЛОРТОБОРАТЫ

Алкенилортобораты получаются в основном теми же методами, что и алкилбораты<sup>1, 2, 5</sup>: этерификацией борной кислоты и этерификацией алкилборгалогенидов. Эттерификацией борной кислоты были получены триаллилборат<sup>87–91</sup>, три(1-металлил)борат<sup>92</sup>, три(2-металлил)борат<sup>93</sup>, три(3-металлил)борат<sup>92</sup>. Эттерификацией треххлористого бора получен триаллилборат<sup>94–97</sup>. Высокий выход (85 %) достигается применением в качестве растворителя *n*-пентана или метиленхлорида<sup>98, 99</sup>. Аналогично получены три(2-металлил)борат, трипропинилборат<sup>98</sup> и трибутенилборат<sup>92</sup>. При быстром удалении из сферы реакции образующегося хлористого водорода, можно получить три(1-металлил)борат с 58 %-ным выходом<sup>92</sup>.

При взаимодействии фенилаллилового эфира с  $\text{BCl}_3$  при  $-80^\circ$  образуется трис-(*o*-аллилфенил)борат. Полагают, что первой стадией этой реакции является кляйзеновская перегруппировка фенилаллилового эфира в *o*-аллилфенол, катализируемая кислотами Льюиса<sup>100</sup>.

Триаллилборат можно получить из борацетата и аллилового спирта (выход 50 %)<sup>90</sup>. В присутствии одного эквивалента уксусной кислоты

борогидрид натрия реагирует с аллиловым спиртом при комнатной температуре<sup>101</sup>:



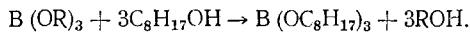
Полученный в этих опытах триаллилборат имеет необычно высокий показатель преломления ( $n_D^{20} = 1,4496$ ).

Томас предложил метод синтеза три(2-металлил)бората из борного ангидрида, металлического спирта, толуола и безводного сульфата меди нагреванием до 110°<sup>101, 102</sup>. Переэтерификацией триаллилбората 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенолом получен смешанный ортоборат: 4-CH<sub>3</sub>-2,6(трет.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OB(OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>80</sup>.

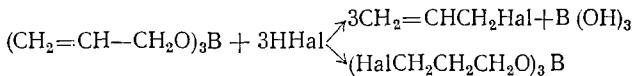
Из галоидных бороганических и фосфороганических соединений синтезированы следующие бораты: диаллил-1-(диметоксифосфинил)-2-трихлорэтилборат, диаллил-1-(этоксифенилфосфинил)пропилборат и диаллил-1-(дифенилфосфинил)пропилборат<sup>104</sup>. Известны 2,6-диаллилфенилборат<sup>105</sup> и 9-октадеценилборат<sup>106</sup>.

Наиболее подробно исследованы свойства триаллилбората<sup>107, 108</sup>. Вязкость триаллилбората (в сантиметрах), определенная в вискозиметре Канон—Фенске—Оствальда, равна<sup>80—90</sup> при 7°—1,25, при 23,2°—0,902 и при 37,8°—0,747. ИК спектры триаллилбората подробно разбираются в обзорной статье Вошборна и сотрудников<sup>80</sup>. Алкенилбораты легко гидролизуются<sup>90, 93</sup>. Трис-(*o*-аллилфенола)<sup>100</sup>. Смешанный 4-метил-2,6-дитрет-бутилфенилдиаллилборат 4-CH<sub>3</sub>-2,6(трет.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OB(OCH<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, гидролитически устойчив<sup>80</sup>.

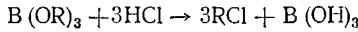
Три(1-металлил)борат при переэтерификации октанолом-1 дает 1-металлиловый спирт и триоктилборат; три(3-металлил)борат после аналогичной обработки — бутениловый спирт и триоктилборат<sup>92</sup>:



Обработанный воздухом при 125° триаллилборат превращается в политриаллилборат<sup>87</sup>. С HBr и HI триаллилборат взаимодействует с образованием как продуктов dealкилирования, так и присоединения<sup>98</sup>:

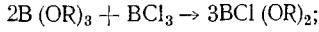


Присоединение HHal происходит против правила Марковникова. Джерард и сотрудники не наблюдали реакции триаллилбората с HCl при 20°<sup>98</sup>. Газообразный HCl не реагирует при 120° также с три-(1-металлил)боратом и три-(3-металлил)боратом. При нагревании их в течение 4 часов при 110° образуются бутенилхлорид и борная кислота<sup>92</sup>:

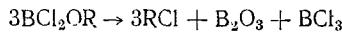
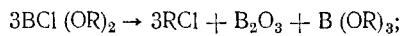


При действии концентрированного раствора брома в четыреххлористом углероде на триаллилборат образуется три(2,3-дигалогенпропил)борат<sup>96</sup>.

При взаимодействии треххлористого бора с боратами в соотношении, указанных на схемах, были получены алкенилоксихлориды только в случае с бутен-3-ильной группой:

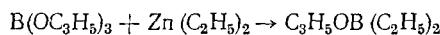


В случае металлилборатов реакция не останавливается на этой стадии<sup>92</sup>:



Промежуточное соединение — ди-1-металлиловый эфир хлорборной кислоты удалось выделить лишь в виде комплекса  $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_2\text{BCl}\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ <sup>92</sup>.

Триаллилборат является более эффективным восстановителем альдегидов и кетонов в спирты, чем триизопропилборат<sup>89, 109</sup>. Он реагирует с диэтилцинком с образованием аллилового эфира диэтилборной кислоты<sup>97</sup>:



Этим методом можно получить и металлиловые эфиры.

Ортобораты могут применяться в качестве алкилирующих агентов в реакциях алкилирования по Фриделю—Крафтсу. При алкилировании бензола и толуола триаллилборатом в присутствии хлористого алюминия получены соответственно 1,2-дифенилпропан<sup>110</sup> и 1,2-дитолилпропан<sup>91</sup>. Замена хлористого алюминия хлорным железом в реакции алкилирования бензола триаллилборатом дает возможность получить аллилбензол<sup>111</sup>.

## VI. АЛКЕНИЛБОРГАЛОГЕНИДЫ

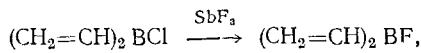
Борисов предложил два удобных метода получения 2-хлорвинильных производных бора<sup>52</sup>: 1) реакция двойного обмена сурьмяноорганических соединений с треххлористым бором; 2) реакция хлористой 2-хлорвинилртути или бис-(2-хлорвинил)-ртути с треххлористым бором.

Бис-(2-хлорвинил)борхлорид был синтезирован Кларком и сотрудниками диспропорционированием 2-хлорвинилбордихлорида нагреванием в жидкой фазе (100—125°) в присутствии активированного угля при одновременной отгонке образующегося треххлористого бора<sup>112</sup>:



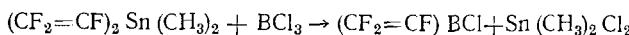
Несимметричный стабильный хлорвинилэтатилборхлорид, не разлагающийся в условиях вакуумной перегонки, может быть получен взаимодействием этилбордихлорида и трис-(2-хлорвинил)бора или реакцией этилбордихлорида с ацетиленом. В качестве катализатора во втором случае применяли активированный уголь<sup>31</sup>. При выдерживании смеси  $\text{BCl}_3$  и метилдивинилбора в течение одного часа при 25° образуется хлорметилвинилбор<sup>14</sup>.

Бринкмен и Стоун предложили получать дивинилборхлорид нагреванием тетравинилолова с треххлористым бором<sup>113</sup>. Попытка получения дивинилборфторида взаимодействием тетравинилолова с трехфтористым бором или с винилбордифторидом не увенчалась успехом. Это соединение можно получить с хорошим выходом по реакции:

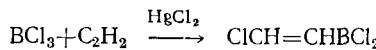


проводимой при —80° в течение 35 час.<sup>113</sup>. Перфторвинильные соединения бора являются первыми ковалентными бороганическими соедини-

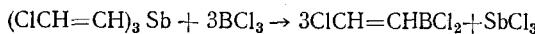
нениями, не содержащими водорода. Одно из таких соединений — бис-(перфторвинил)борхлорид — получено из диметил-бис-(перфторвинил)-олова и треххлористого бора<sup>33</sup>:



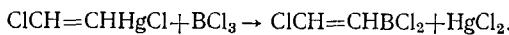
Получение 2-хлорвинилбордихлорида было осуществлено взаимодействием при 150—300° треххлористого бора и ацетилена над гранулированным катализатором, состоящим из HgCl<sub>2</sub>, нанесенной на активированный уголь<sup>32</sup>:



С хорошим выходом это соединение получено Борисовым через соответствующее сурьмянорганическое соединение<sup>52</sup>:

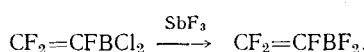


Эквивалентные количества хлористой 2-хлорвинилртути и треххлористого бора в керосине или бензole реагируют по схеме<sup>52</sup>:



Винилбордихлорид синтезирован реакцией дивинилцинка или дивинилртути с треххлористым бором. Винилбордигромид получен аналогично<sup>114</sup>. Предложен метод синтеза винилбордихлорида взаимодействием винилмагнийхлорида с треххлористым бором или алкилборатом при 0—12°<sup>16</sup>. Это же соединение получено из тетравинилолова и треххлористого бора. При взаимодействии треххлористого бора с алкилвинильными соединениями олова винильная группа присоединяется к BCl<sub>3</sub> в первую очередь, поэтому для синтеза винилбордихлорида могут быть применены такие соединения, как ди-*n*-бутилдивинилолово<sup>113, 115</sup>.

Оловоорганические соединения могут быть использованы и для получения винилбордифторида<sup>113</sup> (выход 52%). Замена в этой реакции соединений олова на дивинилртуть и дивинилцинк<sup>116, 117</sup> понижает выход винилдифторида соответственно до 30 и 27%. Перфторвинилбордихлорид синтезирован взаимодействием диметилперфторвинилолова с треххлористым бором. Аналогично из трехфтористого бора синтезирован перфторвинилбордифторид, но с худшим выходом (18%). Лучший выход (57%) достигается при реакции перфторвинилбордихлорида с трехфтористой сурьмой<sup>33</sup>:

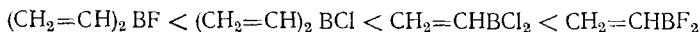


Нагреванием трехфтористого бора с тетрааллиоловом получен аллилбордифторид<sup>113</sup>.

2-Хлорвинильные производные бора на воздухе слегка дымят и темнеют<sup>52</sup>, перфторвинильные соединения воспламеняются (иногда с детонацией)<sup>32</sup>.

Различные винилборгалогениды по своей термической стабильности отличаются друг от друга. Так, винилбордифторид может храниться в течение месяцев без разложения; даже при нагревании до 200° в течение 20 часов не наблюдалось заметного разложения. Винилбордихлорид подвергается незначительному разложению в условиях перегонки при 80—100°. При хранении в течение нескольких месяцев винилбордихлорид образует небольшое количество белого осадка — по-видимому, полимера. Дивинилбордихлорид при комнатной температуре разлагается в

течение 24 часов не более чем на 3%. Однако дивинилбордифторид заметно разлагается при комнатной температуре в течение 24 часов, образуя винилбордифторид и тривинилбор 113. Термическая стабильность винилборгалогенидов увеличивается в следующей последовательности:

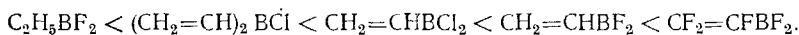


Аллилбордифторид значительно менее стабилен, чем винилбордифторид: при 0° в жидкой фазе через несколько минут наблюдается образование  $\text{BF}_3$ <sup>113</sup>.

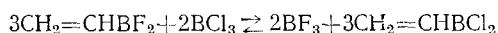
При комнатной температуре со скоростью 5% в неделю разлагается в газовой фазе перфторвинилбордифторид. Перфторвинилбордихлорид не разлагается при 100° в течение 5 часов, но при хранении в течение нескольких дней при комнатной температуре выделяется  $\text{BF}_3$ .

Бис-(перфторвинил)борхлорид разлагается полностью на перфторвинилбордихлорид и трис-(перфторвинил)бор в течение одного дня при комнатной температуре<sup>32</sup>.

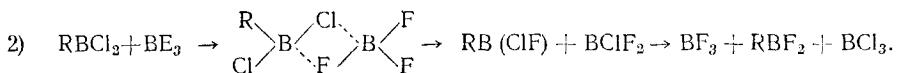
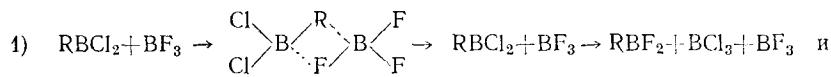
При контакте винилбордифторида с водой при 120° выделяется этилен. В идентичных условиях винилбордихлорид и дивинилборхлорид образуют этилен с 85 и 30%-ным выходами соответственно. Однако при комнатной температуре гидролиз винилбордифторида происходит без отщепления винильных групп<sup>113</sup>. Перфторвинилбордифторид, обработанный при комнатной температуре водой, быстро отщепляет трифторметилен<sup>33</sup>. Чувствительность различных боргалогенидов к отщеплению их винильных групп водой увеличивается в следующей последовательности:



Перфторвинилбордихлорид и бис-(перфторвинил)борхлорид реагируют с водой при низкой температуре, образуя преимущественно перфторвинилборные кислоты<sup>33</sup>. 2-Хлорвинильные производные бора, обработанные 10%-ной щелочью, элиминируют ацетилен<sup>52</sup>. Винилборгалогениды восстанавливаются аммиачным раствором гидроокиси серебра при 100°. В случае дивинилборгалогенидов (но не при комнатной температуре) паряду с этиленом образуется бутадиен<sup>11, 12</sup>. Аллилбордифторид отщепляет только пропилен<sup>113</sup>. Винилбордифторид с треххлористым бором взаимодействует по уравнению<sup>113</sup>:



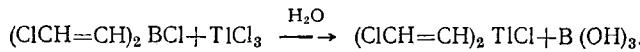
Предлагаются два возможных механизма реакций между трехфтористым бором и винилбордигалогенидами:



Применение меченого бора ( $\text{B}^{10}$ ) в  $\text{BF}_3$  позволяет установить, что обмена органическими группами в этих реакциях не происходит, следовательно, более вероятен второй механизм<sup>46</sup>.

Получен комплекс винилбордифторида с триметиламином. Изучено влияние винильной группы, связанной с атомом бора, на кислотность этих соединений по сравнению с влиянием соответствующих насыщен-

ных групп<sup>118</sup>. Винилбордифторид реагирует с диэтилцинком и триметилалюминием. Главными продуктами реакции с диэтилцинком при комнатной температуре являются триэтилбор и непрореагировавший винилбордифторид. Триметилалюминий реагирует с выделением тепла и образованием триметилбора (выход 70%)<sup>113</sup>. С треххлористым таллием бис-(2-хлорвинил) борхлорид реагирует по схеме:

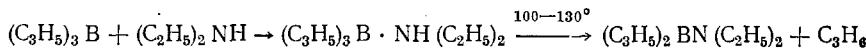


## VII. АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА С АЛКЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Бис-(2-хлорвинил) борхлорид с пиперидином в сухом эфире при охлаждении образует бис-(2-хлорвинил) борпиперидин:



Это соединение на воздухе темнеет и становится вязким<sup>52</sup>. При комнатной температуре триаллилбор легко реагирует с *n*-бутиламином; при равномолекулярном соотношении реагентов образуется диаллил-*n*-бутиламинобор<sup>21</sup>. Так же легко протекает реакция с анилином<sup>119</sup>. На первой стадии реакции триаллилбора с этиламином, диэтиламином и аммиаком образуются комплексные соединения, которые при нагревании отщепляют пропилен<sup>119</sup>:



При нагревании *p*-фенилendiамина с *p*-ванилфенилборной кислотой образуется 2-(4-ванилфенил)-1,3-дигидробензо[2,1,3]борадиазол<sup>63</sup>.

Аналогично получено производное бисдигидробензорадиазола из *p*-фенилendiамина и 2,2'-толандиборной кислоты<sup>71</sup>. Обработкой (2-хлорвинил) бордихлорида аммиаком в сухом эфире или бензole выделен B-трис-(2-хлорвинил) боразол<sup>120</sup>. Из B-трихлор-N-триметилборазола и аллилмагнийбромида получен B-триаллил-N-триметилборазол<sup>121</sup>. Безуспешной была попытка получить по этой реакции B-диаллил-B-хлор-N-триметилборазол и B-аллил-B-дихлор-N-триметилборазол<sup>121</sup>. Гросзос и Стефидж из B-трихлор-N-трифенилборазола и аллилмагнийбромида синтезировали B-триаллил-N-трифенилборазол<sup>122</sup>. Это же соединение получают при помощи аллилития<sup>123</sup>. Недавно синтезирован несимметричный боразол — N-трифенил-B-фенил-B-метил-B-аллилборазол, устойчивый к влаге<sup>123</sup>. Используя N-трифенил-B-триалкилборазол (где алкил — фенильный, метильный радикал или атом водорода), можно алкильную группу у атома бора заменить на аллильную реакцией с аллилитием<sup>124</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Lappert, Chem. Rev., **56**, 959 (1956).
2. W. Gerrard, M. Lappert, Там же, **58**, 1081 (1958).
3. R. M. Adams, Advances in Chemistry, Series 23, 87 (1959).
4. D. Braun, Angew. Chem., **73**, 199 (1961).
5. Б. М. Михайлов, Усп. химии, **28**, 1450 (1959).
6. H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, Organometallic Chemistry, ed. by Zeiss, New York, 1960, стр. 103.
7. Б. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Усп. химии, **30**, 48 (1961).
8. W. Gerrard, J. Oil. Colour Chem. Assoc., **42**, 625 (1959).
9. E. Griszkiewicz-Trochimowski, J. Maugel, O. Griszkiewicz-Trochimowski, Bull. Soc. Chim. France, **1953**, 1953 (1959).
10. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Изв. АН СССР ОХН, **1961**, 1163.
11. T. D. Parsons, D. M. Ritter, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1710 (1954).
12. T. D. Parsons, M. B. Silverman, D. M. Ritter, **79**, 5091 (1957).
13. T. D. Parsons, Dissertation Abst., **14**, 469 (1954).

14. C. D. Good, D. M. Ritter, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1162 (1962).  
 15. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова, ДАН, **129**, 598 (1960).  
 16. H. E. Ramsden, Ам. пат. 2921954 (19.I.1960); РЖХим., **1961**, 17Л109.  
 17. H. Nogmant, Франц. пат. 1224181 (22.VI.1960); РЖХим., **1962**, 4Л111.  
 18. R. Lyle, E. J. De-Witt, J. A. N. Pattison, J. Org. Chem., **21**, 61 (1956).  
 19. M. Kadonaga, K. Iino, Япон. пат. 7019 (27.X.1954); С. А., **50**, 4196 (1956).  
 20. А. В. Топчиев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 370.  
 21. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, ДАН, **123**, 479 (1958).  
 22. Л. И. Захаркин, В. И. Станкес, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1896.  
 23. G. F. Nennip, Ам. пат. 2880243 (31.III.1959); С. А., **54**, 2171 (1960).  
 24. G. Drefahl, V. Plotner, Angew. Chem., **72**, 454 (1960).  
 25. А. В. Топчиев, А. А. Прохорова, М. В. Курашев, ДАН, **141**, 1386 (1961).  
 26. А. А. Петров, В. С. Завгородний, В. А. Кормер, ЖОХ, **32**, 1349 (1962).  
 27. H. Hartmann, K. H. Birr, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem., **299**, 174 (1959).  
 28. H. Hartmann, Angew. Chem., **73**, 173 (1961).  
 29. B. F. Clark, E. Gipstein, M. Higgins, P. Kippur, Ам. пат. 2918498 (22.XII.1959); С. А., **54**, 7560 (1960).  
 30. E. Gipstein, P. Kippur, M. Higgins, B. F. Clark, J. Org. Chem., **26**, 2947 (1961).  
 31. E. Gipstein, P. Kippur, M. Higgins, B. F. Clark, Там же, **26**, 943 (1961).  
 32. H. R. Arnold, Ам. пат. 2402589 (25.VI.1946); С. А., **40**, 5769 (1946).  
 33. S. L. Stafford, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6238 (1960).  
 34. H. C. Brown, G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1512 (1959).  
 35. H. C. Brown, G. Zweifel, Там же, **83**, 3834 (1961).  
 36. M. F. Hawthorne, Там же, **83**, 2541 (1961).  
 37. J. M. Riddle, Ам. пат. 2950302 (23.VIII.1960); РЖХим., **1961**, 22Л71.  
 38. U. Krüerke, Naturforsch., **11b**, 364 (1956).  
 39. U. Krüerke, Там же, **11b**, 606 (1956).  
 40. B. A. Сазонова, Н. Я. Кронрод, ЖОХ, **26**, 1876 (1956).  
 41. U. Krüerke, Naturforsch., **11b**, 676 (1956).  
 42. E. C. Ashby, W. E. Foster, J. R. Mangham, T. H. Pearson, Ам. пат. 2961443 (22.II.1960); РЖХим., **1962**, 6Л106.  
 43. E. C. Ashby, W. E. Foster, Abstracts of Papers, 133 Meeting American Chemical Society San Francisco, April, 1958.  
 44. G. Wittig, P. Raff, Ann., **573**, 195 (1951).  
 45. J. Soulie, A. Willemart, С. г., **251**, 727 (1960).  
 46. F. E. Brinckman, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6235 (1960).  
 47. A. A. Carotti, P. F. Winteritz, Там же, **82**, 2430 (1960).  
 48. D. Seyferth, Ам. пат. 2831009 (15.IV.1958); С. А., **52**, 14653 (1958).  
 49. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2068.  
 50. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова, М. В. Курашев, ДАН, **128**, 110 (1959).  
 51. H. Hartmann, K. H. Birr, Angew. Chem., **68**, 247 (1956).  
 52. А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 402.  
 53. H. Nogmant, J. Braupl, С. г., **248**, 828 (1959).  
 54. Г. Нормант, Ж. Браупл, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1397.  
 55. R. L. Letsinger, J. H. Scoog, J. Org. Chem., **18**, 895 (1953).  
 56. D. S. Matteson, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4228 (1960).  
 57. J. C. Perrine, R. N. Keller, Там же, **80**, 1825 (1958).  
 58. E. Rothstein, R. W. Saville, J. Chem. Soc., **1952**, 2987.  
 59. W. L. Roigh, C. E. Erikson, F. Gunderloy, M. Sedlak, WADC Technical Report, № 26, 55, ч. I—IV, 1956.  
 60. Н. Н. Мельников, М. С. Рокицкая, ЖОХ, **8**, 1768 (1938).  
 61. J. Cazes, С. г., **247**, 2019 (1958).  
 62. W. J. Lennartz, H. R. Snyder, J. Am. Chem., **82**, 2169 (1960).  
 63. R. Letsinger, S. Hamilton, Там же, **81**, 3009 (1959).  
 64. A. K. Hoffmann, W. M. Thomas, Там же, **81**, 580 (1959).  
 65. A. K. Hoffmann, S. J. Groszos, W. M. Thomas, Ам. пат. 2950322 (23.VIII.1960); С. А., **55**, 2569 (1961).  
 66. A. K. Hoffmann, S. J. Groszos, W. M. Thomas, Ам. пат. 2934556 (26.IV.1960); С. А., **54**, 17327 (1960).  
 67. S. J. Groszos, A. K. Hoffmann, Ам. пат. 2926195 (23.II.1960); С. А., **54**, 19595 (1960).  
 68. H. R. Snyder, M. S. Konecky, W. J. Lennartz, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3611 (1958).  
 69. R. L. Letsinger, T. E. Feare, T. J. Severeide, J. R. Nàzy, J. Org. Chem., **26**, 1271 (1961).  
 70. H. R. Snyder, A. J. Reedy, W. J. Lennartz, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3611 (1958).  
 71. R. L. Letsinger, J. R. Nàzy, Там же, **81**, 3013 (1959).  
 72. A. H. Soloway, P. Szabady, J. Org. Chem., **25**, 1683 (1960).  
 73. P. M. Maitlis, J. Chem. a. Eng. Data, **3**, 3149 (1961).

74. P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., **1961**, 3149.
75. W. A. Lazier, P. L. Salzberg, Ам. пат. 2402591 (25.VI.1946); C. A., **40**, 5769 (1946).
76. W. Gerrard, M. Lappert, R. Schafferman, J. Chem. Soc., **1957**, 3828.
77. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1865.
78. D. S. Matteson, K. Peacock, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5759 (1960).
79. B. C. Завгородний, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 2433 (1961).
80. R. M. Waschburn, E. Levens, C. F. Albright, F. A. Billig, Advances in Chemistry, Series **23**, 129 (1959).
81. S. J. Groszos, Ам. пат. 2884441 (28.IV.1959); C. A., **54**, 298 (1960).
82. H. Meerwein, G. Hinz, M. Majert, H. Sönke, J. Prakt. Chem., **147**, 226 (1937).
83. J. R. Johnson, H. R. Snyder, M. G. Van Campen, J. Am. Chem. Soc., **60**, 115 (1938).
84. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 927.
85. D. S. Matteson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5004 (1959).
86. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Л. В. Тарасова, ЖОХ, **30**, 3624 (1960).
87. S. A. Ballard, Ам. пат. 2431224 (18.XI.1947); C. A., **42**, 1960 (1948).
88. Б. М. Рутовский, Н. С. Лезнов, ЖПХ, **22**, 887 (1949).
89. H. G. Kuivila, S. C. Clark, P. K. Siiteri, J. Am. Chem. Soc., **73**, 123 (1951).
90. S. Z. Haider, M. H. Khundkar, M. d. Siddiquiullah, J. Appl. Chem., **4**, 93 (1954).
91. Б. К. Кусков, Б. М. Шейман, З. И. Максимова, ЖОХ, **27**, 1454 (1957).
92. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silver, J. Chem. Soc., **1957**, 1647.
93. A. Scattergood, W. H. Miller, J. Gammon, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2150 (1945).
94. C. Councler, Ber., **9**, 485 (1876).
95. C. Councler, Ber., **10**, 1655 (1877).
96. C. Councler, Ber., **11**, 1006 (1878).
97. C. Councler, J. Prakt. Chem., **18**, 371 (1878).
98. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silver, J. Chem. Soc., **1956**, 3285.
99. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silver, Там же, **1956**, 4987.
100. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silver, Proc. Chem. Soc., **1957**, 19.
101. H. C. Brown, E. J. Mead, C. J. Shoaf, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3613 (1956).
102. L. H. Thomas, J. Chem. Soc., **1946**, 820.
103. W. J. Johnes, L. H. Thomas, E. H. Pritchard, S. T. Bawden, Там же, **1946**, 824.
104. G. H. Birum J. L. Dewar, Ам. пат. 3014952 (20.XII.1961); C. A., **56**, 10187 (1962).
105. R. L. Werner, K. G. O'Brien, Australian J. Chem. Soc., **8**, 355 (1955).
106. J. Ploquin, Bull. Soc. pharm. Bordeaux, **97**, 145 (1958).
107. T. P. Onak, H. Landesman, R. E. Williams, J. Shapiro, J. Phys. Chem., **63**, 1533 (1959).
108. H. Meerwein, B. Bock, B. Kirschnick, W. Lenz, A. Migge, J. Prakt. Chem., **154**, 83 (1939).
109. Б. К. Кусков, Б. М. Шейман, ДАН, **106**, 479 (1956).
110. Франц. пат. 1124561 (15.XI.1956); РЖХим., **1958**, 78625П.
111. H. M. Olson, Ам. пат. 2912400 (10.XI.1959); C. A., **54**, 4053 (1960).
112. B. F. Clark, E. Gipstein, M. A. Higgins, P. R. Kippur, Ам. пат. 2919291 (29.X.1959); РЖХим., **1962**, 4Л112.
113. F. E. Brinckmann, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6218 (1960).
114. B. Bartocha, C. M. Douglas, M. J. Gray, Naturforsch., **14b**, 809 (1959).
115. F. E. Brinckmann, F. G. A. Stone, Chem. a Ind., **1959**, 254.
116. B. Bartocha, F. F. Brinckmann, H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, Proc. Chem. Soc., **1958**, 116.
117. B. Bartocha, H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, Naturforsch., **14b**, 352 (1959).
118. T. D. Coyle, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6223 (1960).
119. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1158.
120. W. L. Ruigh, Congr. intern. Chim. pure et appl. 16, Paris, 1957.
121. G. E. Ryschkewitsch, J. J. Harris, H. H. Sisler, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4515 (1958).
122. S. Groszos, S. Stafiej, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1357 (1958).
123. S. Groszos, S. F. Stafiej, Ам. пат., 2892869 (30.VII.1959); C. A., **54**, 8869 (1960).
124. H. Y. Smalley, S. F. Stafiej, Ам. пат., 2917543 (15.XII.1959); РЖХим., **1961**, 12Л146.