

УДК 547.244+621.455

НЕНАСЫЩЕННЫЕ БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

А. В. Топчиев, А. А. Прохорова и М. В. Курашев

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1033
II. Бортриалкенилы и их комплексные соединения	1034
III. Алкенилборные кислоты и их ангидриды	1037
IV. Эфиры алкенилборных кислот	1040
V. Алкенилортобораты	1043
VI. Алкенилборгалогеиды	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 статей¹⁻⁸, 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 — аллилдекабораном⁹ и бис-аллиламинобораном¹⁰. Интерес к этим соединениям вызван рядом особенностей их структуры, возможностью использования их в качестве мономеров для получения термостойких полимеров, а также использования в качестве промежуточных продуктов при синтезе большого числа разнообразных соединений бора. Алкенилборные кислоты, их эфиры и бортриалкенилы обладают повышенными инсектицидными и фунгицидными свойствами по сравнению с аналогичными соединениями бора с насыщенными радикалами. При конденсации с полиизоцианатами и полиизотиоцианатами алкенилборные кислоты дают борсодержащие полиамиды. Полимеры на основе *p*-винилфенилборной кислоты могут применяться как легко формующиеся и вальцующиеся 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-Октадеценилборат предлагают применять в качестве добавки к поливинилхлориду для улучшения некоторых его свойств.

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

II. БОРТРИАЛКЕНИЛЫ И ИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

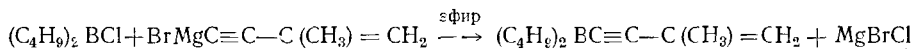
Первые представители боралкенилов — метилдивинилбор, диметилвинилбор, тривинилбор, диметилпропенилбор и метилдипропенилбор — были получены взаимодействием винилнатрия и пропениллития с диметилборбромидом при низкой температуре^{11–13}. Улучшенным методом синтеза несимметричных метилалкенильных соединений бора является реакция хлорвинилбора или дихлорвинилбора с диметилцинком¹⁴. Тривинилбор¹⁵ 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 тетрагидрофуране¹⁶. Трипропенилбор можно получить также из пропенилмагнийхлорида и эфирата фтористого бора¹⁷. Этим же способом получены трибутенилбор, трипентенилбор и тригексенилбор¹⁸.

Первое сообщение о синтезе триаллилбора¹⁹ появилось в патентной литературе в 1954 г. В 1958 г. появились более подробные данные о получении триаллилбора действием трехфтористого или треххлористого бора на аллилмагнийгалогениды^{20, 21}. Предложен метод синтеза триаллилбора²² при помощи аллилалюминийсесквибромида $(C_3H_5)_3Al_2Br_3$ 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°²³.

Реакцией *p*- и ω -стирилмагнийбромида с трехфтористым бором синтезированы соответственно три(*p*-стирил)бор²⁴ и три(ω -стирил)бор²⁵.

Петров, Завгородний и Кормер сообщили о синтезе дибутилбор-изопропенилацетилена²⁶ по схеме:

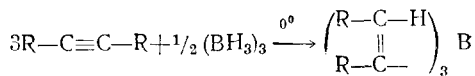


Некоторые ацетиленовые соединения бора синтезированы из ацетилендиамгнийбромида и диалкилборидов^{27, 28}. Диспропорционированием бис-(2-хлорвинил)борхлорида в жидкой фазе при 140—190° в отсутствие катализаторов и при одновременной отгонке образующегося (2-хлорвинил)бордихлорида получен трис-(2-хлорвинил)бор^{29, 30}.

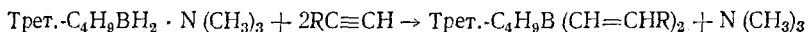
Активированный уголь ингибирует диспропорционирование бис-(2-хлорвинил)борхлорида в трис-(2-хлорвинил)бор. Аналогично термическим диспропорционированием 2-хлорвинилэтилборхлорида получен бис-(хлорвинил)этилбор³⁰.

Неудачной была попытка получения 2-хлорвинилдиэтилбора винилированием диэтилборхлорида и диспропорционированием бис-(хлорвинил)этилбора^{30, 31}. В паровой фазе реакция между треххлористым бором и ацетиленом в присутствии типичных винилирующих катализаторов дала, наряду с галоидными соединениями, небольшое количество трис-(2-хлорвинил)бора³². Попытка осуществления синтеза этого соединения путем взаимодействия ацетилена с бис-(2-хлорвинил)борхлоридом при 140—180° не увенчалась успехом³⁰.

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

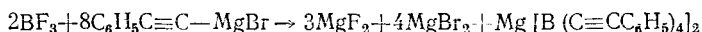


Обработка ацетиленов с внутренними кратными связями, таких как гексин-3, гидроборирующими агентами дает соответствующие винилборные соединения. В тех же условиях α -ацетилены, например гексин-1, подвергаются преимущественно дигидроборированию³⁵. Гидроборирование бутин-1, пентин-1 и гексина-1 триметиламин-трет.-бутилбором протекает очень энергично по уравнению³⁶:

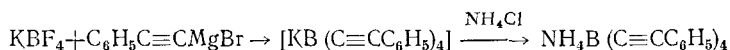


При взаимодействии натрийтетрациклогексен-1-илбора с нафтенатом свинца образуется трициклогексен-1-илбор и тетрациклогексен-1-илсвинец³⁷.

Натрийтетрафенилэтинилбор был получен реакцией галогенидов бора при -60° 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 фенилэтинилнатрия³⁸. Магниева соль $\text{Mg}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ получена по реакции между фенилэтинилмагнибромидом и трехфтористым бором:



Из водного раствора этой соли ионом NH_4^+ количественно осаждается аммонийтетрафенилэтинилбор $\text{NH}_4\text{B}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4$ ³⁹. Сазонова и Кронрод получили это соединение по реакции⁴⁰:

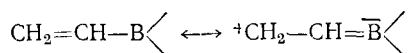


При подкислении вышеописанных солей образуется трифенилэтинилбор, который выделен в виде молекулярных соединений с тетрагидрофураном, аминами и пиридином⁴¹.

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 диметиламинный 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 эфиром фтористого бора в аналогичных условиях (или с раствором BF_3 в углеводородах) при -70° 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° очень быстро (15 мин.) образовался $(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C})_3\text{B} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ ⁴². О некоторых комплексах трифенилэтинилбора с основаниями Льюиса сообщили Ашби и Фостер⁴³.

Трифенилбор и фенилэтиниллитий при нагревании в эфире и последующем охлаждении до -70° образуют комплекс $\text{Li}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ⁴⁴. Взаимодействие $\text{BF}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ с фенилэтинилмагнибромидом при различных соотношениях реагентов дает только $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_4\text{B}]_2\text{Mg}$ ⁴⁵. Взаимодействием $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ с $\text{RC}\equiv\text{CMgBr}$ синтезированы различные $\text{C}_6\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CR} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ [где $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , $n\text{-BrC}_6\text{H}_4$, 9-метилантрил $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5]$ ⁴⁵.

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

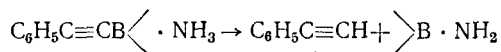


Этот эффект в значительной степени оказывает влияние на свойства боралкенилов. Так, наличие винильной или пропенильной группы стабилизирует соответствующие несимметричные соединения. При хранении в течение пяти дней при комнатной температуре диметилвинилбор разлагался на 33%. Наличие второй винильной 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 ингибирует их диспропорционирование¹².

Тривинилбор в газообразном состоянии мономерен, в жидкой фазе изменяется от мономера до димера и более высокомолекулярного соединения⁴⁶. При нагревании до 226° в течение 4 часов трис-(2-хлорвинил)бор частично разлагается на ацетилен, хлористый водород и бис-(2-хлорвинил)борхлорид³⁰. 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 бор³³.

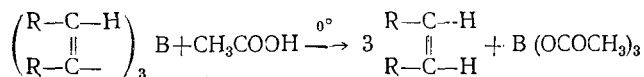
При кипячении триаллилбора в атмосфере азота получен диаллил и тетрааллилдиборан⁴⁷.

Температуры разложения комплексов аминов с трифенилэтинилбором лежат между 210 и 220°⁴¹.



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.

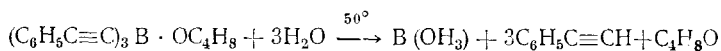
Трис-(2-хлорвинил)бор и (2-хлорвинил)диэтилбор быстро окисляются на воздухе с самовоспламенением³⁰. Подобным образом ведут себя триаллилбор, трибутенилбор, трипентенилбор и тригексенилбор^{18, 19}. Трис-(перфторвинил)бор на воздухе воспламеняется и горит коптящим пламенем³³. Чрезвычайно легко окисляются борорганические соединения с тройными связями^{27, 45, 48}. Ненасыщенные борорганические соединения, полученные гидроборированием соответствующих непредельных углеводородов, легко подвергаются протонолизу ледяной уксусной кислотой при 0°, образуя соответствующие *цис*-олефины^{34, 35}:



Трис-(2-хлорвинил)бор и (2-хлорвинил)диэтилбор легко гидролизуются на воздухе, а при обработке 10%-ным раствором щелочи отщепляют ацетилен³⁰. При реакции с водой трис-(перфторвинил)бора при 120° в течение 15 часов образуется трифторэтилен; при комнатной температуре эта реакция не наблюдается³³. Соответствующие алкилборные кислоты R_2BOH образуются при гидролизе соединений $\text{R}_2\text{BC}=\text{CBR}_2$ ²⁷.

Винильные производные бора, а также трибутенилбор, трипентенилбор, тригексенилбор при обработке водой при комнатной температуре не претерпевают изменения^{12, 18}. Комплексные соединения трифенилэтинилбора с аминами не разлагаются водой; соединение $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv$

$\equiv \text{C})_3\text{B} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ медленно разлагается холодной водой, реакция с водой при 50° приводит к полному разложению этого соединения:



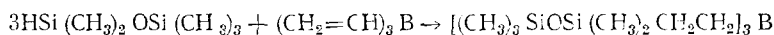
Реакция комплексного соединения трифенилэтинилборра со спиртами приводит к образованию, наряду с фенилацетиленом, триметилборрата⁴¹.

При обработке аммиачным раствором гидроокиси серебра метилдипропилборра образуется метан и 2,4-гексадиен, а из тривинилборра — этилен и бутадиев⁴². Комплекс $\text{Li}\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}$ при -30° и взаимодействии с кислотами дает фенилацетилен, а с водным раствором иода — фенилацетилиодиод⁴³.

При добавлении к трибутилборру 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 легко реагирует с бромом при -35° с разрывом связи $\text{B}-\text{C}$ и образованием в качестве главного продукта 1,2,3-трибромпропана²².

При гидрировании под давлением на скелетном никелевом катализаторе при комнатной температуре триаллилбор присоединяет 3 моля водорода с образованием трипропилборра²². Гидрирование $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BC}\equiv\text{CR} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ в присутствии платины приводит к получению $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{R} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ ⁴⁵.

Тривинилбор под влиянием платинохлористоводородной кислоты присоединяет при 100° $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ⁴⁸:



Михайловым и Тугорской найдено, что при -15° триаллилбор реагирует с эквимолекулярным количеством этилмеркаптана, давая пропилен и этиловый эфир диаллилтиоборной кислоты. При действии 2 молей этилмеркаптана образуется диэтиловый эфир аллилтиоборной кислоты⁴⁹.

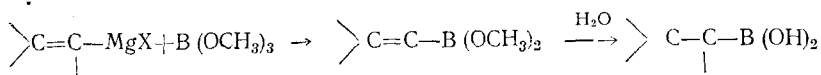
Подробно исследованы реакции триаллилборра с карбоновыми кислотами и спиртами^{20, 21, 50}. Так, при взаимодействии с ледяной уксусной кислотой образуется диаллилборацетат, с этиловым и аллиловым спиртами — соответственно диэтиловый и диаллиловый эфиры аллилтиоборной кислоты.

Спиртовый раствор тетрафенилэтинилборраммония почти количественно разлагается аммиачным раствором полухлористой меди с образованием желтого фенилацетиленида меди, а иодной ртутью — с образованием дифенилацетиленилртути⁴⁰.

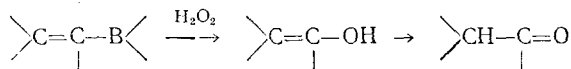
III. АЛКЕНИЛБОРНЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ АНГИДРИДЫ

Первый представитель этого класса соединений — 2-хлорвинилборная кислота — была синтезирована Арнольдом в 1946 г.³² Позже было найдено, что эта кислота образуется при разложении водой 2-хлорвинилбордихлорида и устойчива на воздухе⁵². Бис-(2-хлорвинил)борная кислота получена в виде бесцветной жидкости гидролизом ди(хлорвинил)борхлорида. Эта кислота легко выделяет ацетилен при действии водного раствора щелочи⁵².

Ряд алкенилборных кислот — винилборная, изопропилборная и 1-метилвинилборная — получен Норманом и Брауном^{17, 53, 54} по следующей общей схеме:



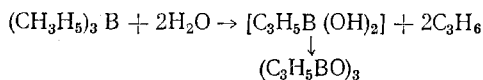
Ангидриды перечисленных выше кислот образуются азеотропной дегидратацией или нагреванием в вакууме. Ангидриды присоединяют воду и спирты, давая соответственно борные кислоты и их эфиры. Аммиачный раствор AgNO_3 разлагает эти кислоты медленно на холоду и быстро при нагревании с образованием соответствующих олефинов и металлического серебра. Перекись водорода и другие перекиси вызывают разрыв связи бор—углерод с превращением исходных соединений в соответствующие альдегиды и кетоны⁵⁴:



Изобутенилборная кислота была получена с 7%-ным выходом реакцией изобутениллития с триметилборатом с последующим гидролизом продуктов реакции⁵⁵. Омылением *n*-бутиловых эфиров винилборной и 1-метилвинилборной кислот синтезированы соответствующие кислоты⁵⁶.

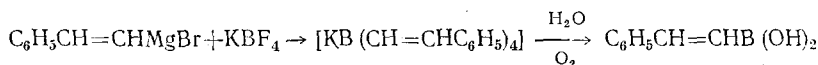
При действии хлора на ангидрид *n*-бутилборной кислоты обнаружено образование ангидрида *n*-бутенилборной кислоты и хлористого водорода. Обработкой этого ангидрида хлористым алюминием получено два нестабильных при комнатной температуре продукта, которые не были идентифицированы⁵⁷.

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

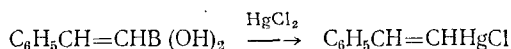


На первой стадии реакции образуется, очевидно, диаллилборная кислота, которая претерпевает дальнейшее гидролитическое расщепление по связи бор—углерод²¹. О получении ангидрида диаллилборной кислоты гидролизом метилового эфира диаллилборной кислоты сообщили также Ротштейн и Савилла⁵⁸. Этот ангидрид медленно разлагается на воздухе до борной кислоты. Аллилборная кислота синтезирована Руигом и Эриксоном⁵⁹.

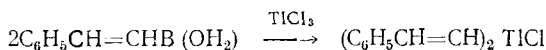
Значительно более устойчива стирилборная кислота, которая может храниться длительное время без изменения. Она получена из стирилмагнийбромидом и борофторида калия с последующим гидролизом и окислением образовавшейся комплексной соли³⁷:



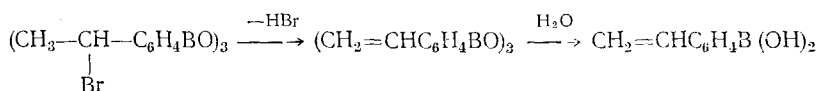
Мельников и Рокицкая получили эту кислоту из бромистого стирилмагния и изобутилбората⁶⁰. При высушивании кислота частично превращается в ангидрид. При добавлении эфирного раствора FeCl_3 к эфирному раствору стирилборной кислоты происходит быстрое образование ангидрида. Он существует в виде димера (криоскопия в нитробензоле). По своим химическим свойствам стирилборная кислота аналогична арилборным кислотам. При нагревании с сулемой она легко дает хлористую стирилртуть:



При действии треххлористого таллия образуется дистирилталлийхлорид⁴⁰:



Некоторые исследователи предложили получать *p*-винилфенилборную кислоту из *p*-винилфенилмагниибромида и триметилбората при -70° с последующим гидролизом продуктов реакции^{53, 61, 62}. Наилучший выход кислоты достигнут Норманом и Брауном⁵³ (80%) и Казом⁶¹ (75%) при использовании чистых реагентов. Летзингер и Гамильтон⁶³ этим методом получили *p*-винилфенилборную и *p*-изопропенилфенилборную кислоты. В качестве исходного вещества они использовали трибутилборат. Эти кислоты с *o*-фенилендиамином образуют производные дигидробензоборадиазола⁶¹. Новый метод синтеза *p*-винилфенилборной кислоты предложили Гоффман и Томас^{64, 65, 66}; кислота получена бромированием ангидрида *p*-этилфенилборной кислоты с последующим отщеплением бромистого водорода:



При восстановлении *p*-винилфенилборной кислоты водородом на платиновом катализаторе получена *p*-этилфенилборная кислота⁶².

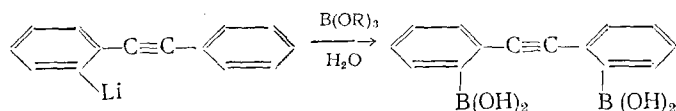
Удобным способом дегидратации кислоты с целью получения ангидрида является высушивание в вакууме над пятиокисью фосфора⁶⁹. При нагревании *p*-винилфенилборной кислоты при 100° в растворителе (бензол, ксилолы, четыреххлористый углерод) до прекращения выделения воды получен ангидрид с выходом выше 95%^{67, 68}.

Бис-(*p*-винилфенил)борная кислота $(\text{CH}_2\text{=CHC}_6\text{H}_4)_2\text{BOH}$ синтезирована реакцией 2 молей *p*-винилфенилмагниихлорида с бутилборатом и последующим гидролизом; кислота выделена в виде аминоэтилового эфира с 38%-ным выходом⁶³.

Получить *p*-винилфенилборную кислоту, применяя *p*-винилфениллитий и трибутилборат, не удалось. Применив для реакции *p*-изопропенилфениллитий и трибутилборат, авторы получили *p*-изопропенилфенилборную кислоту⁶³.

Предложено два метода синтеза *o*-винилфенилборной кислоты: взаимодействие *o*-винилфенилмагниихлорида с трибутилборатом и гидролиз и дегидробромирование 2-(1-бромэтил)фенилборного ангидрида хинолином при $130\text{—}135^\circ$ ^{65, 66, 69}. Аналогично получена *m*-винилфенилборная кислота⁶⁶. При конденсации с нитрометаном и ацетоном *p*-формилфенилборная кислота соответственно образует *p*-(β -нитровинил)-фенилборную и *p*-(β -ацетовинил)-фенилборную кислоту⁷⁰.

Летзингер и Нази⁷¹ описали новый тип диборных 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° 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 смеси⁶⁷ и соединений с гидрофильными группами, предназначенных для терапии рака, синтезирована кислота $3\text{HOOCCH=CHCONHC}_6\text{H}_4\text{B(OH)}_2$ аци-

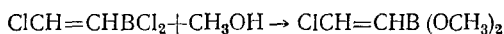
лированием аминокислоты малеиновым ангидридом⁷². Двойная связь этой кислоты гидрируется в присутствии PtO_2 .

Майтлис^{73, 74} сообщил о получении *о*-(4-фенилбутadiен-1,3-ил)фенилборного ангидрида из *о*-бромфенил-4-фенилбутadiена-1,3, бутиллития и бутилметабората. Этот ангидрид имеет *транс*, *транс*-конфигурацию.

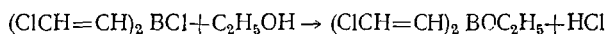
IV. ЭФИРЫ АЛКЕНИЛБОРНЫХ КИСЛОТ

Методы получения эфиров ненасыщенных кислот сводятся к алколизу различных борорганических соединений.

а. *Алколиз галогидных соединений бора*. Реакцией метилового спирта с хлорвинилбордихлоридом Лазье и Зальцберг⁷⁵ получили ряд эфиров ненасыщенных кислот, например, диметилового эфира хлорвинилборной кислоты:

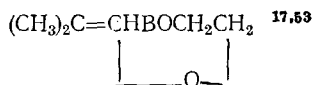


Циклический эфир этой кислоты $ClCH=CHBOCH_2-CH_2$ синтезирован из хлорвинилборной кислоты и этиленгликоля. Аналогично этанолизом дихлорвинилборхлорида получен этиловый эфир дихлорвинилборной кислоты⁵²:



б. *Алколиз алкенилборных кислот и их ангидридов*. Известно несколько эфиров винилборной и пропенилборной кислот, синтезированных действием спирта на бензольные растворы соответствующих кислот⁵³. Позднее удалось улучшить выход *n*-бутилового эфира пропенилборной кислоты до 95%, применяя для этой цели ангидрид кислоты¹⁷.

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

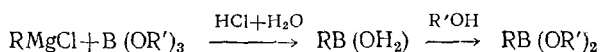


Этим методом синтезировано несколько эфиров *n*-пропенилборной кислоты^{17, 53}.

При нагревании *p*-винилфенилборной кислоты в растворе толуола с диэтаноломином 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^{61, 66}. С этилтарtratом *p*-винилфенилборная кислота образует соответствующий эфир⁶³.

Получен также эфир насыщенной борорганической 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 кислоты⁷⁶.

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



Синтез *n*-бутилового эфира винилборной кислоты осуществлен Михайловым и Тугорской действием винилмагнийбромида на триметилборат с последующим гидролизом и этерификацией продуктов реакции⁷⁷. Этот эфир был получен Норманом по сходной методике, но с более низким выходом¹⁷.

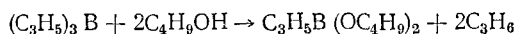
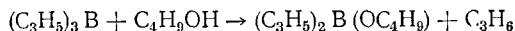
Аналогично получены диаллиловый эфир аллилборной кислоты^{20, 21}, дибутиловые эфиры ацетиленилборной и бутилацетиленилборной кислот⁷⁸, 2-аминоэтиловый эфир бис-(*p*-винилфенил)борной кислоты⁶³. Вместо бората можно применять эфир метаборной кислоты. Ди-*n*-бутиловый эфир аллилборной кислоты получен из аллилмагнийбромида и эфира метаборной кислоты с последующим разложением продуктов реакции водой и этерификацией *n*-бутиловым спиртом²¹. Метилловый и этиловый эфиры диаллилборной кислоты были получены Ротштейном и Савилла⁶³.

Значительно проще получать эти эфиры непосредственным взаимодействием алкенилмагнийгалонида с боратами. Так, при реакции 1 моля пропенилмагнийхлорида с триэтилборатом при -30° 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 кислоты¹⁶. Из аллилмагнийбромида и триметилбората синтезирован с низким выходом (6,8%) метилловый эфир аллилборной кислоты²¹.

Эфиры можно получать и алкоголизом 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 кислоты¹⁷.

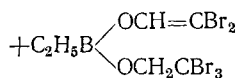
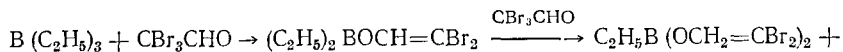
Завгородний и Петров гидролизом продуктов реакции метилацетиленил- и винулацетиленилмагнийбромида с трибутилборатом при -40° получили эфиры метил- и винулацетиленилборной кислоты⁷⁹.

г. *Взаимодействие триалкенилбора, триалкенилборатов и эфиров со спиртом.* При действии 1 и 2 молей метилового спирта на триаллилбор при комнатной температуре образуется диметилловый эфир аллилборной кислоты²¹. Дибутиловый эфир этой кислоты получен при действии на триаллилбор 2 молей спирта^{21, 23}, а при действии 1 моля спирта — бутиловый эфир диаллилборной кислоты²¹:

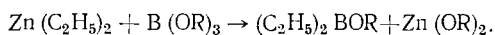


При смешивании с 1-аминопропанолом-2 2-аминоэтилового эфира бис-(*p*-винилфенил)борной кислоты образуется 2-амино-1-метилэтиловый эфир бис-(*p*-винилфенил)борной кислоты⁶³.

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 спиртом⁸¹. Меервейн и сотрудники реакцией бромалля с триэтилбором синтезировали 1,1-дибромвиниловый эфир диэтилборной кислоты⁸²:



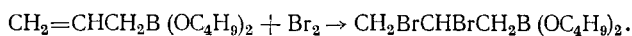
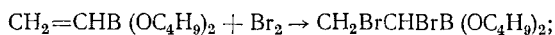
Аллиловый и метиллиловый эфиры диэтилборной кислоты получены Ротштейном и Савилла из диэтилцинка и соответствующих боратов⁵⁸.



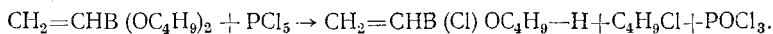
К качестве побочного продукта при реакции трибутилбора с трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSi}$ при -80° Джонсон и сотрудники выделили небольшое количество дибутилового эфира *n*-бутилборной кислоты⁸³.

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 ацетилена⁷⁸. Дибутиловый эфир винилацетиленилборной кислоты при гидрировании над Pd/CaCO_3 присоединяет 2 моля водорода с образованием дибутилового эфира бутенилборной кислоты⁷⁹.

При бромировании дибутилового эфира винилацетиленилборной кислоты первая молекула брома присоединяется преимущественно по двойной связи⁷⁹. Михайлов и Аронович осуществили присоединение брома на холоду к ди-*n*-бутиловым эфирам винилборной и аллилборной кислот, получив ди-*n*-бутиловые эфиры α,β -дибромэтилборной и β,γ -дибромпропилборной кислот⁸⁴:

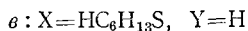
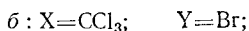
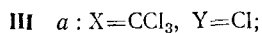
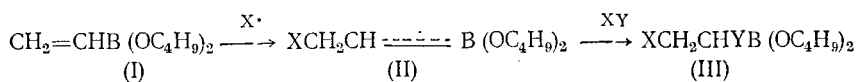


Образовавшиеся эфиры легко подвергаются β -распаду под действием нуклеофильных реагентов. Присоединение брома к дибутиловому эфиру ацетиленилборной кислоты требует инициирования; при этом образуется с 88%-ным выходом $\text{BrCH}=\text{CHBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$. Пятихлористый фосфор легко отщепляет одну эфирную группу дибутилового эфира винилборной кислоты⁷⁷:



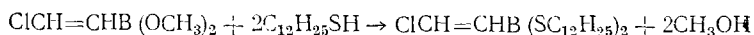
В присутствии азо-бис-изобутиронитрила к дибутиловым эфирам винилборной и изопропенилборной кислот присоединяется CCl_4 с образованием, соответственно, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ и $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3) \cdot \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$. Значительно легче происходит образование 1:1-аддуктов вышеуказанных эфиров с бромтрихлорметаном, происходящее в присутствии следов инициатора при 80° ^{56, 85}.

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 ($\text{X}\cdot$), давая промежуточные радикалы (II), которые стабилизируются боруглеродной π -связью, и которые реагируют далее, давая эфиры (III), содержащие функциональные группы⁸⁵:

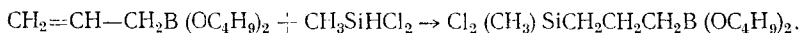
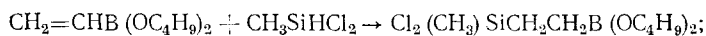
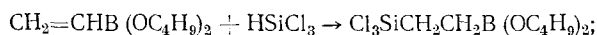


В присутствии азо-бис-изобутиронитрила присоединяет бромтрихлорметан и гексилмеркаптан дибутиловый эфир ацетиленилборной кислоты, образуя, соответственно $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CBrB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}=\text{CHB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$. Катализируемое светом⁷⁸ присоединение гексилмеркаптана к дибутиловому эфиру винилборной кислоты быстро протекает уже при -70° .

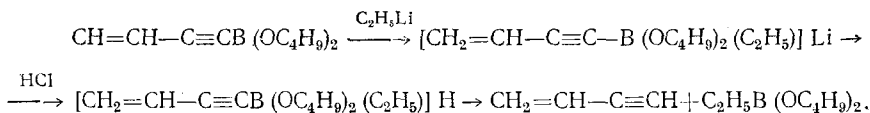
При нагревании до 100° диметилового эфира хлорвинилборной кислоты с октилмеркаптаном и додецилмеркаптаном Лазье и Зальцберг наблюдали обмен эфирных групп⁷⁵:



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 идет⁸⁶:



При попытке заменить бутоксильные группы в дибутиловом эфире винилацетиленборной кислоты на этильные действием этиллития при -70° были получены дибутиловый эфир этилборной кислоты и винилацетилен⁷⁹:



Дибутиловый эфир винилборной кислоты — активный диенофил, образующий аддукт с цикlopentadiеном. Эфир ацетиленилборной кислоты, хотя и является менее активным диенофилом, также образует аддукт с цикlopentadiеном — дибутиловый эфир бицикло-[2,2,1]гептадиен-2,5-борной кислоты⁷⁴.

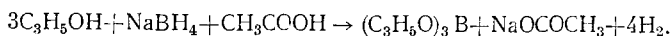
V. АЛКЕНИЛОРТОБОРАТЫ

Алкенилортобораты получают в основном теми же методами, что и алкилбораты^{1, 2, 5}: этерификацией борной кислоты и этерификацией алкилборгалогенидов. Этерификацией борной кислоты были получены триаллилборат⁸⁷⁻⁹¹, три(1-металлил)борат⁹², три(2-металлил)борат⁹³, три(3-металлил)борат⁹². Этерификацией треххлористого бора получен триаллилборат⁹⁴⁻⁹⁷. Высокий выход (85%) достигается применением в качестве растворителя *n*-пентана или метилендихлорида^{98, 99}. Аналогично получены три(2-металлил)борат, трипропинилборат⁹⁸ и трибутенилборат⁹². При быстром удалении из сферы реакции образующегося хлористого водорода, можно получить три(1-металлил)борат с 58%-ным выходом⁹².

При взаимодействии фенилаллилового эфира с BCl_3 при -80° образуется трис-(*o*-аллилфенил)борат. Полагают, что первой стадией этой реакции является кляйзеновская перегруппировка фенилаллилового эфира в *o*-аллилфенол, катализируемая кислотами Льюиса¹⁰⁰.

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

борогидрид натрия реагирует с аллиловым спиртом при комнатной температуре¹⁰¹:



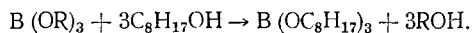
Полученный в этих опытах триаллилборат имеет необычно высокий показатель преломления ($n_D^{20} = 1,4496$).

Томас предложил метод синтеза три(2-металлил)бората из борного ангидрида, металлилового спирта, толуола и безводного сульфата меди нагреванием до 110° ^{101, 102}. Переэтерификацией триаллилбората 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенолом получен смешанный ортоборат: 4-CH₃-2,6(трет.-C₄H₉)₂C₆H₂OB(ОСН₂СН=СН₂)₂⁸⁰.

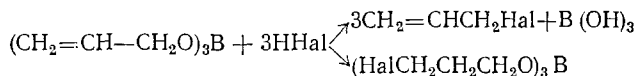
Из галоидных борорганических и фосфорорганических соединений синтезированы следующие бораты: диаллил-1(диметоксифосфинил)-2-трихлорэтилборат, диаллил-1-(этоксифенилфосфенил)пропилборат и диаллил-1-(дифенилфосфинил)пропилборат¹⁰⁴. Известны 2,6-диаллилфенилборат¹⁰⁵ и 9-октадецилборат¹⁰⁶.

Наиболее подробно исследованы свойства триаллилбората^{107, 108}. Вязкость триаллилбората (в сантистоксах), определенная в вискозиметре Канон—Фенске—Оствальда, равна⁸⁰⁻⁹⁰ при 7° — 1,25, при $23,2^\circ$ — 0,902 и при $37,8^\circ$ — 0,747. ИК спектры триаллилбората подробно разбираются в обзорной статье Вошборна и сотрудников⁸⁰. Алкенилбораты легко гидролизуются^{90, 93}. Трис-(*o*-фенилаллил)борат гидролизуетс водой до *o*-аллилфенола¹⁰⁰. Смешанный 4-метил-2,6-дитрет.-бутилфенил-диаллилборат 4-CH₃-2,6(трет.-C₄H₉)₂C₆H₂OB(ОС₃H₅)₂, гидролитически устойчив⁸⁰.

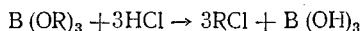
Три(1-металлил)борат при переэтерификации октанолом-1 дает 1-металлиловый спирт и триоктилборат; три(3-металлил)борат после аналогичной обработки — бутениловый спирт и триоктилборат⁹²:



Обработанный воздухом при 125° триаллилборат превращается в политриаллилборат⁸⁷. С HBr и HI триаллилборат взаимодействует с образованием как продуктов деалкилирования, так и присоединения⁹⁸:

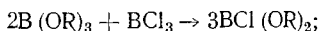


Присоединение HNaI происходит против правила Марковникова. Джерард и сотрудники не наблюдали реакции триаллилбората с HCl при 20° ⁹⁸. Газообразный HCl не реагирует при 120° также с три-(1-металлил)боратом и три-(3-металлил)боратом. При нагревании их в течение 4 часов при 110° образуются бутенилхлорид и борная кислота⁹²:

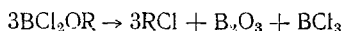
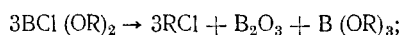


При действии концентрированного раствора брома в четыреххлористом углероде на триаллилборат образуется три(2,3-дибромпропил)борат⁹⁶.

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

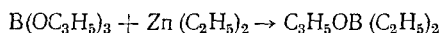


В случае металлилборатов реакция не останавливается на этой стадии ⁹²:



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

Триаллилборат является более эффективным восстановителем альдегидов и кетонов в спирты, чем триизопропилборат ^{89, 109}. Он реагирует с диэтилцинком с образованием аллилового эфира диэтилборной кислоты ⁹⁷:



Этим методом можно получить и металлиловые эфиры.

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

VI. АЛКЕНИЛБОРГАЛОГЕНИДЫ

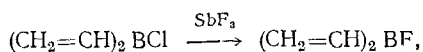
Борисов предложил два удобных метода получения 2-хлорвинильных производных бора ⁵²: 1) реакция двойного обмена сурьмяорганических соединений с треххлористым бором; 2) реакция хлористой 2-хлорвинилртути или бис-(2-хлорвинил)-ртути с треххлористым бором.

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 ¹¹²:



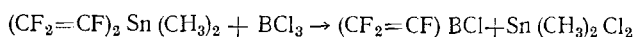
Несимметричный стабильный хлорвинилэтилборхлорид, не разлагающийся в условиях вакуумной перегонки, может быть получен взаимодействием этилбордихлорида и трис-(2-хлорвинил)бора или реакцией этилбордихлорида с ацетиленом. В качестве катализатора во втором случае применяли активированный уголь ³¹. При выдерживании смеси BCl_3 и метилдивинилбора в течение одного часа при 25° образуется хлорметилвинилбор ¹⁴.

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

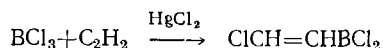


проводимой при —80° в течение 35 час. ¹¹³. Перфторвинильные соединения бора являются первыми ковалентными борорганическими соеди-

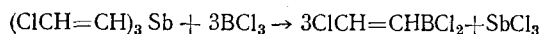
нениями, не содержащими водорода. Одно из таких соединений — бис-(перфторвинил)борхлорид — получено из диметил-бис-(перфторвинил)-олова и треххлористого бора³³:



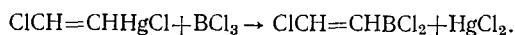
Получение 2-хлорвинилбордихлорида было осуществлено взаимодействием при 150—300° треххлористого бора и ацетилена над гранулированным катализатором, состоящим из HgCl_2 , нанесенной на активированный уголь³²:



С хорошим выходом это соединение получено Борисовым через соответствующее сурьмяноорганическое соединение⁵²:

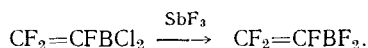


Эквивалентные количества хлористой 2-хлорвинилртути и треххлористого бора в керосине или бензоле реагируют по схеме⁵²:



Винилбордихлорид синтезирован реакцией дивинилцинка или дивинилртути с треххлористым бором. Винилбордихлорид получен аналогично¹¹⁴. Предложен метод синтеза винилбордихлорида взаимодействием винилмагнийхлорида с треххлористым бором или алкилборатом при 0—12°¹⁶. Это же соединение получено из тетравинилолова и треххлористого бора. При взаимодействии треххлористого бора с алкилвинильными соединениями олова винильная группа присоединяется к BCl_3 в первую очередь, поэтому для синтеза винилбордихлорида могут быть применены такие соединения, как ди-*n*-бутилдивинилолово^{113, 115}.

Оловоорганические соединения могут быть использованы и для получения винилбордифторида¹¹³ (выход 52%). Замена в этой реакции соединений олова на дивинилртуть и дивинилцинк^{116, 117} 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 сурьмой³³:

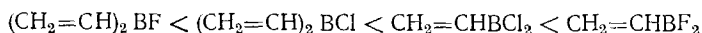


Нагреванием трехфтористого бора с тетрааллилоловом получен аллилбордифторид¹¹³.

2-Хлорвинильные производные бора на воздухе слегка дымят и темнеют⁵², перфторвинильные соединения воспламеняются (иногда с детонацией)³².

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 дивинилборфторид заметно разлагается при комнатной температуре в течение 24 часов, образуя винилбордифторид и тривинилбор¹¹³. Термическая стабильность винилборгалогенидов увеличивается в следующей последовательности:

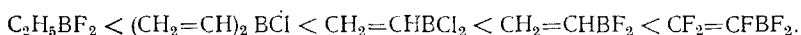


Аллилбордифторид значительно менее стабилен, чем винилбордифторид: при 0° в жидкой фазе через несколько минут наблюдается образование BF_3 ¹¹³.

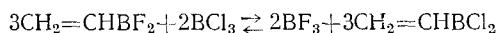
При комнатной температуре со скоростью 5% в неделю разлагается в газовой фазе перфторвинилбордифторид. Перфторвинилбордихлорид не разлагается при 100° в течение 5 часов, но при хранении в течение несколько дней при комнатной температуре выделяется BF_3 .

Бис-(перфторвинил)борхлорид разлагается полностью на перфторвинилбордихлорид и трис-(перфторвинил)бор в течение одного дня при комнатной температуре³².

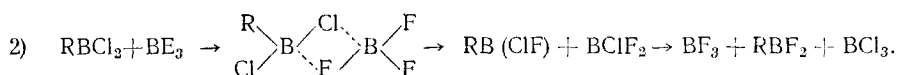
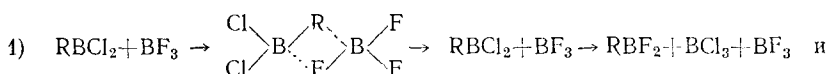
При контакте винилбордифторида с водой при 120° выделяется этилен. В идентичных условиях винилбордихлорид и дивинилборхлорид образуют этилен с 85 и 30%-ным выходами соответственно. Однако при комнатной температуре гидролиз винилбордифторида происходит без отщепления винильных групп¹¹³. Перфторвинилбордифторид, обработанный при комнатной температуре водой, быстро отщепляет трифторэтилен³³. 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 кислоты³³. 2-Хлорвинильные производные бора, обработанные 10%-ной щелочью, элиминируют ацетилен⁵². Винилборгалогениды восстанавливаются аммиачным раствором гидроокиси серебра при 100°. В случае дивинилборгалогенидов (но не при комнатной температуре) наряду с этиленом образуется бутadiен^{11, 12}. Аллилбордифторид отщепляет только пропилен¹¹³. Винилбордифторид с треххлористым бором взаимодействует по уравнению¹¹³:



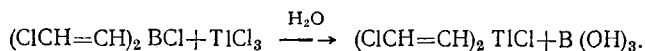
Предлагаются два возможных механизма реакций между трехфтористым бором и винилбордигалогенидами:



Применение меченого бора (B^{10}) в BF_3 позволяет установить, что обмена органическими группами в этих реакциях не происходит, следовательно, более вероятен второй механизм⁴⁶.

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

ных групп¹¹⁸. 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%)¹¹³. С треххлористым таллом бис(2-хлорвинил)борхлорид реагирует по схеме:

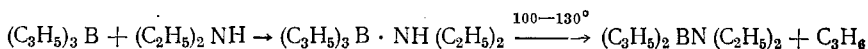


VII. АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА С АЛКЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

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



Это соединение на воздухе темнеет и становится вязким⁵². При комнатной температуре триаллилбор легко реагирует с *n*-бутиламином; при равномолекулярном соотношении реагентов образуется диаллил-*n*-бутиламинобор²¹. Так же легко протекает реакция с анилином¹¹⁹. На первой стадии реакции триаллилбора с этиламином, диэтиламином и аммиаком образуются комплексные соединения, которые при нагревании отщепляют пропилен¹¹⁹:



При нагревании *p*-фенилендиамин с *p*-винилфенилборной кислотой образуется 2-(4-винилфенил)-1,3-дигидробензо[2,1,3]борадиязол⁶³.

Аналогично получено производное бисдигидробензоборадиязола из *p*-фенилендиамин и 2,2'-толандиборной кислоты⁷¹. Обработкой (2-хлорвинил)бордихлорида аммиаком в сухом эфире или бензоле выделен В-трис-(2-хлорвинил)боразол¹²⁰. Из В-трихлор-*N*-триметилборазола и аллилмагниибромида получен В-триаллил-*N*-триметилборазол¹²¹. Безуспешной была попытка получить по этой реакции В-диаллил-*N*-хлор-*N*-триметилборазол и В-аллил-*N*-дихлор-*N*-триметилборазол¹²¹. Гросзос и Стефидж из В-трихлор-*N*-трифенилборазола и аллилмагниибромида синтезировали В-триаллил-*N*-трифенилборазол¹²². Это же соединение получают при помощи аллилития¹²³. Недавно синтезирован несимметричный боразол — *N*-трифенил-*V*-фенил-*V*-метил-*V*-аллилборазол, устойчивый к влаге¹²³. Используя *N*-трифенил-*V*-триалкилборазол (где алкил — фенильный, метильный радикал или атом водорода), можно алкильную группу у атома бора заменить на аллильную реакцией с аллилитием¹²⁴.

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. В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Усп. химии, **30**, 48 (1961).
8. W. Gerrard, J. Oil. Colour Chem. Assoc., **42**, 625 (1959).
9. E. Griszkievish-Trochimowski, J. Maurel, O. Griszkievish-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. Толчиев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова, ДАН, **129**, 598 (1960).
16. H. E. Ramsden, Ам. пат. 2921954 (19.1.1960); РЖХим., **1961**, 17Л109.
17. Н. Нормант, 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. Толчиев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 370.
21. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тугорская, ДАН, **123**, 479 (1958).
22. Л. И. Захаркин, В. И. Станкс, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1896.
23. G. F. Hennion, Ам. пат. 2880243 (31.III.1959); С. А., **54**, 2171 (1960).
24. G. Drefahl, V. Plotner, Angew. Chem., **72**, 454 (1960).
25. А. В. Толчиев, 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. В. А. 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. Winternitz, 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. Тугорская, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2068.
50. А. В. Толчиев, 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. Nормант, J. Браун, С. г., **248**, 828 (1959).
54. Г. Нормант, Ж. Браун, 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. Рокницкая, ЖОХ, **8**, 1768 (1938).
61. J. Cazes, С. г., **247**, 2019 (1958).
62. W. J. Lennarz, 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. Lennarz, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3611 (1958).
69. R. L. Letsinger, T. E. Feare, T. J. Severeide, J. R. Nazy, J. Org. Chem., **26**, 1271 (1961).
70. H. R. Snyder, A. J. Reedy, W. J. Lennarz, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3611 (1958).
71. R. L. Letsinger, J. R. Nazy, Там же, **81**, 3013 (1959).
72. A. H. Soloway, P. Szabady, J. Org. Chem., **25**, 1683 (1960).
73. P. M. Maiflis, 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. Schafferban, J. Chem. Soc., **1957**, 3828.
77. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тютюрская, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1865.
78. D. S. Matteson, K. Peacock, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5759 (1960).
79. В. С. 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. Рutowский, 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. Siddiquilah, J. Appl. Chem., **4**, 93 (1954).
91. В. 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. Counciler, Ber., **9**, 485 (1876).
95. C. Counciler, Ber., **10**, 1655 (1877).
96. C. Counciler, Ber., **11**, 1006 (1878).
97. C. Counciler, 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. В. 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. Тютюрская, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1158.
120. W. L. Ruigh, Congr. intern. Chim. pure at 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.