

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, тиоборорганических кислот, алкилмеркапто-1, 3, 2-диоксaborаланов, 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 борорганических соединений, в том числе различных боразотистых гетероциклических систем и борсодержащих полимеров. Эфиры тиоборной и тиоборорганических кислот находят также применение для синтеза серусодержащих органических соединений. Библиография — 124 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2121
II. Орто- и метатиобораты	2122
III. Эфиры тиоборорганических 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 Каункле<sup>1</sup> из триизобутилбората и пентасернистого фосфора получил соединение, которое принял за триизобутилтиоборат. Начиная с 1908 г.<sup>2</sup> 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 препаративном отношении методы синтеза основных типов соеди-

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

Вопросы химии серусодержащих соединений бора частично были освещены в обзорной статье<sup>3</sup> и книге Джерарда<sup>4</sup>. В книге Стейнберга<sup>5</sup>, изданной в 1964 г., рассмотрены соединения с В—S-связями, не содержащие боруглеродных связей.

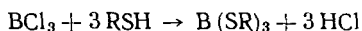
## II. ОРТО- И МЕТАТИОБОРАТЫ

В результате реакции триизобутилбората с пентасернистым фосфором было получено желтое вещество, принятое за не совсем чистый триизобутилтиоборат<sup>1</sup>. 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 бор<sup>6</sup>.

### А. Методы получения

#### 1. Синтез тиоборатов из тригалогенидов бора

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



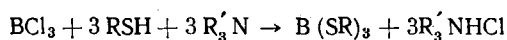
Несмотря на кажущуюся простоту этой реакции, первые попытки ее использования для синтеза тиоборатов не привели к успеху. Так, в результате взаимодействия треххлористого бора и метилмеркаптана был получен метилмеркаптобордихлорид в виде димера  $(\text{CH}_3\text{SBCl}_2)_2$ , не реагирующий далее с меркаптаном<sup>6</sup>. Не доходит также до конца и реакция с тиофенолом<sup>7</sup>. Как было показано позднее, замещение всех атомов хлора на алкилмеркаптогруппы удается осуществить в более жестких условиях. При смешении треххлористого бора и меркаптанов на холоду

образуются кристаллические комплексные соединения  $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{S} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ , 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 алкилтиобораты<sup>8</sup>. 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*-амилтиоборат<sup>9</sup>.

Более гладко протекает реакция между треххлористым бором и меркаптанами 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%<sup>9</sup>. 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%)<sup>8</sup>:



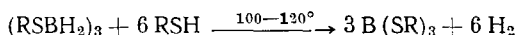
Были исследованы также реакции трехбромистого бора с меркаптанами. С метилмеркаптаном  $\text{VBBr}_3$  образует монозамещенное соединение — димер метилмеркаптобордибромид<sup>6, 10</sup>, реакция с *n*-амилмеркаптаном в присутствии пиридина приводит к *n*-амилтиоборату с выходом 27%<sup>9</sup>; с тиофенолом получается трифенилтиоборат<sup>7, 11</sup>.

Тиобораты можно получать действием меркаптидов металлов на тригалогениды бора. Триметилтиоборат синтезирован кипячением бензольного раствора треххлористого бора и меркаптида серебра или свинца (но не калия)<sup>6</sup> или нагреванием  $\text{VBBr}_3$  с меркаптидом натрия без растворителя<sup>12</sup>.

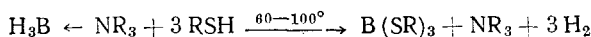
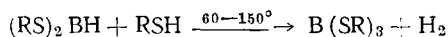
Исходя из трехбромистого бора и тиоцианата серебра был синтезирован тиоцианат бора<sup>2</sup>, которому впоследствии было приписано строение изотиоцианата<sup>13</sup>.

## 2. Синтез тиоборатов на основе диборана

Получающиеся при действии меркаптанов на диборан тримеры алкилмеркаптоборанов (1,3,5-циклотрибортианы) реагируют при 100—120° с меркаптанами с образованием алкилтиоборатов<sup>14</sup>:



Алкилтиобораты могут быть получены также нагреванием диалкилмеркаптоборанов<sup>15, 16</sup> или триалкиламин-боранов<sup>17, 18</sup> с меркаптанами:

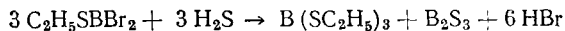


## 3. Различные реакции, при которых образуются ортотиобораты, их производные и метатиобораты

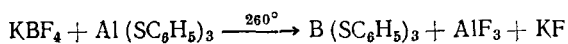
Известен ряд реакций, в большинстве своем не имеющих препаративного значения, в результате которых образуются тиобораты.

При действии метил-, гексил- или бензилмеркаптана и хлористого водорода на три(диалкиламино)бор получают соответствующие тиобораты<sup>9, 19</sup>.

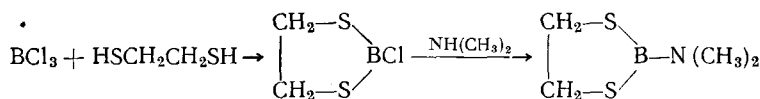
При действии сероводорода на этилмеркаптобордибромид получен этилтиоборат<sup>20</sup>:



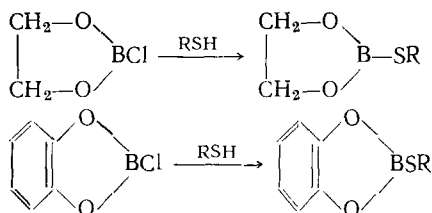
Полимер метилмеркаптоборана при 140° претерпевает диспропорционирование в метилтиоборат и диборан<sup>12</sup>; также диспропорционируют (145°) в метилтиоборат триметиламин-метилмеркаптоборан<sup>12</sup> и метиловые эфиры метил- и диметилтиоборной кислоты<sup>21</sup>. Трифенилтиоборат был получен при взаимодействии борфторида калия и трифенилмеркантоалюминия<sup>22</sup>:



При действии этилендитиогликоля на треххлористый бор получен 2-хлор-1,3,2-дитиaborолан, который был превращен в диметиламинопроизводное<sup>23</sup>:

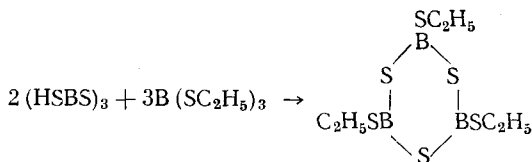


2-Алкилмеркапто-1,3,2-диоксабороланы получены из соответствующих хлорпроизводных и меркаптанов<sup>24-26</sup>:



где  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ .

При продолжительном кипячении сероуглеродного раствора метаборной кислоты<sup>27, 28</sup> и триэтилбората образуется тример эфира метатиоборной кислоты<sup>29</sup>:



который при перегонке превращается в димер  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SBS})_2$ .

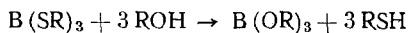
## Б. Свойства

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

Химический сдвиг  $\text{B}^{11}$  в три-*n*-бутилтиоборате равен —47,9 м. д. по отношению к триметилборату<sup>17</sup>. Тиоборат обладает интенсивными полосами поглощения в области 10—11  $\mu$  и более слабыми в области 13,25—13,50  $\mu$ .

### 1. Гидролиз и алкоголиз

Тиобораты легко гидролизуются водой с образованием борной кислоты и меркаптанов<sup>12, 17</sup>; со спиртами дают алкилбораты и меркаптаны<sup>6</sup>:

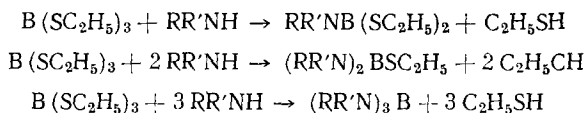


### 2. Реакция с аминами

Триметилтиоборат образует с пиридином аддукт состава 1:1<sup>8</sup>, триэтилтиоборат дает неустойчивый комплекс с пиридином, распадающийся при нагревании на исходные компоненты<sup>30</sup>.

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

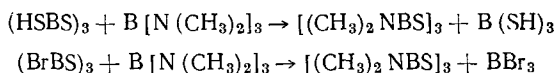
последовательное замещение алкилмеркаптогрупп на соответствующие алкиламиногруппы и в результате, в зависимости от соотношения реагентов, образуются<sup>30</sup> N-замещенные ди(алкилмеркапто)аминобора, алкилмеркаптодиаминобора или триаминобора, не изменяющиеся при перегонке:



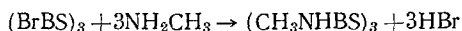
где R=H или Alk.

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

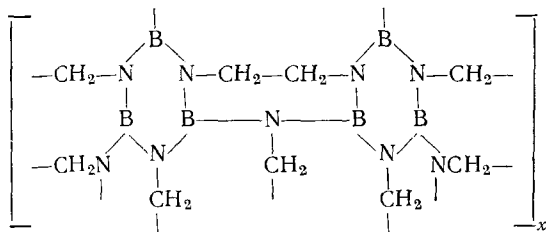
Соединение  $[(\text{CH}_3)_2\text{NBS}]_3$ , представляющее собой тример ангидрида диметиламинотиоборной кислоты, синтезировано действием три(диметиламино)бора на метатиоборную кислоту<sup>31, 32</sup> или ангидрид бромтиоборной кислоты<sup>32</sup>, а также из метатиоборной кислоты и  $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ <sup>33</sup>:



$(\text{CH}_3\text{NHBS})_3$  получен также действием метиламина на  $(\text{BrBS})_3$ <sup>20</sup>:



При действии этилендиамина на триэтилтиоборат (1:1) образуется полимер, не содержащий этилмеркаптогрупп, которому предположительно придано строение<sup>30</sup>:



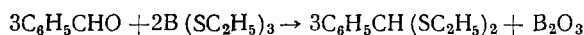
### 3. Обменные реакции с соединениями бора

Триалкилтиобораты вступают в обменные реакции с эфирами борорганических кислот<sup>34-36</sup> или бортриалкилами<sup>21, 34, 37</sup>, в результате чего образуются эфиры тиоборорганических кислот. Эти превращения, являющиеся методом синтеза последнего класса соединений, рассмотрены в разделе III, А, 3.

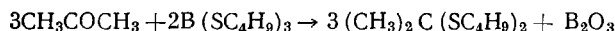
### 4. Реакции с карбонильными соединениями и виниловыми эфирами

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 ангидрида<sup>38</sup>. Реакция между этилтиоборатом и бензальдегидом в бензольном растворе протекает экзотермично с образованием борного ангидрида и диэтилтиоацеталь бензальдегида с выходом 91%:

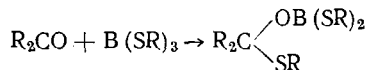


При нагревании бензольного раствора ацетона и *n*-бутилтиобората образуется с 90%-ным выходом ди(*n*-бутилтио)кеталь ацетона:

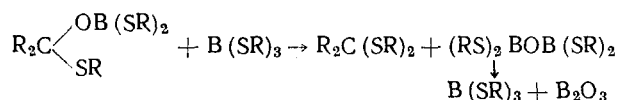


В аналогичных условиях этилтиоборат и ацетофенон гладко дают диэтилтиокеталь ацетофенона.

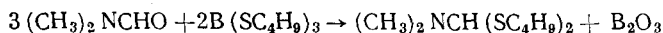
Процесс, по-видимому, протекает путем присоединения тиобората по карбонильной группе:



и дальнейшего превращения продукта присоединения по схеме:

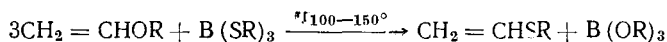


Подобно альдегидам и кетонам реагирует с тиоборатами и диметилформамид:<sup>39</sup>



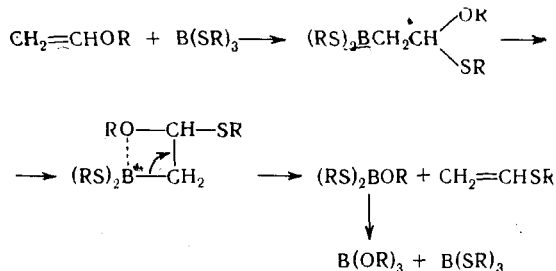
Сравнительно высокий выход (66%) ди(бутилмеркапто)диметиламинметана указывает на возможность использования этой реакции для препаративного получения амидомеркапталей.

При нагревании тиоборатов с виниловыми эфирами получают винилалкилсульфиды и алкилбораты<sup>39</sup>:



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  $\beta$ -алкоксипроизводных эфиров алкилборных кислот элиминировать этилен<sup>40</sup>.

### 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  $\beta$ -хлорвинилтиоборной кислоты — получены в 1946 г.<sup>41</sup> В дальнейшем были описаны еще несколько представителей соединений этого класса, однако систематическое изучение эфиров тиоборорганических кислот началось с 1959 г. Препаративные методы их синтеза основаны на применении борорганических галогенидов, бортриалкилов и эфиров борорганических кислот. Эфиры тиоборорганических кислот так же как и тиобораты, являются очень реакционноспособными веществами и с успехом используются для синтеза разнообразных классов соединений бора.

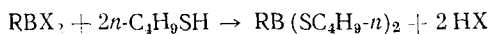
#### А. Методы получения

##### 1. Синтез эфиров тиоборорганических кислот из борорганических галогенидов

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

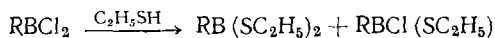
Впервые этим методом из октилмеркаптана и  $\beta$ -хлорвинилбордихлорида получен октиловый эфир  $\beta$ -хлорвинилхлортиоборной кислоты<sup>41</sup>. В дальнейшем было установлено, что замещение одного или обоих атомов галоида в алкилбордигалогенидах на алкилмеркаптогруппу зависит от соотношения реагентов, 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 кислот<sup>42</sup>:



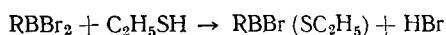
Аналогично из фенолбордихлорида получен *n*-бутиловый эфир фенолтиоборной кислоты<sup>42</sup>.

При нагревании смеси алкилбордихлоридов с избытком этилмеркаптана наряду с диэтиловыми эфирами алкилтиоборных кислот образуются также продукты неполного замещения атомов хлора — этиловые эфиры хлор(алкилти)борных кислот<sup>43</sup>:



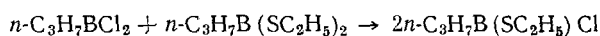
Эфиры алкилхлортиоборных кислот при перегонке в вакууме частично симметризируются в эфиры алкилтиоборных кислот и алкилбордихлориды. Вследствие этого эфиры алкилхлортиоборных кислот не удается получать с высокими выходами даже в опытах при эквимолекулярном соотношении реагентов.

При взаимодействии алкилбордибромидов и этилмеркаптана, взятых в соотношении 1 : 1, получают этиловые эфиры алкилбромтиоборных кислот в выходах 65—75%<sup>43</sup>:



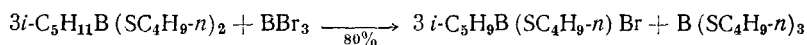
Бромтиоэфиры термически значительно устойчивее хлортиоэфиров и перегоняются в вакууме без разложения. В аналогичную реакцию с этилмеркаптаном вступает фенилбордибромид<sup>43</sup>.

Синтез эфиров алкилхлортиоборных кислот может быть также осуществлен путем обменной реакции между алкилбордихлоридами и эфирами алкилтиоборных кислот<sup>43</sup>. Так, если равномолекулярную смесь *n*-пропилбордихлорида и диэтилового эфира *n*-пропилтиоборной кислоты оставить при комнатной температуре на 20 часов, то при перегонке реакционной смеси удастся выделить этиловый эфир *n*-пропилхлортиоборной кислоты с 50%-ным выходом:



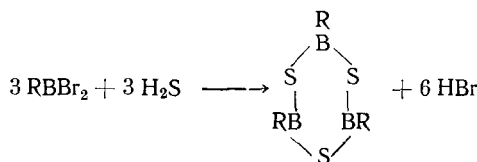
Заслуживает внимания различие между устойчивостью эфиров галогенборорганических кислот и их кислородными аналогами. Среди соединений последнего класса склонность к диспропорционированию наблюдается лишь у эфиров фторборорганических кислот<sup>44</sup>, тогда как эфиры хлор- и броморганических кислот перегоняются без изменения<sup>45, 46</sup>.

Следует указать еще на один метод получения эфиров алкилгалогенборорганических кислот, заключающийся в действии галогенидов бора на эфиры алкилтиоборных кислот при комнатной температуре<sup>43</sup>. Так, из *n*-бутилового эфира изоамилтиоборной кислоты и трехбромистого бора получен *n*-бутиловый эфир изоамилбромтиоборной кислоты:



Диалкилборгалогениды<sup>21, 47</sup> и диарилборгалогениды<sup>42</sup> 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 кислоты<sup>48</sup>.

Фенилбордибромид<sup>49</sup> и алкилбордибромиды<sup>20</sup> при нагревании с сероводородом в инертном растворителе (бензол, сероуглерод) превращаются соответственно в ангидриды фенил- или алкилтиоборных кислот, существующих в виде циклических тримеров:

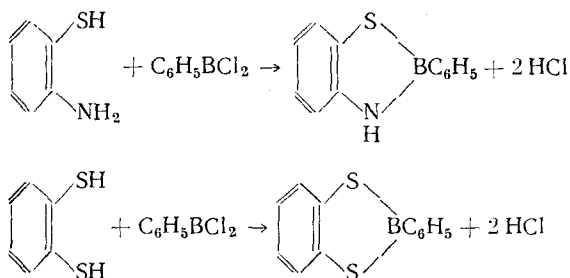


где R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

При взаимодействии борорганических дигалогенидов и ортотиопроизводных бензола образуются циклические эфиры тиоборорганических кислот. Так, из фенилбордихлорида и 2-аминотиофенола или дитиокате-

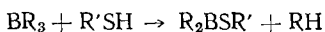


хина получены<sup>50</sup> соответственно 2-фенилбензо-1,3,2-тиазаборолан и 2-фенилбензо-1,3,2-дитиаборолан:



## 2. Синтез эфиров тиоборорганических кислот из бортриалкилов

а. С применением меркаптанов. Простым способом получения эфиров диалкилтиоборных кислот является реакция между бортриалкилами и меркаптанами<sup>51, 53</sup>. 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 светом<sup>54</sup>. С меркаптанами при комнатной температуре начинают реагировать только свеже-перегнанные бортриалкилы, которые практически всегда содержат следы перекисных соединений  $\text{>BOOR}$ . 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 «деактивированного» 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 алкана. 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°<sup>51</sup>, объясняются, по-видимому, тем, что меркаптаны способны участвовать в радикальных процессах, вызываемых борорганическими перекисями.

В отличие от меркаптанов тиофенол<sup>51, 52</sup> реагирует с бортриалкилами при нагревании, причем наряду с предельными углеводородами получаются, как и при применении других нуклеофильных реагентов<sup>52</sup>, олефиновые углеводороды и водород:



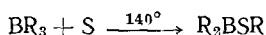
По-видимому, образование в этой реакции предельных углеводородов происходит через 4-центровое переходное состояние, тогда как олефин и водород получаются по 6-центровому механизму:



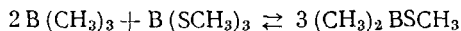


протекает со скоростью от 4,7 гц при  $-25^\circ$  до 3,3 кгц при  $88^\circ$ , т. е. время жизни каждого состояния меняется в этом интервале температур от  $2 \cdot 10^{-1}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  сек.

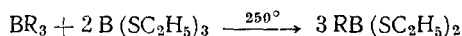
б. *С применением серы.* Одной из особенностей бортриалкилов является их способность реагировать с кислородом с образованием, в зависимости от условий, эфиров диалкил- или алкилборных кислот. Оказалось, что и сера способна реагировать при нагревании с бортриалкилами с образованием эфиров диалкилтиоборных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



в. *С применением тиоборатов.* Бортриалкилы при повышенной температуре вступают в обменную реакцию с тиоборатами с образованием эфиров тиоборорганических кислот. Этим методом, в результате продолжительного нагревания метилтиобората с триметилбором в присутствии следов диборана, был получен метиловый эфир диметилтиоборной кислоты<sup>21</sup>:

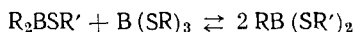


Нагреванием смеси бортриалкилов и этилтиобората, взятых в соотношении 1:2, в течение 30—35 часов при  $250^\circ$  получены с выходами 65—75% этиловые эфиры алкилтиоборных кислот<sup>37</sup>:



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

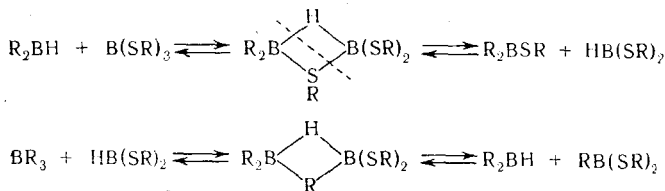
В продуктах реакции содержатся некоторые количества (10—15%) эфира диалкилтиоборной кислоты, а также исходные соединения, что объясняется обратимостью реакций:



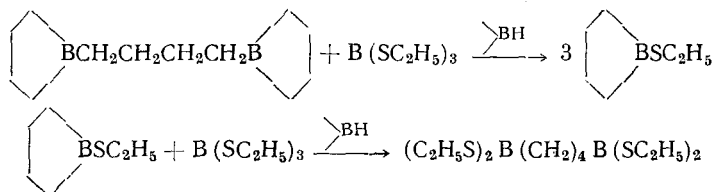
В случае реакций с триэтилборатом равновесие смещено вправо в большей степени, чем с трибутилтиоборатом.

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%<sup>34</sup>.

Каталитическое действие тетраалкилдиборансов, а также других соединений с B—H-связями, так же как и в обменных реакциях между бортриалкилами и ортоборатами<sup>34, 65–67</sup>, объясняется их способностью образовывать димерные промежуточные соединения с трехцентровыми B—H—B-связями, например:



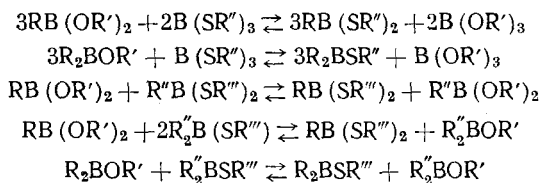
В присутствии соединений с В—Н-связями удается гладко превращать с помощью этилтиобората 1,4-ди-(1-борацклопентил)бутан в 1-этилмеркаптоборацклопентан, а последний — в эфир бутан-1,4-дитиоборной кислоты<sup>68</sup>:



### 3. Синтез эфиров тиоборорганических кислот из эфиров борорганических кислот

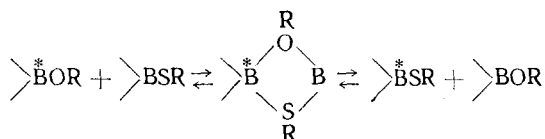
Универсальным и очень простым в препаративном отношении методом синтеза эфиров тиоборорганических кислот является обменная реакция между эфирами борорганических кислот и тиоборатами или эфирами тиоборорганических кислот.

В то время как в борорганических соединениях обмен алкильного радикала на алкоксильную или алкилмеркаптогруппу гладко осуществляется только в присутствии соединений с В—Н-связями, взаимный обмен алкокси- и алкилмеркаптогрупп в органических соединениях бора может быть осуществлен без участия катализатора<sup>35, 36</sup>:

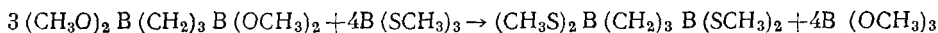


Эти реакции обратимы и равновесие может быть смещено удалением наиболее летучего компонента в вакууме при температуре реакционной массы 80—150°. В этих условиях уже через 2—3 часа равновесие почти полностью смещается в сторону образования низкокипящего соединения, и выходы желаемых соединений в большинстве 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*-пропилтиоборной или ди-*n*-бутилтиоборной кислот и этилтиобората с выходами 87—97% были получены соответствующие этиловые эфиры.

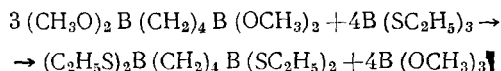
Механизм реакций сводится к образованию промежуточных димерных соединений и последующему их распаду в энергетически выгодном направлении:



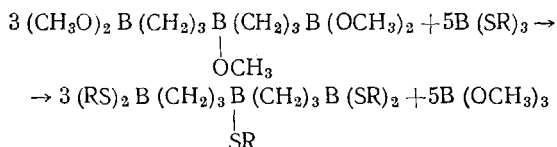
Этот метод синтеза эфиров тиоборорганических кислот с успехом был применен в ряду алкандиборных и триборных соединений. Так, тетраметилловый эфир пропан-1, 3-диборной кислоты нагреванием с метилтиоборатом превращен в тетраметиловый эфир пропан-1, 3-дитиоборной кислоты <sup>68</sup>:



Из тетраметилового эфира бутан-1, 4-диборной кислоты и триэтилтиобората получен тетраэтиловый эфир бутан-1, 4-дитиоборной кислоты <sup>70</sup>:



Из 1,1,5,9,9-пентаметокси-1,5,9-триборанонана и триметилтиобората или триэтилтиобората синтезированы соответствующие 1,1,5,9,9-пентаалкилмеркапто-1,5,9-триборанонаны <sup>71</sup>:



где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

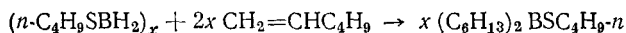
Полимер, образующийся при гидроборировании диметилового эфира аллилтиоборной кислоты, при нагревании с метилтиоборатом в присутствии тетра-*n*-пропилдиборана дает тетраметиловый эфир пропан-1,3-дитиоборной кислоты <sup>72</sup>.

#### 4. Синтез эфиров тиоборорганических кислот из алкилмеркаптоборанов и непредельных углеводов

Ди-*n*-бутилмеркаптоборан реагирует с гексеном-1 или октеном-1 с образованием эфиров соответствующих тиоборорганических кислот <sup>73</sup>:



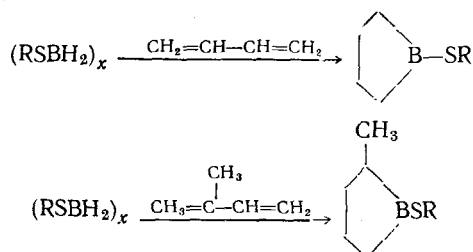
Реакции с пропиленом или изобутиленом протекают сложно, приводя к смеси *n*-бутиловых эфиров алкилтиоборных, диалкилтиоборных кислот и три-*n*-бутилтиобората. Также не однозначно идут реакции полимера *n*-бутилмеркаптоборана с этиленом или пропиленом, тогда как с гексеном-1 получается эфир ди-*n*-гексилтиоборной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



Из полимера метилмеркаптоборана и этилена, гексена-1 или циклогексена были получены с высокими выходами метиловые эфиры диэтилтиоборной, ди-*n*-гексилтиоборной и дициклогексилтиоборной кислот <sup>74</sup>.

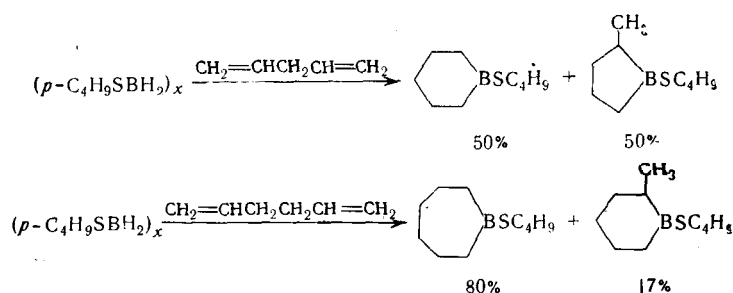
На основе полимеров алкилмеркаптоборанов и диеновых углеводов можно синтезировать 1-алкилмеркаптоборацикланы. Так, при взаимодействии полимеров метилмеркаптоборана или *n*-бутилмеркаптоборана и диенов (бутадиен-1,3 или изопрена) в эфирной среде получены 1-метилмеркаптоборациклопентан <sup>74</sup>, 1-*n*-бутилмеркаптоборациклопен-

тан<sup>75, 76</sup>, 3-метил-1-метилмеркаптобораациклопентан<sup>74</sup> и 3-метил-1-*n*-бутилмеркаптобораациклопентан<sup>76</sup>:



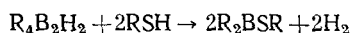
где R = CH<sub>3</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

При реакции полимера *n*-бутилмеркаптоборана с пентадиеном-1,4 или гексадиеном-1,5 образуются смеси алкилмеркаптобораацикланов<sup>76</sup>.



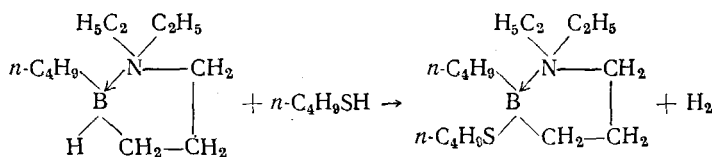
### 5. Синтез эфиров тиоборорганических кислот из алкилдиборанов или амин-алкил(арил)боранов

Эфиры диалкилтиоборорганических кислот образуются при действии меркаптанов на тетраалкилдибораны<sup>12, 77</sup>:

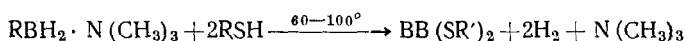


Реакции осложняются образованием небольших количеств побочных продуктов вследствие симметризации исходных соединений:

γ-Диэтиламинопропил-*n*-бутилборан образует с меркаптаном при 190° эфир γ-диэтиламинопропил-*n*-бутилтиоборной кислоты<sup>55</sup>:



Эфиры алкилтиоборных кислот образуются при нагревании триметиламин-алкилборанов с меркаптанами<sup>17, 78</sup>.

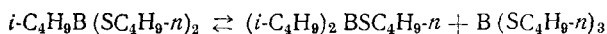


При действии меркаптанов на диалкиламинарилбораны получены эфиры диалкиламиноарилборных кислот<sup>79</sup>.

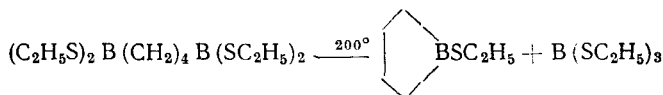
## Б. Свойства

### 1. Термические превращения

Эфиры тиоборорганических кислот являются термически довольно устойчивыми соединениями. Так, *n*-пропиловый эфир ди-*n*-пропилтиоборной кислоты не изменяется при нагревании в течение 4 часов до 160°<sup>64</sup>. Однако продолжительное нагревание при высокой температуре ведет к диспропорционированию тиоэфиров. Диметилловый эфир метилтиоборной кислоты за 34 дня при 84° на 10% симметризуется в метилтиоборат и метиловый эфир диметилтиоборной кислоты<sup>21</sup>, а ди-*n*-бутиловый эфир изобутилтиоборной кислоты в течение 10 часов при 240—250° на 30% превращаются в бутилтиоборат и *n*-бутиловый эфир диизобутилтиоборной кислоты<sup>37</sup>:

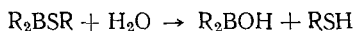


Эфиры бутан-1,4-дитиоборной кислоты при нагревании превращаются в тиоборат и 1-алкилмеркаптобораациклопентан<sup>70</sup>.



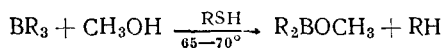
### 2. Гидролиз и алкоголиз

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

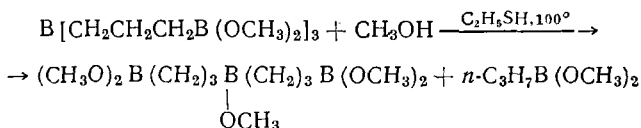


Также легко эфиры тиоборорганических кислот при действии спиртов превращаются в эфиры борорганических кислот<sup>64</sup>. Алкилмеркаптопроизводные бораациклоалканов со спиртами дают 1-алкоксибораациклоалканы<sup>75</sup>.

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 каталитическое количество меркаптана<sup>80</sup>:

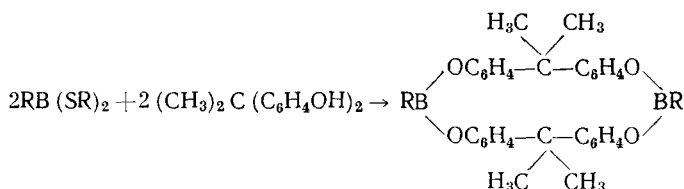


Меркаптан образует с бортриалкилом эфир диалкилтиоборной кислоты, который со спиртом дает эфир диалкилборной кислоты и меркаптан, вновь вступающий в реакцию с бортриалкилом. Этим способом удается гладко превратить три-(3-диметоксиборилпропил)бор в 1,1,5,9,9-пентаметокси-1,5,9-триборанонан и диметилловый эфир пропиловборной кислоты<sup>81</sup>:



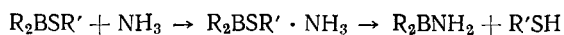
Эфиры алкилтиоборных кислот при действии спиртов дают диалкиловые эфиры алкилборных кислот.

Диалкиловые эфиры алкилтиоборорганических и арилтиоборорганических кислот с 2,2-дифенилпропаном образуют гетероциклические соединения <sup>82</sup>



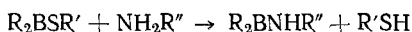
### 3. Реакции с аммиаком и аминами

Эфиры диалкилтиоборных кислот при действии аммиака дают диалкилборамин <sup>63, 80, 83</sup>. При введении аммиака в охлажденный эфир тиоборорганической кислоты образуется аддукт, который около 20° распадается с отщеплением меркаптана в диалкилборамин с почти количественным выходом.

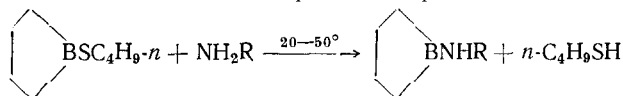


Для получения диалкилбораминов можно исходить непосредственно из бортриалкилов и аммиака, применяя небольшое количество меркаптана, играющего роль катализатора реакции <sup>80, 83</sup>. Тиоэфир, образующийся на первой стадии реакции между бортриалкилом и меркаптаном, при взаимодействии с аммиаком регенерирует меркаптан, который вновь вступает в реакцию с бортриалкилом, и процесс повторяется до полного израсходования триалкилбора. Также гладко на холоду реагируют с аммиаком эфиры диарилтиоборных кислот, образуя диарилборамин <sup>42</sup>.

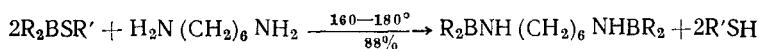
С аминами эфиры диалкилтиоборных кислот образуют N-замещенные диалкилборамин <sup>63, 64, 83</sup>:



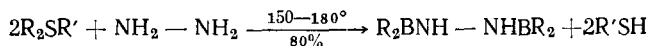
Так же как и при синтезе диалкилбораминов, получение их N-замещенных можно проводить непосредственно из бортриалкилов и аминов в присутствии незначительных количеств меркаптанов <sup>80, 83</sup>. Аналогично реагируют с алифатическими <sup>42</sup> и ароматическими аминами <sup>84</sup> эфиры диарилтиоборных кислот и 1-алкилмеркапто-борадициклопентан <sup>76, 85</sup>:



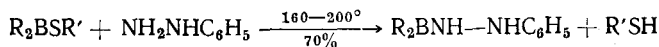
С гексаметилендиамином эфиры диалкилтиоборных кислот образуют NN'-ди-(диалкилборил)-1,6-диаминогексаны;



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

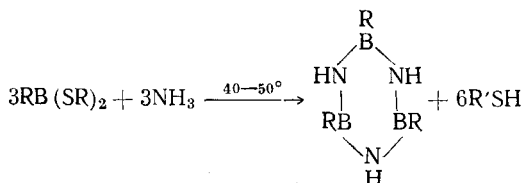


при действии фенилгидразина превращаются в 1-фенил-2-(диалкилборил)-гидразины <sup>63</sup>:

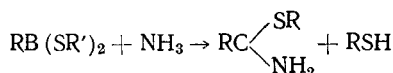




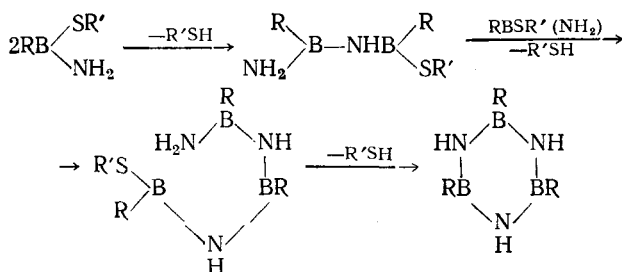
Реакции эфиров алкилтиоборных и арилтиоборных кислот с аммиаком и аминами приводят к различным азотсодержащим соединениям бора. При действии аммиака на диалкиловые эфиры тиоборорганических кислот гладко получаются В-триалкилборазолы <sup>42,86</sup>:



Механизм реакции сводится к образованию на первой стадии аминокэфира:

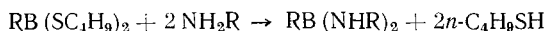


который затем, по-видимому, конденсируется по следующей схеме:



Этот эффективный метод синтеза В-тризамещенных боразола применим также для получения В-триаллилборазола <sup>57</sup>.

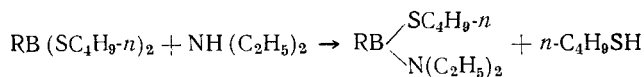
В отличие от реакций с аммиаком, при действии 2 молей первичных алифатических аминов эфиры алкилтиоборных кислот замещают обе алкилмеркаптогруппы на алкиламинные группы, образуя N-алкилзамещенные алкилбордиамины <sup>87</sup>:



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

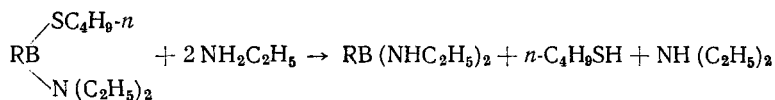
Диэтиловый эфир аллилтиоборной кислоты с *n*-бутиламином образует ди-*n*-бутиламиноаллилбор <sup>57</sup>.

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 диалкиламинокислот <sup>87</sup>.



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

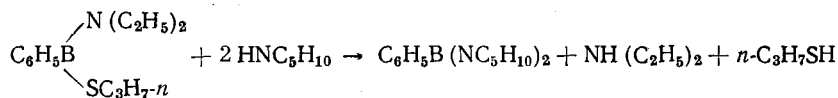
этиламинную группу как алкилмеркапто-, так и диэтиламинная группа, в результате чего получаются N-этильные производные алкилборди-амина <sup>87</sup>:



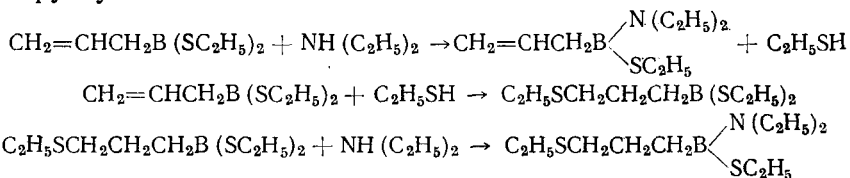
Различное поведение эфиров диэтиламиноалкилтиоборных кислот по отношению к этиламину и диэтиламину связано, по-видимому, с меньшей комплексообразующей способностью диэтиламина по сравнению с таковой у этиламина.

Эфиры диалкиламиноарилтиоборных кислот ведут себя по отношению к первичным аминам подобно соединениям алкильного ряда, обменивая как алкилмеркапто-, так и диалкиламиногруппы на алкиламинные группы, образуя N-алкилзамещенные арилбордиамины <sup>79</sup>.

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)арилбор <sup>48</sup>:



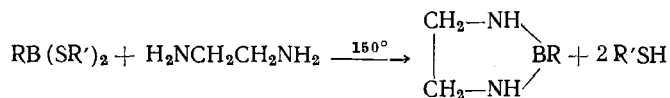
Своеобразно протекает реакция диэтилового эфира аллилтиоборной кислоты с диэтиламином <sup>57</sup>. В этом случае получают приблизительно равные количества этилового эфира диэтиламиноаллилтиоборной кислоты и этилового эфира диэтиламино-3-этилмеркапто-*n*-пропилтиоборной кислоты. На первой стадии реакции этилмеркаптогруппа замещается на диэтиламинную, затем получившийся при этом этилмеркаптан присоединяется к исходному эфиру и образующийся эфир-3-этилмеркапто-*n*-пропилтиоборной кислоты обменивает алкилмеркаптогруппу на диэтиламиногруппу:



Замещение этилмеркаптогруппы на диэтиламинную в смешанных эфирах, так же как и в эфирах алкилтиоборных кислот <sup>87</sup>, не происходит.

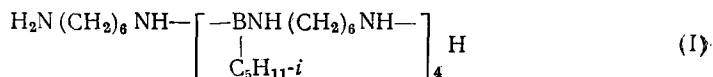
Ди-*n*-бутиловый эфир фенолтиоборной кислоты образует с диэтиламином *n*-бутиловый эфир диэтиламинофенолтиоборной кислоты <sup>79</sup>.

Реакции эфиров алкилтиоборных кислот с диаминами протекают различно в зависимости от природы последних. С этилендиамином получают 2-алкил-1,3,2-дiazоборолидины <sup>42</sup>:

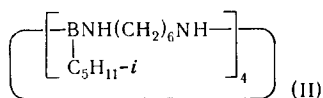


При слабом нагревании ди-*n*-бутилового эфира изоамилтиоборной кислоты с двумя молями гексаметилендиамина и последующем удалении

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  $\text{RBNH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$  и концевую группу  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}^{82}$ :

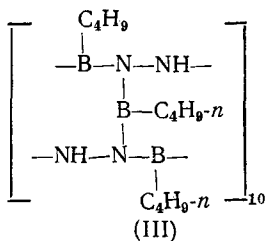


При проведении реакции с эквимолекулярными количествами реагентов получается полимерное соединение (II), имеющее циклическое строение:

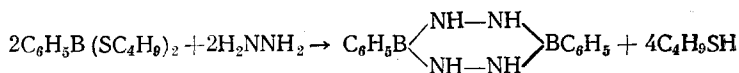


Аналогичное полимерное соединение получается при взаимодействии гексаметилендиамина и ди-*n*-бутилового эфира *n*-бутилтиоборной кислоты.

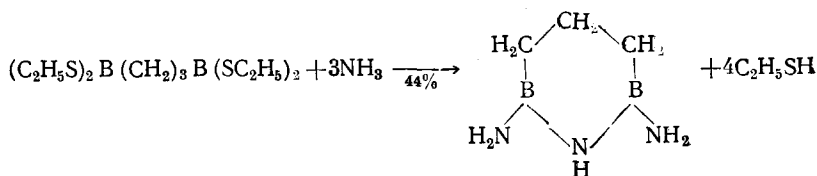
С гидразином эфиры алкилтиоборных кислот дают полимеры<sup>82</sup>, имеющие, вероятно, сетчатую циклическую структуру (III), в которой каждое звено содержит на три группы  $\text{>RB}$  две группы  $\text{>N—NH—}$ , причем число звеньев, как показывает определение молекулярного веса, равно 10.



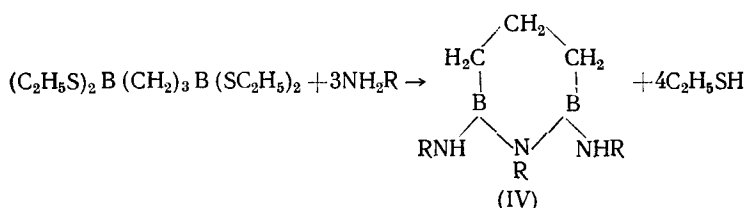
По-иному протекает реакция гидразина с эфиром фенилтиоборной кислоты, приводящая к образованию 3,6-дифенил-1,2,4,5,3,6-диборатетразина<sup>82</sup>.



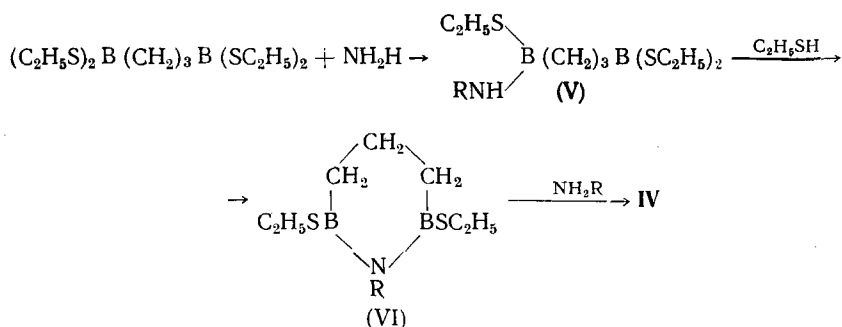
При действии аммиака на тетраэтиловый эфир пропан-1,3-дитиоборной кислоты образуется 2,5-диамино-1-аза-2,5-дибора-циклогексан<sup>88</sup>:



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

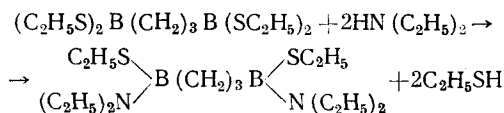


На первой стадии реакции одна из алкилмеркаптогрупп в тиоэфире замещается на алкиламиногруппу, получившееся соединения (V) циклизуется с отщеплением меркаптана в соединение (VI), которое далее обменивает алкилмеркаптогруппу, превращаясь в соединение типа (IV):

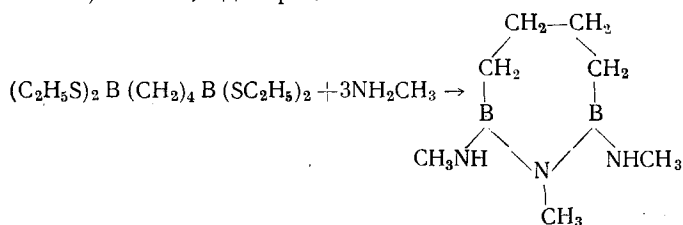


Реакция тетраэтилового эфира пропан-1,3-дитиоборной кислоты с диметиламином приводит к 1,3-бис-(ди-диметиламиноборил) пропану<sup>88</sup>.

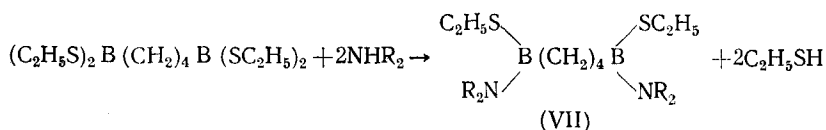
С диэтиламино эфир пропан-1,3-дитиоборной кислоты дает, подобно эфирам алкилтиоборных кислот, смешанное (алкиламино) алкилмеркаптопроизводное<sup>88</sup>.



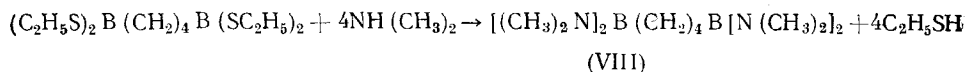
Подобно эфирам пропан-1,3-дитиоборной кислоты реагируют с аминами эфиры бутан-1,4-дитиоборной кислоты<sup>70</sup>. При действии избытка метиламина гладко получается семичленное гетероциклическое соединение — 1-метил-2,7-бис(метиламино)-1-аза-2,7-дибора-циклогептан:



При реакции со вторичными аминами замещение двух алкилмеркаптогрупп происходит очень легко с образованием 1,4-бис (диалкиламиноэтилмеркаптоборил)бутана (VII)<sup>70</sup>.

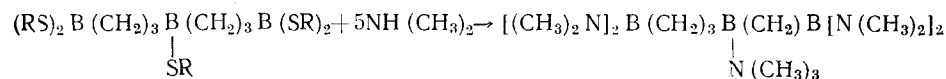


Дальнейшее замещение алкилмеркаптогрупп удается осуществить путем применения большого избытка диалкиламина, нагревания (80—100°) и периодической отгонки в вакууме меркаптана, образующего в процессе реакции:

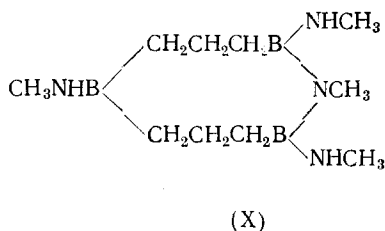
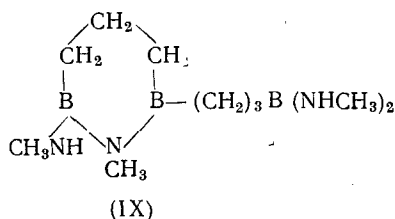


Обратная реакция — замещение диметиламиногрупп в соединении (VIII) на этилмеркаптогруппы — также протекает с большим трудом, причем замещаются только две из них с образованием соединения (VII, R = CH<sub>3</sub>).

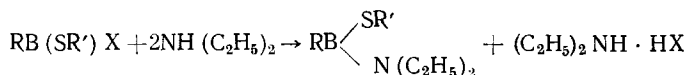
1,1,5,9,9-Пентаалкилмеркапто-1,5,9-триборанонаны энергично реагируют с диметиламином<sup>71</sup>, обменивая все алкилмеркаптогруппы на диалкиламинные:



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



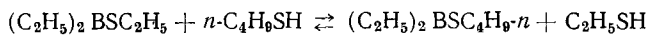
Эфиры галоидалкилтиоборных кислот при действии диэтиламина обмениваются на алкиламиногруппу атом галоида с образованием эфиров (диэтиламино)алкилтиоборных кислот<sup>43</sup>, устойчивых к дальнейшему действию диэтиламина:



где X = Cl, Br.

#### 4. Реакции с меркаптанами, сероводородом и синильной кислотой

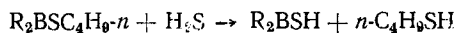
Эфиры диалкилтиоборных кислот при нагревании легко переэтерифицируются высшими меркаптанами<sup>52</sup>:



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

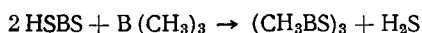
Диэтиловый эфир аллилтиоборной кислоты присоединяет этилмеркаптан с образованием эфира 3-этилмеркапто-*n*-пропилтиоборной кислоты<sup>56, 57</sup>.

При введении сероводорода в нагретые до 140—180° эфиры диалкилтиоборорганических кислот образуются диалкилтиоборные кислоты и меркаптан<sup>89</sup>:



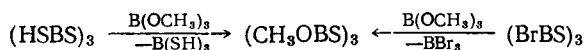
Тиоборорганические кислоты выдерживают перегонку в вакууме. Длительным нагреванием при 180—250° ди-*n*-бутилтиоборная кислота разлагается на сероводород, водород, бутилен, бутан и неисследованные серосодержащие борорганические соединения.

Реакции эфиров алкилтиоборорганических 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 кислоты<sup>90</sup>:

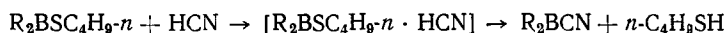


Тример устойчив только в твердом состоянии, в растворах же наблюдается более глубокая ассоциация ангидрида.

Полимерный ангидрид метилтиоборной кислоты в растворах окисляется кислородом в  $(\text{CH}_3\text{OBS})_3$ <sup>90</sup>, который может быть также получен действием триметилбората на метатиоборную кислоту<sup>31</sup> или  $(\text{BrBS})_3$ <sup>91</sup>:

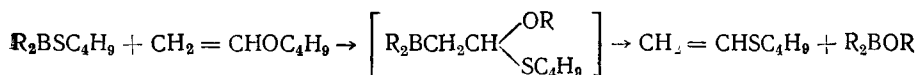


Бутиловые эфиры диалкилтиоборных кислот реагируют с синильной кислотой на холоду или при слабом нагревании с образованием борциан-диалкилов<sup>89</sup>:

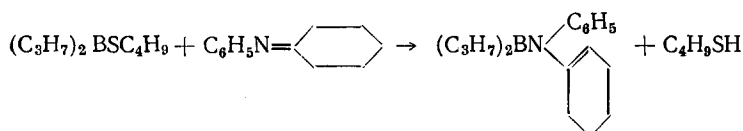


##### 5. Реакции с виниловыми эфирами, циклогексиденанилином и нитрилами

Эфиры диалкилтиоборных кислот способны вступать в реакции с различными классами ненасыщенных органических соединений. Подобно тиоборатам, они реагируют с винилалкиловыми эфирами, причем образуются винилалкилсульфиды и эфиры диалкилборных кислот<sup>39</sup>. По-видимому, как и в случае тиоборатов, процесс происходит путем присоединения тиоэфира по кратной связи с последующим β-распадом:

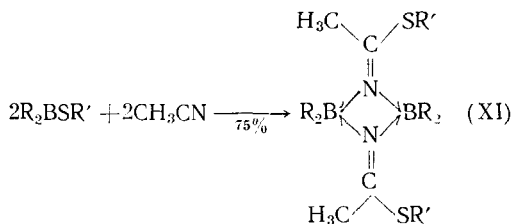


При нагревании эфира ди-*n*-пропилтиоборной кислоты с анилом циклогексана образуются [фенил(циклогексенил)амино]дипропилбор и меркаптан<sup>39</sup>:



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

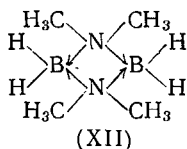
Эфиры диалкил- и диарилтиоборных кислот способны при комнатной температуре присоединяться к ацетонитрилу с образованием 1,3-ди(1-алкилмеркаптоэтилен)-2,2,4,4-тетраалкилциклодиборазанов (XI)<sup>92</sup>:



где  $R' = C_2H_5$ ,  $n-C_4H_9$ .

С помощью ИК спектроскопии было установлено, что на первой стадии реакции образуется продукт присоединения  $R_2BN=CCH_3(SR)$ , 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 аминокборанов (циклодиборазанах), тримерах аминокборанов (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),



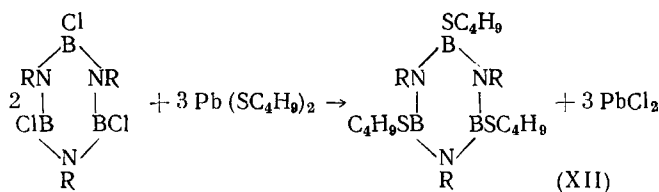
достигается путем образования своеобразного типа координационной связи между атомом бора и гетероатомом. При таком координационном взаимодействии каждый атом бора предоставляет по одной тетраэдрической орбите ( $sp^3$ ) и одному электрону для ковалентных связей с атомами водорода и по одной  $sp^3$ -орбите 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  $tr^2trtr$  предоставляет для двойной связи с атомом углерода по одной тригональной орбите ( $sp^2$  или в другом обозначении  $tr$ ) и одной  $\pi$ -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

##### А. Методы получения

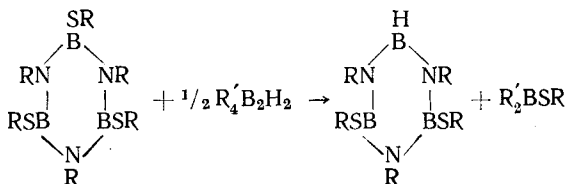
В-Триалкилмеркаптоборазолы (XIII) были синтезированы нагреванием В-трихлорборазолов с меркаптидами свинца в бензоле с выходами 70—90%<sup>93</sup>.



где R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

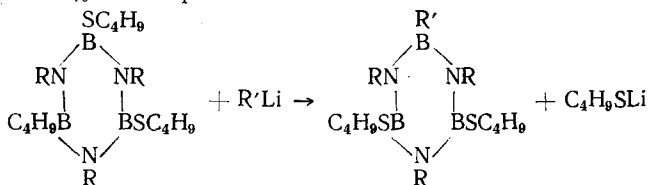
(XIII)

В-Триалкилмеркаптоборазолы послужили исходными веществами для синтеза несимметричных В-диалкилмеркаптоборазолов. Последние были получены нагреванием В-триалкилмеркаптоборазолов с тетрапропилдибораном <sup>94</sup>:



В-Диалкилмеркаптопроизводные боразола можно также получать действием тетраалкилдиборана на В-трихлорборазолы с последующей обработкой продуктов реакции меркаптидом свинца.

При реакции магнийорганических соединений с В-триалкилмеркаптоборазолами образуются с небольшими выходами В-алкил-В-диалкилмеркаптоборазолы <sup>95</sup>. С литийорганическими соединениями ступенчатое замещение алкилмеркаптогрупп на алкильные радикалы протекает более гладко и из В-триалкилмеркапто-*N*-триалкилборазолов таким путем удается получать В-алкил-В-диалкилмеркапто-*N*-триалкилборазолы с выходом 62—65% от теоретического:



где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

### Б. Свойства

В-Триалкилмеркаптоборазолы обладают, подобно эфирам тиоборорганических кислот, высокой реакционной способностью. При действии спиртов они обменивают на холоду алкилмеркаптогруппы на алкоксильные, превращаясь в В-триалкоксимборазолы <sup>95</sup>.

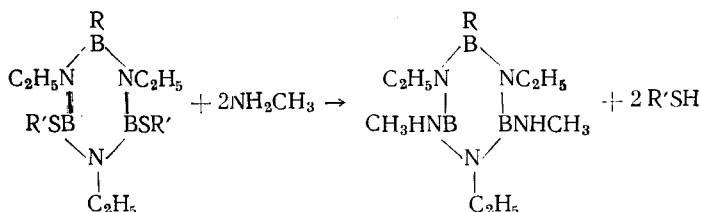
В-Три-*n*-бутилмеркаптоборазолы реагируют на холоду с первичными или вторичными аминами, образуя соответствующие В-алкиламинопроизводные <sup>93</sup>. Так, из В-три-*n*-бутилмеркаптоборазола и диметиламина получен В-три-(диметиламино)боразол (выход 97%), а действием анилина на В-три-*n*-бутилмеркаптоборазол или В-три-*n*-бутилмеркапто-*N*-триэтилборазол получены, соответственно, В-трифениламиноборазол и В-трифениламино-*N*-триэтилборазол.

При введении аммиака в бензольный раствор В-триалкилмеркаптоборазолов получают В-триаминозамещенные боразола <sup>93</sup>. Подобно эфирам тиоборорганических кислот В-триалкилмеркаптоборазолы способны вступать в реакцию перегидрификации при нагревании с высшими меркаптанами <sup>96</sup>.



На основе В-алкил-В-диалкилмеркапто-*N*-триалкилборазолов осуществлен синтез различных несимметричных производных боразола<sup>95</sup>. 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:

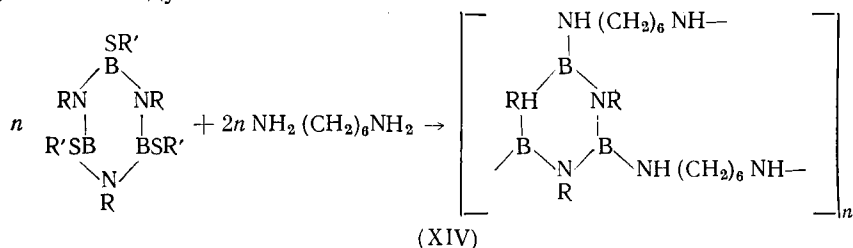


где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}' = n\text{-C}_4\text{H}_9$ .

В аналогичные обменные реакции с аминами вступают В-диалкилмеркапто-*N*-триалкилборазолы<sup>96</sup>.

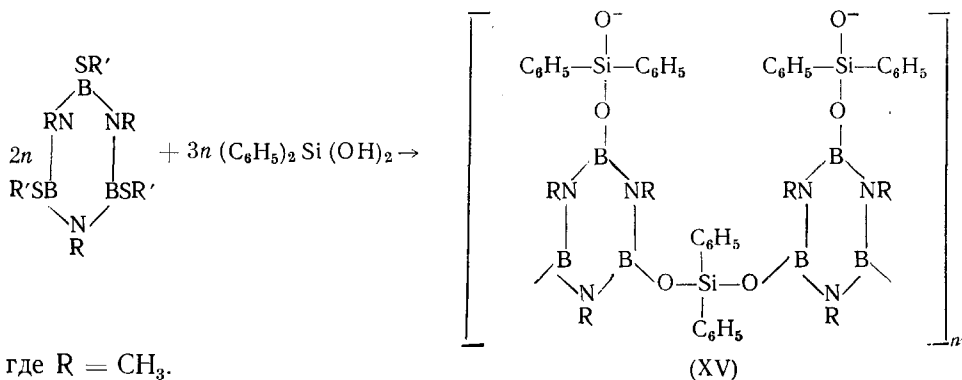
Исходя из В-алкилмеркаптопроизводных боразола можно получать трехмерные и линейные полимеры<sup>97</sup>. Реакции поликонденсации с участием В-алкилмеркаптопроизводных боразола протекают в мягких условиях, обеспечивающих сохранение структуры боразольного кольца и регулярность повторения звеньев.

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



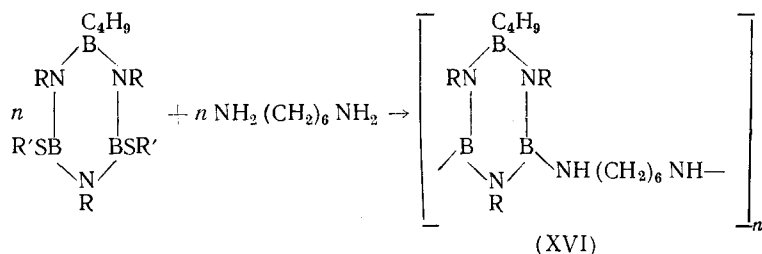
где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

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:



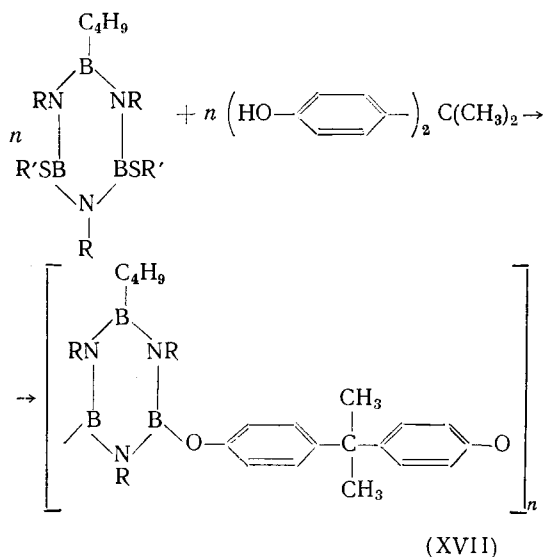
где  $\text{R} = \text{CH}_3$ .

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°)<sup>97</sup>:

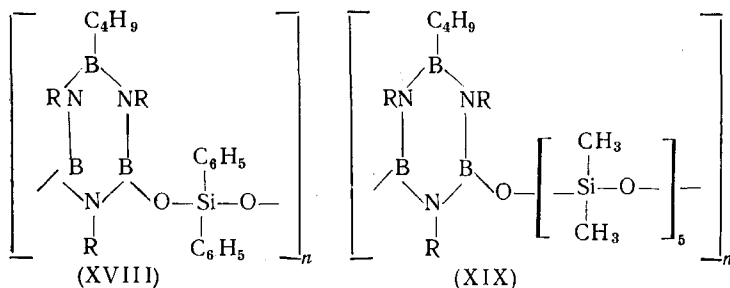


где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

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



При взаимодействии В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-*N*-триметилборазола и дифенилсиландиола<sup>97</sup> 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):

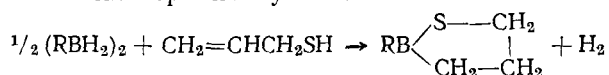


Конденсация В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-*N*-триметилборазола с декаметил-1,9-диоксипентасилоксаном<sup>97</sup> в эфирном растворе приводит к жидкому веществу с молекулярным весом  $\sim 1100$ , имеющему, по-видимому, циклическое строение (XIX,  $n=2$ ). Димер при нагревании в вакууме превращается в эластичный полимер (XIX) с т. пл.  $146-149^\circ$ , не гидролизующийся на воздухе.

## V. 1,2-ТИАБОРОЛАНЫ

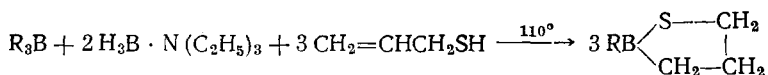
### A. Методы получения

1,2-Тиабороланы получены присоединением 1,2-диалкил- или 1,2-диарилдиборанов к аллилмеркаптану<sup>98, 99</sup>:



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 бортриалкила, триалкиламин-борана и аллилмеркаптана<sup>98</sup>:



### Б. Свойства

В отличие от 2-алкил-1,2-азаборолидинов, склонных к димеризации<sup>100</sup>, 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 диалкилтиоборных кислот  $\text{R}_2\text{BSR}$ .

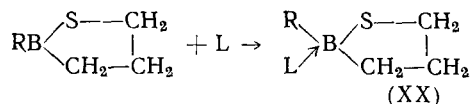
Увеличение комплексобразующей способности 1,2-тиабороланов (и других подобных соединений: 1,2-азаборолидинов, 1,2-оксабороланов) объясняется меньшей величиной энергии реорганизации молекулы по сравнению с нециклическими соединениями, при переходе атома бора из тригонального в тетраэдрическое валентное состояние. Энергетические потери, связанные с реорганизацией, складываются из разности между энергией промотирования атома бора из основного состояния в тетраэдрическое и тригональное, что составляет  $2,1 \text{ eV}$ <sup>101</sup> 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  $\text{C}-\text{B}-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{S}, \text{N}, \text{O}$ ) приближается по величине к тетраэдрическому углу, при комплексобразовании имеет место ослабление только одной (нециклической) связи бор — элемент, а не трех, как это происходит в соединениях типа  $\text{BX}_3$ , что обуславливает уменьшение энергии реорганизации. Строго говоря, энергия внешней связи  $\text{B}-\text{X}$  в циклическом соединении в большей степени уменьшается при комплексобразовании, чем в соединении типа  $\text{BX}_3$ , 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  $\text{B}_{tr}-\text{X}$ , в связи  $\text{B}_{te}-\text{X}$ . Выигрыш в энергии реорганизации в процессе комплексобразования 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 *D*) в то время как дипольный момент исходного тиаборолана составляет всего 1,5 *D*.

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

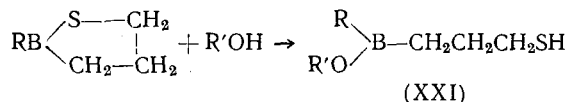


где  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{L} = \text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $n$ ,  $\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}n)_2$ ,  $\text{HNC}_5\text{H}_{10}$ .

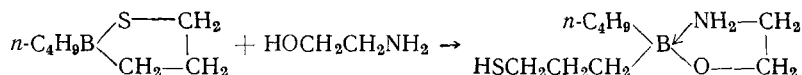
В ИК спектрах соединений (XX,  $\text{L} = \text{NHR}_2$ ) в области 3050—3300  $\text{cm}^{-1}$  имеются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям N—H-связи, и отсутствует полоса S—H-связи. В ИК спектре соединения (XX,  $\text{L} = \text{NH}_2\text{R}$ ) имеется интенсивная полоса с максимумом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

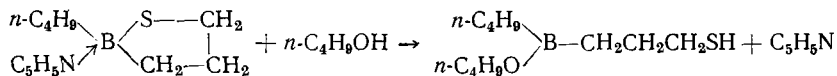


С этаноламином 2-*n*-бутилтиаборолан реагирует аналогично, причем получается кристаллический этаноламиновый эфир ( $\gamma$ -меркаптопропил)-*n*-бутилборной кислоты:

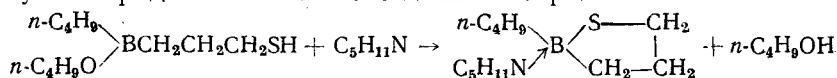


В ИК спектрах соединений (XXI) содержится полоса поглощения в области 2580  $\text{cm}^{-1}$  (S—H), имеется также сильное поглощение в области B—O-связи, а поглощение OH-группы отсутствует. Тот факт, что реакция в данном случае не останавливается на стадии образования комплекса, а происходит нуклеофильное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

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

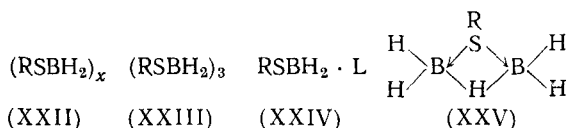


Последний при действии пиперидина отщепляет молекулу спирта, образуя пиперидиновый комплекс алкилтиаборолана:



## VI. АЛКИЛМЕРКАПТОБОРАНЫ

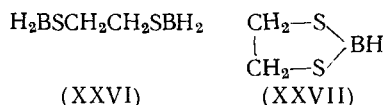
Известны различные типы соединений с алкилмеркаптогруппами и атомами водорода при атоме бора. Различные по своему строению и свойствам эти соединения объединяются под общим названием «алкилмеркаптобораны», поскольку они содержат группировки  $\text{RSBH}_2$  и  $(\text{RS})_2\text{BH}$ , различными способами координированные между собой. Алкилмеркаптобораны  $\text{RSBH}_2$  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  $\text{RSBH}_2$ , 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):



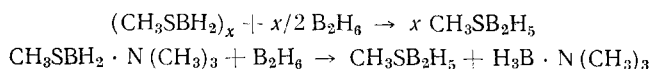
## 1. Методы получения

Впервые реакцию диборана с меркаптанами на примере метилмеркаптана исследовали Бёрг и Вагнер<sup>12</sup>. При смешении реагентов при  $-78^\circ$  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,  $\text{CH}_3\text{SBH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ .

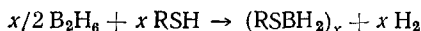
При действии диборана на полимер метилмеркаптоборана или триметиламин-метилмеркаптоборан был получен термически неустойчивый метилмеркаптодиборан, быстро разлагающийся при комнатной температуре на диборан и полимер  $(\text{CH}_3\text{SBH}_2)_x$ :



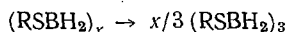
В дальнейшем реакции между дибораном и меркаптанами проводились в эфирной среде с применением обычной лабораторной техники, что позволило проводить опыты в больших масштабах и широко исследовать свойства образующихся при этом соединений.

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)<sup>14, 102</sup>



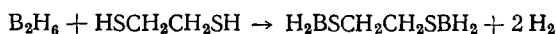
Полимеры этил-, *n*-пропил- и *n*-бутилмеркаптоборана при стоянии превращаются в тримеры алкилмеркаптоборанов (1,3,5-триалкилцикло-трибортнаны), полимеры метил- и *трет.*-бутилмеркаптоборанов переходят в тримеры в тетрагидрофурановом растворе<sup>14, 102</sup>:



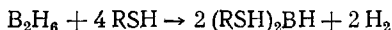
Тримеры алкилмеркаптоборанов, за исключением тримера *трет.*-бутилмеркаптоборана (т. пл. 105—107°), представляют собой жидкости, перегоняющиеся без разложения в вакууме.

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 борана не выделялись из растворов и идентифицировались только по ИК и ЯМР спектрам<sup>103, 104</sup>.

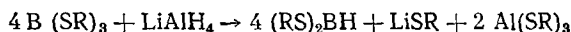
Из диборана и 1,2-дитиоэтиленгликоля получается полимерный 1,2-ди-(борилмеркапто)этан<sup>105</sup>:



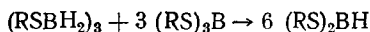
Ди-*n*-пропилмеркаптоборан и ди-*n*-бутилмеркаптоборан получены введением диборана в эфирный раствор соответствующих меркаптанов (1:4) и последующей перегонкой продуктов реакции<sup>15, 16</sup>:



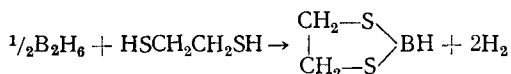
Общим методом получения диалкилмеркаптоборанов является восстановление алкилтиоборатов алюмогидридом лития в эфирной среде<sup>106</sup>:



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.*-додецилмеркаптана<sup>49</sup>. Ассоциированный 1,3,2-дитиоборолан получен взаимодействием диборана и дитиоэтиленгликоля<sup>105</sup>:

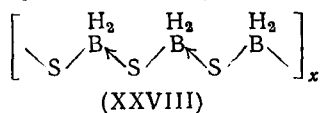


При взаимодействии диборана и трифенилтиобората (1:4) в тетрагидрофуране образуется дифенилмеркаптоборан<sup>104</sup>, который не выделялся в индивидуальном состоянии и идентифицировался только по ЯМР спектрам (дублет при —24 м. д.,  $I=140$  гц).

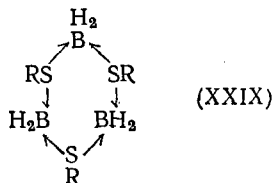
## 2. Физические свойства

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

ция 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 В—N-связям (см. стр. 2142).



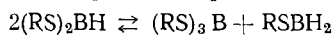
Дипольный момент 1,3,5-триэтилциклотрибортиана равен 2,90 D, 1,3,5-три-*n*-бутилциклотрибортиана — 3,16 D.

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 В—Н-связей.

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

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.,  $I_{\text{BH}}=115 \pm 5$  гц.

Свойства диалкилмеркаптоборанов определяются природой входящих в их состав углеводородных радикалов. В ИК спектрах мономерного ди-трет.-бултиборана имеется полоса поглощения при 2545  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям В—Н-связи. В  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектр представляет собой при комнатной температуре слабо разрешенный дублет [химический сдвиг —40,7 м. д., относительно В(ОСН<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Другие диалкилмеркаптобораны склонны к диспропорционированию и даже в свежеперегнанных образцах спектроскопически обнаруживается наличие ~20% тиобората и алкилмеркаптоборанов различной степени ассоциации. С течением времени процесс диспропорционирования в случае метильного и этильного производного достигает равновесия при содержании в смеси ~20% диалкилмеркаптоборана:



Диизопропилмеркапто- и ди-*n*-бутилмеркаптоборан при стоянии полностью симметризуется<sup>108</sup>. 1,3,2-Дитиaborolan существует в газовой фазе в виде мономера<sup>105</sup>. Частота колебания В—Н-связи от 2595  $\text{см}^{-1}$  в парах понижается до 2435  $\text{см}^{-1}$  в твердом состоянии.

### 3. Химические свойства

а. *Термические превращения.* Большинство известных полимеров алкилмеркаптоборанов при комнатной температуре медленно самопроизвольно превращаются в тримеры<sup>14, 102</sup>. Исключение составляют твердые

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

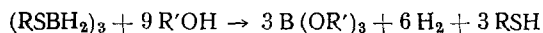
Тримеры алкилмеркаптоборанов (1,3,5-триалкилциклотрибортианы) термически более устойчивы и их можно перегонять в вакууме, за исключением тримера *n*-бутилмеркаптоборана, претерпевающего частичное разложение при перегонке. При температуре выше 100° претерпевают разложение и другие тримеры. Так, тример 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  $[(C_2H_5S)_3B_2H_3]_x$ .

Данные <sup>107</sup> о том, что полимерный продукт состава  $[(C_2H_5S)_3B_2H_3]_x$  образуется при взаимодействии диборана и этилмеркаптана в отношении 1:3, являются ошибочными. В действительности при таком соотношении реагентов замещение двух атомов водорода в  $BH_3$  на этилмеркаптогруппы происходит только в незначительной степени и при перегонке продуктов реакции с высоким выходом (до 80%) получается тример этилмеркаптоборана  $(C_2H_5SBH)_3$  <sup>108</sup>.

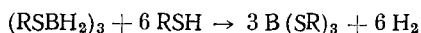
**б. Окисление и протонолиз.** Тримеры алкилмеркаптоборанов (1,3,5-триалкилциклотрибортианы) устойчивы по отношению к окислителям. Они практически не изменяются на воздухе и полностью не окисляются даже при кипячении с перекисью водорода в щелочном растворе <sup>14</sup>.

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

Со спиртами полимеры алкилмеркаптоборанов легко реагируют на холоду; алкоголиз тримеров при комнатной температуре протекает очень медленно, однако при кипячении со спиртами они нацело разлагаются, превращаясь с выделением водорода в соответствующие бораты <sup>14</sup>:

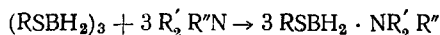


С меркаптанами тримеры реагируют при 100—120° с образованием алкилтиоборатов <sup>14</sup>:



Диалкилмеркаптобораны на холоду 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° <sup>15, 16</sup>.

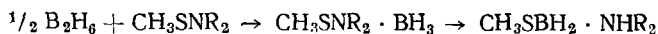
**в. Реакции с аминами.** Тримеры алкилмеркаптоборанов при комнатной температуре реагируют с вторичными и третичными аминами. Реакция протекает с расщеплением цикла и приводит к образованию аминных комплексов алкилмеркаптоборанов <sup>109, 110</sup>:



где  $R''=H$ , алкил.

Полимеры алкилмеркаптоборанов под действием аминов также дают амин-алкилмеркаптобораны.

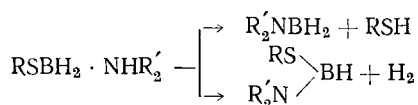
Аминные комплексы алкилмеркаптоборанов образуются при взаимодействии диборана с алифатическими сульфениламинами <sup>111</sup>:





Комплексы алкилмеркаптоборанов с третичными аминами представляют собой неассоциированные жидкости, устойчивые при комнатной температуре, но частично разлагающиеся при нагревании<sup>110</sup>.

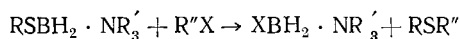
Комплексы алкилмеркаптоборанов со вторичными аминами при нагревании претерпевают дальнейшие превращения, причем образуются как продукты замещения алкилмеркаптогруппы — диалкиламинобораны, так и продукты замещения водорода — диалкиламино(алкилмеркапто)-бораны<sup>110, 111</sup>:



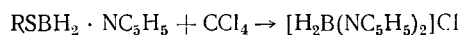
Были изучены реакции аминных комплексов алкилмеркаптоборанов с хлористым водородом и галоидопроизводными углеводородов<sup>109, 112</sup>. Комплексы алкилмеркаптоборанов с диметиламином под действием этих реагентов превращаются в соответствующие борониевые соли:



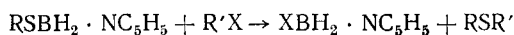
Триалкиламин-алкилмеркаптобораны расщепляются хлористым водородом, регенерируя исходный тример. С галоидопроизводными углеводородов они вступают в обменные реакции, в результате которых получают аминные комплексы галоидборанов и диалкилсульфиды:



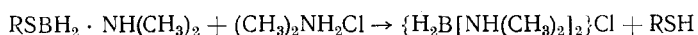
Своеобразно ведут себя по отношению к галоидопроизводным углеводородов комплексы алкилмеркаптоборанов с пиридином. При действии четыреххлористого углерода они превращаются в хлористый бис-(пиридин)бороний,



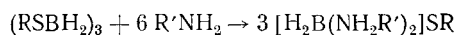
а с галоидными алкилами обменивают алкилмеркаптогруппу на галоид.



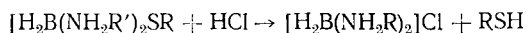
Очень интересна реакция диметиламин-этилмеркаптоборана с солянокислым диметиламином, приводящая к образованию хлористого бис-(диметиламин)борония.



1,3,5-Триалкилциклотрибортианы также легко реагируют с первичными аминами, однако реакция протекает иначе, чем с вторичными и третичными аминами<sup>113</sup>. При действии метил- или этиламина на тримеры алкилмеркаптоборанов независимо от соотношения реагентов получают борониевые соли — меркаптиды бис-(метиламин)борония или бис-(этиламин)борония, соответственно,



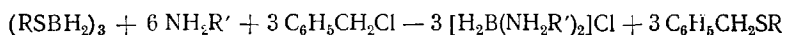
Меркаптиды бис-(алкиламин)борония при обработке эфирным раствором хлористого водорода обменивают меркаптид-ион на ион хлора:



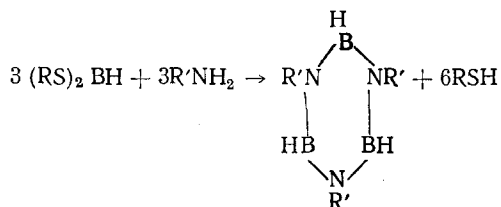
Аналогичный обмен происходит при действии хлористого бензила.

Хлориды бис-(алкиламин)борония могут быть получены непосред-

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

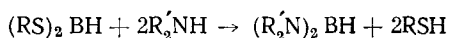
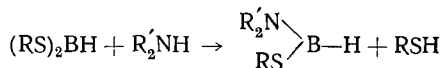


Диалкилмеркаптобораны реагируют с аминами при комнатной температуре. При действии первичных аминов на диалкилмеркаптобораны образуются N-триалкилборазолы<sup>16</sup>:



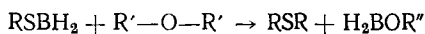
где  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ .

Со вторичными аминами в зависимости от соотношения реагентов получаются диалкиламино (алкилмеркапто) бораны  $\text{RS}(\text{R}_2\text{N})\text{BH}$  или бис-(диалкиламино) бораны<sup>114</sup>:



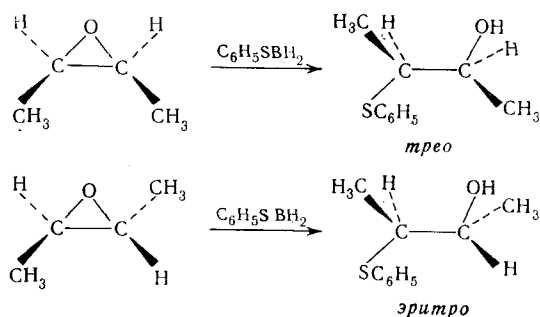
Реакции диалкилмеркаптоборанов с третичными аминами приводят к образованию комплексов  $(\text{RS})_2\text{BH} \cdot \text{амин}$ . 1,3,2-Дитиаборалан образует комплексы с триметиламином и триметилфосфином<sup>105</sup>.

г. Реакции с эфирами, окисями и карбонильными соединениями. Фенилмеркаптоборан, *n*-амилмеркаптоборан и бензилмеркаптоборан расщепляют при комнатной температуре простые эфиры<sup>103, 104</sup>.



Так например, фенилмеркаптоборан в диметилевого 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 углеводов реагируют с фенилмеркаптобораном и алкилмеркаптоборанами (*n*-амилмеркапто- и бензил-меркаптопроизводными) с разрывом окисного кольца<sup>104, 115</sup>. Стереохимическая направленность этих реакций зависит от природы окисей<sup>115</sup>. 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-фенилмеркаптобутанол-2:



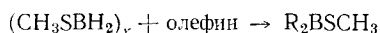
Так же избирательно протекает реакция фенилмеркаптоборана с окисью циклогексена, приводящая к *транс*-2-фенилмеркаптоциклогексанолу. Наблюдаемая в этих реакциях стереохимическая направленность не согласуется с четырехцентровым механизмом<sup>103</sup>, а также противоречит механизму реакции с участием 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, се этиловый эфир) в спирты, но не реагирует с бензилхлоридом<sup>104</sup>.

д. *Реакции с олефиновыми углеводородами.* Полимеры алкилмеркаптоборанов вступают в реакцию с олефиновыми углеводородами в эфирной среде, причем течение процесса зависит от природы реагентов<sup>74</sup>. 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 получают бортриалкил и ди-*n*-бутилмеркаптоборан. Более гладко протекает реакция с гексеном-1, приводящая к 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 получают 2-фенилэтанол и 1-фенилэтанол в отношении 91:9<sup>104</sup>.

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 триэтилтиоборат (10%), диэтиловый эфир *n*-октилтиоборной кислоты (20%) и этиловый эфир ди-*n*-октилтиоборной кислоты (15%)<sup>116</sup>.

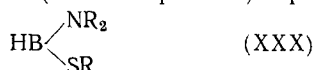
Диалкилмеркаптобораны являются менее активными гидроборирующими агентами, чем полимеры алкилмеркаптоборанов. Реакция ди-*n*-бутилмеркаптоборана с гексеном-1, октеном-1 или циклогексеном протекает при комнатной температуре и быстрее при нагревании, причем по-

лучаются с высокими выходами *n*-бутиловые эфиры соответствующих алкилтиоборных кислот<sup>73</sup>.

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%<sup>104</sup>.

## VII. ДИАЛКИЛАМИНО (АЛКИЛМЕРКАПТО) БОРАНЫ

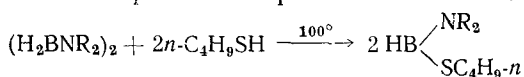
Своеобразный класс смешанных серусодержащих соединений бора представляют собой диалкиламино(алкилмеркапто)бораны (XXX):



### А. Методы получения

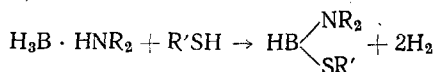
#### 1. Синтез диалкиламино(алкилмеркапто)боранов из димеров диалкиламиноборанов

Диалкиламино (алкилмеркапто) бораны получают при нагревании димеров диалкиламиноборанов с меркаптанами<sup>117, 118</sup>:

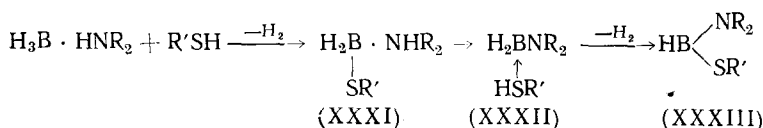


#### 2. Синтез диалкиламино(алкилмеркапто)боранов из диалкиламин-боранов

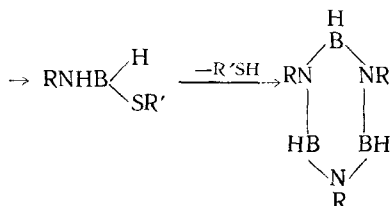
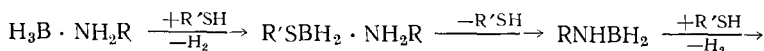
В препаративном отношении более удобно получать диалкиламино(алкилмеркапто)бораны нагреванием диалкиламин-боранов с меркаптанами<sup>117, 119</sup>. Реакция с выделением водорода начинается при 70–80°, энергично протекает при 100° и заканчивается при кратковременном повышении температуры до 120–130°.



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):



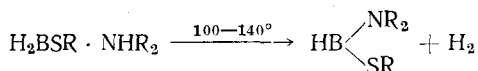
Следует отметить, что комплексы бора с первичными аминами при нагревании с меркаптаном превращаются с высокими выходами в *N*-триалкилборазолы<sup>120</sup>



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

### 3. Синтез диалкиламино(алкилмеркапто)боранов из диалкиламин-алкилмеркаптоборанов

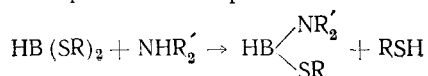
Комплексные соединения алкилмеркаптоборанов со вторичными аминами при нагревании дают диалкиламино(алкилмеркапто)бораны с выходами 60—88%<sup>110</sup>:



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

### 4. Синтез диалкиламино(алкилмеркапто)боранов из диалкилмеркаптоборанов и аминов

Диалкиламино(алкилмеркапто)бораны получают при взаимодействии диалкилмеркаптоборанов и вторичных аминов<sup>114</sup>:



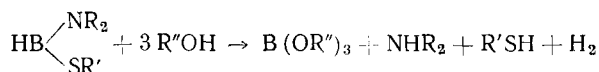
Реакция начинается при комнатной температуре и для ее завершения требуется непродолжительное нагревание.

## Б. Свойства

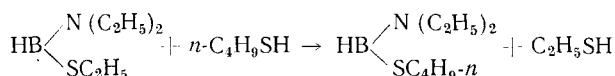
Диалкиламино(алкилмеркапто)бораны представляют собой бесцветные подвижные жидкости с весьма неприятным запахом, довольно быстро гидролизующиеся и окисляющиеся на воздухе. Они смешиваются с органическими растворителями в любых соотношениях; не разлагаются и не симметризируются при температуре  $\sim 200^\circ$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

### 1. Реакции со спиртами и меркаптанами

Диалкиламино(алкилмеркапто)бораны энергично реагируют со спиртами при комнатной температуре с выделением водорода, причем сначала происходит замещение  $\text{R}_2\text{N}$ - и  $\text{RS}$ -групп, а затем уже образующиеся диалкоксибораны превращаются в бораты<sup>121</sup>:

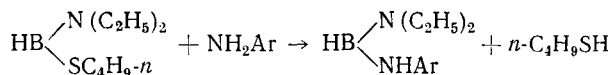


Атомы водорода в диалкиламино(алкилмеркапто)боранах не замещаются на алкилмеркаптогруппы при нагревании с меркаптанами даже до  $200^\circ$ . При применении высших меркаптанов происходит переэтерификация<sup>12</sup>, подобно тому, как это имеет место у эфиров диалкилтиоборных кислот<sup>52</sup>:

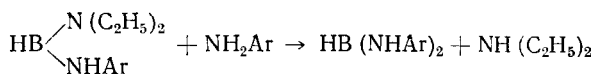


## 2. Реакции с аминами

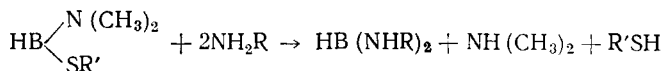
Диалкиламино(алкилмеркапто)бораны с ароматическими аминами в мягких условиях обменивают алкилмеркаптогруппу на ариламиногруппу<sup>121</sup>:



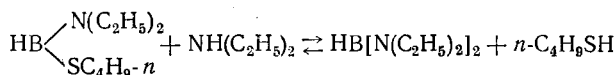
Образующийся при этом ариламино(диалкиламино)боран в свою очередь реагирует с ароматическим амином при 60—80°, причем на ариламиногруппу обменивается не водород, а диалкиламиногруппа, в результате чего получается бис-(ариламино)боран:



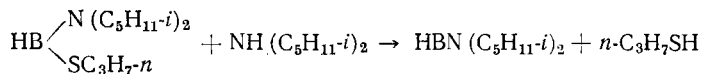
Аналогично, при действии первичных алифатических аминов получают бис-(алкиламино)бораны<sup>118</sup>:



Своеобразно протекают реакции диалкиламино(алкилмеркапто)боранов со вторичными аминами<sup>121, 122</sup>. 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 R<sub>2</sub>N-группу, как например, при действии аминов на эфиры тиоборорганических кислот<sup>63, 87</sup>. Указанное выше равновесие удастся 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 R<sub>2</sub>N-групп, причем половина исходного борорганического соединения остается неизрасходованной. При соотношении реагентов 1:2 получается (N-метил-N-фениламино)боран с 83%-ным выходом<sup>122</sup>.

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 гидроборирует бутен-1 и октен-1<sup>117</sup>. Таким образом, легкость нуклеофильного замещения различных групп при атоме бора в диалкиламино(алкилмеркапто)боранах понижается в следующем ряду: RS > NR<sub>2</sub> > H.

\* \* \*

Как видно из изложенного, серусодержащие органические соединения бора обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с кислородными аналогами, выражающейся в их склонности к комплексообразованию и обмену RS-группы на другие группировки. Это объясняется, с одной стороны, более низким потенциалом ионизации <sup>123</sup> 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 ( $\sim 70$  ккал/моль)<sup>5</sup> 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)<sup>124</sup>. 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 тиоборорганических кислот. В свою очередь, эти эфиры с успехом могут быть использованы в синтезе различных других типов борорганических соединений.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Counciler, J. pract. Chem., **18**, 371 (1878).
2. H. E. Cocksedge, 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. Wittmeier, 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. Petterson, B. J. Brotherton, J. L. Boone, 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. Pyszoga, Proc. Chem. Soc., **1960**, 350.
14. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, В. Д. Шелудяков, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1218.
15. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Там же, **1959**, 1868.
16. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, 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. Petterson, Am. pat. 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. Morris, Am. pat. 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, H. Pyszoga, 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, P. L. Salzberg, Ам. пат. 2402591; С. А., **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; С. А., **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. Тугорская, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2068.
57. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тугорская, ЖОХ, **32**, 833 (1962).
58. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тугорская, ДАН, **123**, 479 (1958).
59. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тугорская, 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. Поздnev, 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. Поздnev, 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. Поздnev, 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. Поздnev, 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. Позднеев, 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. Hinze, H. H. 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. Cumbo, P. 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, Ber., **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. Cumbo, J. Fraser, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2194 (1966).
116. Т. А. Щеголева, Е. М. Белявская, 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. Hinze, H. H. 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