

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ — 1968 г.

ТОМ XXXVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.438.4

СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА

Б. М. Михайлов

В статье излагается современное состояние химии органических соединений бора, включающих в свой состав серу. Рассмотрены методы получения и химические свойства орто- и метатиоборатов, эфиров галоидтиоборных кислот, эфиров, тиобороганических кислот, алкилмеркапто-1, 3, 2-диксабораланов, 1,2-тиабораланов, В-алкилмеркаптопроизводных боразола, алкилмеркаптоборанов, диалкиламино(алкилмеркапто)боранов. Серусодержащие соединения бора обладают высокой реакционной способностью, и многие типы соединений с В—S-связями, являющимися в настоящее время легкодоступными, с успехом используются для синтеза самых разнообразных классов бороганических соединений, в том числе различных боразотистых гетероциклических систем и борсодержащих полимеров. Эфиры тиоборной и тиобороганических кислот находят также применение для синтеза серусодержащих органических соединений. Библиография — 124 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2121
II. Орто- и метатиобораты	2122
III. Эфиры тиобороганических кислот	2127
IV. В-алкилмеркаптоборазолы	2143
V. 1, 2-тиабороланы	2147
VI. Алкилмеркаптобораны	2149
VII. Диалкиламино(алкилмеркапто)бораны	2156

1. ВВЕДЕНИЕ

Первое упоминание о серусодержащем органическом соединении бора относится к 1878 г., когда Каунклэ¹ из триизобутилбората и пятисернистого фосфора получил соединение, которое принял за триизобутилиборт. Начиная с 1908 г.² на протяжении полувека исследования в этой области проводились эпизодически и только с 1959 г. приобрели систематический характер. В настоящее время этот раздел химии бора можно считать сравнительно хорошо изученным. Существуют простые и удобные в препартивном отношении методы синтеза основных типов соеди-

нений со связями В—S, таких, как тиобораты, эфиры тиобороганических кислот, алкилмеркаптобораны, соединения со смешанными функциями, серусодержащие гетероциклические соединения бора различного типа. Достаточно широко изучены химические свойства серусодержащих бороганических соединений.

Вопросы химии серусодержащих соединений бора частично были освещены в обзорной статье³ и книге Джерарда⁴. В книге Стейнберга⁵, изданной в 1964 г., рассмотрены соединения с В—S-связями, не содержащие боруглеродных связей.

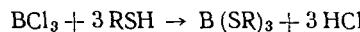
II. ОРТО- И МЕТАТИОБОРАТЫ

В результате реакции триизобутилбората с пятисернистым фосфором было получено желтое вещество, принятое за не совсем чистый триизобутилтиоборат¹. Очень сомнительно, однако, что это вещество представляло собой тиоборат, так как оно разлагалось в вакууме, тогда как алкилтиобораты перегоняются без разложения. Первый представитель эфиров тиоборной кислоты — триметилтиоборат — был синтезирован в 1952 г. действием меркаптида серебра или свинца на трехбромистый бор⁶.

A. Методы получения

1. Синтез тиоборатов из тригалогенидов бора

Самый удобный и экономичный способ получения тиоборатов заключается в действии меркаптанов на треххлористый бор:



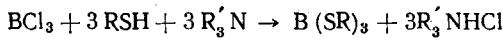
Несмотря на кажущуюся простоту этой реакции, первые попытки ее использования для синтеза тиоборатов не привели к успеху. Так, в результате взаимодействия треххлористого бора и метилмеркаптана был получен метилмеркаптобордихлорид в виде димера $(\text{CH}_3\text{SBCl}_2)_2$, не реагирующий далее с меркаптаном⁶. Не доходит также до конца и реакция с тиофенолом⁷. Как было показано позднее, замещение всех атомов хлора на алкилмеркаптогруппы удается осуществить в более жестких условиях. При смешении треххлористого бора и меркаптанов на холода

образуются кристаллические комплексные соединения $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{S}-\text{H}$ ^R, ко-

торые при 0—40° отщепляют молекулу хлористого водорода. При проведении реакции с высшими меркаптанами, обладающими достаточно высокой температурой кипения, удается путем последующего нагревания реакционной массы при 80—150° получить алкилтиобораты⁸. Этим способом были получены *n*-пропилтиоборат (30%) и *n*-бутилтиоборат (67%). Кипячением в растворе декана смеси треххлористого бора и амилмеркаптана с 57%-ным выходом синтезирован *n*-амилтиоборат⁹.

Более гладко протекает реакция между треххлористым бором и меркаптантами в присутствии третичных аминов или пиридина. Если реакцию проводить без нагревания, то и в этих условиях выходы тиобората невысоки. Так, из треххлористого бора и метилмеркаптана в пентане при 0° в присутствии триметиламина выход триметилтиобората составил только 34%⁹. Однако при кипячении в течение 2 час. эфирного раствора смеси метилмеркаптана, треххлористого бора и триэтиламина удается

получать триметилтиоборат с выходом 80%. Так же гладко протекает реакция с другими меркаптанами (выходы 70—90%)⁸:



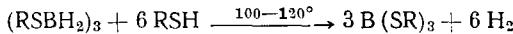
Были исследованы также реакции трехбромистого бора с меркаптами. С метилмеркаптаном BBr_3 образует монозамещенное соединение — димер метилмеркаптобордибромида^{6, 10}, реакция с *n*-амилмеркаптаном в присутствии пиридина приводит к *n*-амилтиоборату с выходом 27%⁹; с тиофенолом получается трифенилтиоборат^{7, 11}.

Тиобораты можно получать действием меркаптидов металлов на тригалогениды бора. Триметилтиоборат синтезирован кипячением бензольного раствора треххлористого бора и меркаптида серебра или свинца (но не калия)⁶ или нагреванием BBr_3 с меркаптидом натрия без растворителя¹².

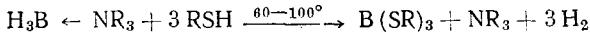
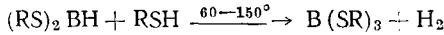
Исходя из трехбромистого бора и тиоцианата серебра был синтезирован тиоцианат бора², которому впоследствии было приписано строение изотиоцианата¹³.

2. Синтез тиоборатов на основе диборана

Получающиеся при действии меркаптанов на диборан тримеры алкилмеркаптоборанов (1,3,5-циклотрибортаны) реагируют при 100—120° с меркаптанами с образованием алкилтиоборатов¹⁴:



Алкилтиобораты могут быть получены также нагреванием диалкилмеркаптоборанов^{15, 16} или триалкиламин-боранов^{17, 18} с меркаптанами:

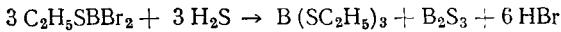


3. Различные реакции, при которых образуются ортотиобораты, их производные и метатиобораты

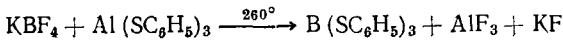
Известен ряд реакций, в большинстве своем не имеющих препартивного значения, в результате которых образуются тиобораты.

При действии метил-, гексил- или бензилмеркаптана и хлористого водорода на три(диалкиламино)бор получаются соответствующие тиобораты^{9, 19}.

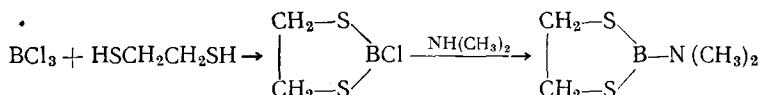
При действии сероводорода на этилмеркаптобордибромид получен этилтиоборат²⁰:



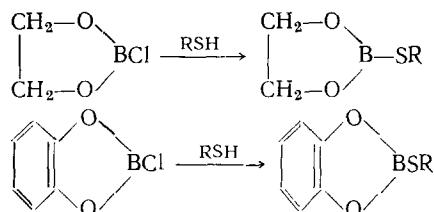
Полимер метилмеркаптоборана при 140° претерпевает диспропорционирование в метилтиоборат и диборан¹², также диспропорционируют (145°) в метилтиоборат триметиламин-метилмеркаптоборан¹² и метиловые эфиры метил- и диметилтиоборной кислоты²¹. Трифенилтиоборат был получен при взаимодействии борфторида калия и трифенилмеркаптоалюминия²²:



При действии этилендитиогликоля на треххлористый бор получен 2-хлор-1,3,2-дитиаборолан, который был превращен в диметиламинопроизводное²³:

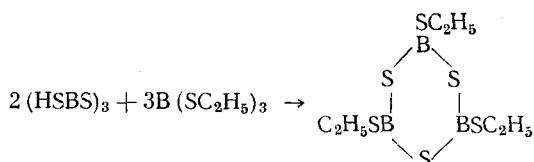


2-Алкилмеркапто-1,3,2-диоксабороланы получены из соответствующих хлорпроизводных и меркаптанов^{24—26}:



где R = n-C₄H₉, n-C₈H₁₇.

При продолжительном кипячении сероуглеродного раствора метаборной кислоты^{27, 28} и триэтилбората образуется тример эфира метатиоборной кислоты²⁹:



который при перегонке превращается в димер (C₂H₅SBS)₂.

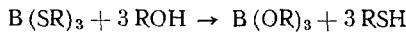
Б. Свойства

Триалкилтиобораты представляют собой жидкости с очень неприятным запахом; трифенилтиоборат — твердое вещество, плавящееся в широком интервале.

Химический сдвиг B¹¹ в три-n-бутилтиоборате равен —47,9 м. д. по отношению к триметилборату¹⁷. Тиоборат обладает интенсивными полосами поглощения в области 10—11 μ и более слабыми в области 13,25—13,50 μ.

1. Гидролиз и алкоголиз

Тиобораты легко гидролизуются водой с образованием борной кислоты и меркаптанов^{12, 17}; со спиртами дают алкилбораты и меркаптаны⁶:

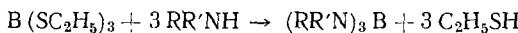
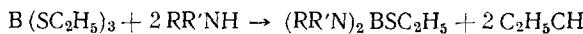


2. Реакция с аминами

Триметилтиоборат образует с пиридином аддукт состава 1:1⁸, триэтилтиоборат дает неустойчивый комплекс с пиридином, распадающийся при нагревании на исходные компоненты³⁰.

При взаимодействии тиоборатов с первичными или вторичными аминами происходит, как это было показано на примере триэтилтиобората,

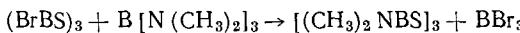
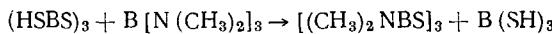
последовательное замещение алкилмеркаптогрупп на соответствующие алкиламиногруппы и в результате, в зависимости от соотношения реагентов, образуются³⁰ N-замещенные ди(алкилмеркапто) аминобора, алкилмеркаптодиаминобора или триаминобора, не изменяющиеся при перегонке:



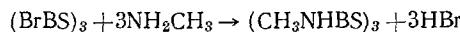
где R=H или Alk.

Ди(этилмеркапто)фениламинобор, получающийся при действии 1 моля анилина на этилтииборат, симметризуется при комнатной температуре в три(фениламино)бор и триэтилтииборат.

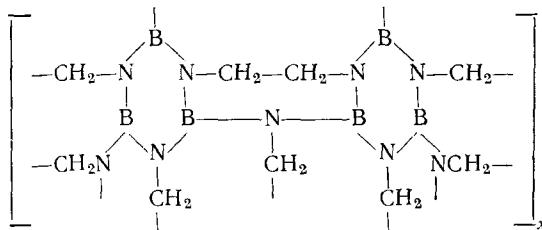
Соединение $[(CH_3)_2NBS]_3$, представляющее собой тример ангидрида диметиламинотиоборной кислоты, синтезировано действием три(диметиламино)бора на метатиоборную кислоту^{31, 32} или ангидрид бромтиоборной кислоты³², а также из метатиоборной кислоты и $Al[N(CH_3)_2]_3$ ³³:



$(CH_3NHBS)_3$ получен также действием метиламина на $(BrBS)_3^{30}$:



При действии этилендиамина на триэтилтииборат (1:1) образуется полимер, не содержащий этилмеркаптогрупп, которому предположительно придано строение³⁰:



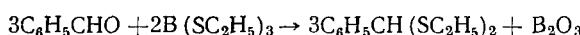
3. Обменные реакции с соединениями бора

Триалкилтиибораты вступают в обменные реакции с эфирами бороганических кислот³⁴⁻³⁶ или бортриалкилами^{21, 34, 37}, в результате чего образуются эфиры тиaborоганических кислот. Эти превращения, являющиеся методом синтеза последнего класса соединений, рассмотрены в разделе III, А, З.

4. Реакции с карбонильными соединениями и виниловыми эфирами

Высокая реакционная способность тиоборатов проявляется в их реакциях с различными органическими соединениями, такими как альдегиды, кетоны, амиды кислот, виниловые эфиры.

С альдегидами и кетонами триалкилтиобораты реагируют с образованием тиоацеталей или тиокеталей и борного ангидрида³⁸. Реакция между этилтиоборатом и бензальдегидом в бензольном растворе протекает экзотермично с образованием борного ангидрида и диэтилтиоацетала бензальдегида с выходом 91%:

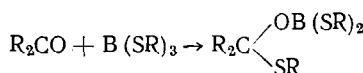


При нагревании бензольного раствора ацетона и *n*-бутилтиобората образуется с 90%-ным выходом ди(*n*-бутилтио)кеталь ацетона:

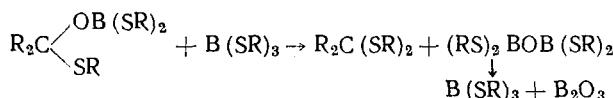


В аналогичных условиях этилтиоборат и ацетофенон гладко дают диэтилтиокеталь ацетофенона.

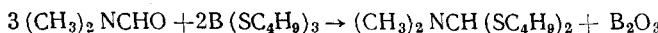
Процесс, по-видимому, протекает путем присоединения тиобората по карбонильной группе:



и дальнейшего превращения продукта присоединения по схеме:

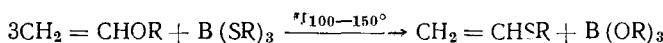


Подобно альдегидам и кетонам реагирует с тиоборатами и диметилформамидом.³⁹



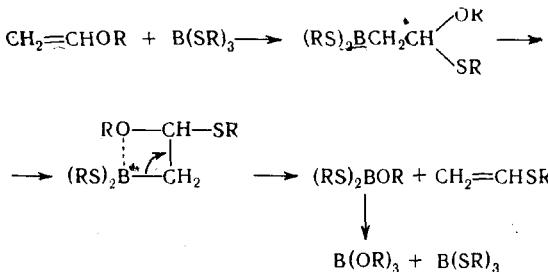
Сравнительно высокий выход (66%) ди(*n*-бутилмеркапто)диметиламино-метана указывает на возможность использования этой реакции для промышленного получения амидомеркапталей.

При нагревании тиоборатов с виниловыми эфирами получаются винилалкилсульфиды и алкилбораты³⁹:



Этим способом из *n*-бутилтиобората и винилбутилового эфира был получен винилбутилсульфид с выходом 71%. Аналогично реагируют *n*-пропилтиоборат с винилбутиловым эфиром и *n*-бутилтиоборат с винилэтиловым эфиром.

Следует полагать, что тиоборат присоединяется по двойной связи винилового эфира и затем продукт присоединения претерпевает β-распад с элиминированием винилалкилсульфида:



Этот механизм реакции хорошо согласуется со склонностью β -алкоксипроизводных эфиров алкилборных кислот элиминировать этилен⁴⁰.

III. ЭФИРЫ ТИОБОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Эфиры тиоборорганических кислот, так же как и тиобораты, стали привлекать к себе внимание только в последние годы. Первые представители этого класса соединений — додециловый и октиловый эфиры β -хлорвинилтиоборной кислоты — получены в 1946 г.⁴¹. В дальнейшем были описаны еще несколько представителей соединений этого класса, однако систематическое изучение эфиров тиоборорганических кислот началось с 1959 г. Препартивные методы их синтеза основаны на применении бороганических галогенидов, бортриалкилов и эфиров бороганических кислот. Эфиры тиоборорганических кислот так же как и тиобораты, являются очень реакционноспособными веществами и с успехом используются для синтеза разнообразных классов соединений бора.

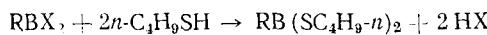
A. Методы получения

1. Синтез эфиров тиоборорганических кислот из бороганических галогенидов

Один из общих методов синтеза эфиров тиоборорганических кислот заключается в действии меркаптанов или меркаптидов металлов на бороганические галогениды. Данный метод позволяет получать эфиры тиоборорганических кислот алифатического и ароматического ряда.

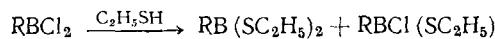
Впервые этим методом из октилмеркаптана и β -хлорвинилбордихлорида получен октиловый эфир β -хлорвинилхлортиоборной кислоты⁴¹. В дальнейшем было установлено, что замещение одного или обоих атомов галоида в алкилбордигалогенидах на алкилмеркаптогруппу зависит от соотношения реагентов, температуры и продолжительности нагревания.

При кипячении смеси алкилбордихлорида или алкилбордибромида с избытком *n*-бутилмеркаптана в течение 10—15 часов гладко образуются *n*-бутиловые эфиры алкилтиоборных кислот⁴²:



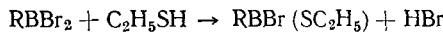
Аналогично из фенилбордихлорида получен *n*-бутиловый эфир фенилтиоборной кислоты⁴².

При нагревании смеси алкилбордихлоридов с избытком этилмеркаптана наряду с диэтиловыми эфирами алкилтиоборных кислот образуются также продукты неполного замещения атомов хлора — этиловые эфиры хлор(алкилтио)борных кислот⁴³:



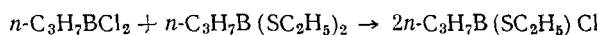
Эфиры алкилхлортиоборных кислот при перегонке в вакууме частично симметризуются в эфиры алкилтиоборных кислот и алкилбордихлориды. Вследствие этого эфиры алкилхлортиоборных кислот не удается получать с высокими выходами даже в опытах при эквимолекулярном соотношении реагентов.

При взаимодействии алкилбордибромидов и этилмеркаптана, взятых в соотношении 1 : 1, получаются этиловые эфиры алкилбортиоборных кислот в выходами 65—75 %⁴³:



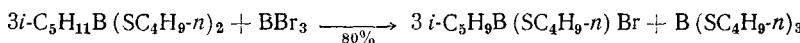
Бромтиоэфиры термически значительно устойчивее хлортиоэфиров и перегоняются в вакууме без разложения. В аналогичную реакцию с этилмеркаптаном вступает фенилбордибромид⁴³.

Синтез эфиров алкилхлортиоборных кислот может быть также осуществлен путем обменной реакции между алкилбордихлоридами и эфирами алкилтиоборных кислот⁴³. Так, если равномолекулярную смесь *n*-пропилбордихлорида и диэтилового эфира *n*-пропилтиоборной кислоты оставить при комнатной температуре на 20 часов, то при перегонке реакционной смеси удается выделить этиловый эфир *n*-пропилхлортиоборной кислоты с 50 %-ным выходом:



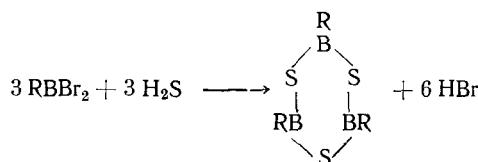
Заслуживает внимания различие между устойчивостью эфиров галогенитиобороганических кислот и их кислородными аналогами. Среди соединений последнего класса склонность к диспропорционированию наблюдается лишь у эфиров фторбороганических кислот⁴⁴, тогда как эфиры хлор- и бромоганических кислот перегоняются без изменения^{45, 46}.

Следует указать еще на один метод получения эфиров алкилгалоидтиобороганических кислот, заключающийся в действии галогенидов бора на эфиры алкилтиоборных кислот при комнатной температуре⁴³. Так, из *n*-бутилового эфира изоамилтиоборной кислоты и трехбромистого бора получен *n*-бутиловый эфир изоамилбромтиоборной кислоты:



Диалкилборгалогениды^{21, 47} и диарилборгалогениды⁴² при нагревании с меркаптанами превращаются в эфиры диалкил- и диарилтиоборных кислот, соответственно. В этом методе вместо меркаптанов можно применять меркаптиды различных металлов. Так, при взаимодействии фенилбордихлорида и *n*-амилмеркаптида натрия синтезирован ди-*n*-амиловый эфир фенилтиоборной кислоты⁴⁸.

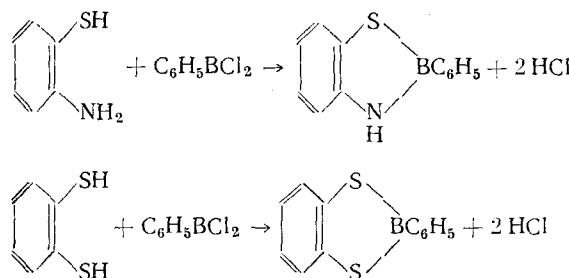
Фенилбордибромид⁴⁹ и алкилбордибромиды²⁰ при нагревании с сероводородом в инертном растворителе (бензол, сероуглерод) превращаются соответственно в ангидриды фенил- или алкилтиоборных кислот, существующих в виде циклических тримеров:



где R = *n*-C₄H₉, *i*-C₄H₉, C₆H₅.

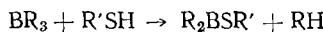
При взаимодействии бороганических дигалогенидов и ортоизопропиводных бензола образуются циклические эфиры тиобороганических кислот. Так, из фенилбордихлорида и 2-аминотиофенола или дитиокате-

хина получены⁵⁰ соответственно 2-фенилбензо-1,3,2-тиазaborолан и 2-фенилбензо-1,3,2-дитиаборолан:



2. Синтез эфиров тиобороганических кислот из бортриалкилов

а. *С применением меркаптанов.* Простым способом получения эфиров диалкилтиоборных кислот является реакция между бортриалкилами и меркаптанами^{51, 53}. Реакция начинается при комнатной температуре и сопровождается самопроизвольным разогреванием; для завершения процесса требуется непродолжительное нагревание реакционной массы при 110—160°:



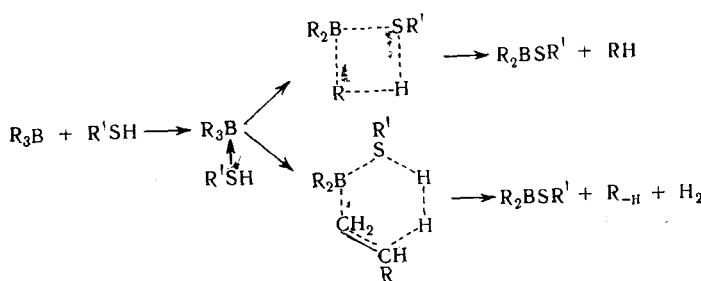
При детальном изучении этой реакции было обнаружено, что она инициируется перекисными соединениями и УФ светом⁵⁴. С меркаптантами при комнатной температуре начинают реагировать только свежеперегнанные бортриалкилы, которые практически всегда содержат следы перекисных соединений BOOR' . Между тем, бортриалкилы, освобожденные от перекисей (нагреванием при 100° в течение нескольких часов или выдерживанием при комнатной температуре в продолжение нескольких месяцев), не реагируют с меркаптанами ниже 150°. Если в смесь такого «дезактивированного» бортриалкила и меркаптана ввести немного (2—10 мл) воздуха или внести кусочки фарфора или диатомитового кирпича, то начинается реакция, сопровождающаяся образованием тиоэфира $\text{R}_2\text{BSR}'$ и алканы. С еще большей скоростью реакция протекает при добавлении к смеси капли перекиси водорода или алкилгидроперекиси.

Особенности поведения меркаптанов по отношению к бортриалкилам, резко отличающие их от других нуклеофильных реагентов, таких, как воды, спирты и амины, с которыми бортриалкилы реагируют при 150—200°⁵¹, объясняются, по-видимому, тем, что меркаптаны способны участвовать в радикальных процессах, вызываемых бороганическими перекисями.

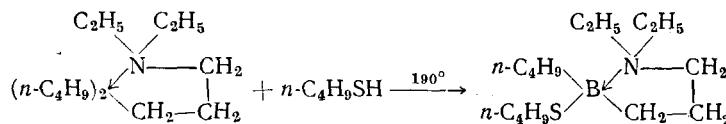
В отличие от меркаптанов тиофенол^{51, 52} реагирует с бортриалкилами при нагревании, причем наряду с предельными углеводородами получаются, как и при применении других нуклеофильных реагентов⁵², олефиновые углеводороды и водород:



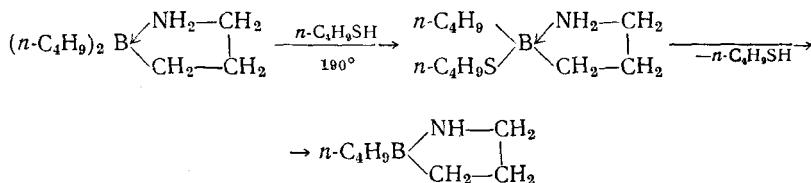
По-видимому, образование в этой реакции предельных углеводородов происходит через 4-центровое переходное состояние, тогда как олефин и водород получаются по 6-центровому механизму:



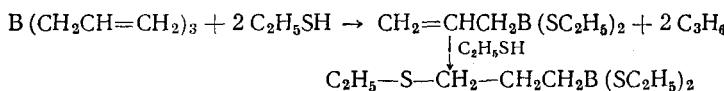
Интересно, что меркаптаны способны вступать в реакцию с внутрикомплексными соединениями бортириалкилов, однако только при высокой температуре (190°). Так, при действии *n*-бутилмеркаптана на γ -диэтиламинопропил-*n*-бутилбор получается *n*-бутиловый эфир γ -диэтиламинопропил-*n*-бутилтиоборной кислоты с выходом 55%⁵⁵:



γ -Аминопропил-*ди-n*-бутилбор также вступает в реакцию с меркаптанами при высокой температуре, однако промежуточно образующийся эфир γ -аминопропил-*n*-бутилтиоборной кислоты сразу же превращается с отщеплением меркаптана в 2-*n*-бутил-1, 2-азaborолидин⁵⁵:

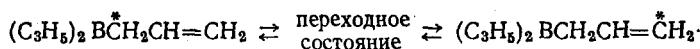


Повышенной способностью к обмену радикала на алкилмеркапто-группу обладает триаллилбор^{56, 57}, реагирующий с этилмеркаптаном при температуре -10 —(-15°), причем при эквимолекулярном соотношении реагентов образуется этиловый эфир диаллилтиоборной кислоты и пропилен. При действии же на 1 моль триаллилбора 2 молей этилмеркаптана главным продуктом реакции является диэтиловый эфир аллилтиоборной кислоты, но, кроме того, получаются этиловые эфиры диаллилтиоборной и 3-этилмеркапто-*n*-пропилтиоборной кислот:



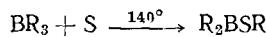
Диэтиловый эфир 3-этилмеркаптопропилтиоборной кислоты может быть получен непосредственным действием этилмеркаптана на диэтиловый эфир аллилтиоборной кислоты.

Высокая реакционная способность триаллилбора по отношению к меркаптанам, а также другим нуклеофильным реагентам^{58–61}, связана, по-видимому, с аллильной перегруппировкой в этом соединении. Как показало исследование методом протонного магнитного резонанса⁶², аллильная перегруппировка в триаллилборе:

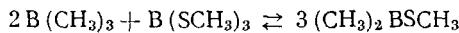


протекает со скоростью от 4,7 гц при -25° до 3,3 кгц при 88° , т. е. время жизни каждого состояния меняется в этом интервале температур от $2 \cdot 10^{-1}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ сек.

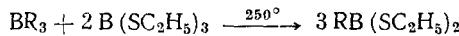
б. *С применением серы.* Одной из особенностей бортриалкилов является их способность реагировать с кислородом с образованием, в зависимости от условий, эфиров диалкил- или алкилборных кислот. Оказалось, что и сера способна реагировать при нагревании с бортриалкилами с образованием эфиров диалкилтиоборных кислот^{63, 64}:



в. *С применением тиоборатов.* Бортриалкилы при повышенной температуре вступают в обменную реакцию с тиоборатами с образованием эфиров тиобороганических кислот. Этим методом, в результате продолжительного нагревания метилтиобората с триметилбором в присутствии следов дигорана, был получен метиловый эфир диметилтиоборной кислоты²¹:

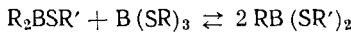
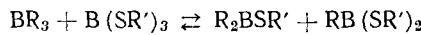


Нагреванием смеси бортриалкилов и этилтиобората, взятых в соотношении 1:2, в течение 30—35 часов при 250° получены с выходами 65—75% этиловые эфиры алкилтиоборных кислот³⁷:



Менее гладко протекает реакция бортриалкилов с *n*-бутилтиоборатом, проводимая в аналогичных условиях.

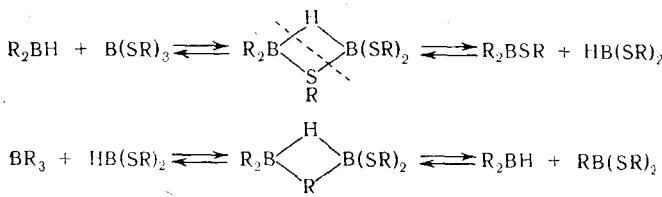
В продуктах реакции содержатся некоторые количества (10—15%) эфира диалкилтиоборной кислоты, а также исходные соединения, что объясняется обратимостью реакций:



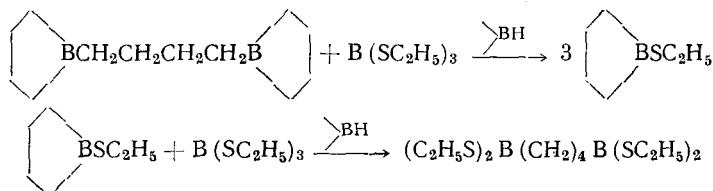
В случае реакций с триэтилборатом равновесие сдвинуто вправо в большей степени, чем с трибутилтиоборатом.

Применение в качестве катализатора тетраалкилдиборана позволяет значительно снизить температуру и продолжительность реакции три-*n*-бутилбора с три-*n*-бутилтиоборатом. Выход ди-*n*-бутилового эфира *n*-бутилтиоборной кислоты составляет 73%³⁴.

Каталитическое действие тетраалкилдиборанов, а также других соединений с B—H-связями, так же как и в обменных реакциях между бортриалкилами и ортоборатами^{34, 65—67}, объясняется их способностью образовывать димерные промежуточные соединения с трехцентровыми B—H—B-связями, например:



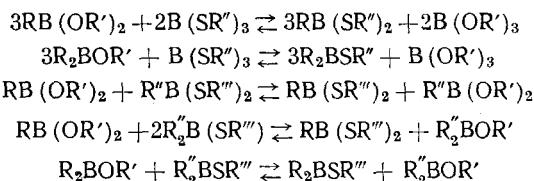
В присутствии соединений с B—H-связями удается гладко превращать с помощью этилтиибората 1,4-ди-(1-борацикlopентил)бутан в 1-этилмеркаптоборацикlopентан, а последний — в эфир бутан-1,4-дитио-борной кислоты⁶⁸:



3. Синтез эфиров тиобороганических кислот из эфиров бороганических кислот

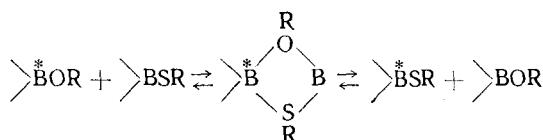
Универсальным и очень простым в препаративном отношении методом синтеза эфиров тиобороганических кислот является обменная реакция между эфирами бороганических кислот и тиоборатами или эфирами тиобороганических кислот.

В то время как в бороганических соединениях обмен алкильного радикала на алcoxильную или алкилмеркаптогруппу гладко осуществляется только в присутствии соединений с B—H-связями, взаимный обмен алcoxси- и алкилмеркаптогрупп в органических соединениях бора может быть осуществлен без участия катализатора^{35, 36}:

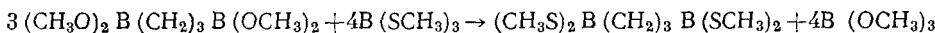


Эти реакции обратимы и равновесие может быть смещено удалением наиболее летучего компонента в вакууме при температуре реакционной массы 80—150°. В этих условиях уже через 2—3 часа равновесие почти полностью смещается в сторону образования низкокипящего соединения, и выходы желаемых соединений в большинстве случаев достигают не менее 90%. Применяя эфиры с радикалами различного молекулярного веса удается осуществить обменные реакции указанных типов в любом направлении. Это весьма ценный методический прием для получения эфиров с небольшим молекулярным весом из эфиров с большим молекулярным весом. Например, из бутиловых эфиров *n*-пропилтииборной или ди-*n*-бутилииборной кислот и этилтиибората с выходами 87—97% были получены соответствующие этиловые эфиры.

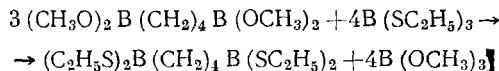
Механизм реакций сводится к образованию промежуточных димерных соединений и последующему их распаду в энергетически выгодном направлении:



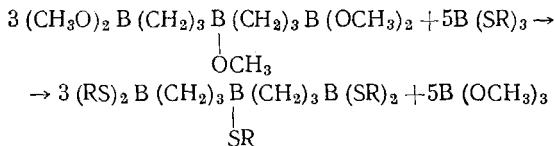
Этот метод синтеза эфиров тиaborорганических кислот с успехом был применен в ряду алкандиборных и триборных соединений. Так, тетраметиловый эфир пропан-1, 3-диборной кислоты нагреванием с метилтиоборатом превращен в тетраметиловый эфир пропан-1, 3-дитиоборной кислоты⁶⁸:



Из тетраметилового эфира бутан-1, 4-дигорной кислоты и триэтилтиобората получен тетраэтиловый эфир бутан-1, 4-дитиогорной кислоты⁷⁰:



Из 1,1,5,9,9-пентаметокси-1,5,9-триборанонана и триметилтиобората или три-этилтиобората синтезированы соответствующие 1,1,5,9,9-пентаалкилмерканто-1,5,9-триборанонаны⁷¹:



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

Полимер, образующийся при гидроборировании диметилового эфира аллилтиоборной кислоты, при нагревании с метилтиоборатом в присутствии тетра-*n*-пропилдиборана дает тетраметиловый эфир пропан-1,3-дитиоборной кислоты⁷².

4. Синтез эфиров тиобороганических кислот из алкилмеркаптоборанов и непредельных углеводородов

Ди-*n*-бутилмеркаптоборан реагирует с гексеном-1 или октеном-1 с образованием эфиров соответствующих тиобороганических кислот⁷³:



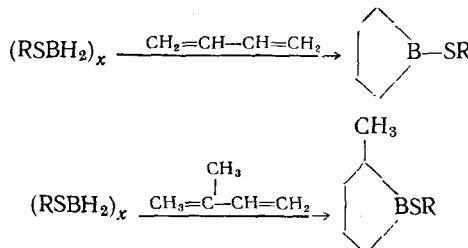
Реакции с пропиленом или изобутиленом протекают сложно, приводя к смеси *n*-бутиловых эфиров алкилтиоборных, диалкилтиоборных кислот и три-*n*-бутилтиобората. Также не однозначно идут реакции полимера *n*-бутилмеркаптоборана с этиленом или пропиленом, тогда как с гексеном-1 получается эфир ди-*n*-гексилтиоборной кислоты с выходом 60%⁷⁴.



Из полимера метилмеркаптоборана и этилена, гексена-1 или циклогексена были получены с высокими выходами метиловые эфиры диэтилтиоборной, ди-*n*-гексилтиоборной и дициклогексилтиоборной кислот⁷⁴.

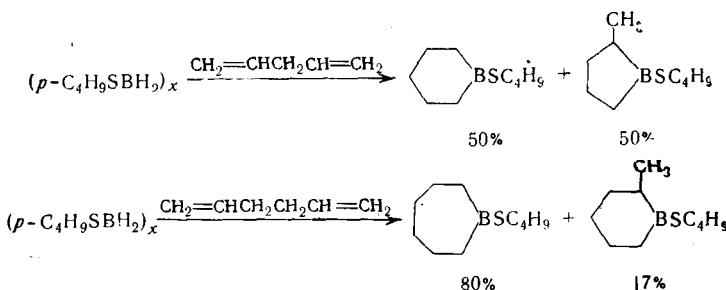
На основе полимеров алкилмеркаптоборанов и диеновых углеводородов можно синтезировать 1-алкилмеркаптоборацикланы. Так, при взаимодействии полимеров метилмеркаптоборана или *n*-бутилмеркаптоборана и диенов (бутадиен-1,3 или изопрена) в эфирной среде получены 1-метилмеркаптоборациклопентан⁷⁴, 1-*n*-бутилмеркаптоборациклопен-

тан^{75, 76}, 3-метил-1-метилмеркаптоборацикlopентан⁷⁴ и 3-метил-1-*n*-бутилмеркаптоборацикlopентан⁷⁶:



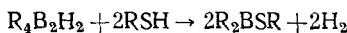
где R = CH₃, *n*-C₄H₉.

При реакции полимера *n*-бутилмеркаптоборана с пентадиеном-1,4 или гексадиеном-1,5 образуются смеси алкилмеркаптоборацикланов⁷⁶:



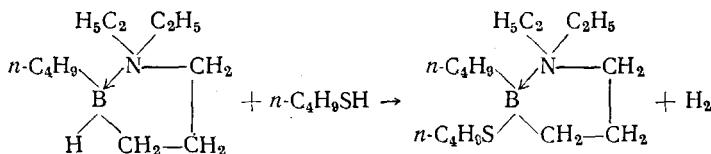
5. Синтез эфиров тиобороганических кислот из алкилдиборанов или амин-алкил(арил)боранов

Эфиры диалкилтиобороганических кислот образуются при действии меркаптанов на тетраалкилдибораны^{12, 77}:

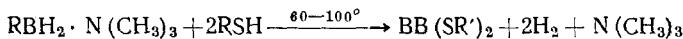


Реакции осложняются образованием небольших количеств побочных продуктов вследствие симметризации исходных соединений:

γ-Диэтиламинопропил-*n*-бутилборан образует с меркаптаном при 190° эфир γ-диэтиламинопропил-*n*-бутилтиоборной кислоты⁵⁵:



Эфиры алкилтиоборных кислот образуются при нагревании триметиламин-алкилборанов с меркаптанами^{17, 78}.

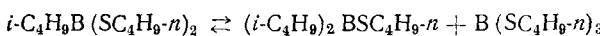


При действии меркаптанов на диалкиламинарилбораны получены эфиры диалкиламиноарилборных кислот⁷⁹.

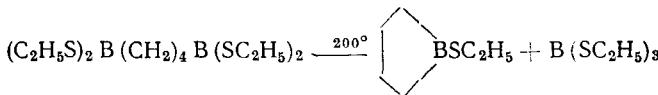
Б. Свойства

1. Термические превращения

Эфиры тиоборорганических кислот являются термически довольноустойчивыми соединениями. Так, *n*-пропиловый эфир ди-*n*-пропилтиоборной кислоты не изменяется при нагревании в течение 4 часов до 160°⁶⁴. Однако продолжительное нагревание при высокой температуре ведет к диспропорционированию тиоэфиров. Диметиловый эфир метилтиоборной кислоты за 34 дня при 84° на 10% симметризуется в метилтиборат и метиловый эфир диметилтиоборной кислоты²¹, а ди-*n*-бутиловый эфир изобутилтиоборной кислоты в течение 10 часов при 240—250° на 30% превращаются в бутилтиборат и *n*-бутиловый эфир дизобутилтиоборной кислоты³⁷:

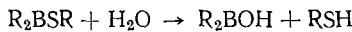


Эфиры бутан-1,4-дитиоборной кислоты при нагревании превращаются в тиоборат и 1-алкилмеркаптоборацикlopентан⁷⁰.



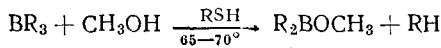
2. Гидролиз и алкоголиз

Эфиры тиоборорганических кислот легко гидролизуются водой с образованием бороганических кислот и меркаптанов:

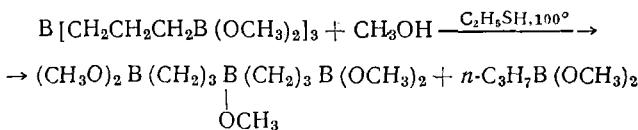


Также легко эфиры тиоборорганических кислот при действии спиртов превращаются в эфиры бороганических кислот⁶⁴. Алкилмеркаптопроизводные борациклоалканов со спиртами дают 1-алкоксиборациклоалканы⁷⁵.

Гладкое и быстрое течение реакции тиоэфиров со спиртами позволяет синтезировать эфиры диалкилборных кислот из бортриалкилов в мягких условиях, в том числе трудно доступные метиловые эфиры, применяя в реакции катализитическое количество меркаптана⁸⁰:

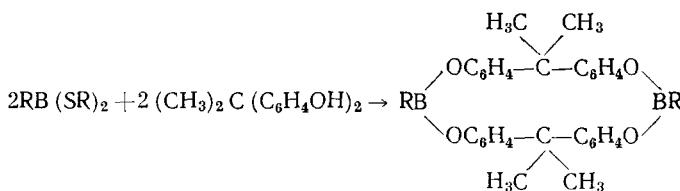


Меркаптан образует с бортриалкилом эфир диалкилтиоборной кислоты, который со спиртом дает эфир диалкилборной кислоты и меркаптан, вновь вступающий в реакцию с бортриалкилом. Этим способом удается гладко превратить три-(3-диметоксиборилпропил)бор в 1,1,5,9,9-пентаметокси-1,5,9-триборанонан и диметиловый эфир пропилборной кислоты⁸¹:



Эфиры алкилтиоборных кислот при действии спиртов дают диалкиловые эфиры алкилборных кислот.

Диалкиловые эфиры алкилтиобороганических и арилтиобороганических кислот с 2,2-дифенилолпропаном образуют гетероциклические соединения⁸²



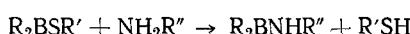
3. Реакции с аммиаком и аминами

Эфиры диалкилтиоборных кислот при действии аммиака дают диалкилборамины^{63, 80, 83}. При введении аммиака в охлажденный эфир тиобороганической кислоты образуется аддукт, который около 20° распадается с отщеплением меркаптана в диалкилборамин с почти количественным выходом.

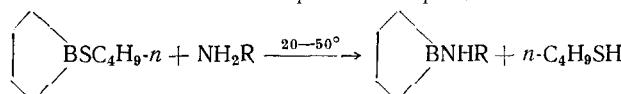


Для получения диалкилбораминов можно исходить непосредственно из бортриалкилов и аммиака, применяя небольшое количество меркаптана, играющего роль катализатора реакции^{80, 83}. Тиоэфир, образующийся на первой стадии реакции между бортриалкилом и меркаптаном, при взаимодействии с аммиаком регенерирует меркаптан, который вновь вступает в реакцию с бортриалкилом, и процесс повторяется до полного израсходования триалкилбора. Также гладко на холода реагируют с аммиаком эфиры диарилтиоборных кислот, образуя диарилборамины⁴².

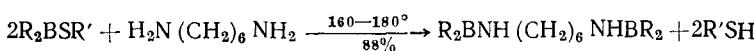
С аминами эфиры диалкилтиоборных кислот образуют N-замещенные диалкилборамины^{63, 64, 83}:



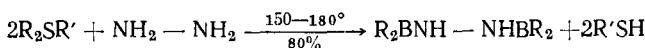
Так же как и при синтезе диалкилбораминов, получение их N-замещенных можно проводить непосредственно из бортриалкилов и аминов в присутствии незначительных количеств меркаптанов^{80, 83}. Аналогично реагируют с алифатическими⁴² и ароматическими аминами⁸⁴ эфиры диарилтиоборных кислот и 1-алкилмеркапто-бoraциклопентан^{76, 85}:



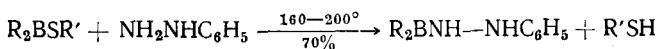
С гексаметилендиамином эфиры диалкилтиоборных кислот образуют NN'-ди-(диалкилборил)-1,6-диаминогексаны;



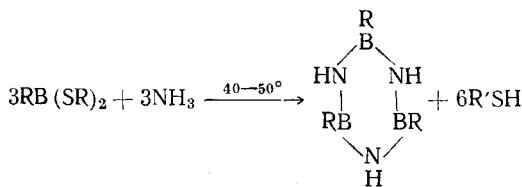
с гидразином дают 1,2-ди(диалкилборил)гидразины.



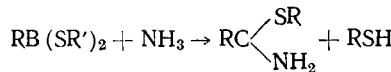
при действии фенилгидразина превращаются в 1-фенил-2-(диалкилборил)-гидразины⁶³:



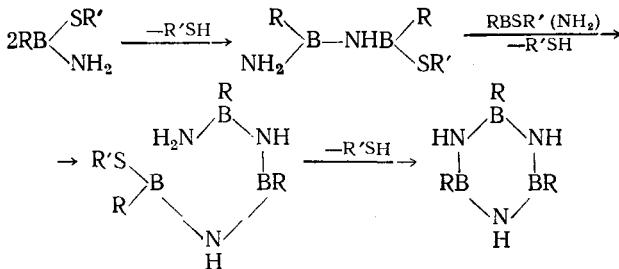
Реакции эфиров алкилтиоборных и арилтиоборных кислот с аммиаком и аминами приводят к различным азотсодержащим соединениям бора. При действии аммиака на диалкиловые эфиры тиоборогорганических кислот гладко получаются В-триалкилборазолы^{42,86}:



Механизм реакции сводится к образованию на первой стадии аминоэфира:

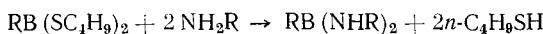


который затем, по-видимому, конденсируется по следующей схеме:



Этот эффективный метод синтеза В-тризамещенных боразола применим также для получения В-триаллилборазола⁵⁷.

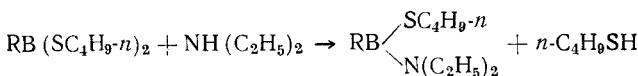
В отличие от реакций с аммиаком, при действии 2 молей первичных алифатических аминов эфиры алкилтиоборных кислот замещают обе алкилмеркаптогруппы на алкиламинные группы, образуя N-алкилзамещенные алкилбордиамины⁸⁷:



При взаимодействии эквимолекулярных количеств реагентов получается смесь N-алкилзамещенного алкилбордиамина, аминотиоэфира и исходного тиоэфира.

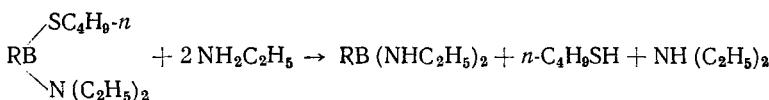
Диэтиловый эфир аллилтиоборной кислоты с *n*-бутиламином образует ди-*n*-бутиламиноаллилбор⁵⁷.

Со вторичными алифатическими аминами (например, диэтиламином) эфиры алкилтиоборных кислот ведут себя иначе. В этом случае происходит замещение на алкиламинный остаток только одной алкилмеркаптогруппы с образованием эфиров диалкиламинокислот⁸⁷.



Эфиры диэтиламиноалкилтиоборных кислот способны реагировать с этиламином, причем при применении избытка амина обмениваются на

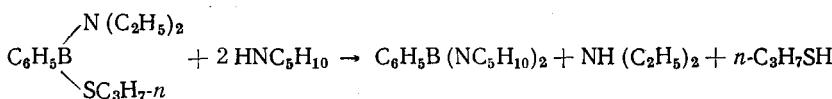
этиламиинную группу как алкилмеркарто-, так и диэтиламинная группа, в результате чего получаются N-этильные производные алкилбордиамина⁸⁷:



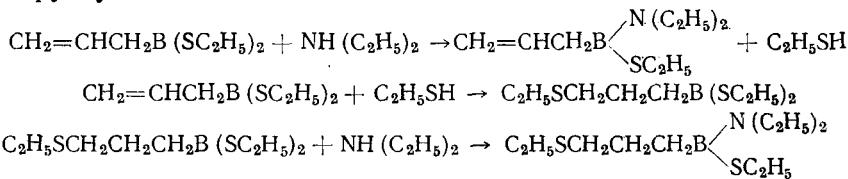
Различное поведение эфиров диэтиламиноалкилтиоборных кислот по отношению к этиламину и диэтиламину связано, по-видимому, с меньшей комплексообразующей способностью диэтиламина по сравнению с такой у этиламина.

Эфиры диалкиламиноарилтиоборных кислот ведут себя по отношению к первичным аминам подобно соединениям алкильного ряда, обменивая как алкилмеркарто-, так и диалкиламиногруппы на алкиламинные группы, образуя N-алкилизамещенные арилбордиамины⁷⁹.

По отношению к вторичным аминам эфиры диалкиламиноарилтиоборных кислот более устойчивы. Если применять вторичный амин с более высокой температурой кипения и отгонять из реакционной массы образующиеся меркаптан и нижекипящий вторичный амин, то можно получить бис-(диалкиламино)арилбор⁴⁸:



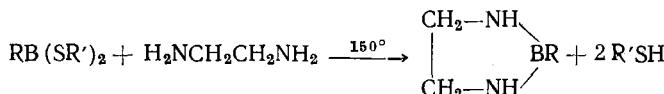
Своеобразно протекает реакция диэтилового эфира аллилтиоборной кислоты с диэтиламином⁵⁷. В этом случае получаются приблизительно равные количества диэтилового эфира диэтиламиноаллилтиоборной кислоты и диэтилового эфира диэтиламино-3-этимеркарто-*n*-пропилтиоборной кислоты. На первой стадии реакции этилмеркарпогруппа замещается на диэтиламинную, затем получившийся при этом этилмеркарптан присоединяется к исходному эфиру и образующийся эфир-3-этимеркарто-*n*-пропилтиоборной кислоты обменивает алкилмеркарпогруппу на диэтиламиногруппу:



Замещение этилмеркарпогруппы на диэтиламинную в смешанных эфирах, так же как и в эфирах алкилтиоборных кислот⁸⁷, не происходит.

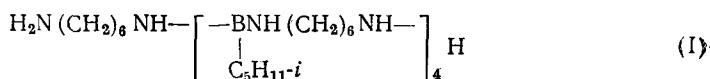
Ди-*n*-бутиловый эфир фенилтиоборной кислоты образует с диэтиламином *n*-бутиловый эфир диэтиламинофенилборной кислоты⁷⁹.

Реакции эфиров алкилтиоборных кислот с диаминами протекают различно в зависимости от природы последних. С этилендиамином получаются 2-алкил-1,3,2-диазоборолидины⁴²:

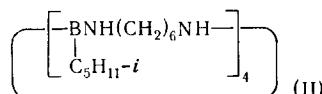


При слабом нагревании ди-*n*-бутилового эфира изоамилтиоборной кислоты с двумя молями гексаметилендиамина и последующем удалении

в вакууме *n*-бутилмеркаптана и не вошедшего в реакцию диамина получается растворимый в бензоле смолообразный линейный полимер (I) с молекулярным весом 900, включающий в свой состав четыре звена RBNH(CH₂)₆NH- и концевую группу NH₂(CH₂)₆NH⁸²:

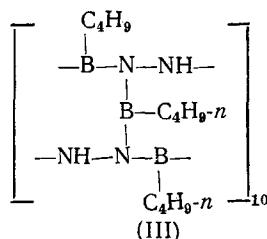


При проведении реакции с эквимолекулярными количествами реагентов получается полимерное соединение (II), имеющее циклическое строение:

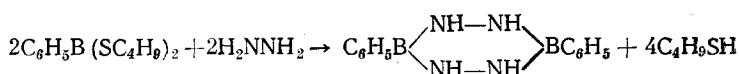


Аналогичное полимерное соединение получается при взаимодействии гексаметилендиамина и ди-*n*-бутилового эфира *n*-бутилтиоборной кислоты.

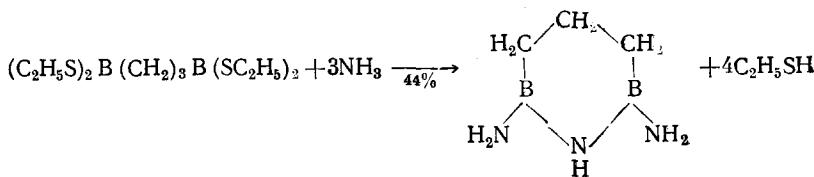
С гидразином эфиры алкилтиоборных кислот дают полимеры⁸², имеющие, вероятно, сетчатую циклическую структуру (III), в которой каждое звено содержит на три группы >RB две группы >N—NH—, причем число звеньев, как показывает определение молекулярного веса, равно 10.



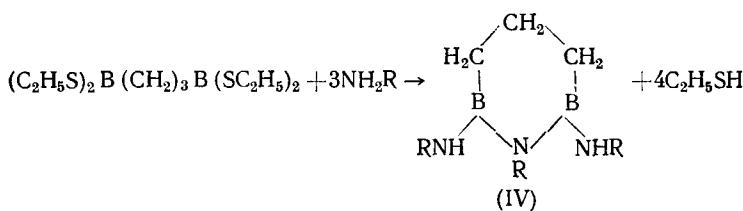
По-иному протекает реакция гидразина с эфиром фенилтиоборной кислоты, приводящая к образованию 3,6-дифенил-1,2,4,5,3,6-диборатетразина⁸².



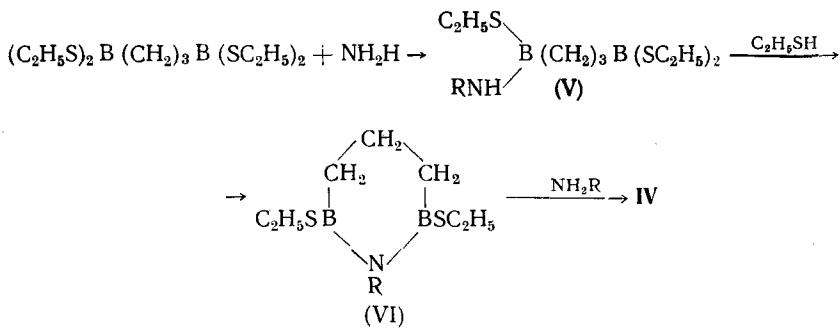
При действии аммиака на тетраэтиловый эфир пропан-1,3-дитиоборной кислоты образуется 2,5-диамино-1-аза-2,5-диборациклогексан⁸⁸:



С первичными аминами (метиламином или этиламином) получаются также циклические соединения (IV) — 1-алкил-2,5-ди(алкиламино)-1-аза-2,5-диборациклогексаны.

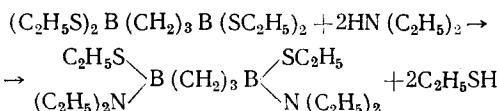


На первой стадии реакции одна из алкилмеркаптогрупп в тиоэфире замещается на алкиламиногруппу, получившееся соединение (V) циклизуется с отщеплением меркаптана в соединение (VI), которое далее обменивает алкилмеркаптогруппу, превращаясь в соединение типа (IV):

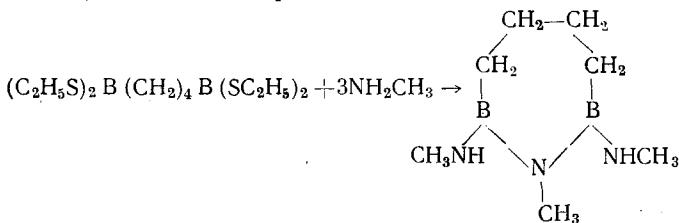


Реакция тетраэтилового эфира пропан-1,3-дитиоборной кислоты с диметиламином приводит к 1,3-бис-(ди-диметиламиноборил)пропану⁸⁸.

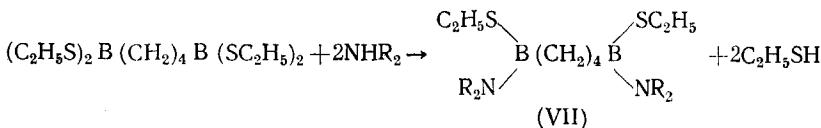
С диэтиламином эфир пропан-1,3-дитиоборной кислоты дает, подобно эфирам алкилтиоборных кислот, смешанное (алкиламино)алкилмеркапто-производное⁸⁸.



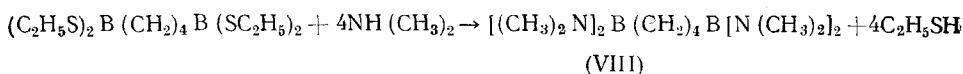
Подобно эфирам пропан-1,3-дитиоборной кислоты реагируют с аминами эфиры бутан-1,4-дитиоборной кислоты⁷⁰. При действии избытка метиламина гладко получается семичленное гетероциклическое соединение — 1-метил-2,7-бис(метиламино)-1-аза-2,7-дигероциклогептан:



При реакции со вторичными аминами замещение двух алкилмеркаптогрупп происходит очень легко с образованием 1,4-бис (диалкиламиноэтилмеркапто-борил)бутана (VII)⁷⁰.

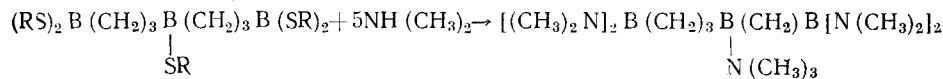


Дальнейшее замещение алкилмеркаптогрупп удается осуществить путем применения большого избытка диалкиламина, нагревания ($80-100^\circ$) и периодической отгонки в вакууме меркаптана, образующего в процессе реакции:

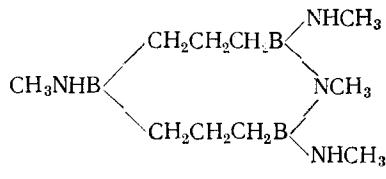
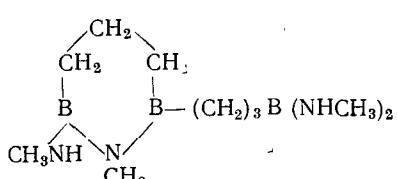


Обратная реакция — замещение диметиламиногрупп в соединении (VIII) на этилмеркаптогруппы — также протекает с большим трудом, причем замещаются только две из них с образованием соединения (VII, R = CH₃).

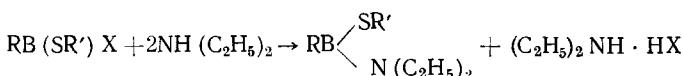
1,1,5,9,9-Пентаалкилмеркапто-1,5,9-триборанонаны энергично реагируют с диметиламином⁷¹, обменивая все алкилмеркаптогруппы на диалкиламинные:



С метиламином образуется вещество, имеющее строение (IX) или (X):



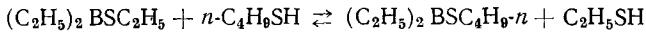
Эфиры галоидалкилиоборных кислот при действии диэтиламина обмениваются на алкиламиногруппу атом галоида с образованием эфиров (диэтиламино)алкилиоборных кислот⁴³, устойчивых к дальнейшему действию диэтиламина:



где $X = Cl, Br.$

4. Реакции с меркаптанами, сероводородом и синильной кислотой

Эфиры диалкилтиоборных кислот при нагревании легко переэтерифицируются высшими меркаптанами⁵²:



Удалением из сферы реакции низкокипящего тиола равновесие можно нацело сместить вправо.

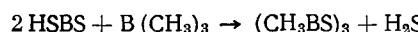
Диэтиловый эфир аллилтиборной кислоты присоединяет этилмеркаптан с образованием эфира 3-этилмеркапто-*n*-пропилтиборной кислоты^{56, 57}.

При введении сероводорода в нагретые до 140—180° эфиры диалкилтииборогорганических кислот образуются диалкилтииборные кислоты и меркаптан⁸⁹:



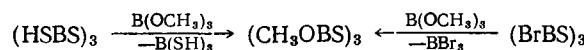
Тиобороганические кислоты выдерживают перегонку в вакууме. Длительным нагреванием при 180—250° ди-*p*-бутилтиоборная кислота разлагается на сероводород, водород, бутилен, бутан и неисследованные серусодержащие бороганические соединения.

Реакции эфиров алкилтиобороганических кислот с сероводородом, в результате которых могли получиться ангидриды алкилтиоборных кислот, не исследовались. Один из представителей этого класса соединений — тример ангидрида метилтиоборной кислоты — был получен при взаимодействии триметилбора и метатиоборной кислоты⁹⁰:

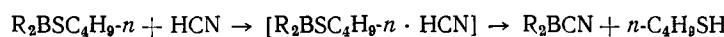


Тример устойчив только в твердом состоянии, в растворах же наблюдается более глубокая ассоциация ангидрида.

Полимерный ангидрид метилтиоборной кислоты в растворах окисляется кислородом в $(\text{CH}_3\text{OBS})_3$ ⁹⁰, который может быть также получен действием триметилбората на метатиоборную кислоту³¹ или $(\text{BrBS})_3$ ⁹¹:



Бутиловые эфиры диалкилтиоборных кислот реагируют с синильной кислотой на холода или при слабом нагревании с образованием борциандиалкилов⁸⁹:

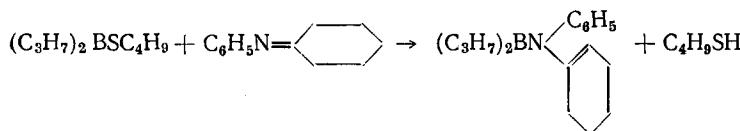


5. Реакции с виниловыми эфирами, циклогексилиденалинилом и нитрилами

Эфиры диалкилтиоборных кислот способны вступать в реакции с различными классами ненасыщенных органических соединений. Подобно тиоборатам, они реагируют с винилалкиловыми эфирами, причем образуются винилалкильсульфиды и эфиры диалкилтиоборных кислот³⁹. По-видимому, как и в случае тиоборатов, процесс происходит путем присоединения тиоэфира по кратной связи с последующим β -распадом:

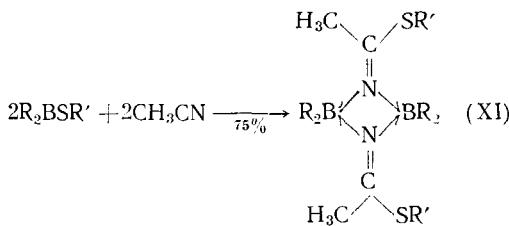


При нагревании эфира ди-*p*-пропилтиоборной кислоты с анилом циклогексанона образуются [фенил(циклогексенилил)амино]дипропилбор и меркаптан³⁹:



По-видимому, анил реагирует в таутомерной форме в виде енамина.

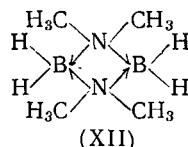
Эфиры диалкил- и диарилтиоборных кислот способны при комнатной температуре присоединяться к ацетонитрилу с образованием 1,3-ди(1-алкилмеркаптоэтилиден)-2,2,4,4-тетраалкилциклодиборазанов (XI)⁹²:



где $R' = C_2H_5, n-C_4H_9$.

С помощью ИК спектроскопии было установлено, что на первой стадии реакции образуется продукт присоединения $R_2BN=CC_3(SR)$, который затем димеризуется в соединение (XI). Соединения (XI) не изменяются на воздухе, не разлагаются при комнатной температуре спиртом, водой и даже соляной кислотой.

В отношении природы химической связи в производных циклодиборазана (XI) следует сказать следующее. В этих соединениях, так же как в димерах аминоборанов (циклодиборазанах), тримерах аминоборанов (циклотриборазанах) и других подобных соединениях (тримерах фосфиноборанов, алкилмеркаптоборанов), все связи атома бора с гетероатомом (N, P, S) эквивалентны. Равноценность химических связей в такого рода соединениях, например в 1,1,3,3-тетраметилциклодиборазане (XII),



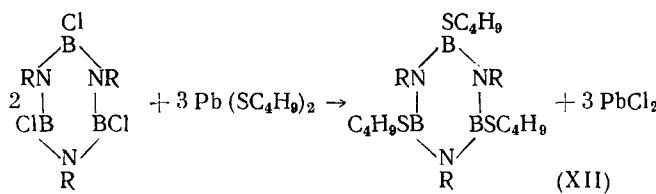
достигается путем образования своеобразного типа координационной связи между атомом бора и гетероатомом. При таком координационном взаимодействии каждый атом бора предоставляет по одной тетраэдрической орбите (sp^3) и одному электрону для ковалентных связей с атомами водорода и по одной sp^3 -орбите и по $1/2$ электрона для связей с каждым соседним атомом азота. С другой стороны, каждый атом азота предоставляет по sp^3 -орбите и одному электрону для его связей с каждым атомом углерода и по одной sp^3 -орбите и по 1,5 электрона для связей с каждым соседним атомом бора. Такого типа связи целесообразно называть полукоординационными и изображать с помощью полустрелок.

В циклодиборазанах типа (XI) связи между атомами бора и азота также имеют полукоординационный характер с тем только различием, что в них каждый атом азота, находящийся в валентном состоянии $tr^2trtr\pi$ предоставляет для двойной связи с атомом углерода по одной тригональной орбите (sp^2 или в другом обозначении tr) и одной π -орбите, тогда как для связи с каждым соседним атомом бора — по одной тригональной орбите (tr). Полукоординационные связи, образуемые тригональными орбитами атома азота, прочнее таковых с тетраэдрическими орбитами.

IV. В-АЛКИЛМЕРКАПТОБОРАЗОЛЫ

A. Методы получения

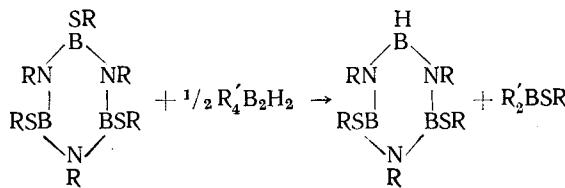
В-Триалкилмеркаптоборазолы (XIII) были синтезированы нагреванием В-трихлорборазолов с меркаптидами свинца в бензоле с выходами 70—90%⁹³:



где R=H, CH₃, C₂H₅.

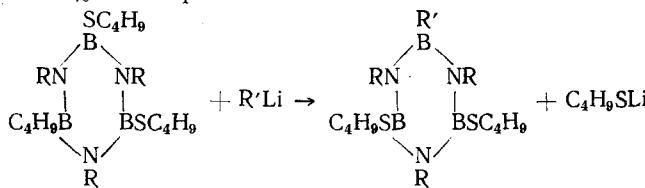
(XIII)

B-Триалкилмеркаптоборазолы послужили исходными веществами для синтеза несимметричных B-диалкилмеркаптоборазолов. Последние были получены нагреванием B-триалкилмеркаптоборазолов с тетрапропилдигидбораном⁹⁴:



B-Диалкилмеркаптоизводные боразола можно также получать действием тетраалкилдигидборана на B-трихлорборазолы с последующей обработкой продуктов реакции меркаптидом свинца.

При реакции магнийорганических соединений с B-триалкилмеркаптоборазолами образуются с небольшими выходами B-алкил-B-диалкилмеркаптоборазолы⁹⁵. С литийорганическими соединениями ступенчатое замещение алкилмеркаптогрупп на алкильные радикалы протекает более гладко и из B-триалкилмеркапто-N-триалкилборазолов таким путем удается получать B-алкил-B-диалкилмеркапто-N-триалкилборазолы с выходом 62—65% от теоретического:



где R=CH₃, C₂H₅, R'=C₂H₅, n-C₄H₉.

Б. Свойства

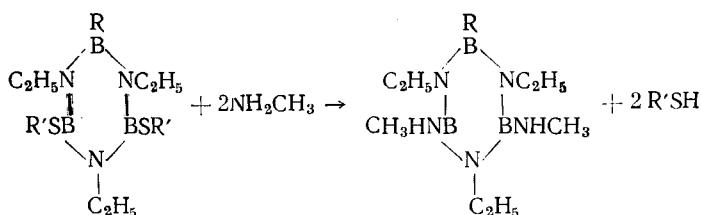
B-Триалкилмеркаптоборазолы обладают, подобно эфирам тиобороганических кислот, высокой реакционной способностью. При действии спиртов они обменивают на холода алкилмеркаптогруппы на алcoxильные, превращаясь в B-триалкоxисборазолы⁹⁵.

B-Три-n-бутилмеркаптоборазолы реагируют на холода с первичными или вторичными аминами, образуя соответствующие B-алкиламинопроизводные⁹³. Так, из B-три-n-бутилмеркаптоборазола и диметиламина получен B-три-(диметиламино)боразол (выход 97%), а действием анилина на B-три-n-бутилмеркаптоборазол или B-три-n-бутилмеркапто-N-триэтилборазол получены, соответственно, B-трифениламиноборазол и B-трифениламино-N-триэтилборазол.

При введении аммиака в бензольный раствор B-триалкилмеркаптоборазолов получаются B-триаминозамещенные боразолы⁹³. Подобно эфирам тиобороганических кислот B-триалкилмеркаптоборазолы способны вступать в реакцию переэтерификации при нагревании с высшими меркаптанами⁹⁶.

На основе В-алкил-В-диалкилмеркапто-N-триалкилборазолов осуществлен синтез различных несимметричных производных боразола⁹⁵. Действием метанола на В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-N-триэтилборазол получен В-*n*-бутил-В-диметокси-N-триэтилборазол.

С высокими выходами протекают реакции с первичными или вторичными аминами:

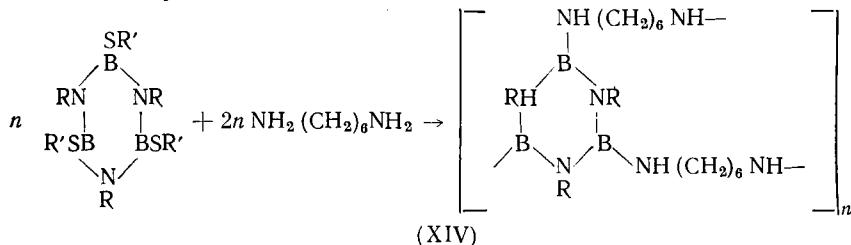


где R=C₂H₅, n-C₄H₉, R'=n-C₄H₉.

В аналогичные обменные реакции с аминами вступают В-диалкилмеркапто-N-триалкилборазолы⁹⁶.

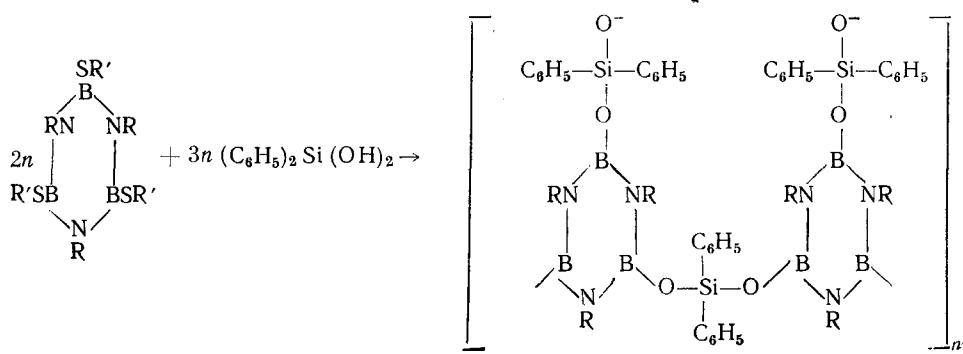
Исходя из В-алкилмеркаптопроизводных боразола можно получать трехмерные и линейные полимеры⁹⁷. Реакции поликонденсации с участием В-алкилмеркаптопроизводных боразола протекают в мягких условиях, обеспечивающих сохранение структуры боразольного кольца и регулярность повторения звеньев.

Конденсацией В-три-*n*-бутилмеркапто-N-триалкилборазолов с гексаметилендиамином в орто-ксилоле при 125° были получены полимеры (XIV), представляющие собой термостойкие порошкообразные вещества, нерастворимые в обычных органических растворителях, гидролизующиеся на воздухе:



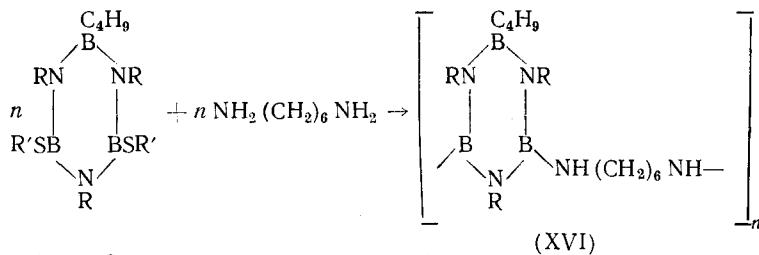
где R=CH₃, C₂H₅.

В-Три-*n*-бутилмеркапто-N-триметилборазол дает с дифенилсиландиолом (1:1,5) в эфирной среде порошкообразный термостойкий полимер (XV), не гидролизующийся на воздухе, растворимый в тетрагидрофуране или диоксане:



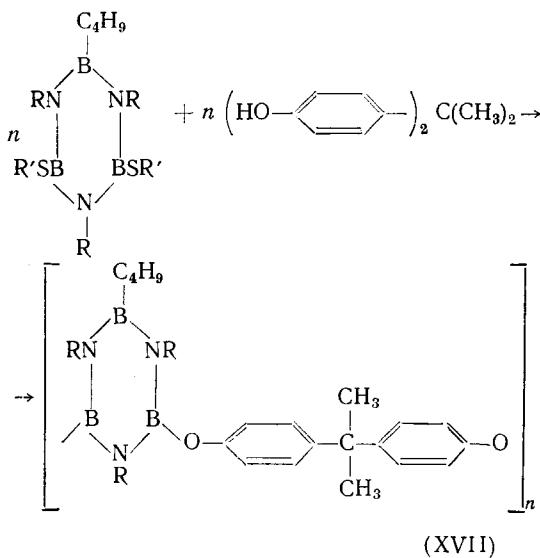
где R = CH₃.

Конденсацией В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-N-триалкилборазолов с гексаметилендиамином (1 : 1) в бензольной среде получены линейные полимеры (XVI), представляющие собой хрупкие вещества, гидролизующиеся на воздухе в меньшей степени, чем трехмерные полимеры и более термостойкие (температура разложения выше 400°)⁹⁷:

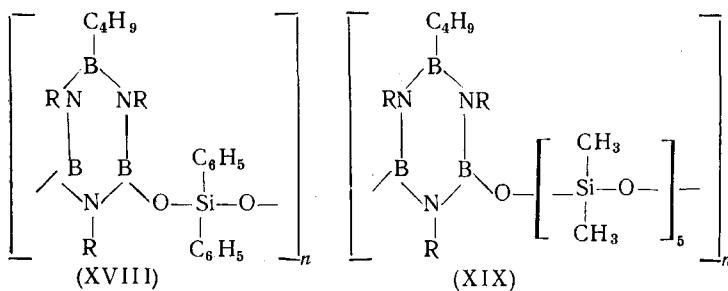


где R = CH₃, C₂H₅.

Линейные полимеры из В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-N-триалкилборазолов и 2,2-дифенилолпропана (XVII) сравнительно низкоплавки, но более устойчивы к гидролизу, чем полимеры из гексаметилендиамина:



При взаимодействии В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-N- trimетилборазола и дифенилсиландиола⁹⁷ в кипящем эфирном растворе образуется вязкая жидкость, имеющая молекулярный вес ~1200, что соответствует циклическому тримеру (XVIII, n = 3). Нагревание в вакууме при 200° превращает тример в твердый хрупкий полимер (XVIII):

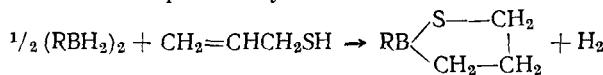


Конденсация В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-N- trimетилборазола с декаметил-1,9-диоксипентасилоксаном⁹⁷ в эфирном растворе приводит к жидкому веществу с молекулярным весом ~ 1100 , имеющему, по-видимому, циклическое строение (XIX, $n=2$). Димер при нагревании в вакууме превращается в эластичный полимер (XIX) с т. пл. 146—149°, не гидролизующийся на воздухе.

V. 1,2-ТИАБОРОЛАНЫ

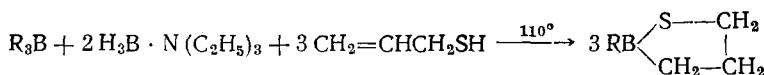
A. Методы получения

1,2-Тиабороланы получены присоединением 1,2-диалкил- или 1,2-диарилдигоранов к аллилмеркаптану^{98, 99}:



где $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$.

2-Алкил-1,2-тиабороланы можно синтезировать нагреванием смеси бортиалкила, триалкиламина и аллилмеркаптана⁹⁸:



B. Свойства

В отличие от 2-алкил-1,2-азаборолидинов, склонных к димеризации¹⁰⁰, 1,2-тиабороланы существуют в мономерной форме. Особенность циклического строения 1,2-тиабороланов проявляется в ярко выраженной способности к образованию комплексов с аминами, резко отличающей их от родственных эфиров диалкилтиaborных кислот R_2BSR .

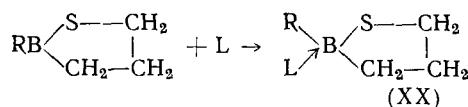
Увеличение комплексообразующей способности 1,2-тиабороланов (и других подобных соединений: 1,2-азаборолидинов, 1,2-оксабороланов) объясняется меньшей величиной энергии реорганизации молекулы по сравнению с нециклическими соединениями, при переходе атома бора из тригонального в тетраэдрическое валентное состояние. Энергетические потери, связанные с реорганизацией, складываются из разности между энергией промотирования атома бора из основного состояния в тетраэдрическое и тригональное, что составляет 2,1 eV¹⁰¹ и уменьшения энергии связей бор — элемент (C, S, N, O) при уменьшении *s*-характера орбит бора.

В циклических соединениях бора, в которых угол связей в цикле C—B—X ($X=C, S, N, O$) приближается по величине к тетраэдрическому углу, при комплексообразовании имеет место ослабление только одной (нециклической) связи бор — элемент, а не трех, как это происходит в соединениях типа BX_3 , что обусловливает уменьшение энергии реорганизации. Строго говоря, энергия внешней связи B—X в циклическом соединении в большей степени уменьшается при комплексообразовании, чем в соединении типа BX_3 , так как *s*-характер орбиты бора в этой связи больше 0,33, но, очевидно, происходящие при этом энергетические потери меньше, чем при переходе двух связей B_{tr} —X, в связи B_{te} —X. Выигрыш в энергии реорганизации в процессе комплексообразования у циклических соединений бора по сравнению с нециклическими аналогами адекватен энергии напряжения в цикле.

2-*n*-Бутил-1,2-тиаборолан образует прочный жидкий комплекс с пиридином, способный перегоняться в вакууме без разложения. Подобно другим координационным соединениям бора, этот комплекс имеет высокий

дипольный момент ($5,2\text{ D}$) в то время как дипольный момент исходного тиaborолана составляет всего $1,5\text{ D}$.

Алкилтиабороланы также образуют прочные комплексы, перегоняющиеся в вакууме без разложения, со вторичными и первичными аминами или аммиаком (XX):

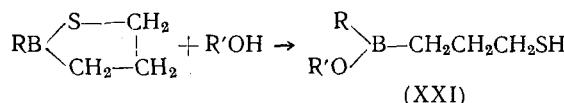


где $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9; \text{L} = \text{NH}_3, \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{-}n, \text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}n)_2, \text{HNC}_5\text{H}_{10}$.

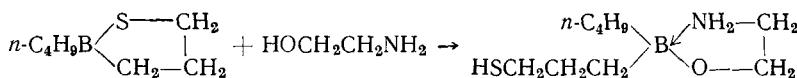
В ИК спектрах соединений (XX, $\text{L} = \text{NHR}_2$) в области $3050-3300\text{ cm}^{-1}$ имеются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ -связи, и отсутствует полоса $\text{S}-\text{H}$ -связи. В ИК спектре соединения (XX, $\text{L} = \text{NH}_2\text{R}$) имеется интенсивная полоса с максимумом при 1582 cm^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям NH_2 -групп.

Менее прочные комплексы дают алкилтиабороланы с пространственно затрудненными аминами. Так, 2-*n*-бутил-1,5-тиаборолан с разогреванием образует комплекс с *трет.*-бутиламином, который, однако, при нагревании распадается на исходные вещества.

В отличие от первичных и вторичных аминов при действии спиртов на 2-алкил-1,2-тиабороланы происходит разрыв $\text{B}-\text{S}$ -связи с образованием эфиров (γ -меркаптопропил) алкилборных кислот (XXI):

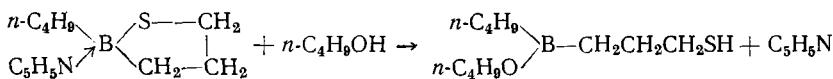


С этиanolамином 2-*n*-бутилтиаборолан реагирует аналогично, причем получается кристаллический этиanolаминовый эфир (γ -меркаптопропил)-*n*-бутилборной кислоты:

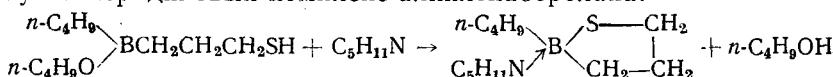


В ИК спектрах соединений (XXI) содержится полоса поглощения в области 2580 cm^{-1} ($\text{S}-\text{H}$), имеется также сильное поглощение в области $\text{B}-\text{O}$ -связи, а поглощение OH -группы отсутствует. Тот факт, что реакция в данном случае не останавливается на стадии образования комплекса, а происходит нуклеофильное замещение у атома бора, может быть объяснен меньшей комплексообразовательной способностью спиртов по сравнению с аминами и более высокой энергией связи $\text{B}-\text{O}$ по сравнению со связью $\text{B}-\text{N}$.

При действии бутолового спирта на комплекс 2-*n*-бутил-1,2-тиаборолана с пиридином также происходит разрыв связи $\text{B}-\text{S}$ и получаются пиридин и *n*-бутиловый эфир (γ -меркаптопропил) бутилборной кислоты:

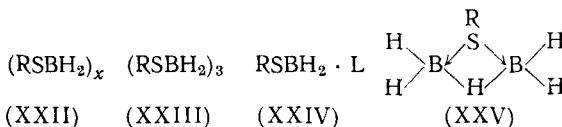


Последний при действии пиперидина отщепляет молекулу спирта, образуя пиперидиновый комплекс алкилтиаборолана:



VI. АЛКИЛМЕРКАПТОБОРАНЫ

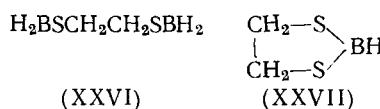
Известны различные типы соединений с алкилмеркаптогруппами и атомами водорода при атоме бора. Различные по своему строению и свойствам эти соединения объединяются под общим названием «алкилмеркаптобораны», поскольку они содержат группировки RSBH_2 и $(\text{RS})_2\text{BH}$, различными способами координированные между собой. Алкилмеркаптобораны RSBH_2 в мономерной форме неизвестны. Они существуют в виде полимеров (XXII), тримеров (XXIII) и комплексных соединений с вторичными или третичными аминами (XXIV):



Описан также единственный представитель четвертого типа соединений с группировкой RSBH_2 , образованный путем координации метилмеркаптоборана с бораном (XXV).

Из соединений типа $(\text{RS})_2\text{BH}$ устойчивым является ди-*трет*-бутилмеркаптоборан, существующий в мономерной форме. Другие известные диалкилмеркаптобораны в той или иной степени ассоциированы и проявляют значительную склонность к диспропорционированию.

Получены в ассоциированной форме 1,2-ди(борилмеркапто)этан (XXVI) и 1,3,2-дитиаборолан (XXVII):



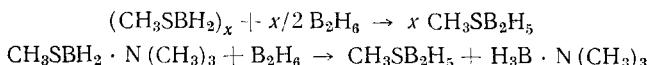
1. Методы получения

Впервые реакцию диборана с меркаптанами на примере метилмеркаптана исследовали Бёрг и Вагнер¹². При смешении реагентов при -78° и выдерживании реакционной смеси при этой температуре в течение нескольких суток был получен твердый полимер метилмеркаптоборана:



Обработка частично деполимеризованного продукта реакции триметиламином привела к триметиламин-метилмеркаптоборану, $\text{CH}_3\text{SBH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

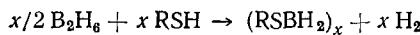
При действии диборана на полимер метилмеркаптоборана или триметиламин-метилмеркаптоборан был получен термически неустойчивый метилмеркаптодиборан, быстро разлагающийся при комнатной температуре на диборан и полимер $(\text{CH}_3\text{SBH}_2)_x$:



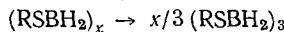
В дальнейшем реакции между дибораном и меркаптантами проводились в эфирной среде с применением обычной лабораторной техники, что позволило проводить опыты в больших масштабах и широко исследовать свойства образующихся при этом соединений.

При введении 1 моля диборана в эфирный раствор 2 молей меркаптана наблюдается равномерное выделение водорода. После окончания

реакции и удаления в вакууме растворителя в остатке получается полимер в виде твердого (при применении метилмеркаптана или *трет*-бутилмеркаптана) или сиропообразного продукта (при применении этил-, *n*-пропил- или *n*-бутилмеркаптана)^{14, 102}



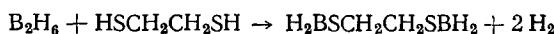
Полимеры этил-, *n*-пропил- и *n*-бутилмеркаптоборана при стоянии превращаются в тримеры алкилмеркаптоборанов (1,3,5-триалкилциклотрибортианы), полимеры метил- и *трет*-бутилмеркаптоборанов переходят в тримеры в тетрагидрофурановом растворе^{14, 102}:



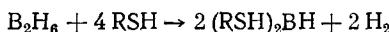
Тримеры алкилмеркаптоборанов, за исключением тримера *трет*-бутилмеркаптоборана (т. пл. 105—107°), представляют собой жидкости, перегоняющиеся без разложения в вакууме.

При взаимодействии *n*-амилмеркаптана, бензилмеркаптана и тиофенола с дибораном (2 : 1) в тетрагидрофуране или диглиме быстро выделяются 2 моля водорода. Образующиеся при этом RS-замещенные бораны не выделялись из растворов и идентифицировались только по ИК и ЯМР спектрам^{103, 104}.

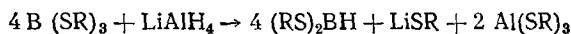
Из диборана и 1,2-дитиоэтиленгликоля получается полимерный 1,2-ди-(борилмеркапто)этан¹⁰⁵:



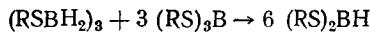
Ди-*n*-пропилмеркаптоборан и ди-*n*-бутилмеркаптоборан получены введением диборана в эфирный раствор соответствующих меркаптанов (1:4) и последующей перегонкой продуктов реакции^{15, 16}:



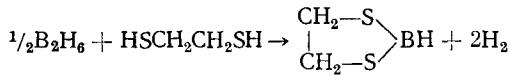
Общим методом получения диалкилмеркаптоборанов является восстановление алкилтиоборатов алюмогидридом лития в эфирной среде¹⁰⁶:



Диалкилмеркаптобораны могут быть получены из тримеров алкилмеркаптоборанов и тиоборатов при перегонке смеси этих веществ в отношении 1 : 3:



Описан также синтез ди-*трет*-додецилмеркаптоборана из амин-борана и *трет*-додецилмеркаптана⁴⁹. Ассоциированный 1,3,2-дитиаборолан получен взаимодействием диборана и дитиоэтиленгликоля¹⁰⁵:

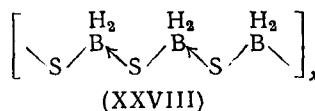


При взаимодействии диборана и трифенилтиобората (1 : 4) в тетрагидрофуране образуется дифенилмеркаптоборан¹⁰⁴, который не выделялся в индивидуальном состоянии и идентифицировался только по ЯМР спектрам (дублет при —24 м. д., $I = 140$ гц).

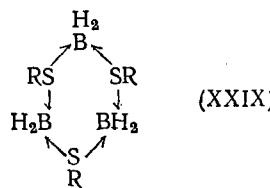
2. Физические свойства

Полимеры алкилмеркаптоборанов представляют собой твердые или сиропообразные вещества, в большинстве своем набухающие в эфире, нерастворимые в бензole и растворимые в тетрагидрофуране. Ассоции-

ции молекул алкилмеркаптоборанов осуществляется за счет донорно-акцепторных связей между атомами бора и серы (XXVIII):



Тримеры алкилмеркаптоборанов, представляющие собой жидкости, имеют циклическое строение (XXIX) с полукоординационными связями между атомами бора и серы, подобными полукоординационным $\text{B}-\text{N}$ -связям (см. стр. 2142).



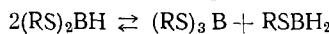
Дипольный момент 1,3,5-триэтилциклотрибортиана равен $2,90 D$, 1,3,5-три-*n*-бутилциклотрибортиана — $3,16 D$.

В ИК спектрах 1,3,5-триалкилциклотрибортианов имеются две интенсивные полосы поглощения в области $2412-2420 \text{ см}^{-1}$ и $2465-2470 \text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям $\text{B}-\text{H}$ -связей.

В $^{11}\text{ЯМР}$ спектре 1,3,5-триэтилциклотрибортиана при 25° представляет собой широкий пик (химический сдвиг $+31$ м. д. относительно trimethylborata). При 90° широкий пик превращается в триплет с соотношением интенсивностей $1:2:1^{107}$.

В спектре протонного магнитного резонанса 1,3,5-триметилциклотрибортиана (внутренний эталон — тетраметилсилан, $\delta=0$) наблюдается синглет от протонов метильных групп при $\delta=2,14 \pm 0,03$ м. д. и квадруплет от протонов, связанных с бором, центрированный при $\delta=2,35 \pm 0,02$ м. д., $I_{\text{BH}} = 115 \pm 5 \text{ Гц}$.

Свойства диалкилмеркаптоборанов определяются природой входящих в их состав углеводородных радикалов. В ИК спектрах мономерного ди-*трет*.-бутилтиоборана имеется полоса поглощения при 2545 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям $\text{B}-\text{H}$ -связи. В $^{11}\text{ЯМР}$ спектр представляет собой при комнатной температуре слабо разрешенный дублет [химический сдвиг — $40,7$ м. д., относительно $\text{B}(\text{OCN}_3)_3$]. Другие диалкилмеркаптобораны склонны к диспропорционированию и даже в свежеперегнанных образцах спектроскопически обнаруживается наличие $\sim 20\%$ тиобората и алкилмеркаптоборанов различной степени ассоциации. С течением времени процесс диспропорционирования в случае метильного и этильного производного достигает равновесия при содержании в смеси $\sim 20\%$ диалкилмеркаптоборана:



Дизопропилмеркапто- и ди-*n*-бутилмеркаптоборан при стоянии полностью симметризуется¹⁰⁸. 1,3,2-Дитиaborолан существует в газовой фазе в виде мономера¹⁰⁵. Частота колебания $\text{B}-\text{H}$ -связи от 2595 см^{-1} в парах понижается до 2435 см^{-1} в твердом состоянии.

3. Химические свойства

a. Термические превращения. Большинство известных полимеров алкилмеркаптоборанов при комнатной температуре медленно самопроизвольно превращаются в тримеры^{14, 102}. Исключение составляют твердые

полимеры метилмеркаптоборана и трет.-бутилмеркаптоборана, превращающиеся в тримеры при растворении в тетрагидрофуране.

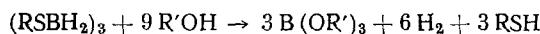
Тримеры алкилмеркаптоборанов (1,3,5-триалкилциклотриборианы) термически более устойчивы и их можно перегонять в вакууме, за исключением тримера *n*-бутилмеркаптоборана, претерпевающего частичное разложение при перегонке. При температуре выше 100° претерпевают разложение и другие тримеры. Так, тример этилмеркаптоборана перегоняется с небольшим дефлегматором без разложения, однако при перегонке с эффективным дефлегматором тример разлагается, причем получаются легко летучие продукты и очень вязкий дистиллят, имеющий, согласно элементарному анализу, состав $[(C_2H_5S)_3B_2H_3]_x$.

Данные¹⁰⁷ о том, что полимерный продукт состава $[(C_2H_5S)_3B_2H_3]_x$ образуется при взаимодействии диборана и этилмеркаптаны в отношении 1 : 3, являются ошибочными. В действительности при таком соотношении реагентов замещение двух атомов водорода в BH₃ на этилмеркаптогруппы происходит только в незначительной степени и при перегонке продуктов реакции с высоким выходом (до 80%) получается тример этилмеркаптоборана (C₂H₅SBH)₃¹⁰⁸.

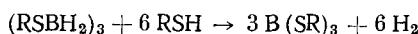
б. *Окисление и протонолиз*. Тримеры алкилмеркаптоборанов (1,3,5-триалкилциклотриборианы) устойчивы по отношению к окислителям. Они практически не изменяются на воздухе и полностью не окисляются даже при кипячении с перекисью водорода в щелочном растворе¹⁴.

Полимеры и тримеры алкилмеркаптоборанов обладают различной гидролитической устойчивостью. Полимеры легко гидролизуются при комнатной температуре, тогда как тримеры лишь медленно гидролизуются водой при нагревании.

С спиртами полимеры алкилмеркаптоборанов легко реагируют на холода; алкоголиз тримеров при комнатной температуре протекает очень медленно, однако при кипячении со спиртами они нацело разлагаются, превращаясь с выделением водорода в соответствующие бораты¹⁴:

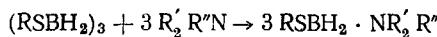


С меркаптанами тримеры реагируют при 100—120° с образованием алкилтиоборатов¹⁴:



Диалкилмеркаптобораны на холода количественно гидролизуются водой в борную кислоту; со спиртами дают алкилбораты. Замещение водорода на алкилмеркаптогруппу в диалкилмеркаптоборанах начинается только при 50—60° и достаточно энергично протекает при температуре ~100°^{15, 16}.

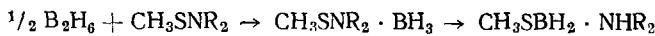
в. *Реакции с аминами*. Тримеры алкилмеркаптоборанов при комнатной температуре реагируют с вторичными и третичными аминами. Реакция протекает с расщеплением цикла и приводит к образованию аминных комплексов алкилмеркаптоборанов^{109, 110}:



где R''=H, алкил.

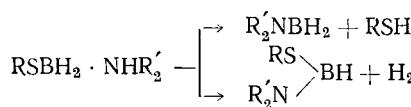
Полимеры алкилмеркаптоборанов под действием аминов также дают амин-алкилмеркаптобораны.

Аминные комплексы алкилмеркаптоборанов образуются при взаимодействии диборана с алифатическими сульфениламиналами¹¹¹:



Комплексы алкилмеркаптоборанов с третичными аминами представляют собой неассоциированные жидкости, устойчивые при комнатной температуре, но частично разлагающиеся при нагревании¹¹⁰.

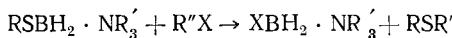
Комплексы алкилмеркаптоборанов со вторичными аминами при нагревании претерпевают дальнейшие превращения, причем образуются как продукты замещения алкилмеркаптогруппы — диалкиламинобораны, так и продукты замещения водорода — диалкиламино(алкилмеркапто)-бораны^{110, 111}:



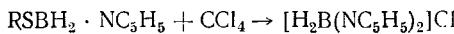
Были изучены реакции аминных комплексов алкилмеркаптоборанов с хлористым водородом и галоидопроизводными углеводородов^{109, 112}. Комплексы алкилмеркаптоборанов с диметиламином под действием этих реагентов превращаются в соответствующие бороневые соли:



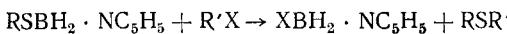
Триалкиламин-алкилмеркаптобораны расщепляются хлористым водородом, регенерируя исходный тример. С галоидопроизводными углеводородов они вступают в обменные реакции, в результате которых получаются аминные комплексы галоидборанов и диалкильсульфиды:



Своеобразно ведут себя по отношению к галоидопроизводным углеводородов комплексы алкилмеркаптоборанов с пиридином. При действии четыреххлористого углерода они превращаются в хлористый *бис*-(пиридин)бороний,



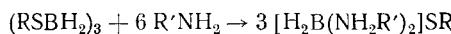
а с галоидными алкилами обменивают алкилмеркаптогруппу на галоид.



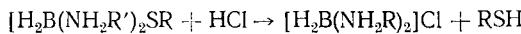
Очень интересна реакция диметиламин-этилмеркаптоборана с солянокислым диметиламином, приводящая к образованию хлористого *бис*-(диметиламин)борония.



1,3,5-Триалкилциклотрибортианы также легко реагируют с первичными аминами, однако реакция претекает иначе, чем с вторичными и третичными аминами¹¹³. При действии метил- или этиламина на тримеры алкилмеркаптоборанов независимо от соотношения реагентов получаются бороневые соли — меркаптиды *бис*-(метиламин)борония или *бис*-(этиламин)борония, соответственно,

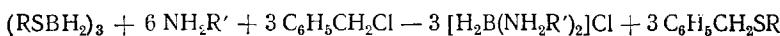


Меркаптиды *бис*-(алкиламин)борония при обработке эфирным раствором хлористого водорода обменивают меркаптид-ион на ион хлора:

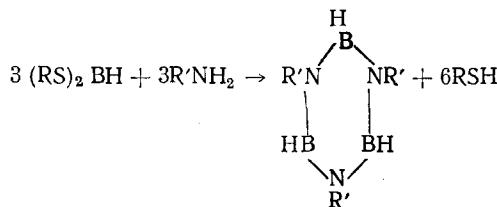


Аналогичный обмен происходит при действии хлористого бензила. Хлориды *бис*-(алкиламин)борония могут быть получены непосред-

ственno из тримеров алкилмеркаптоборанов при действии первичных аминов в присутствии хлористого бензила:

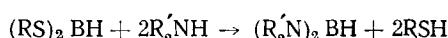
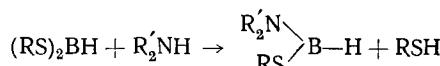


Диалкилмеркаптобораны реагируют с аминами при комнатной температуре. При действии первичных аминов на диалкилмеркаптобораны образуются N-триалкилборазолы¹⁶:



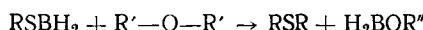
где $R' = C_2H_5$, $n-C_4H_9$.

Со вторичными аминами в зависимости от соотношения реагентов получаются диалкиламино (алкилмеркапто) бораны $RS(R_2N)BH$ или бис-(диалкиламино) бораны¹¹⁴:



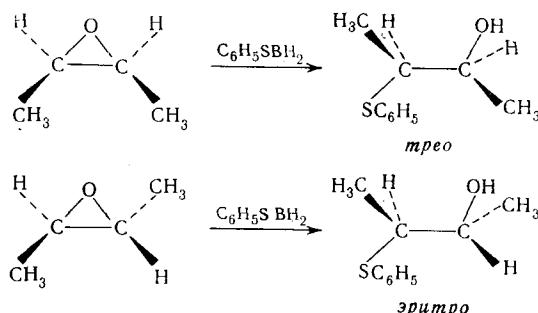
Реакции диалкилмеркаптоборанов с третичными аминами приводят к образованию комплексов $(RS)_2BH \cdot$ амин. 1,3,2-Дитиаборалан образует комплексы с триметиламино и триметилфосфином¹⁰⁵.

г. Реакции с эфирами, окисями и карбонильными соединениями. Фенилмеркаптоборан, *n*-амилмеркаптоборан и бензилмеркаптоборан расщепляют при комнатной температуре простые эфиры^{103, 104}.



Так например, фенилмеркаптоборан в диметиловом эфире этиленгликоля при 25° за 20 часов превращается на 79% в тиоанизол, с тетрагидрофураном дает за 3 часа 4-(фенилмеркапто)бутанол-1 с выходом 45%.

Окиси непредельных углеводородов реагируют с фенилмеркаптобораном и алкилмеркаптоборанами (*n*-амилмеркапто- и бензил-меркаптопроизводными) с разрывом окисного кольца^{104, 115}. Стереохимическая направленность этих реакций зависит от природы окисей¹¹⁵. При реакции фенилмеркаптоборана с окисями *цис*- или *транс*-бутена-2 происходит *транс*-раскрытие окисного кольца, так что в результате образуются соответственно только *трео*- или только *эритро*-3-фенилмеркаптуанол-2:



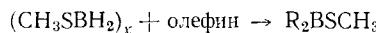
Так же избирательно протекает реакция фенилмеркаптоборана с окисью циклогексена, приводящая к *транс*-2-фенилмеркаптоциклогексанолу. Наблюдаемая в этих реакциях стереохимическая направленность не согласуется с четырехцентровым механизмом¹⁰³, а также противоречит механизму реакции с участием промежуточных карбониевых ионов. Остается пока неясным, каким путем в этой реакции происходит *транс*-раскрытие окисного кольца.

Сложно протекает реакция фенилмеркаптана с окисью *транс*-стильбена, в результате которой, при применении диглима в качестве растворителя, получается только 6% *трео*- и 6% *эритро*-1,2-дифенил-2-фенилмеркаптоэтанола, а главным продуктом (45%) является 1,2-дифенилэтанол.

Фенилмеркаптоборан, полученный из тиофенола и диборана в тетрагидрофуране, реагирует с оптически активной *L*-(-)-окисью стирола с образованием только *L*-(-)-2-фенил-2-фенилмеркаптоэтанола.

Фенилмеркаптоборан восстанавливает карбонильные соединения и кислоты (бензальдегид, ацетофенон, бензойную кислоту, ее этиловый эфир) в спирты, но не реагирует с бензилхлоридом¹⁰⁴.

д. *Реакции с олефиновыми углеводородами.* Полимеры алкилмеркаптоборанов вступают в реакцию с олефиновыми углеводородами в эфирной среде, причем течение процесса зависит от природы реагентов⁷⁴. Полимер метилмеркаптоборана в виде студнеобразной массы, содержащей только небольшое количество твердого полимера, присоединяется к этилену, гексену-1 или циклогексену при слабом нагревании, (50°, 1,5 часа) с образованием соответствующих эфиров диалкилтиоборных кислот.



Гидроборирование этилена или пропилена полимером *n*-бутилмеркаптоборана сопровождается симметризацией, в результате которой наряду с *n*-бутиловым эфиром диалкилборной кислоты в значительных количествах получаются бортриалкил и ди-*n*-бутилмеркаптоборан. Более гладко протекает реакция с гексеном-1, приводящая с удовлетворительным выходом к эфиру ди-*n*-гексилтиоборной кислоты.

При гидроборировании гексена-1 фенилмеркаптобораном в тетрагидрофурановом растворе (25°, 1—1,5 часа) и последующем метанолизе продуктов реакции образуются метиловый эфир дигексилборной кислоты (45%) и диметиловый эфир гексилборной кислоты (21%). Аналогично протекает реакция фенилмеркаптоборана со стиролом. При окислении продуктов гидроборирования получаются 2-фенилэтанол и 1-фенилэтанол в отношении 91 : 9¹⁰⁴.

Реакции полимеров алкилмеркаптоборанов с диеновыми углеводородами приводят к борсодержащим гетероциклическим соединениям (см. разд. III, А, 4).

Тримеры алкилмеркаптоборанов при комнатной температуре не реагируют с непредельными соединениями. Если проводить реакцию в кипящем эфире, то получается сложная смесь веществ. Так, при взаимодействии тримера этилмеркаптоборана (ошибочно принятого за триэтилмеркаптодиборан) и октена-1 образуются триэтилтиборат (10%), диэтиловый эфир *n*-октилтиоборной кислоты (20%) и этиловый эфир ди-*n*-октилтиоборной кислоты (15%)¹¹⁶.

Диалкилмеркаптобораны являются менее активными гидроборирующими агентами, чем полимеры алкилмеркаптоборанов. Реакция ди-*n*-бутилмеркаптоборана с гексеном-1, октеном-1 или циклогексеном протекает при комнатной температуре и быстрее при нагревании, причем по-

лучаются с высокими выходами *n*-бутиловые эфиры соответствующих алкилтиоборных кислот⁷³.

При взаимодействии дифенилмеркаптоборана со стиролом в тетрагидрофуране и последующем окислении продуктов реакции были выделены 2-фенилэтанол и 1-фенилэтанол в отношении 95:5 с выходом 77%¹⁰⁴.

VII. ДИАЛКИЛАМИНО (АЛКИЛМЕРКАПТО) БОРАНЫ

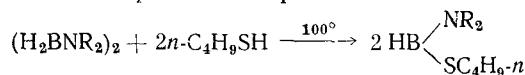
Своеобразный класс смешанных серусодержащих соединений бора представляют собой диалкиламино(алкилмеркапто)бораны (XXX):



A. Методы получения

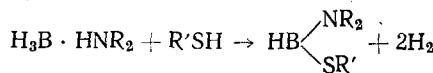
1. Синтез диалкиламино(алкилмеркапто)боранов из димеров диалкиламиноборанов

Диалкиламино(алкилмеркапто)бораны получаются при нагревании димеров диалкиламиноборанов с меркаптанами^{117, 118}:

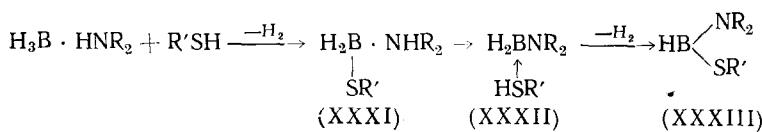


2. Синтез диалкиламино(алкилмеркапто)боранов из диалкиламин-боранов

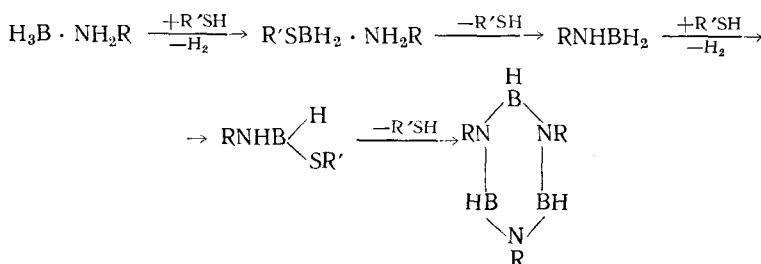
В препаративном отношении более удобно получать диалкиламино(алкилмеркапто)бораны нагреванием диалкиламин-боранов с меркаптанами^{117, 119}. Реакция с выделением водорода начинается при 70—80°, энергично протекает при 100° и заканчивается при кратковременном повышении температуры до 120—130°.



На первой стадии реакции образуется с выделением водорода комплекс диалкиламина с алкилмеркаптобораном (XXXI), преобразующийся затем в комплекс диалкиламиноборана с меркаптаном (XXXII). Последний отщепляет водород, превращаясь в конечный продукт (XXXIII):



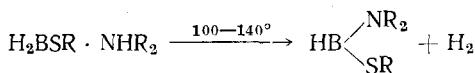
Следует отметить, что комплексы борана с первичными аминами при нагревании с меркаптаном превращаются с высокими выходами в N-триалкилборазолы¹²⁰



Так как на отдельных стадиях реакции меркаптан регенерируется, то синтез N-триалкилборазолов можно проводить с применением катализического количества меркаптана.

3. Синтез диалкиламино(алкилмеркарто)боранов из диалкиламин-алкилмеркартоборанов

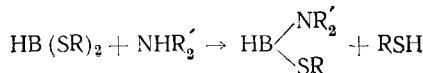
Комплексные соединения алкилмеркартоборанов со вторичными аминами при нагревании дают диалкиламино(алкилмеркарто)бораны с выходами 60—88%¹¹⁰:



Реакция осложняется побочными процессами, в результате которых образуются меркаптан и бис-(диалкиламино)бораны.

4. Синтез диалкиламино(алкилмеркарто)боранов из диалкилмеркартоборанов и аминов

Диалкиламино(алкилмеркарто)бораны получаются при взаимодействии диалкилмеркартоборанов и вторичных аминов¹¹⁴:



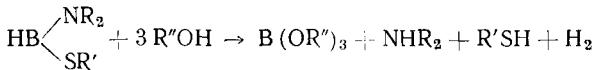
Реакция начинается при комнатной температуре и для ее завершения требуется непродолжительное нагревание.

Б. Свойства

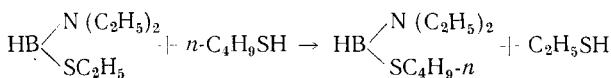
Диалкиламино(алкилмеркарто)бораны представляют собой бесцветные подвижные жидкости с весьма неприятным запахом, довольно быстро гидролизующиеся и окисляющиеся на воздухе. Они смешиваются с органическими растворителями в любых соотношениях; не разлагаются и не симметризуются при температуре $\sim 200^\circ$. В ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 2485—2500 cm^{-1} , отвечающие колебаниям B—H-связей.

1. Реакции со спиртами и меркаптанами

Диалкиламино(алкилмеркарто)бораны энергично реагируют со спиртами при комнатной температуре с выделением водорода, причем сначала происходит замещение R₂N- и RS-групп, а затем уже образующиеся диалкооксибораны превращаются в бораты¹²¹:

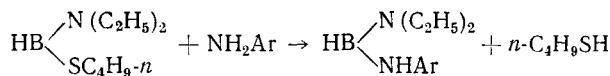


Атомы водорода в диалкиламино(алкилмеркарто)боранах не замещаются на алкилмеркартогруппы при нагревании с меркаптанами даже до 200°. При применении высших меркаптанов происходит переэтерификация¹², подобно тому, как это имеет место у эфиров диалкилтиоборных кислот⁵²:

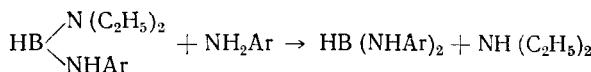


2. Реакции с аминами

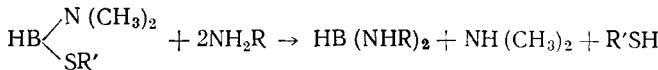
Диалкиламино(алкилмеркапто)бораны с ароматическими аминами в мягких условиях обменивают алкилмеркаптогруппу на ариламиногруппу¹²¹:



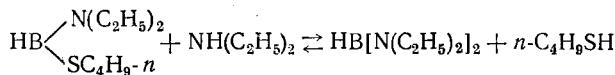
Образующийся при этом ариламино(диалкиламино)боран в свою очередь реагирует с ароматическим амином при 60—80°, причем на ариламиногруппу обменивается не водород, а диалкиламиногруппа, в результате чего получается *бис*-(ариламино)боран:



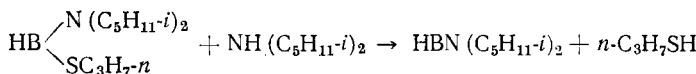
Аналогично, при действии первичных алифатических аминов получаются *бис*-(алкиламино)бораны¹¹⁸:



Своебразно протекают реакции диалкиламино(алкилмеркапто)боранов со вторичными аминами^{121, 122}. При нагревании диэтиламино(*n*-бутилмеркапто)борана с диэтиламином устанавливается равновесие:



К этой же равновесной смеси можно прийти нагреванием *бис*-(диметиламино)борана с *n*-бутилмеркаптаном. В последнем случае происходит замещение диалкиламинной группы при атоме бора на алкилмеркаптогруппу, тогда как обычно имеет место обратный процесс — замещение RS-группы на R₂N-группу, как например, при действии аминов на эфиры тиaborогорганических кислот^{63, 87}. Указанное выше равновесие удается полностью сдвинуть вправо, если применяемый амин кипит выше, чем образующийся в результате реакции меркаптан, который тогда можно отгонять из реакционной смеси:



При действии эквимолекулярного количества метиланилина на диэтиламино(*n*-бутилмеркапто)боран происходит замещение как RS-, так и R₂N-групп, причем половина исходного борогорганического соединения остается неизрасходованной. При соотношении реагентов 1:2 получается *бис*-(N-метил-N-фениламино)боран с 83%-ным выходом¹²².

Малая подвижность атома водорода в диалкиламино(алкилмеркапто)боранах проявляется также в их неспособности присоединяться к олефинам даже в сравнительно жестких условиях, в которых димер диэтиламиноборана гидроборирирует бутен-1 и октен-1¹¹⁷. Таким образом, легкость нуклеофильного замещения различных групп при атоме бора в диалкиламино(алкилмеркапто)боранах понижается в следующем ряду: RS>NR₂>H.

* * *

Как видно из изложенного, серусодержащие органические соединения бора обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с кислородными аналогами, выражаяющейся в их склонности к комплексообразованию и обмену RS-групп на другие группировки. Это объясняется, с одной стороны, более низким потенциалом ионизации¹²³ неподеленной пары у атома серы (13,64 eV) по сравнению с кислородом (18,70 eV), а с другой,— относительно низкой величиной энергии связи B—S (~70 ккал/моль)⁵ по сравнению с энергией B—O-связи (110—115 ккал/моль) и в то же время близкими по величине энергиями N—H- (85 ккал/моль), B—N- (80 ккал/моль) и S—H-связей (87 ккал/моль)¹²⁴. Вследствие этого реакции с разрывом B—S-связей, приводящие к образованию связей бора с другими элементами (N, O), оказываются энергетически выгодными.

Легко доступные алкилтиобораты, гладко получающиеся из треххлористого бора и меркаптанов в присутствии третичных аминов, оказались пригодными для синтеза различных классов серусодержащих эфиров тиобороганических кислот. В свою очередь, эти эфиры с успехом могут быть использованы в синтезе различных других типов бороганических соединений.

Особенностью развитых методов синтеза является то, что в них не применяются реагенты Гриньара. Отправными соединениями являются бортириалкилы, получаемые из дигорана и олефинов, которые путем комплекса новых синтетических приемов легко переводятся в реакционноспособные серусодержащие бороганические соединения, используемые затем для дальнейших синтезов. Вторым источником бороганических соединений являются «алкилмеркаптобораны», получаемые из дигорана и меркаптанов, представляющие собой для химии бора самостоятельный теоретический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Counciler, J. pract. Chem., **18**, 371 (1878).
2. H. E. Cockeidge, J. Chem. Soc., **93**, 2177 (1908).
3. Б. М. Михайлов, Усп. химии, **28**, 1450 (1959).
4. W. Gerrard, The Organic Chemistry of Boron, Academic Press, London—New York, 1961.
5. H. Steinberg, Organoboron Chemistry, vol. 1, pp. 817—238, Interscience Publishers, New York—London—Sydney, 1964.
6. J. Goubeau, H. W. Wittmeyer, Ztschr. anorg. Chem., **270**, 16 (1952).
7. H. Funk, H. J. Koch, Wiss. Z. Martin-Luther-Univ., **8**, 1025 (1959); C. A., **55**, 11417 (1961).
8. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1378.
9. L. L. Pettersson, B. J. Brotherton, J. L. Voone, J. Org. Chem., **26**, 3030 (1961).
10. E. Wiberg, W. Sütterlin, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **202**, 37 (1931).
11. D. M. Young, C. D. Anderson, J. Org. Chem., **26**, 5235 (1961).
12. A. B. Burg, R. I. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3307 (1954).
13. M. F. Lappert, H. Ryszora, Proc. Chem. Soc., **1960**, 350.
14. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголова, Е. М. Шашкова, В. Д. Шелудяков, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1218.
15. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголова, Там же, **1959**, 1868.
16. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголова, ДАН, **131**, 843 (1960).
17. M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1345 (1961).
18. K. Lang, Пат. ФРГ 1092463; C. A., **55**, 24566 (1961).
19. R. J. Brotherton, L. L. Pettersson, Am. пат. 2960530; C. A., **55**, 9345 (1961).
20. E. Wiberg, W. Sturm, Angew. Chem., **67**, 483 (1955).
21. A. B. Burg, F. M. Graber, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1523 (1956).
22. H. Jenkner, Пат. ФРГ 950640; C. A., **53**, 2160 (1959).
23. G. W. Conklin, R. C. Mogris, Am. пат. 2886575; C. A., **53**, 20103 (1959).

24. J. A. Blau, W. Gerrard, M. F. Lappert, J. Chem. Soc. **1960**, 667.
25. J. A. Blau, W. Gerrard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield, N. Pyszora, Там же, **1960**, 380.
26. W. Gerrard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield, Там же, **1959**, 1529.
27. A. Stock, O. Poppenberg, Ber., **34**, 399 (1901).
28. E. Wiberg, W. Sturm, Naturforsch., **8b**, 530 (1953).
29. E. Wiberg, W. Sturm, Там же, **10b**, 114 (1955).
30. Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 918.
31. E. Wiberg, W. Sturm, Naturforsch., **8b**, 689 (1953).
32. E. Wiberg, W. Sturm, Там же, **10b**, 109 (1955).
33. E. Wiberg, W. Sturm, Там же, **10b**, 111 (1955).
34. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, ДАН, **139**, 385 (1961).
35. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2101.
36. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, ЖОХ, **35**, 1073 (1965).
37. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 916.
38. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Там же, **1962**, 999.
39. В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 364.
40. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1373.
41. W. A. Sazier, R. L. Salzberg, Am. pat. 2402591; C. A., **40**, 5769 (1946).
42. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Н. С. Федотов, В. А. Дорохов, ДАН, **127**, 1023 (1959).
43. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 256.
44. P. B. Brindley, W. Gerrard, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., **1956**, 824.
45. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 508.
46. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Там же, **1957**, 1080.
47. Б. М. Михайлов, М. Е. Николаева, Там же, **1963**, 1368.
48. D. Nielsen, W. McEwen, C. Vanderwerf, Chem. a. Ind., **1957**, 1069.
49. E. Wiberg, W. Sturm, Naturforsch., **10b**, 113 (1955).
50. M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, J. Chem. Soc., **1958**, 3076.
51. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН, **126**, 675 (1959).
52. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, ЖОХ, **31**, 160 (1961).
53. K. Lang, Пат. ФРГ 1079634; C. A., **55**, 13316 (1961).
54. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 2248.
55. Н. В. Мостовой, В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, Там же, **1966**, 90.
56. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2068.
57. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, ЖОХ, **32**, 833 (1962).
58. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, ДАН, **123**, 479 (1958).
59. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1158.
60. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1874.
61. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, Там же, **1966**, 380.
62. Б. М. Михайлов, В. С. Богданов, Г. В. Лагодзинская, В. Ф. Позднев, Там же, **1966**, 386.
63. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 172.
64. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, ЖОХ, **29**, 1648 (1959).
65. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 531.
66. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Там же, **1962**, 1756.
67. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, ЖОХ, **35**, 925 (1965).
68. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, А. Я. Безменов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 355.
69. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1861.
70. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, А. Я. Безменов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 712.
71. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, ЖОХ, Сб. «Проблемы органического синтеза», **1965**, 220.
72. Б. М. Михайлов, Э. Н. Сафонова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1487.
73. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1307.
74. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, А. Н. Блохина, Там же, **1963**, 646.
75. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Там же, **1961**, 1142.
76. Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, В. Г. Киселев, Б. М. Михайлов, ЖОХ, **35**, 1078 (1965).
77. Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН, **136**, 828 (1961).
78. M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **82**, 748 (1960).
79. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Изв. АН СССР, **1962**, 1213.
80. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Там же, **1960**, 1872.
81. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, В. Г. Киселев, ДАН, **151**, 577 (1963).

82. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 439.
83. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, ЖОХ, **31**, 577 (1961).
84. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, ЖОХ, **32**, 93 (1962).
85. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Л. В. Тарасова, ДАН, **160**, 615 (1965).
86. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2247.
87. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, ЖОХ, **30**, 3619 (1960).
88. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, ДАН, **151**, 340 (1963).
89. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, ДАН, **127**, 571 (1959).
90. E. Wiberg, W. Sturm, Naturforsch., **10b**, 112 (1955).
91. E. Wiberg, W. Sturm, Там же, **10b**, 108 (1955).
92. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, И. П. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 332.
93. Б. М. Михайлов, А. Ф. Галкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 371.
94. Б. М. Михайлов, А. Ф. Галкин, ДАН, **176**, 1078 (1967).
95. Б. М. Михайлов, А. Ф. Галкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 619.
96. Б. М. Михайлов, А. Ф. Галкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 407.
97. Б. М. Михайлов, А. Ф. Галкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 641.
98. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Н. В. Мостовой, ДАН, **166**, 1114 (1966).
99. Б. М. Михайлов, Н. В. Мостовой и В. А. Дорохов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1358.
100. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Н. В. Мостовой, ЖОХ, Сб. Проблемы органического синтеза, **1965**, 223.
101. J. Hinde, H. N. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **84**, 540 (1962).
102. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, В. Д. Шелудяков, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1163.
103. D. J. Pasto, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3777 (1962).
104. D. J. Pasto, C. C. Sumbo, R. Balasubramanian, Там же, **88**, 2187 (1966).
105. B. L. Egan, S. G. Shore, J. E. Bonnell, Inorg. Chem., **3**, 1024 (1964).
106. Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 494.
107. E. L. Muetterties, N. E. Miller, K. J. Packer, H. C. Miller, Inorg. Chem., **3**, 870 (1964).
108. Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1306.
109. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 816.
110. Б. М. Михайлов, В. Д. Шелудяков, Т. А. Щеголева, Там же, **1962**, 1559.
111. H. Nöth, G. Mikulaschek, Вег., **94**, 634 (1961).
112. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, ДАН, **145**, 340 (1962).
113. В. Д. Шелудяков, Т. А. Щеголева, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 632.
114. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Т. А. Щеголева, Там же, **1963**, 498.
115. D. J. Pasto, C. C. Sumbo, J. Fraser, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2194 (1966).
116. Т. А. Щеголева, Е. М. Беляевская, ДАН, **136**, 638 (1961).
117. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ДАН, **136**, 356 (1961).
118. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1163.
119. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Там же, **1961**, 2084.
120. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Там же, **1961**, 1346.
121. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ЖОХ, **31**, 3750 (1961).
122. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ЖОХ, **32**, 1511 (1962).
123. J. Hinde, H. N. Jaffe, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1501, (1963).
124. T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, 2nd ed., Butterworths Scientific Publications, London, 1958.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва