

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1970 г.

ТОМ XXXIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.271

КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ БОРА

*О. П. Шутов, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский
и С. С. Новиков*

В обзоре рассматриваются работы по интересному классу соединений бора, интенсивно развивающейся области исследований, стоящих на границе неорганической и элементоорганической химии.

Библиография — 189 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1913
II. Получение катионных комплексов бора	1914
III. Физические свойства катионных комплексов бора	1933
IV. Химические свойства катионных комплексов бора	1934

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия катионных комплексов бора* берет свое начало с работы Дильтея, получившего в 1906 г. первые борониевые катионы при взаимодействии β -дикетонов с треххлористым бором¹.

В последнее десятилетие после работ Шора и Перри²⁻⁹ по установлению строения «диаммиаката дигорана» эта область химии бора получила широкое развитие.

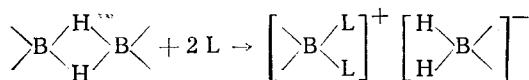
Сейчас опубликован ряд фундаментальных монографий¹⁰⁻²¹, посвященных тем или иным аспектам химии бора. Здесь в первую очередь следует указать на книги Михайлова¹⁷, Жигача¹⁹, Стейнберга¹⁵, Муэттериса¹⁸. В этих монографиях содержатся отдельные сведения, о методах синтеза и свойствах борониевых солей, однако в них нет полной информации о данных соединениях. Кроме того за последние годы накопилось много новых сведений, которые нигде не обобщались. В настоящем обзоре собрана литература по катионным комплексам бора до середины 1969 г.

* Комплексные соединения бора, включающие бор в качестве центрального атома катиона, принято называть катионными комплексами бора или борониевыми солями. В настоящем обзоре используются оба эти термина.

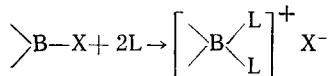
II. ПОЛУЧЕНИЕ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

Способы получения многочисленных и разнообразных по своему строению катионных комплексов бора можно подразделить на четыре основные группы.

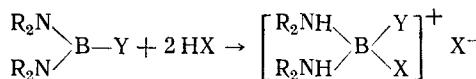
1. Несимметричное расщепление бороводородов основаниями Льюиса:



2. Превращение замещенных боранов под действием аминов:



3. Присоединение галоидводородов к аминоборанам:



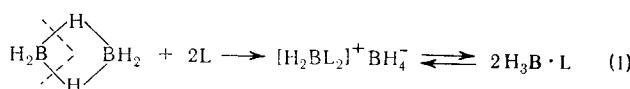
4. Взаимодействие бороводородов с амин-боранами при повышенных температурах:



1. Несимметричное расщепление бороводородов основаниями Льюиса

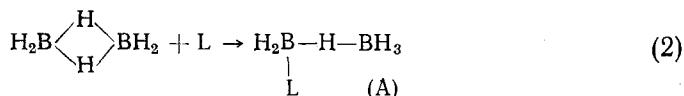
В настоящее время существуют две точки зрения на механизм образования катионных комплексов бора при взаимодействии оснований Льюиса с дибораном.

По мнению Бичли²², основания при низкой температуре всегда вызывают несимметричное расщепление диборана, причем образующиеся катионные комплексы бора могут перегруппироваться в соответствующие амин-бораны, если последние термодинамически более устойчивы при данной температуре:

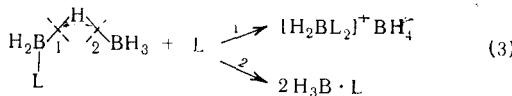


Однако Шор и Перри³, а также Айну и Кодама²³ показали, что в жидких аминах и в эфире не существует равновесия между катионными комплексами бора и соответствующими им амин-боранами.

Согласно другой точке зрения^{5, 24}, реакция диборана с основаниями Льюиса начинается с разрыва одной мостиковой связи и образования промежуточного продукта (A):

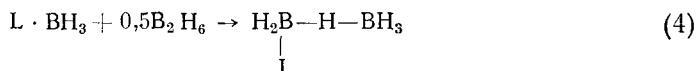


Характер конечного соединения определяется направлением разрыва трехцентровой связи $\text{H}_2\text{B}-\text{H}-\text{BH}_3$ в результате атаки продукта А второй молекулой основания:



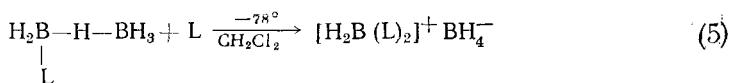
70

Направление атаки зависит как от строения реагентов, так и от температуры реакции. В ряде случаев реакция может протекать по обоим направлениям одновременно. Такой механизм образования борониевых солей был подтвержден получением соединений типа (A) при тензометрическом титровании амин-боранов дибораном при -78° в хлористом метилене^{24, 25}:

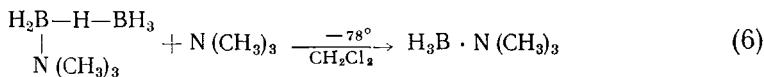


где $\text{L} = \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{NH}_2, \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Наличие в них H_2B - и BH_3 -групп было установлено на основании данных ЯМР-спектров * B^{11} .

Прибавление второго моля амина приводит к соединениям, указанным ниже:

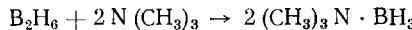
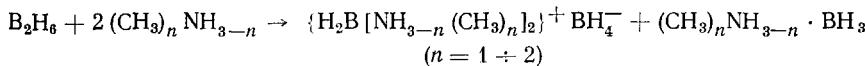
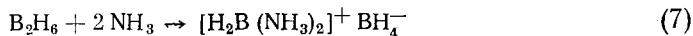


где $\text{L} = \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{NH}_2$.

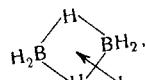


Таким образом, в реакциях (5—6) получены те же самые продукты, которые образуются и при взаимодействии диборана с избытком соответствующего амина при низкой температуре.

Интересно отметить влияние степени метилирования аминов на соотношение конечных продуктов в реакции с дибораном. Если с аммиаком^{28—32} образуется в основном борониевая соль **, то в реакции с триметиламином был получен исключительно нейтральный комплекс³⁹. Метиламин и диметиламин^{22, 23, 39} образуют смеси обоих возможных соединений с преобладанием в первом случае борониевой соли, а во втором — нейтрального комплекса:

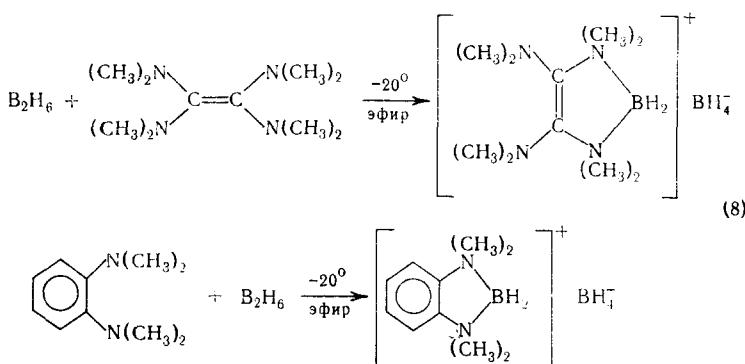


По-видимому, направление расщепления промежуточного продукта (A) определяется в основном стерическими факторами. Это подтверждают данные Виберга⁴⁰ о получении борониевых солей в реакции третичных диаминов с дибораном:

* Истхем²⁶ полагает, что соединения (A) имеют структуру  т. е. моле-

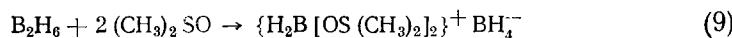
кула диборана связана с лигандом π -связью, образованной свободной орбитой диборана и парой электронов амина. Однако эта структура была отвергнута на основании исследований с использованием меченных атомов и определения теплот реакций²⁷.

** О строении «диаммиаката диборана» $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{BH}_4^-$ см. работы^{2-9, 28, 33-38}.

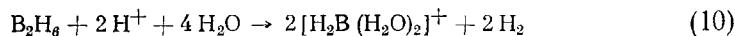


Легкость получения таких солей объяснена образованием стерически благоприятной циклической системы¹⁴.

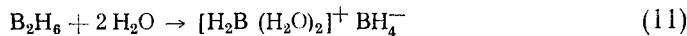
Другие основания Льюиса могут также реагировать с дибораном по схеме (2—3) с образованием катионных комплексов бора. Мак-Ахран и Шор⁴¹ на основании тензометрического изучения реакции диборана с диметилсульфоксидом в CH₂Cl₂ при —78° показали, что в этом случае образуется бороневая соль:



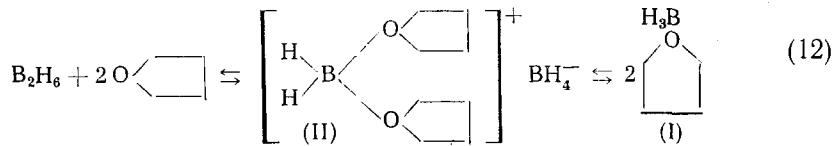
Получение гидратированного иона BH₂⁺ постулировано в реакции диборана с 8*N* раствором хлористоводородной кислоты при —70°^{42, 43}.



Образование катиона может быть результатом несимметричного расщепления диборана водой *.



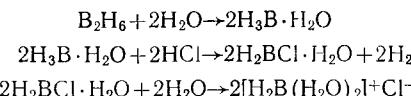
На основании электропроводности растворов диборана в тетрагидрофуране (ТГФ) и диглиме Браун⁴⁴ и Михайлов с сотр.⁴⁵ пришли к выводу о существовании в этих растворах соответствующих катионных комплексов бора. Михайлов и сотр.⁴⁵ считают, что в тетрагидрофурановом растворе диборана существует равновесие между нейтральным комплексом (I) и катионным комплексом бора (II):



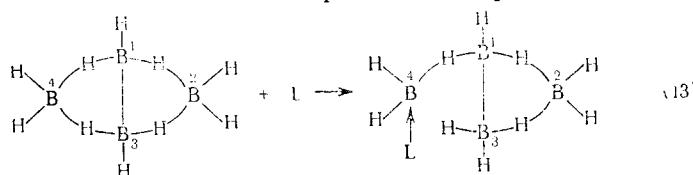
Помимо диборана несимметричному расщеплению под действием оснований Льюиса могут подвергаться и высшие бороводороды.

Механизм взаимодействия тетраборана с основаниями Льюиса аналогичен механизму расщепления диборана и заключается в разрыве

* Однако не исключены и другие схемы протекания этой реакции, например:



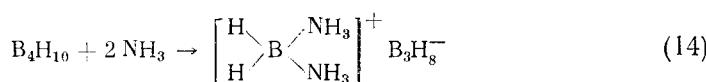
одной из мостиковых связей на первой стадии реакции⁴⁶:



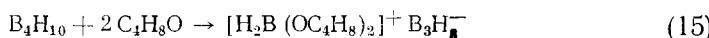
Вторая молекула основания атакует связь $B^4—H—B^1$, которая разрывается с образованием катиона $(H_2BL_2)^+$ и аниона $B_3H_8^-$ (несимметричное расщепление) или комплексов $H_3B \cdot L$ и $B_3H_7 \cdot L$ (симметричное расщепление).

Шток и сотр.⁴⁷, изучавшие реакцию тетраборана с аммиаком, пришли к выводу, что продуктами ее являются нестойкие соединения состава $B_4H_{10} \cdot 4NH_3$ и $B_4H_{10} \cdot 2.5NH_3$.

Однако Кодама и Перри^{48, 49} показали, что продуктом реакции эфирного раствора тетраборана с аммиаком при -78° является октагидротриборан *бис*-(аммин)борония:



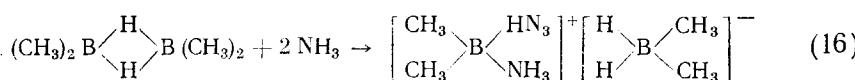
Шеффер и сотр.⁵⁰ с помощью ЯМР-спектров B^{11} зафиксировали в растворах тетраборана в ТГФ при -53° наличие аниона $B_3H_8^-$, что свидетельствует об образовании борониевой соли.



Однако соответствующий катион $[H_2B(OC_4H_8)_2]^+$ не был ими обнаружен.

Эти данные находятся в некотором противоречии с более ранними работами, в которых было обнаружено, что реакции тетраборана с аминами, эфирами или диалксилсульфидами приводят лишь к образованию продуктов симметричного расщепления тетраборана⁵¹⁻⁵³.

Мойс и Перри⁵⁴ описали несимметричное расщепление тетраметилдигидроборана аммиаком при -78° *.



Таким образом, хотя в настоящее время и трудно заранее с уверенностью предсказать строение конечных продуктов взаимодействия гидридов бора с основанием Льюиса, опубликованный материал позволяет достаточно четко проследить влияние строения реагентов на направление процесса.

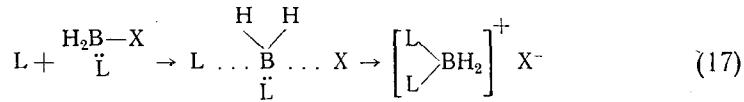
2. Превращение замещенных боранов под действием аминов

Взаимодействие замещенных боранов с основаниями является самым распространенным способом получения катионных комплексов бора.

Образование катионных комплексов бора этим методом в большинстве случаев можно рассматривать как реакцию нуклеофильного заме-

* Впервые эта реакция была исследована Шлезингером и сотр.⁵⁵. Однако состав и структура продукта реакции не были тогда установлены.

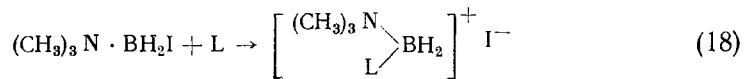
щения основанием электроотрицательного заместителя (X) у атома бора, протекающую, вероятно, по S_N2 -механизму⁵⁶⁻⁵⁸:



В ряде случаев, при наличии объемных заместителей в молекуле амин-борана или возможной стабилизации заряженных промежуточных частиц нельзя также исключить и возможность протекания реакции по S_N1 -механизму. Эту возможность обсуждали Рушкевич и сотр.⁵⁹, исследовавшие реакцию $(CH_3)_3N \cdot BH_2I$ с метилпиридинами, а также Нот⁵⁶ — в случае пиридин-хлорборана, для которого возможно образование стабилизированного мезомерии катиона. Однако в более поздней работе Найнан и Рушкевич⁵⁸ полностью исключают ионизацию иодборанов в неполярных растворителях и образование в этих условиях борониевых солей по S_N1 -механизму.

При получении борониевых солей по схеме (17) необходимо учитывать ряд факторов, которые влияют на стабильность борониевых солей в условиях реакции: 1) размер и природа аниона; 2) пространственные и электронные эффекты заместителей у атома бора; 3) строение оснований.

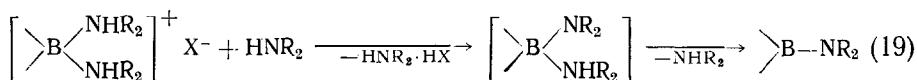
Увеличение объема аниона приводит к большей стабилизации борониевой соли. Так, используя триметиламин-иодборан вместо триметиламин-хлорборана^{56, 58, 60}, удалось получить борониевые соли, содержащие в катионе третичные алифатические амины:



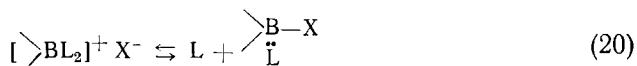
где $L = (CH_3)_3N, (C_2H_5)_3N, 4\text{-метилпиридин}$.

Соли, образованные анионами слабых кислот (SR^-), оказываются стабильными лишь при наличии в катионе лиганда относительно небольшого объема⁶¹.

Увеличение объема заместителей у бора или гетероатома основания приводит к уменьшению стабильности борониевого катиона, разложение которого в процессе реакции можно представить двумя схемами: 1) в случае первичных и вторичных аминов конечными продуктами реакции могут быть аминобораны:



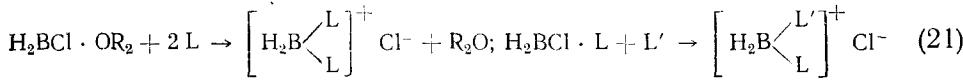
где $R=H$, алкил, арил, 2) в случае третичных аминов возможна, по нашему мнению, регенерация исходного комплекса



Для получения катионных комплексов бора методом замещения был использован ряд соединений бора: а) комплексы галондборанов с основаниями Льюиса; б) амин-бораны; в) меркаптобораны и их аминные комплексы; г) арил-, алкил-, амино- и алкоксиборгалогениды; д) бортригалогениды BX_3 ($X=Cl, Br, I, F$).

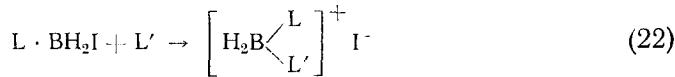
а. Получение борониевых солей из комплексов галоидборанов основаниями Льюиса.

Нот и сотр.^{56, 62-64}, исследуя реакцию эфирных и аминных комплексов хлорборана с аминами, обнаружили, что реакция протекает с образованием борониевых солей *:



где L и $\text{L}' = \text{NH}_n\text{R}_{3-n}$, $n = 1 \div 2$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Рушкевич и сотр.^{58-60, 66} получили борониевые соли, содержащие в катионе различные третичные амины,



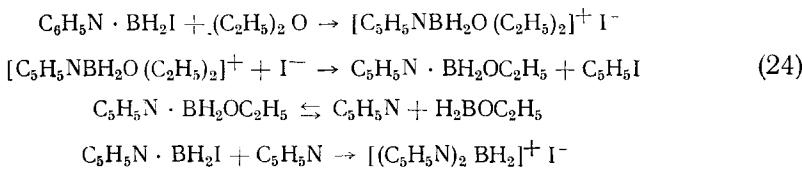
где $\text{L} = \text{R}_3\text{N}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), пиридин; $\text{L}' =$ замещенные пиридины, хинолин, N,N -диметилалилини.

Дуглас и сотр.⁶⁷ выделили борониевые соли с алкильными заместителями у атома бора:

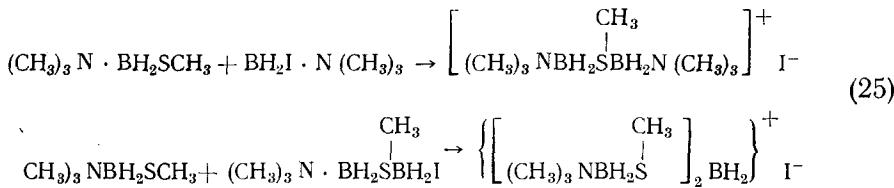


где $\text{R}' = 1,1,2$ -тритметилпропил, $\text{R}'' = \text{H}$; $\text{R}' = \text{R}'' =$ циклогексил.

Обнаружено, также, что *бис*-(пиридин)борониевый катион образуется при кипячении пиридин-иодборана в эфирнобензольном растворе при 40° ⁶⁸. Авторы приводят следующую схему реакции:

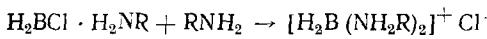
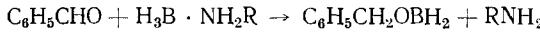
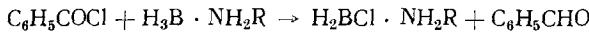


Описано получение катионных комплексов бора, содержащих в катионе алкилмеркаптидные группы, непосредственно связанные с атомом бора⁶⁹:

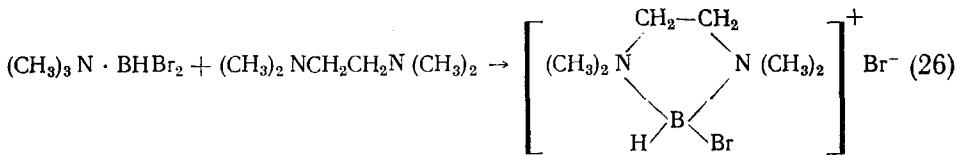


а также борониевых солей с полифункциональными основаниями^{70, 71}, третичными аминами, фосфинами, арсинами, сульфидами⁷² и их окисями⁷³.

* Впервые борониевые соли выделили Нот и сотр.⁶⁵ в качестве побочных продуктов при восстановлении бензоилхлорида комплексами $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9$). Образование этих солей может быть представлено следующими уравнениями¹⁷:

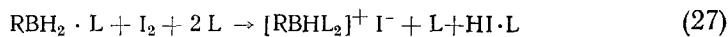


При взаимодействии триметиламин-дибромборана с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином был получен монобромированный борониевый катион⁷²:

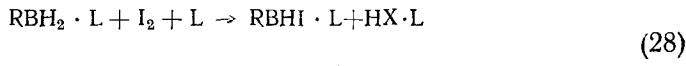


б. Получение борониевых солей из амин-боранов

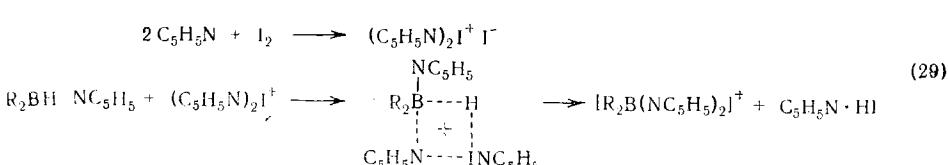
Дугласс^{74, 75}, изучая взаимодействие аминных комплексов борана или его производных с иодом в избытке амина, выделил катионные комплексы бора:



где (а) R=фенил, циклогексил; L=C₅H₅N; (б) R=H; L=(CH₃)₃N, C₉H₇N. Первоначально был предложен двухступенчатый механизм реакции: на первой стадии образуется аминный комплекс иодборана, превращающийся далее в борониевую соль под влиянием избытка амина

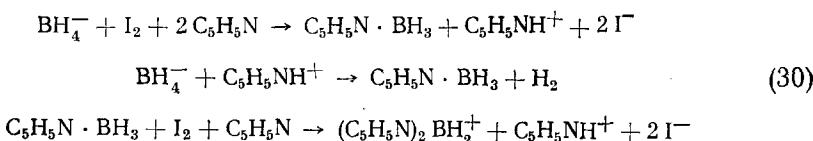


Однако дальнейшее исследование реакции⁶⁷ показало, что амин-бораны, содержащие объемные заместители у бора, не реагируют с иодом в избытке амина. Поэтому Дугласс предложил другой механизм с четырехзвенным переходным комплексом:

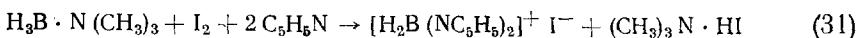


Такой механизм лучше согласуется с экспериментальными данными, так как известно, что циклические переходные состояния весьма чувствительны к стерическим факторам.

Рушкевич⁷⁶ получил бис-(пиридин)борониевые соли реакцией боргидрида натрия или триметиламин-борана с иодом в избытке пиридина. Образование бис-(пиридин)борониевого кationa из боргидрида натрия, как считает автор, можно представить следующей последовательностью реакций:

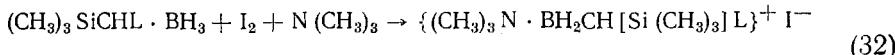


На основании измерения скоростей реакций дейтерированного и нормального триметиламин-борана с иодом автор делает вывод, что определяющей стадией реакции (31) является гидридный перенос от триметиламин-борана к иоду:

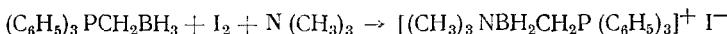


Аналогичный борониевый катион образуется при кипячении триметиламин-борана с хлористой ртутью в пиридине⁷⁶.

В реакцию Дугласа могут быть введены и комплексы борана с производными фосфора и мышьяка⁷⁰:



где $L = P(CH_3)_3, As(CH_3)_3$.



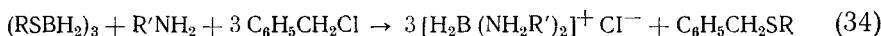
в. Получение борониевых солей из меркаптоборанов

Михайлов и сотр.^{61, 77} показали, что при взаимодействии тримеров алкилмеркаптоборанов с первичными аминами независимо от соотношения реагентов получаются меркаптиды *бис*-(алкиламин) борония:



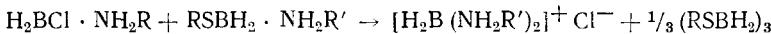
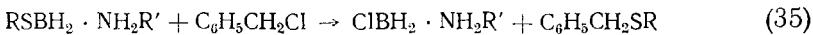
где $R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9$.

При проведении реакции с высшими аминами в присутствии хлористого бензила образуются хлориды *бис*-(алкиламин) борония:

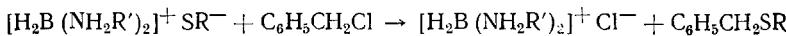
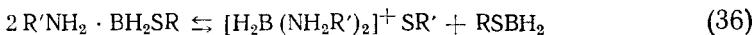


где $R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9; R' = i-C_3H_7, n-C_3H_7, i-C_4H_9, n-C_4H_9, \text{трет.}-C_4H_9, n-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}, C_6H_5CH_2$.

Авторы предложили две схемы образования хлоридов *бис*-(алкиламин) борония, не отдавая предпочтения ни одной из них. Первая схема является модификацией метода Нота, основанного на использовании в качестве исходного компонента галоидборана:

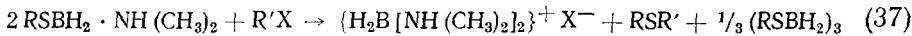


Вторая схема предполагает частичное превращение в эфире алкиламин-алкилмеркаптоборана в меркаптид *бис*-(алкиламин) борония, который далее реагирует с хлористым бензилом:



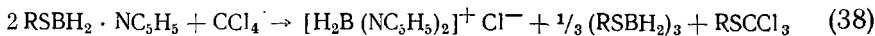
Следует заметить, что вторая схема (36) кажется нам менее вероятной, поскольку, как указывалось выше^{5, 23}, комплексы амин-боранов и их борониевые соли, по-видимому, не превращаются друг в друга в эфире.

Катионные комплексы бора получаются также при действии хлористого водорода и галоид-производных углеводородов на комплексы алкилмеркаптоборанов с диметиламином^{78, 79}:



где $R = CH_3, C_2H_5; H' = CCl_3, CHBr_2, C_2H_5, C_6H_5CH_2, H; X = Cl, Br$.

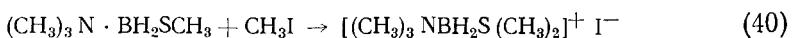
Аналогичные превращения происходят с пиридин-алкилмеркаптоборанами при действии четыреххлористого углерода:



Из реакций триалкиламин-алкилмеркаптоборанов с галоидными производными углеводородов были выделены лишь аминные комплексы галоидборанов и диалкилсульфиды⁷⁹:



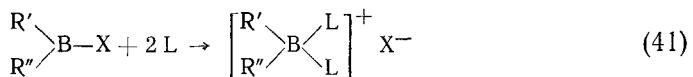
Однако позже удалось получить и борониевую соль⁸⁰:



Очевидно, образование борониевых солей во всех вышеприведенных примерах, происходит по схеме (35).

г. Получение борониевых солей из алкил-, арил-, амино и алcoxисборгалогенидов

Большая группа катионных комплексов бора была синтезирована Михайловым и сотр.^{78, 81-86} в процессе изучения реакции диарил- и диалкилборгалогенидов с аминами:

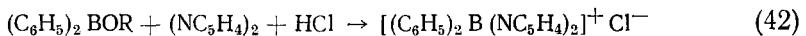


где R' и R''=алкил, арил; X=Cl, Br; L=амины.

Подобные борониевые соли получили также Нот^{63, 87, 88} и другие исследователи^{89, 90}, при смешении реагентов в инертном растворителе (эфир, бензол, пентан) при комнатной или более низкой температуре.

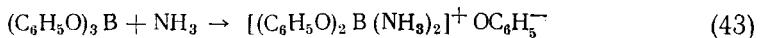
Следует отметить, что к борониевым солям, без сомнения, можно отнести и тройные комплексы дибутилборхлорида и дибутилборбромида с пиридином, $(C_4H_9)_2BX \cdot 2C_5H_5N$ (X=Cl, Br)⁹¹, а также группу комплексов алcoxисарилборхлоридов⁹²⁻⁹⁴, алcoxисбордихлоридов⁹⁵⁻⁹⁷ и диаллоксисборхлоридов⁹⁵ с двумя молями пиридина, о получении которых сообщали Джерард и Лапперт с сотр.

Хлористый дифенил-(α, α' -дипиридили)бороний получен с 50%-ным выходом при кипячении дифенилборной кислоты или ее 2-аминоэтилового эфира с α, α' -дипиридилом и 5 N раствором хлористоводородной кислоты в течение 2-3 часов⁸⁹:

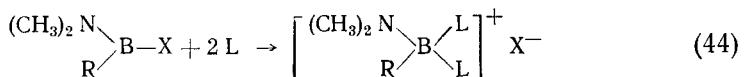


где R=H, $OC_2H_5CH_2NH_2$.

Описан единственный случай получения катионного комплекса бора из бората⁹⁸:

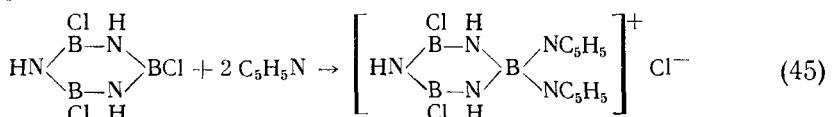


При взаимодействии аминоборгалогенидов с аминами удалось также выделить борониевые соли^{89, 99}:

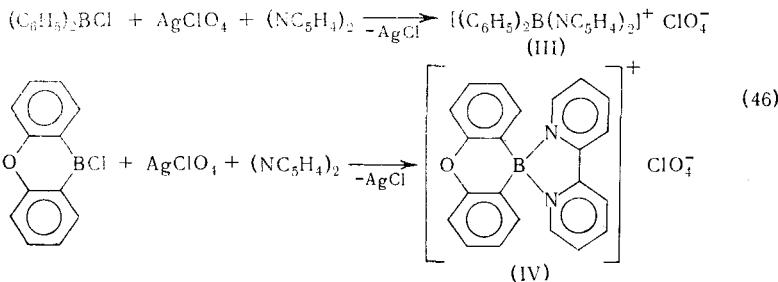


где R= $(CH_3)_2N$, Cl; X=Cl; L=пиридин, 4- $CH_3C_5H_4N$, α, α' -дипиридили.

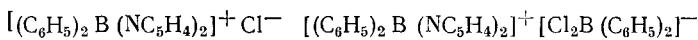
Своебразная борониевая соль образуется в реакции В-трихлорборазина с пиридином⁹⁹:



Борониевые соли (III) и (IV) синтезировали Давидсон и Френч действием стехиометрического количества α,α' -дипиридила на эквимолярную смесь дифенилборхлорида или 9-окси-10-бора-антраценхлорида с перхлоратом серебра в нитрометане^{100, 101}:



Как показали авторы^{100, 101}, дифенилборхлорид в зависимости от взятого количества α,α' -дипиридила образует комплексы состава 1:1 и 2:1, которым приписывают ионные структуры:

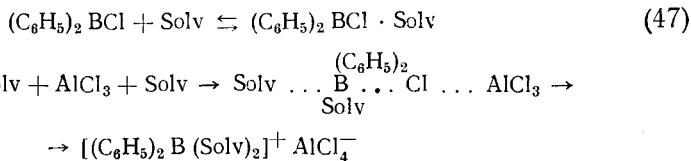


На основании данных по электропроводности растворов $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$, AlCl_3 и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$ — AlCl_3 в нитробензоле, а также УФ-спектров этих систем в метилэтилкетоне. Давидсон и Френч¹⁰² считают, что из $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ в ионизирующих растворителях в присутствии ионных добавок образуется борониевый катион $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}^+$, изоэлектронный дифенилметилкарбонию $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+$.

Однако Моди и сотр.¹⁰³ на основании анализа ПМР-спектров продуктов реакции дифенилборхлорида и перхлората серебра в сульфолане пришли к заключению, что в растворе ион $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}^+$ координирован с двумя молекулами растворителя и, таким образом, является борониевым катионом $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}(\text{сульфолан})_2]^+$.

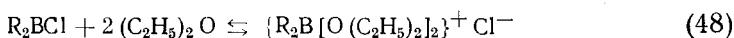
К такому же выводу пришли Армстронг и Перкинс¹⁰⁴ на основании совпадения электронного перехода, рассчитанного по методу Паризер — Парр — Поппа, с наблюдаемым поглощением в УФ-спектре для дифенилборного катиона.

Таким образом, вывод Давидсона и Френча о наличии иона $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}^+$, очевидно, следует считать ошибочным, а значительное увеличение электропроводности раствора дифенилборхлорида в нитробензоле при добавлении хлористого алюминия может быть объяснено образованием катионного комплекса бора по следующей схеме:

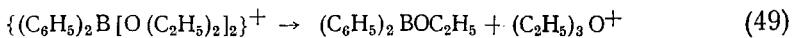


где Solv = $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Михайлов и сотр.⁴⁵ обнаружили, что эфирные растворы некоторых диарилборхлоридов $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}, (\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BCl}, (\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BCl}$ ($\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$) $_2\text{BCl}$ и $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BCl}$] проводят электрический ток и объяснили это явление существованием в эфире равновесия между бороганическими хлоридами и соответствующими им борониевыми солями:

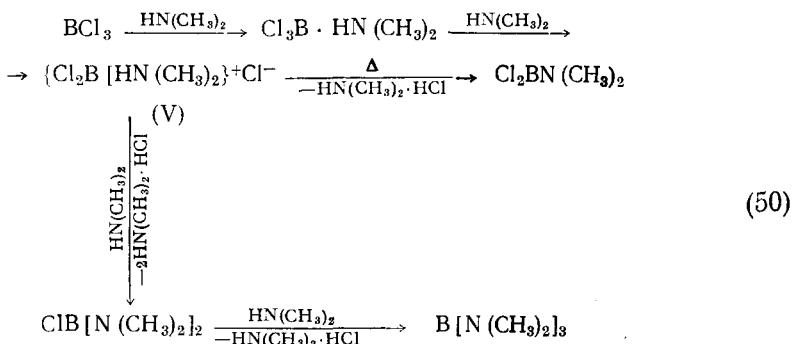


Однако на основании данных ПМР спектров Моди и сотр.¹⁰³ показали, что катион борониевой соли $\{(C_6H_5)_2B[O(C_2H_5)_2]_2\}^+ClO_4^-*$ недостаточно стабилен и полностью разлагается за несколько часов по следующей схеме:

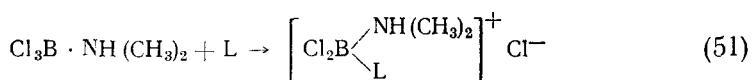


д. Получение борониевых солей из бортригалогенидов

При взаимодействии бортригалогенидов с аминами получен ряд катионных комплексов бора. Реакция является многостадийным процессом, а характер конечных продуктов зависит от многих факторов^{105–111}. Так, Нот и сотр.¹¹² при исследовании реакции треххлористого бора с диметиламином показали, что аминолиз треххлористого бора протекает через стадию образования борониевой соли — хлористого дихлор-бис-(диметиламин)борония (V), а диметиламинобордихлорид возникает лишь при термическом разложении V в процессе аминолиза:



Реакцией диметиламин → бортрихлорида с аминами в эфире или бензole синтезированы борониевые соли, содержащие в катионе различные амины^{112, 113}.



где $L = NH_3, i\text{-}C_3H_7NH_2, C_4H_9NH_2, (CH_3)_2NH, (C_2H_5)_2NH, N(CH_3)_3$, пиридин, 4-метилпиридин.

При кипячении триметиламин-бортрибромида с 3-хлорпиридином также выделена борониевая соль $[Br_2B_1NC_5H_4Cl]_2^+Br^{114}$.

Подобные соли получены при действии аминов на растворы бортригалогенидов в бензоле или хлороформе^{115–118 **}.



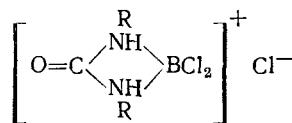
где (а) $X = Cl, Br; L = NH(CH_3)_2, RNH_2, C_5H_5N$; (б) $X = I, L = C_5H_5N$.

Аддуктам, полученным при взаимодействии треххлористого бора с

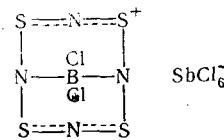
* Следует отметить, что в работе⁴⁵ рассматриваются соли с анионом ClO_4^- , однако борониевые соли, содержащие анион ClO_4^- , как правило, более стабильны⁶⁷.

** Интересно, что при изучении с помощью ПМР-спектроскопии растворов бортригалогенидов в пиридинах в интервале температур от -50° до $+35^\circ$ не было обнаружено образование борониевых солей¹¹⁹.

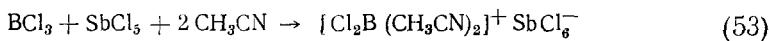
мочевинами, на основании данных по электропроводности, Гринвуд и Робинсон¹²⁰ приписывают ионную структуру:



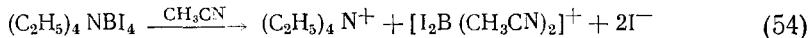
Следует упомянуть, что ИК-спектр соединения, выделенного в реакции SbCl_5 с аддуктом нитрида серы с треххлористым бором наиболее близко отвечает структуре борониевой соли¹²¹.



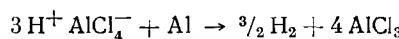
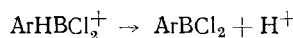
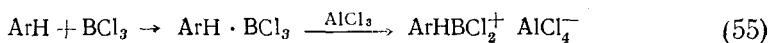
Подобный катионный комплекс бора зафиксирован при изучении фазовых диаграмм $\text{BCl}_3-\text{SbCl}_5-\text{CH}_3\text{CN}$ при 25° ¹²².



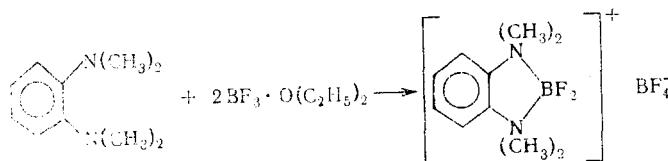
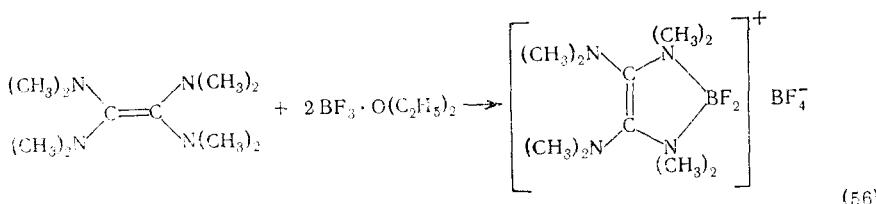
На основании анализа спектральных характеристик и данных по электропроводности растворов треххлористого и трехбромистого бора в ацетонитриле Шмульбах и Ахмед^{123, 124} пришли к заключению о существовании в растворе ионных пар $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{BX}_2]^+\text{BX}_4^-$. Однако сделанные авторами выводы, по-видимому, нуждаются в дальнейшем подтверждении. Эти же авторы¹²⁵ полагают, что борониевый катион $[\text{I}_2\text{B}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ образуется при растворении $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBI}_4$ в ацетонитриле:



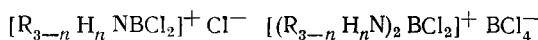
Образование борониевого катиона постулировано в реакции получения арилборгалогенидов из ароматических углеводородов и треххлористого бора в присутствии треххлористого алюминия и алюминия^{126, 127}:



Единственным примером получения катионных комплексов бора из трехфтористого бора является реакция эфирата трехфтористого бора с третичными диаминами^{40, 128}:



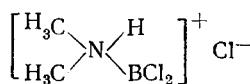
Большинство исследователей для комплексов бортригалогенидов с аминами принимают ковалентную структуру $R_{3-n}H_nN\rightarrow BX_3$. Однако известен ряд работ, в которых аминным комплексам треххлористого бора приписывают ионные структуры:



Так, образование ионного комплекса в системе диметиламин — треххлористый бор предположили Браун и Остгофф¹¹¹, которые на основании изучения давления паров диметиламин-бортрихлорида, сделали вывод о существовании в газовой фазе равновесия:

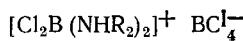


Это наблюдение позволило им записать структуру амин-борана в равной степени и в виде соли:



Подтверждением ионной структуры может служить реакция данного комплекса с хлорным железом, приводящая к образованию $[\text{Cl}_2\text{BNH}(\text{CH}_3)_2]^+ \text{FeCl}_4^-$ ¹²⁹. Кроме того, диметиламин-бортрихлорид легко гидролизуется в водном растворе азотнокислого серебра с образованием AgCl , что находится в резком противоречии с поведением трудно гидролизуемого триметиламин-бортрихлорида, который также не реагирует с FeCl_3 . В то же время, низкая проводимость растворов данного комплекса в хлороформе не говорит в пользу ионной структуры¹³⁰.

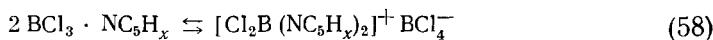
Джеррард и сотр.¹³¹ предложили рассматривать комплексы треххлористого бора с алифатическими вторичными аминами как тетрахлорбораты дихлор-бис-(диалкиламин)борония:



где $R = \text{CH}_3, i\text{-C}_4\text{H}_9$.

Основанием для такого предложения явился анализ ИК-спектров этих соединений, в которых имеются полосы поглощения, характерные для BCl_2 -группы; а также частоты, отвечающие аниону BCl_4^- .

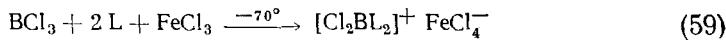
При изучении вязкости и электропроводности расплавов комплексов треххлористого бора с пиридином и пиперидином в широком интервале температур Гринвуд и Вейд¹³² пришли к выводу о наличии диссоциации этих комплексов на ионы, примерно на 1 %. На этом основании было предложено следующее равновесие ковалентных и ионных форм:



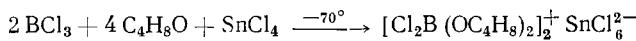
где $x=5,11$.

ИК-спектры твердого комплекса пиридина с треххлористым бором и его растворов в бензоле¹³², а также ЯМР-спектры B^{11} комплексов пиридина с BX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) в ацетонитриле и хлористом метилене соответствуют ковалентной структуре $C_5\text{H}_5\text{N} \cdot BX_3$ ^{118, 123}.

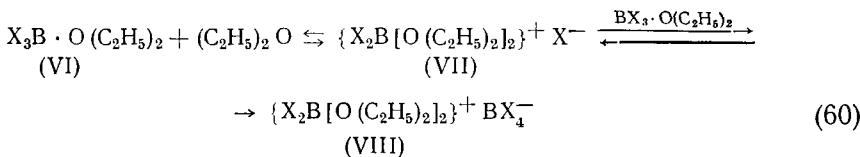
Бороневые соли с эфирными лигандами в катионе были синтезированы Михайловым и сотр.¹¹⁵⁻¹¹⁷ при действии хлорного железа или олова на эфирные растворы треххлористого бора.



где $L = (C_2H_5)_2O, C_4H_8O$.

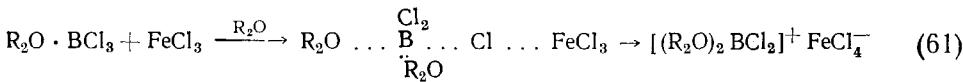


На основании результатов данной реакции, а также на основании определения молекулярных весов эфиратов бортригалогенидов в эфире по методу Зингера * и способности эфирных растворов бортригалогенидов проводить ток, сделан вывод⁴⁵ о существовании равновесия в эфире между нейтральным комплексом (VI) и борониевыми солями (VII) и (VIII):



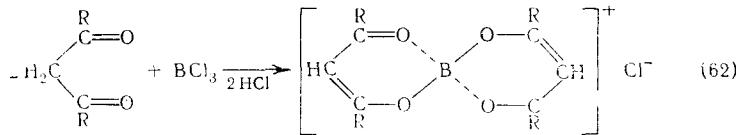
где $X = Cl, Br, F$.

Однако эти результаты могут быть объяснены и с других позиций. Например, электропроводность комплекса трехфтористого бора с аниолом Печалин и Панченко объясняют образованием комплекса с переносом заряда¹³³. Фартиэлло, Онак и Шустер¹³⁴ обнаружили, что эфирные растворы комплексов $BCl_3 \cdot OC_4H_8$ и $BBr_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ нестабильны, вследствие чего электропроводность может быть вызвана наличием продуктов разложения. Кроме того, ЯМР-спектры эфирных комплексов бортригалогенидов, содержащие всегда один сигнал B^{11} и один сигнал соответствующий каждому виду протонов закомплексованного эфира, также не подтверждают наличие ионных структур¹³⁴. Принимая во внимание данные работы¹³⁴, структуры типа $[(R_2O)_2BX_2]^+ X^-$ вообще можно отвергнуть для эфирных комплексов бортригалогенидов. Взаимодействие эфирных растворов треххлористого бора с кислотами Льюиса не обязательно должно сопровождаться их ионизацией, а может происходить по схеме S_N2 :



Все это не позволяет считать окончательно решенным вопрос о существовании равновесия в эфирных растворах тригалогенидов бора.

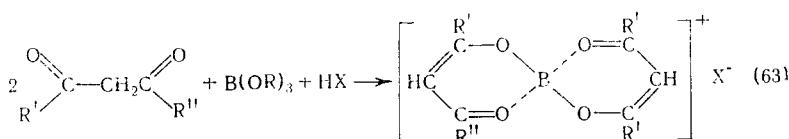
Треххлористый бор может реагировать с β -дикетонами, давая катионные комплексы бора. Именно этой реакцией в 1906 г. Дильтеем были получены первые катионные комплексы бора¹:



где $R = CH_3, C_6H_5$.

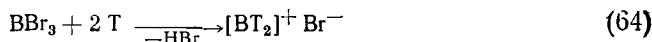
Впоследствии метод был усовершенствован и распространен на другие β -дикетоны Балабаном и сотр.¹³⁵.

* Определенные молекулярные веса эфиратов треххлористого, трехфтористого и трехбромистого бора превышают значения для нейтральных комплексов соответственно на 50, 40 и 20%⁴⁵.



где $R' = R'' = \text{CH}_3$, C_6H_5 ; $R = \text{H}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$; $X = \text{Cl}$, ClO_4^- .

Хелатные катионные комплексы бора, содержащие в качестве аддуктов производные тропонов, синтезировали Муэттертис и сотр.¹³⁶⁻¹⁴² реакцией между соответствующими производными тропонов с BBr_3 в хлороформе или хлористом метилене:

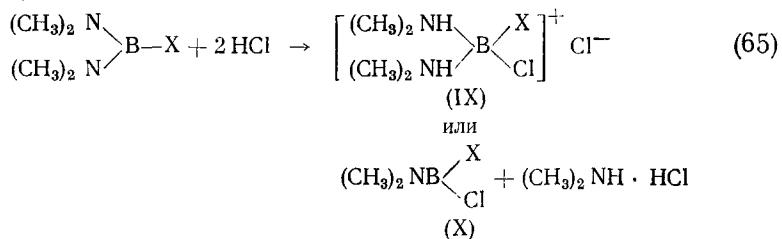


где T = трополон, тиотрополон, Li = соль N,N-диметиламинонтропоимина, N-метиламинотиотропон.

В случае трополона хелатные комплексы бора могут быть получены из борной кислоты и трополона в водном растворе в присутствии неорганических кислот.

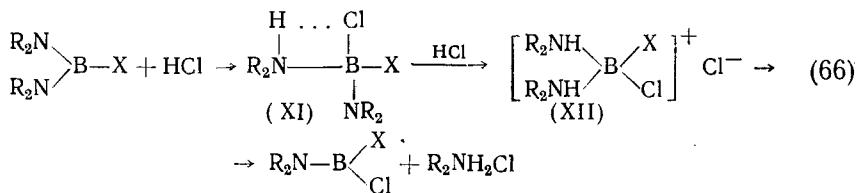
3. Получение катионных комплексов при присоединении галогенидов к аминоборанам

Наиболее подробное исследование реакции аминоборанов с галогенводородами было проведено Нотом и сотр.^{63, 87, 143–147}. Они установили что реакция может приводить к двум различным продуктам, причем структура соединения зависит главным образом от характера заместителей у атома бора. В случае объемных заместителей образуются производные аминоборанов, если же заместители имеют небольшой объем, получаются борониевые соли:



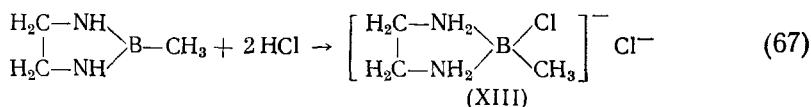
где $\begin{array}{l} \text{(IX)} \\ \text{(X)} \end{array}$, $X = H$, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , Cl^* , F , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
 $\begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$.

Механизм реакции аминоборанов с хлористым ведородом заключается, по-видимому, в присоединении HCl к связи $B-N$ аминоборана с образованием **XI**. Последующее присоединение второй молекулы HCl приводит к образованию борониевой соли (**XII**), катион которой при наличии объемных заместителей оказывается нестабильным и разлагается с образованием продуктов замещения.

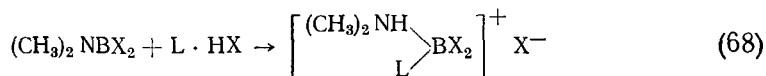


* Интересно отметить, что Виберг и Шустер¹⁰⁹ описали продукт с таким же составом более, чем за 30 лет до работ Нота.

Реакции хлористого водорода с аминоборанами, исследованы в ряде работ. Так, описано¹⁴⁸ получение катионного комплекса бори (XIII) реакцией В-метилдиазаборолина с хлористым водородом:

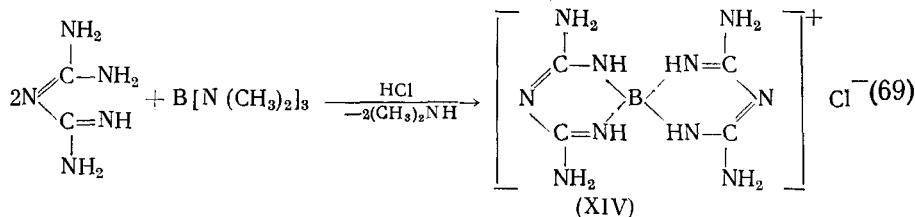


Михайлов и сотр.¹¹⁵⁻¹¹⁷ показали, что взаимодействие диметиламино-бордигалогенида с гидрогалогенидами аминов в хлороформе приводит к получению борониевых солей:

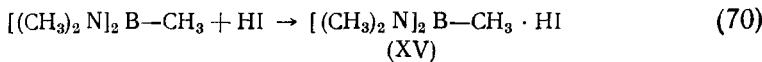


где $X = Cl, Br$; $L = (CH_3)_2NH, C_5H_5N$.

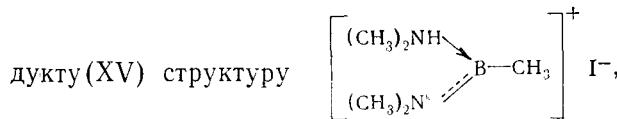
Реакцией бигуанидина с *трист*-(*диметиламино*)бораном в кипящем пиридине с последующей обработкой 0,5 N хлористоводородной кислотой синтезирован катионный комплекс бора (XIV)¹⁴⁹:



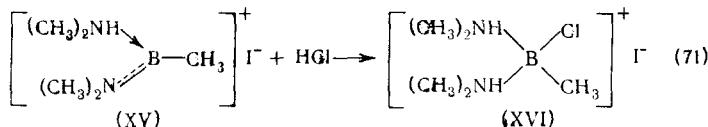
Следует отметить особое поведение иодистого водорода по отношению к аминоборанам. В противоположность реакциям с хлористым и бромистым водородами метил-*бис*-(диметиламино)боран присоединяет в толуоле только один моль иодистого водорода, давая нерастворимый комплекс (XV):



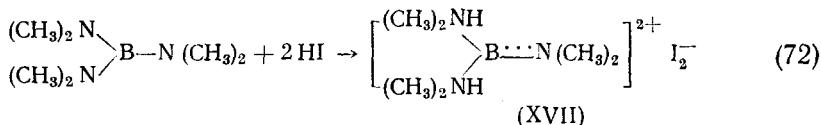
Нот и сотр.¹⁴⁵ на основании данных ИК-спектра приписывают про-



в которой катион стабилизирован образованием π -связи между атомами бора и азота. Дополнительным подтверждением такой структуры катиона является реакция **XV** с хлористым водородом, приводящая к получению борониевой соли (**XVI**) и исчезновению в ИК-спектре полосы поглощения (1576 cm^{-1}), характерной для связи $\text{B}\equiv\text{N}$:



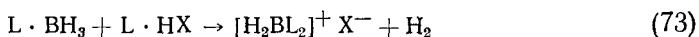
Сходно реагирует иодистый водород и с *трис*- (диметиламино) бораном.



Строение (XVII) основано на данных ИК-спектра.

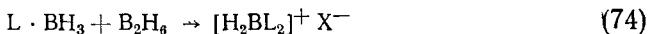
4 Взаимодействие бороводородов с амин-боранами при повышенных температурах

Одним из общих методов получения катионных комплексов бора является предложенная Миллером и Муэттертисом^{70, 138, 140, 150}, реакция между соответствующими комплексами борана и ониевыми солями, проводимая при повышенном давлении и температуре 100—180°:



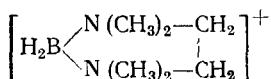
Этим методом синтезированы разнообразные бороневые соли, содержащие во внутренней сфере катиона амины, фосфины, арсины и диалкилсульфиды, а в качестве аниона различные кислотные остатки. Вместо ониевой соли могут быть использованы эквивалентные количества основания и кислоты.

Катионные комплексы бора получаются и при взаимодействии комплексов борана с основаниями с дибораном или высшими бороводородами при 100—250°^{138, 151—155}:



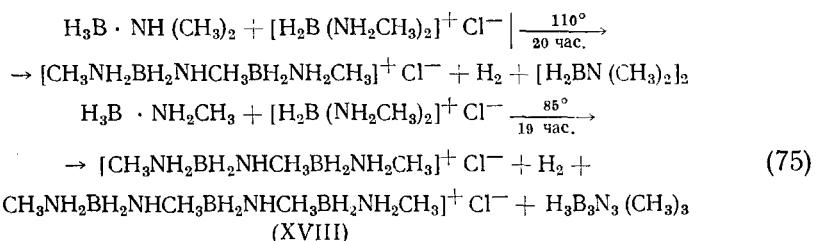
где $\text{X} = \text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$; $\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{L}^{1-}$ и др.; $\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{N}; (\text{CH}_3)_3\text{P}; (\text{CH}_3)_3\text{As}, (\text{CH}_3)_2\text{S}$.

Бороневые соли, содержащие катион



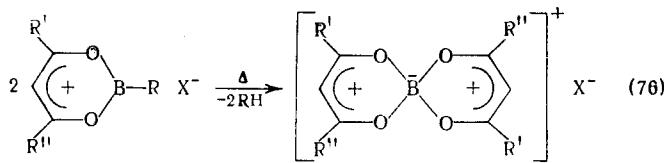
образуются при разложении при 140—150° аддуктов пентаборана-9 с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином (ТМЕД) и $\text{B}_4\text{H}_8 \cdot \text{TMED}$ ¹⁵⁶.

Бичли, исследуя пиролиз аминных комплексов борана как в присутствии хлористого *бис*-(метиламина)борония, так и без него, выделил бороневые соли с катионами, содержащими несколько атомов бора^{157, 158}:



Те же самые продукты получены при частичном пиролизе 1,3,5-триметилциклотриборазана, в присутствии гидрохлорида метиламина. Структура бороневой соли (XVIII) предложена Бичли на основании данных ИК- и ПМР-спектров.

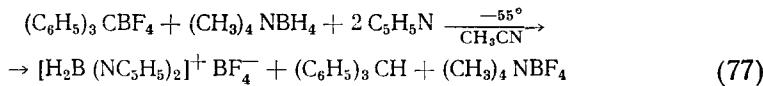
Описано получение бис-(1,3-дикетонато)борониевых солей при разложении 1,3,2-диоксаборониевых солей при 100° как в твердом состоянии, так и в инертных растворителях (толуол, CH_3CN)^{159, 160}.



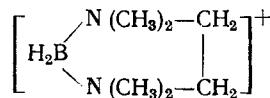
где $X = \text{Cl}^-$, ClO_4^- ; $R = \text{C}_6\text{H}_5$; $R' = \text{CH}_3$, C_6H_5 ; $R'' = \text{CH}_3$, C_6H_5 .

5. Прочие методы получения

Запатентован метод получения борониевых солей состава $[\text{H}_2\text{BL}_2]^+\text{X}^-$, где L=третичный амин, фосфан или нитрил; $X^- = \text{ClO}_4^-$ или BF_4^- , заключающийся в обработке боргидридов или амин-боранов перхлоратом или фторборатом трифенилметила в присутствии оснований^{161, 162}:

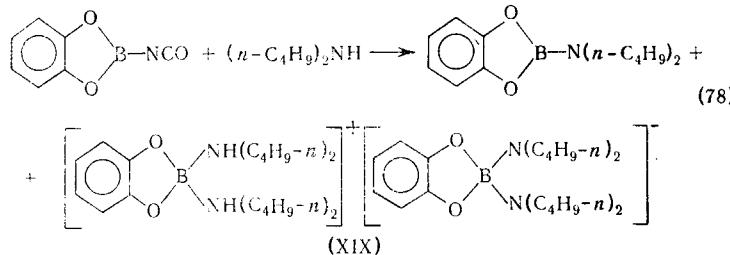


При кислотном гидролизе аддуктов пентаборана-9 с ТМЕД и $\text{B}_4\text{H}_8 \cdot \text{TMED}$ образуется катион



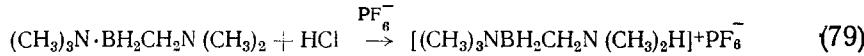
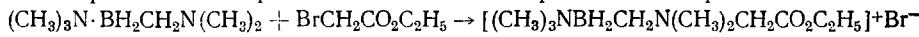
с количественным выходом. Тот же катион получается при гидролизе этих аддуктов в нейтральных условиях¹⁶⁶.

Лапперт и сотр.¹⁶³ при реакции двух молей дигидрофениламина с одним молем 2-изоцианато-1,3,2-бензодиоксабороната выделили комплекс состава $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{N}_2\text{B}$, устойчивый к пиролизу и алкоголизу. На основании данных ИК-спектра комплексу приписано строение борониевой соли (XIX):

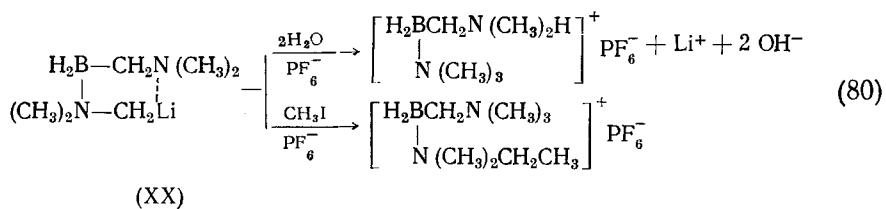


Борониевые соли $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NBH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{I}^-$ и $\{[\text{(CH}_3)_3\text{NBH}_2]_2\text{SCH}_3\}^+\text{I}^-$ были выделены при обработке $\text{H}_3\text{BN}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ соответственно иодистым метилом и пиридином или иодистым метилом и водой⁸⁰.

Описано получение ионных соединений бора (авторы относят их к борониевым солям) при взаимодействии триметиламина — диметиламино-метилборана с этилбромоацетатом или хлористым водородом^{71, 164}:



Подобные соединения также образуются при метилировании иодистым метилом или при гидролизе литиевого производного борана (XX) ^{71, 164}:

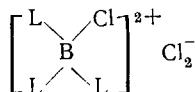


Двух- и трехвалентные катионные комплексы бора

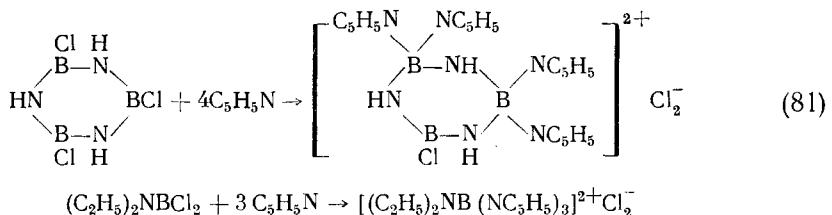
Как видно из предыдущего материала, достигнут значительный успех в разработке методов получения однозарядных катионных комплексов бора.

До недавнего времени почти ничего не было известно о катионных комплексах бора, имеющих заряд более +1. Первое упоминание об этом классе соединений относится к 1951 г., когда Сова ¹⁶⁵ сообщил о получении серии борониевых катионов с зарядом от 1+ до 3+. Однако автор не привел доказательств строения данных соединений. Лишь в последние три года появился ряд работ по получению двух- и трехзарядных катионных комплексов бора, в которых строение данных соединений подтвержено данными элементарного анализа, ИК-спектрами и данными по электропроводности.

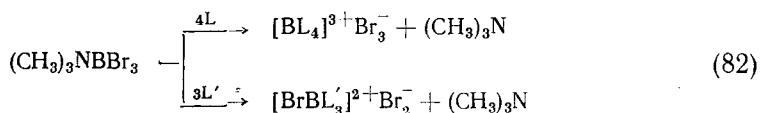
При взаимодействии треххлористого бора с различными первичными, вторичными и третичными аминами в бензоле получаются комплексы состава $\text{BCl}_3 \cdot 3\text{L}$ (L =амин) ¹⁶⁶⁻¹⁶⁸, которым приписали структуру двухвалентного катионного комплекса



Подобные комплексы получены при взаимодействии B -трихлорборазина и диэтиламинобордихлорида с избытком пиридина в бензоле или петролейном эфире при 0° ⁹⁹:



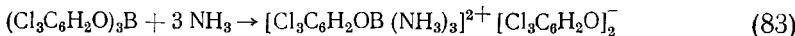
Трех- и двухвалентные комплексы бора были синтезированы при кипячении $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ с избытком пиридина или его производными ¹¹⁴:



где $\text{L}=4$ -этилпиридин; $\text{L}'=\text{пиридин}, 3\text{-бромпиридин}.$

Следует отметить, что полученные в реакциях трехбромистого бора с ароматическими и циклическими аминами комплексы $3C_5H_{10}NH \cdot BBr_3$, $3(C_6H_5)_2NH \cdot BBr_3$, а также комплексы $[(CH_3)_2N]_3B \cdot 3NH$ и $3(CH_3)_2NH \cdot BCi_3$ следует, по-видимому, рассматривать как двухвалентные катионные комплексы бора^{112, 145, 169}.

Синтезирован двухвалентный катионный комплекс, при взаимодействии *трист*-2,4,6-трихлорфенилбората с аммиаком⁹⁸.



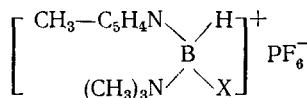
III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

Катионные комплексы бора представляют собой кристаллические вещества. Большинство из них не растворимо в углеводородных растворителях, четыреххлористом углероде и простых эфирах. Бороневые соли с небольшими анионами (Cl^- , NO_3^- , SO_4^- и т. д.) являются гигроскопичными веществами. Они заметно растворяются в галоидуглеводородах (хлороформе, хлористом метилене, дихлорэтане), ацетонитриле, ацетоне, спиртах и воде*, причем из последней некоторые соли кристаллизуются в виде гидратов^{89, 150}. Гидратационная вода легко удаляется сушкой в вакууме над пятиокисью фосфора или перекристаллизацией из ацетонитрила или хлороформа. Бороневые соли с большими анионами (PF_6^- , $B_{12}H_{12}^{2-}$ и т. д.) значительно хуже растворимы в органических растворителях и воде.

Бороневые соли, выделяемые из реакций, проводимых в хлороформе или четыреххлористом углероде, часто содержат от 0,2 до 0,9 моля растворителя^{75, 76, 136}.

Сoleобразная природа катионных комплексов бора подтверждается их способностью проводить ток в водных растворах^{89, 114}, органических растворителях^{56, 99, 102, 125, 145} или аминах⁵⁴. Ионная структура хлористого *бис*-(аммин)борония, $[H_2B(NH_3)_2]^+Cl^-$ и «диаммиаката тетраборана», $[H_2B(NH_3)_2]^+B_3H_8^-$, подтверждена также данными рентгеноструктурного анализа^{170–172}. Молекулярные веса этих комплексов определены в жидком аммиаке^{49, 173, 174}.

Катионные комплексы бора с асимметричным атомом бора должны существовать в оптически активных формах. После ряда неудачных попыток^{135, 150} были выделены оптически активные катионные комплексы^{60, 66, 175}:



где $X = Cl$, Br .

ЯМР-спектры катионных комплексов бора

ЯМР-спектры B^{11} катионных комплексов бора с двумя ВН связями представляют собой триплеты с соотношением интенсивности $1:2:1$ и величинами констант $J_{BH} = 90 \div 120$ $g\mu$ ^{39, 40, 58–60, 67, 72, 75, 76, 150, 176, 177}, спектры катионов с одной ВН связью состоят из симметричных дублетов с $J_{BH} = 134 \div 160$ $g\mu$ ^{60, 66, 67, 150}. Спектр *бис*-(триметилфосфин)борония состоит из квинкета ($0,5 : 4,4 : 5,5 : 4,4 : 0,5$)¹⁵⁰. Описаны также ПМР-спектры различных катионных комплексов бора^{40, 58–60, 66, 67, 69–73, 76, 88, 103, 128, 135, 147, 150, 151, 178}.

* Определена растворимость ряда бороневых солей в воде⁹⁰.

ИК и УФ-спектры катионных комплексов бора

В ИК-спектрах борониевых солей типа $[H_2BL_2]^+X^-$, (где L — основание Льюиса) имеется дублет в области $2380—2600\text{ см}^{-1}$, отвечающий валентным колебаниям BN-связей. Форма этого дублета оказывается симметричной для *бис*-арсиновых и *бис*-фосфиновых катионов, но асимметричной для *бис*-аминных катионов, причем полоса меньшей интенсивности лежит в области длинных волн. Частоты, обусловленные деформационными колебаниями BH_2 -группы, находятся в области $1065—1170\text{ см}^{-1}$. В дейтерозамещенном катионе $[D_2BL_2]^+$ частоты валентных и деформационных колебаний BD_2 -группы смещаются соответственно до $1900—1760$ и 915 см^{-1} . Катионы типа $[HB(R)L_2]^+$ имеют в области $2430—2600\text{ см}^{-1}$ синглэт значительно меньшей интенсивности, чем дублет BH_2 -группы^{22, 23, 40, 56—59, 67, 69—76, 143, 150, 158}.

Спектры комбинационного рассеивания боргидридов *бис*-(аммин)-борония и *бис*-(диметилсульфоксид) борония содержат по две полосы BH_2 -группы ($2371—2315, 2437—2422\text{ см}^{-1}$ ^{8, 41}).

Описаны ИК-спектры борониевых солей $(R'R''BL_2)^+X^-$, содержащие у атома бора различные заместители (R' и R'' = галоид, алкил, арил и др.)^{40, 54, 67, 88, 90, 99—101, 114, 123, 128, 144, 145, 163}, ИК-спектры комплексов Дильтея^{135, 159, 178—179}, а также УФ-спектры различных борониевых катионов^{40, 59, 76, 101, 102, 104, 114, 118, 135, 179}.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

Химические реакции катионных комплексов бора можно разделить на три группы:

1. Реакции, протекающие с разрушением борониевой соли (пиролиз, гидролиз и алкоголиз, реакции с основаниями).
2. Реакции, связанные с изменениями в борониевом катионе, но не приводящие к его разрушению (реакции замещения, реакции обмена лигандов).
3. Реакции анионов борониевых солей.

1. Реакции с разрушением борониевой соли

a. Термическая стабильность и пиролиз борониевых солей

Термическая стабильность борониевых солей зависит как от природы лигандов и заместителей у атома бора в катионе, так и от природы и размеров анионов. Михайлов⁴⁶ приводит следующий ряд закомплексованных с атомом бора оснований, расположенных в порядке уменьшения стабильности борониевых катионов: диамины > амины > фосфины > арсины > простые эфиры > сульфиды. В пределах каждого из перечисленных типов оснований устойчивость борониевого катиона определяется в основном пространственными факторами. Например, в случае аминных лигандов можно составить следующий ряд по убыванию термической стабильности борониевых солей⁵⁶:

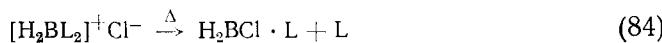


Если боргидрид *бис*-(аммин) борония, стабилен до 80° , то боргидриды *бис*-(метиламин) борония и *бис*-(диметиламин) борония устойчивы при комнатной температуре лишь в вакууме^{10, 23}.

На стабильность борониевых солей заметное влияние оказывает и размер заместителя у атома бора, с увеличением которого стойкость соли, как правило, падает. Так, хлористый этил-*бис*-(диметиламин) бороний

разлагается при комнатной температуре, а хлористый метил-бис-(диметиламин)бороний не изменяется в отсутствие влаги при этой же температуре¹⁴⁵.

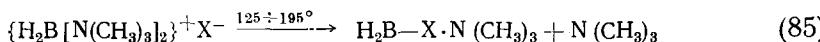
Размер и природа аниона также оказывают существенное влияние на термическую стабильность солей. Бороневые соли, образованные анионами слабых кислот, стабильны лишь при наличии во внутренней сфере катиона лиганд небольшого объема (NH_3 , CH_3NH_2)⁶¹. Бороневые соли с анионами сильных кислот отличаются большей стабильностью. Если бороневая соль $[(\text{CH}_3)_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{H}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2]^-$ разлагается при 10° , то ее хлорид устойчив в этих условиях⁵⁴. При образовании солей с анионами сильных кислот и объемными лигандами решающее значение для их устойчивости приобретает размер аниона, поскольку анионы небольшого размера способны вытеснить лиганд из катиона при повышенных температурах:



в то время как анионы большого размера ($\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$, PF_6^-) позволяют получать стабильные бороневые соли с такими лигандами, как триметиламин, диметилэтиламин, триэтиламин, 2,6-диметилпиридин^{58, 59, 140, 150}.

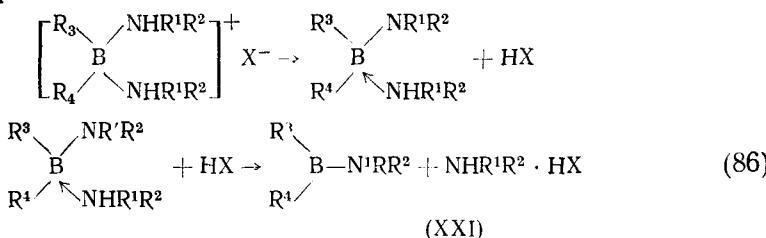
Для бороневых солей в зависимости от природы лиганд характерны два типа термических превращений.

Пиролиз бороневых солей с третичными аминами в качестве лиганд и анионами небольшого размера приводит к вытеснению амина из внутренней сферы катиона анионом и образованию комплексов аминов с производными борана^{138, 140, 150, 180}:

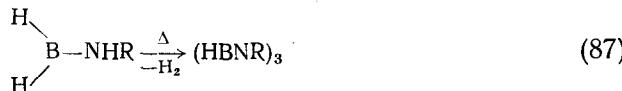


где $\text{X} = \text{Cl}$, Br , N_3 .

Другой тип термических превращений свойствен для бороневых солей, содержащих в катионе первичные и вторичные алифатические амины. При нагревании этих солей получаются аминобораны и производные циклоборазанов и боразолов, образование которых можно представить следующими уравнениями:



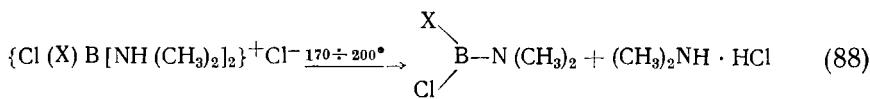
Если R^3 и $\text{R}^4 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, C_6H_5 , Cl , то пиролиз заканчивается на этой стадии. В случае $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ продукт (XXI) может циклизоваться с образованием циклоборазанов $(\text{H}_2\text{BNHR})_3$, или подвергаться дальнейшим превращениям, приводящим к производным боразолов:



Иллюстрацией к этой схеме могут служить приведенные ниже примеры превращений бороневых солей при нагревании.

Широкий интервал плавления бороневых солей $\{\text{Cl}(\text{X})\text{B}[\text{NH} \cdot (\text{CH}_3)_2]_2\}^+ \text{Cl}^-$, по-видимому, может быть объяснен их частичным раз-

ложением при нагревании. Эта реакция, приводящая к образованию аминоборанов, протекает гладко при 170—200°^{63, 88, 112, 143—145}.

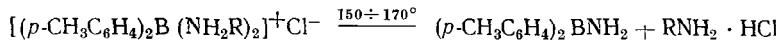


где X=H, Cl, Br, CH₃, C₆H₅.

Следует отметить, что введение объемных заместителей, связанных с бором, в катион борониевой соли приводит к снижению температуры, при которой начинается превращение^{81, 84}:



где R=CH₃, C₂H₅, i-C₄H₉.

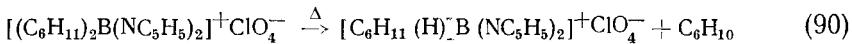


где R=C₂H₅, i-C₄H₉.

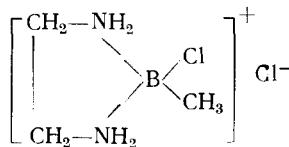
При разложении солей [H₂B(NH₂CH₃)₂]⁺X⁻ и [CH₃NH₂BH₂NHCH₃—BH₂NH₂CH₃]⁺X⁻, где X=BH₄ и Cl, при 100—125°, образуются 1,3,5-три-метилциклотриборазан и 1,3,5-триметилборазол^{157, 158, 181}.

Пиролиз диаммиакатов диборана и тетраборана при 180—190° приводит к образованию боразола^{47, 182}. N-Три-*n*-бутилборазол, бис-(*n*-бутиламино)боран и *n*-бутиламин-боран были выделены при термическом разложении этилмеркаптид-бис-(*n*-бутиламин) борония⁷⁷.

Совершенно иной вид термического превращения обнаружен при нагревании перхлората дициклогексил-бис-(пиридин) борония в CHCl₃. При этом образуется циклогексен и перхлорат циклогексил-бис-(пиридин) борония⁶⁷:

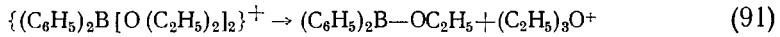


Пиролиз борониевой соли

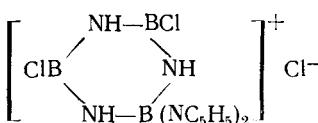
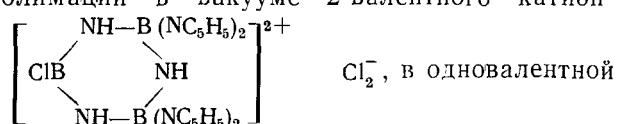


при 300° в присутствии хлористого водорода приводит к образованию метана и CH₃BCl₂ с незначительными выходами¹⁴⁸.

Описано также разложение дифенил-бис-(этоксид) борония¹⁰³:



и превращение⁹⁹ при сублимации в вакууме 2-валентного катион-ного комплекса бора



б. Гидролиз и алкоголиз

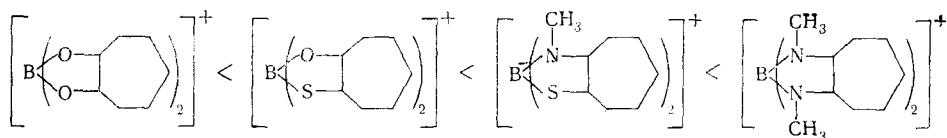
Гидролиз и алкоголиз борониевых солей являются важнейшими реакциями катионных комплексов бора.

Следует отметить, что большинство борониевых солей устойчивы к воде и кислотам, но достаточно быстро разрушаются под действием щелочей^{39, 56, 58, 66, 67, 69–71, 73–76, 88, 89, 114, 158}. Таким образом, эта реакция, очевидно, сводится к нуклеофильной атаке борониевого катиона.

Хотя не было систематического исследования отношения борониевых солей к гидролизу, рассмотрение литературного материала позволяет выделить ряд факторов, определяющих гидролитическую стабильность катионных комплексов бора.

Гидролитическая устойчивость борониевых солей, в первую очередь, определяется основностью лиганд в катионе. С увеличением основности лиганд соли становятся стабильнее. Так борониевые катионы, содержащие малоосновные тиоэфирные лиганды $[H_2B(SR_2)_2]^+$, легко гидролизуются водой*. Соли бис-(триалкиларсина)борония, $(H_2B(AsR_3)_2)^+X^-$ в которых лиганды более основны, уже могут быть перекристаллизованы из воды, но кипящая вода медленно их гидролизует. Катионы с еще более основными третичными фосфинами $[H_2B(PR_3)_2]^+$, устойчивы даже к кипящим минеральным кислотам, но медленно разлагаются в горячих щелочах. Бис-(амин)борониевые катионы, $[H_2B(NR_3)_2]^+$, не подвергаются воздействию концентрированных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) и 10%-ной щелочи даже при нагревании^{70, 140, 150}. Однако замена NR_3 в борониевом катионе на 4-метилпиридин приводит к резкому снижению гидролитической стабильности соли⁵⁸.

Аналогичная зависимость гидролитической устойчивости по отношению к щелочам при переходе к более основным лигандам обнаружена Муэттертисом^{136–138, 140–141} и для хелатных катионных комплексов бора:

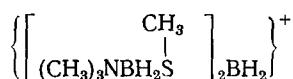


Скорость гидролиза борониевых катионов $[H_2BL_2]^+$, где L — производные пиридина, обратно пропорциональна относительной силе оснований¹¹⁴. Неожиданно повышенную стабильность к гидролизу проявляют борониевые соли с такими слабо основными лигандами, как диметилформамид и диметилацетамид⁷⁰ и N-окиси третичных оснований⁷³.

Михайлов и сотр.¹⁸³ на основании данных по сольволизу ряда хлоридов бис-(алкиламин)борониевых солей установили, что с увеличением объема молекул азотистых оснований гидролитическая устойчивость солей понижается в рядах:

* Однако описан устойчивый к кислотам и щелочам борониевый катион, содержащий CH_3

шигий $S-CH_3$ -группу, $[(CH_3)_2NBH_2SBH_2N(CH_3)_3]^+$. Его повышенную гидролитическую устойчивость Миллер и Роват⁶⁹ объясняют экранированием атома серы двумя $H_2BN(CH_3)_3$ -группами, которые изоэлектронны неопентильной группе. Катион



с меньшим экранированием атома серы гидролизуется водой.

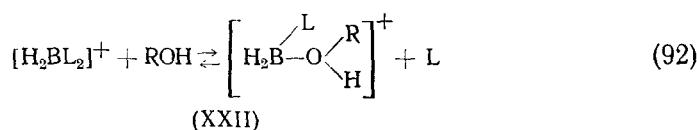
- а) $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 > \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 > n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2 > > n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$;
 б) $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH}$;
 в) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 > i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$;
 г) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 > i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 > \text{тетр.-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$.

Объемные или электроотрицательные заместители у атома бора понижают гидролитическую стабильность борониевых солей^{54, 56, 61, 112}. Так, устойчивость солей типа $\{(\text{Cl})\text{XB}[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]_2\}^+\text{Cl}^-$ уменьшается с увеличением объема заместителя X в следующем ряду^{88, 143, 147}: $\text{H} > \text{F} > \text{Cl} \sim \text{C}_6\text{H}_5$.

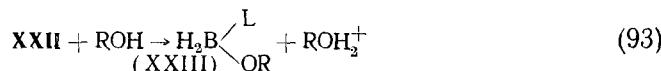
Природа аниона борониевой соли, по-видимому, также оказывает влияние на ее гидролитическую устойчивость. Борониевые соли с анионами слабых кислот, $(\text{CH}_3)_2\text{BH}_2^-$, SR^- , довольно легко подвергаются гидролизу^{23, 151}, в то время как анионы сильных кислот, особенно анионы больших размеров ($\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, PF_6^-), повышают гидролитическую устойчивость солей^{140, 150}.

Гидролитическая стабильность катионных комплексов бора зависит от величины положительного заряда катиона и понижается с его уменьшением¹¹⁴.

Механизм гидролиза борониевых солей до сих пор не ясен. По данным Михайлова и сотр.^{46, 183}, на первой стадии сольволиза борониевых солей $(\text{H}_2\text{BL}_2)^+\text{Cl}^-$, (где L — первичные и вторичные алифатические амины) происходит замещение одной молекулы амина молекулой воды или спирта:



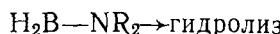
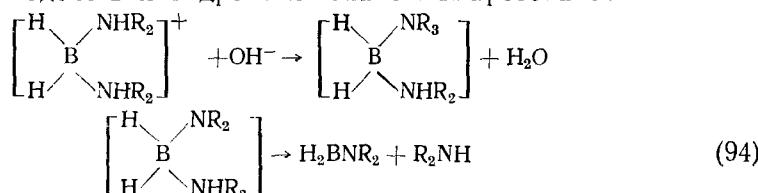
Образующийся смешанный катион (XXII) диссоциирует по связи O—H с образованием нейтрального комплекса окси- или алкоксиборана:



Соединение типа (XXIII) с большой скоростью претерпевает сольволиз с выделением водорода.

Как видно из этой схемы, возможность вытеснения лиганда на первой стадии будет определяться как основностью гидролизующего агента, так и прочностью связи бор — лиганд. Легкость же кислотной диссоциации катиона (XXII) на второй стадии будет зависеть и от природы входящего в него амина, и от основности среды. Кроме того скорость алковолиза уменьшается с увеличением объема молекулы спирта.

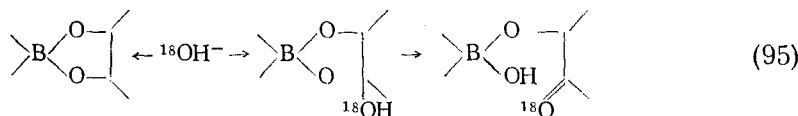
В случае щелочного гидролиза борониевых солей $[\text{H}_2\text{BL}_2]^+\text{X}^-$ (где L — первичные или вторичные амины), очевидно, нельзя исключать возможность взаимодействия гидроксил-иона с NH-протонами:



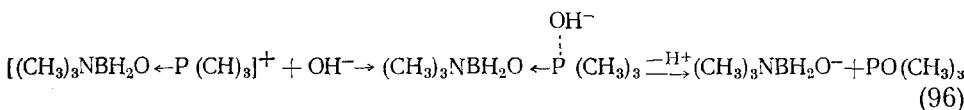
Однако последняя схема ставится под сомнение¹¹⁷.

Для щелочного гидролиза борониевых солей с катионами $[H_2BL_2]^+$ (где $L=PR_3, AsR_3, SR_2$), Муэттертис^{140, 150} предлагает другую схему, по которой начальной стадией процесса является атака гидроксил-ионом положительно заряженного гетероатома лиганда.

Интересно отметить, что в некоторых случаях возможна нуклеофильная атака гидроксил-ионом и более удаленного от бора атома^{136, 137}. При щелочном гидролизе борониевого кationa, включающего в качестве лиганд молекулы трополона, в среде, содержащей $H_2^{18}O$, происходит обогащение трополона¹⁸O, соответствующее $\frac{1}{2}$ максимально возможной величины. На основании этого Муэттертис полагает, что начальная стадия гидролиза заключается в атаке OH^- ионом не центрального атома бора, а углеродного атома, связанного с кислородом:



Аналогичная схема гидролиза предложена для борониевого кationa $[(CH_3)_3NBH_2O \leftarrow P(CH_3)_3]^+$:

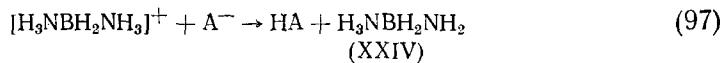


Эта реакция имеет третий порядок: первый по борониевому кationu, второй — по иону гидроксила⁷³.

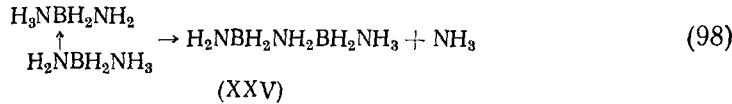
Таким образом, сейчас трудно представить себе общую схему гидролиза борониевых солей. Возможно, механизм реакции изменяется в зависимости от вида гидролизующего агента и природы борониевой соли.

в. Действие оснований на борониевые соли, содержащие в качестве лиганд амины.

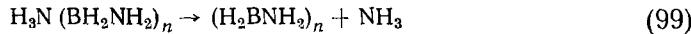
Опубликован ряд сообщений о получении аминоборанов или продуктов их полимеризации при действии сильных оснований на катионные комплексы бора. По-видимому, протекание реакции во всех случаях можно описать общей схемой, включающей на первой стадии отщепление основанием (A^-) протона у амина в борониевом кatione.



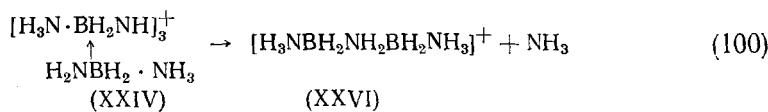
где A^- — основание [$C\equiv CH^-$, $-NH_2$, H^- , NH_2R ($R=H$, алкил)]. Образующийся аммин-аминоборан (XXIV) димеризуется с потерей молекулы аммиака:



Получившийся аммин-аминоборан (XXV) или продукт его дальнейшей конденсации может циклизоваться с удалением молекулы NH_3 :



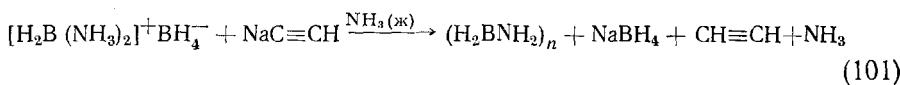
Другой путь образования циклоборазанов (H_2NBH_2)_n включает атаку атома бора в катионе *бис*-(аммин)борония аммин-аминобораном (XXIV):



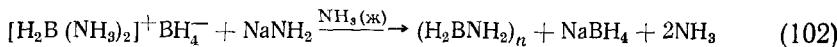
Борониевый катион (XXVI) с последующей отдачей протона основанию (A^-) (97) может удлиняться по вышеприведенной схеме (98) или циклизоваться с потерей молекулы аммиака по уравнению (99).

Приведенные ниже примеры иллюстрируют образование аминоборанов в реакциях борониевых солей с основаниями.

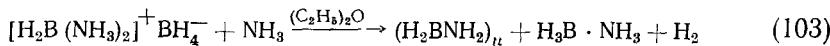
Ацетиленид натрия реагирует с боргидридом *бис*-(аммин)-борония с образованием аминоборанов в двух различных модификациях, одной из которых является циклотриборазан ($n=3$)¹⁸⁵.



Циклоборазаны состава $(H_2BNH_2)_n$, где $n=2, 3, 5$ синтезированы реакцией амида натрия с боргидридом *бис*-(аммин)борония¹⁸⁴.



«Диаммиакат дигорана», устойчивый в сухом эфире при комнатной температуре, быстро разлагается в присутствии незначительных количеств аммиака с образованием полимерного аминоборана³:

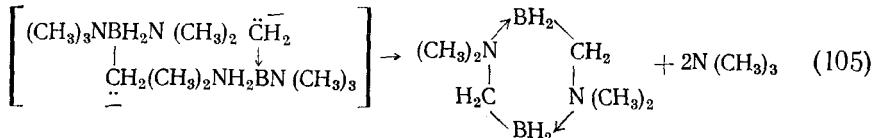
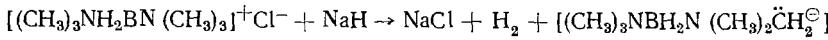


По-видимому, аналогично разлагается этилмеркаптид бис-(этиламин)борония в эфире под действием следов амина⁶¹:

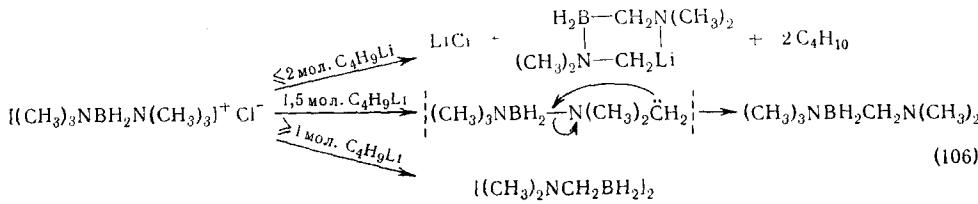


Реакции хлористого *бис*-(trimетиламин)борония с гидридом натрия¹⁸⁶ и бутиллитием¹⁶⁴, а также реакции ряда борониевых солей с металлическим натрием^{2, 50, 54} протекают с первоначальным элиминированием протона от атома азота или от алкильной группы амина.

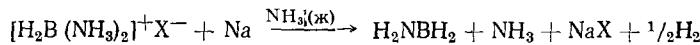
В результате реакции с гидридом натрия получается шестичленный борсодержащий гетероцикл с 5%-ным выходом. Образование этого продукта можно представить следующей схемой:



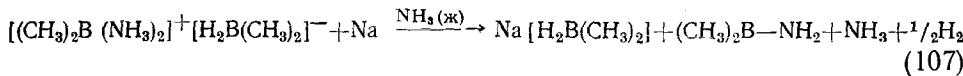
В реакции с бутиллитием в зависимости от соотношения реагентов образуется ряд продуктов^{71, 164}:



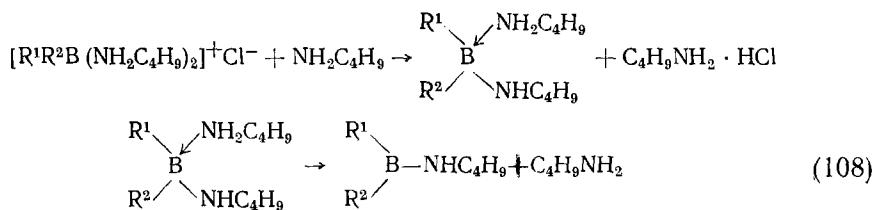
Реакции борониевых солей $[H_2B(NH_3)_2]^+X^-$ и $[(CH_3)_2B(NH_3)_2]^{+}\cdot[H_2B(CH_3)_2]^-$ с натрием в жидком аммиаке, приводят к аминоборанам * 2, 49, 54:



где $X^- = Cl^-, Br^-, BH_4^-, B_3H_8^-$.

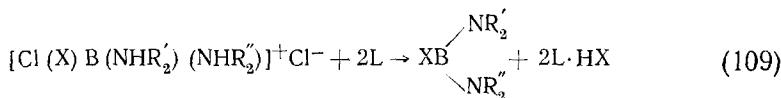


Борониевые соли, содержащие заместители у атома бора, также способны распадаться под влиянием аминов с образованием аминоборанов^{84, 86}:



где 1) $R^1 = R^2 = p\text{-CH}_3C_6H_4$; 2) $R^1 + R^2 = (CH_2)_6$

Следует отметить, что хлористый гексаметилен-бис-(*n*-бутиламин) бороний, не реагирует ни с CH_3NH_2 , ни с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. К сожалению, в литературе⁸⁶ не приведено никакого объяснения этому явлению. В то же время известно, что хлористый дихлор-бис-(диалкиламин) бороний¹¹² и хлор-фенил-бис-(диметиламин) бороний⁸⁸ гладко распадаются под действием $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$:



где $X = Cl, C_6H_5$; $L = (C_2H_5)_3N, (CH_3)_2NH$.

Следует также отметить, что описаны реакции иного типа, приводящие к превращению борониевого катиона. Так, комплекс $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\cdot\cdot\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, который, очевидно, является 2-валентным катионным комплексом бора, $\{\text{CIB}[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]_2\}^{2+}\text{Cl}_2^-$, превращается при действии триэтиламина в одновалентную борониевую соль $\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]_2\}^+\text{Cl}^{-1/2}$.

* Источником водорода в этих реакциях являются обладающие кислыми свойствами протоны аммиака. Это подтвердили Пери и сотр.⁶ при изучении реакции различных дейтеропроизводных «диаммиаката либорана» с натрием в жидким аммиаке.

г. Окисление борониевых солей

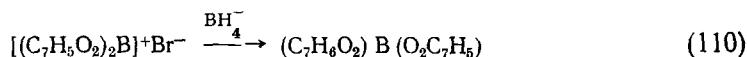
Борониевые соли, содержащие в качестве лиганд молекулы третичных аминов, чрезвычайно устойчивы к окислению. Они не изменяются при действии таких окисляющих агентов, как соли Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^+ , Au^{3+} бихромат калия, 30%-ный раствор перекиси водорода. Даже «царская водка» при 100° не разрушает катион $[\text{H}_2\text{B}(\text{NR}_3)_2]^+$, а лишь превращает его вmonoхлорпроизводное $\text{HB}(\text{Cl})\text{B}(\text{NR}_3)_2$ ^{58, 140, 150, 164}. Описаны случаи окисления борониевых солей перманганатом калия^{58, 128} и N-окисью триметиламина¹⁰⁶.

д. Восстановление борониевых солей

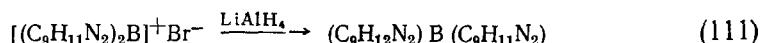
В настоящее время известно очень мало примеров восстановления борониевых солей. Сообщалось о получении боразанов при действии LiBH_4 на $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_2\text{R})_2]^+\text{Cl}^-$ ^{4, 56, 62}.

Единственным продуктом, выделенным при восстановлении $[(\text{CH}_3)_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Br}^-$ водородом при 120° и давлении 3200 ат., оказался бромистый аммоний⁵⁴.

Описано восстановление катионного комплекса бора, содержащего в качестве лиганд трополон:



Аналогично восстанавливается алюмогидридом лития бромид бис-(N,N-диметиламинотрополонимин)борония:



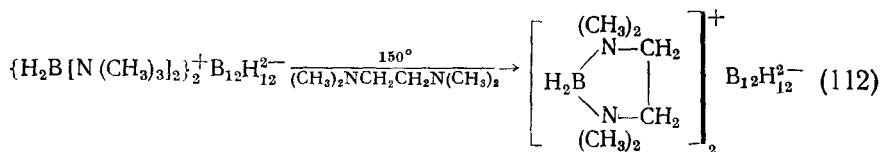
Оба этих борониевых катиона устойчивы к полярографическому восстановлению^{136, 140}.

2. Реакции в катионе

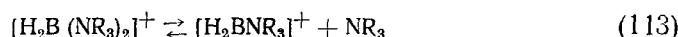
а. Обменные реакции лиганд

Лиганды, находящиеся внутри борониевого катиона, могут быть вытеснены более сильными основаниями без разрушения комплекса. Миллер и Муэттертис^{140, 150} приводят следующий ряд оснований, расположенных в порядке уменьшения легкости обмена лиганд в катионах борониевых солей: сульфиды > арсины > фосфины > амины > диамины. В том же направлении увеличиваются донорные свойства этих оснований.

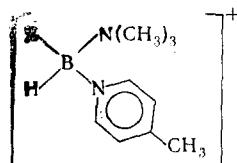
Стерические эффекты заместителей в основаниях также оказывают существенное влияние на возможность вытеснения лиганд из катиона. Например, замещение диметилсульфида в $\{\text{H}_2\text{B}[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2\}^+\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ осуществляется быстро при комнатной температуре триметиламином, α, α' -дипиридилом и N,N-диметилпиперазином, тогда как N-метилпирдин и этилдиметиламин оказываются неспособными вытеснить диметилсульфид. Вытеснение третичных аминов диаминалами протекает при повышенной температуре (до $\sim 150^\circ$):



Как полагает Муэттертис, первой стадией реакции является диссоциация,



поскольку образование переходного состояния по $S_N 2$ механизму маловероятно из-за пространственных затруднений. Однако, отсутствие рецимизации оптически активного борониевого катиона

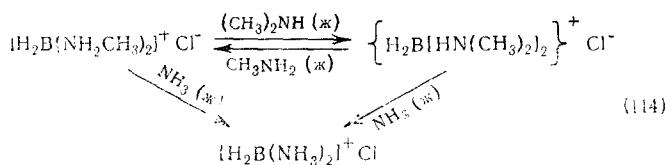


как при комнатной температуре, так и при 100°, вызывает сомнение в возможности обратимой диссоциации одного из лиганд у бора⁶⁶.

Описаны примеры замещения триметиламина в катионе на пиридин или его производные при 100–110°⁵⁸.

Слабое основание — 4-ацетилпиридин оказалось неспособным вытеснить молекулу триметиламина из катиона при кипячении в бензоле в течение 4 часов⁵⁸. Интересно отметить, что сравнительно сильное основание триметиламин не вытесняет N-окись пиридина из борониевого катиона при 50°⁷³.

Обмен лиганд первичных и вторичных аминов в борониевых солях с небольшими анионами (Cl^- , BH_4^-) протекает в мягких условиях⁵⁴. Так, катионы $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2]^+$ и $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$ подвергаются реакциям обмена лиганд при растворении в жидкому аммиаке или жидким аминах²³:

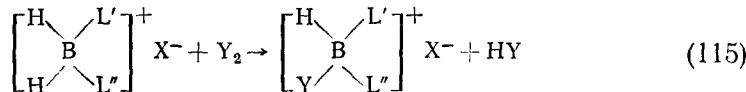


Поскольку в этих солях при низкой температуре не происходит диссоциации амина из борониевого катиона, то можно допустить в этом случае протекание реакций обмена лиганд по $S_N 2$ -механизму.

Попытки замещения лиганд в двух- или трехвалентных борониевых катионах другими аминами привели к разложению продуктов или возвращению исходных соединений¹¹⁴.

б. Реакции замещения атомов водорода в катионе $[\text{H}_2\text{BL}_2]^+$

При действии хлора или брома на растворы борониевых солей $[\text{H}_2\text{BL}_2]^+\text{X}^-$ в воде^{138, 140, 150, 154} или хлористом метилене^{60, 66} происходит замещение одного атома водорода, связанного с бором на галоид. Однако хлорирование в воде идет медленно даже при 90°.



где $\text{X}=\text{I}, \text{Cl}$; $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}$.

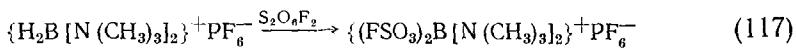
При действии на борониевые соли $[\text{H}_2\text{B}(\text{NR}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ таких реагентов, как «царская водка», NCl_3 и SF_5Cl образуютсяmonoхлорзамещенные катионы $[\text{H}(\text{Cl})\text{B}(\text{NR}_3)_2]^+$.

Реакция иодирования борониевых солей не идет ни с иодом, ни с одноклористым иодом. В последнем случае при 80° оба атома водорода замещаются на хлор:



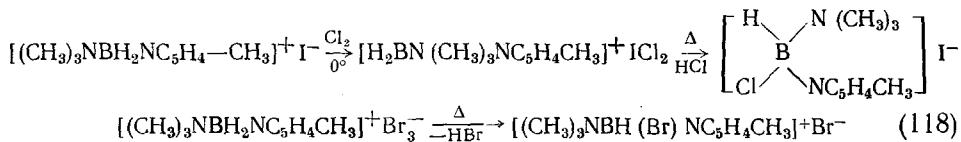
При пропускании фтора в токе азота через водный раствор $\{H_2B[N(CH_3)_3]_2\}^+$ при 0° получаются моно- и дифторированные катионы $\{(F)HB[N(CH_3)_3]_2\}^+$ и $\{F_2B[N(CH_3)_3]_2\}^+$. При фторировании в присутствии иона хлора образуется смешанный катион $\{Cl(F)B[N(CH_3)_3]_2\}^+$.

Пероксидсульфурилфторид замещает оба атома водорода в катионе борониевой соли:

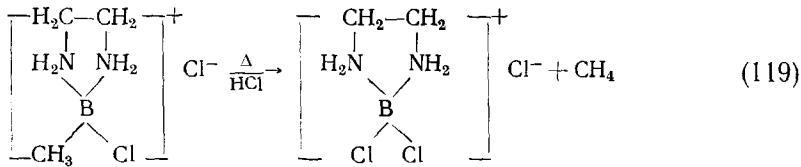


Как полагают Миллер и Муэттертис, механизм вышеприведенных реакций является радикальным. Однако Рушкевич и сотр.⁶⁶ на основании данных по хлорированию борониевой соли $[(CH_3)_3NBH_2NC_5H_4CH_3]^+I^-$ в CH_2Cl_2 при низкой температуре и в отсутствие света предполагают, что механизм реакции галоидирования борониевых катионов заключается в электрофильной атаке связи BH молекулой галогенида.

Галоидзамещенные катионы получаются и при нагревании полигалоидных борониевых солей⁶⁶:

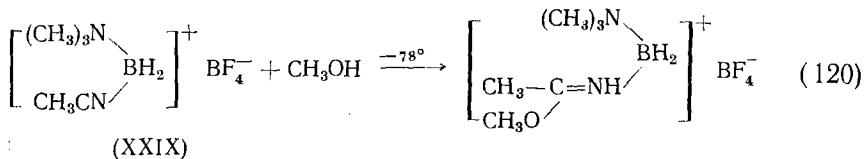


Описано также замещение на хлор метильной группы, связанной с атомом бора в катионном комплексе, при нагревании последнего с хлористым водородом. Однако не указаны условия реакции и свойства конечного продукта¹⁴⁸:



При взаимодействии $[(CH_3)_3NBH_2N(CH_2)_2CH_2SCH_3]^+$ с иодистоводородной кислотой образуется $\{[(CH_3)_3N]_2BH_2\}^+$ ⁷⁰.

Следует отметить, что в настоящее время описаны химические превращения катионов в комплексах бора, содержащих в катионе в качестве лиганда лишь молекулы аминов. Единственным исключением, по-видимому, является реакция борониевой соли (XXIX), содержащей в качестве лиганда ацетонитрил, с метиловым спиртом¹⁸⁷:



3. Реакции анионов борониевых солей

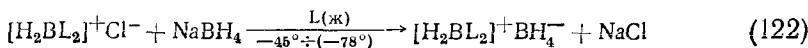
Реакции обмена анионов в борониевых солях широко используются для идентификации этих соединений и модификации их свойств. Так, при обработке боргидрида *бис*-(аммин)борония хлористым или бромистым аммонием в жидким амиаке получены хлористый и бромистый *бис*-(аммин)бороний²:



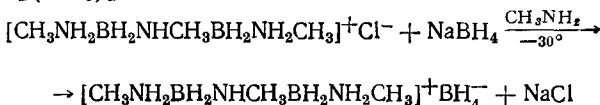
где X=Cl, Br.

При действии эфирных или водных растворов галогеноводородов (HCl, HBr) на борониевые соли, содержащие анионы BH_4^- ^{2, 3, 22, 41}, B_3H_8^- ⁴⁹, $\text{H}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ⁵⁴ получаются соответствующие галогениды.

Обратная реакция — замена иона хлора на боргидридный анион — осуществлена при взаимодействии боргидрида натрия с хлористыми борониевыми солями в жидких аминах^{23, 158}:



где L=CH₃NH₂(CH₃)₂NH.



Меркаптид-ион замещается на ион хлора при обработке меркаптидов борония хлористым водородом⁶¹ или хлористым бензилом^{61, 79}. Галогениды борониевых солей при обработке перхлоратами аммония или металлов (Ag⁺, K⁺, Na⁺) как в воде, так и в органических растворителях, превращаются в соответствующие перхлораты^{67, 74–76, 90, 100–101, 103, 135}. Гексафторфосфаты^{58–60, 67, 70–73, 76, 80, 114, 136, 139, 141, 150, 151}, гексафторарсинаты^{58, 66, 114}, тетрафенилборанаты^{56, 58, 59, 89} осаждаются при действии на водные или спиртовые растворы галогенидов борониевых солей соответствующих солей аммония, натрия, калия.

Хлориды борониевых солей реагируют с хлоридами железа^{56, 78, 88, 115, 116, 135, 143–145, 158}, алюминия^{56, 135}, олова^{1, 83, 116, 135}, сурьмы^{63, 135}, золота^{1, 150, 152}, платины^{1, 145}, цинка, кадмия, ртути^{1, 58, 66, 188} с образованием солей с комплексными анионами. Обработка спиртовых растворов борониевых солей, содержащих анионы FeCl₄⁻, SnCl₆²⁻, 70%-ной хлорной кислотой приводит к получению соответствующих перхлоратов¹³⁵, а в реакциях KPF₆ или NaB(C₆H₅)₄ с борониевыми солями, имеющими анионы BF₄⁻, BH₄⁻, образуются гексафторфосфаты или тетрафенилборонаты^{40, 128}.

При использовании ионообменных смол или реакцией хлоридов борониевых солей с окисью серебра в воде получаются катионные комплексы бора, содержащие гидроксил-ион и являющиеся сильными основаниями. При действии на эти комплексы кислот синтезированы борониевые соли с различными анионами^{89, 150, 152, 155, 180}. Обменными реакциями получены также борониевые соли, содержащие анионы: B₉H₁₄⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, Br₃⁻, N₃⁻, SSP(SH₃)₂²⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, C(SCN)₄(NH₃)₂⁻, (NC)₂C—CHC—(CN)₂⁻ и др.^{58, 136, 150, 189}. Описано также несколько реакций борониевых солей, связанных с превращениями в анионе. При пропускании SO₂ через спиртовый раствор дииодиодаата *бис*-(1,3-дикетонато)борония получен соответствующий иодид¹³⁵. Количественное превращение борониевых солей с анионами I₃⁻, Br₃⁻, I₂Cl⁻ в соответст-

вующие галогениды проходит при обработке их $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, ацетоном или олефином⁶⁶. При взаимодействии тетрафторбората дифторо-[тетракис-(диметиламино)этилен]борония с фенилмагнийбромидом образуется тетрафенилборонат соответствующего катиона⁴⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Dilley, Ann., **344**, 300 (1906).
2. D. R. Schultz, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4 (1958).
3. S. G. Shore, R. W. Parry, Там же, **80**, 8 (1958).
4. S. G. Shore, R. W. Parry, Там же, **80**, 12 (1958).
5. R. W. Parry, S. G. Shore, Там же, **80**, 15 (1958).
6. S. G. Shore, R. R. Girardot, R. W. Parry, Там же, **80**, 20 (1958).
7. R. W. Parry, G. Kodama, D. R. Schultz, Там же, **80**, 24 (1958).
8. R. C. Taylor, D. R. Schultz, A. R. Emery, Там же, **80**, 27 (1958).
9. E. R. Alton, J. C. Carter, C. Cluff, A. R. Emery, C. W. Heitsch, R. W. Parry, R. C. Taylor, C. E. Nordmann, G. Kodama, S. G. Shore, C. R. Peters, C. Reimann, I. R. Weaver, M. Yamauchi, U. S. Dept. Com., Office Tech. Service, P. R. Rept. 161080, p. 178 (1959); C. A., **55**, 17327 (1961).
10. A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, N. Y., Cornell Univ. Press, Ithaca, 1933.
11. В. Джерард, Химия органических соединений бора, М., «Химия», 1966, стр. 190.
12. R. W. Adams, A. R. Siedle, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, Intersc. Publ., 1964, стр. 488.
13. H. Steinberg, A. L. McCloskey, Progress in Boron Chemistry, v. 1, Pergamon Press, 1964, стр. 100.
14. К. Ниценко, Дж. Даусон, Химия боразотных соединений, «Мир», М., 1968, стр. 42.
15. H. Steinberg, R. J. Brotherton, Organoboron Chemistry, v. 2, Boron-nitrogen and Boron-phosphorous Compounds, Intersc. Publ., 1966, стр. 458.
16. A. Hajos, Komplexe Hydride und ihre Anwendung in der organischen Chemie, Berlin, Deutscher Verl. der Wissenschaften, 1966, стр. 54.
17. Б. М. Михайлов, Химия бороводородов, «Наука», М., 1967, стр. 243.
18. E. L. Muetterties, The Chemistry of Boron and its Compounds, N. Y., 1967.
19. А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич, Химия гидридов, «Химия», Л., 1969, стр. 219.
20. В. Д. Шелудяков, Катионные комплексы бора, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1964.
21. W. N. Lipscomb, Boron Hydrides, New York — Amsterdam, W. A. Benjamin Inc., 1963.
22. O. T. Beachley, Inorg. Chem., **4**, 1823, (1965).
23. M. Inoue, C. Kodama, Там же, **7**, 430 (1968).
24. S. G. Shore, C. L. Hall, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5346 (1966).
25. H. C. Brown, P. F. Stehle, P. A. Tiernay, Там же, **79**, 2020 (1957).
26. J. F. Eastham, Там же, **89**, 2237 (1967).
27. S. G. Shore, C. L. Hall, Там же, **89**, 3947 (1967).
28. A. Stock, E. Kuss, Ber., **56**, 789 (1923).
29. S. G. Shore, K. W. Boeddeker, Inorg. Chem., **3**, 914 (1964).
30. W. H. Schechter, S. L. Walters, Am. pat. 2708152 (1955); C. A., **49**, 11969f (1955).
31. E. Wiberg, H. Michaud, Naturforsch., **9b**, 497 (1954).
32. J. M. Marhlout, Am. pat. 3437456 (1965); C. A., **71**, 4989f (1969).
33. A. Stock, E. Pohland, Ber., **58**, 657 (1923).
34. E. Wiberg, Chem. Ber., **69**, 2816 (1936).
35. H. I. Schlesinger, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., **60**, 290 (1938).
36. A. B. Burg, Там же, **69**, 747 (1947).
37. G. W. Schaeffer, M. D. Adams, F. J. Koeng, Там же, **78**, 725 (1956).
38. S. G. Shore, R. W. Parry, Там же, **77**, 6084 (1955).
39. S. G. Shore, C. W. Hickam, Y. D. Cowles, Там же, **87**, 2755 (1965).
40. N. Wiberg, J. W. Ruchler, Ber., **96**, 3000 (1963).
41. G. E. MacAchan, S. G. Shore, Inorg. Chem., **4**, 125 (1965).
42. W. L. Jolly, T. Schmitt, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4282 (1966).
43. W. L. Jolly, T. Schmitt, Inorg. Chem., **6**, 344 (1967).
44. H. C. Brown, W. J. Wallace, Abstr. 142nd Meeting, Am. Chem. Soc., стр. 9N, Atlantic city (sept. 1962), из кн. R. M. Adams, A. R. Siedle, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, N. Y., 1964, стр. 489.
45. Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Б. М. Михайлов, ДАН, **152**, 888 (1963).

46. Б. М. Михайлов. Химия бороводородов, «Наука», М., 1967, стр. 340.
47. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, Ber., **63B**, 2927 (1930).
48. G. Kodama, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1007 (1957).
49. G. Kodama, R. W. Parry, Там же, **82**, 6250 (1960).
50. R. Schaeffer, F. Tebbe, C. Phillips, Inorg. Chem., **3**, 1475 (1964).
51. L. J. Edwards, W. V. Hough, M. D. Ford, 16 Congr. Intern. chim. pure et. appl., Paris, 1957, стр. 475; C. A., **54**, 15062 (1960).
52. R. W. Parry, L. J. Edwards, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3554 (1959).
53. W. V. Hough, M. D. Ford, G. T. Heffernan, L. J. Edwards, U. S. At. Energy Comm., CCC — 1024 — TR — 274; C. A., **55**, 18414 (1961).
54. P. C. Moews, P. W. Parry, Inorg. Chem., **5**, 1552 (1966).
55. H. I. Schlesinger, L. Horvits, A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **58**, 409 (1936).
56. H. Noth, H. Beyer, H. J. Veiter, Ber., **97**, 110 (1964).
57. G. E. Ruschkewitsch, Adv. Chem. Ser., **42**, 54 (1964).
58. K. C. Nainan, G. E. Ruschkewitsch, J. Am. Chem. Soc., **91**, 330 (1969).
59. K. C. Nainan, G. E. Ruschkewitsch, Inorg. Chem., **7**, 1316 (1968).
60. G. E. Ruschkewitsch, J. M. Garrett, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4240 (1967).
61. В. Д. Шелудяков, Т. А. Щеголева, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 632.
62. H. Nöth, H. Beyer, Angew. Chem., **71**, 383 (1959).
63. H. Nöth, Там же, **74**, 506 (1962).
64. H. Nöth, Там же, **72**, 638 (1960).
65. H. Nöth, H. Beyer, Ber., **93**, 1078 (1960).
66. G. E. Ruschkewitsch, J. M. Garrett, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7234 (1968).
67. J. E. Douglass, G. R. Roehrig, Оп.-Ноута, J. Organometall. Chem., **8**, 421 (1967).
68. G. E. Ruschkewitsch, W. W. Lochmaier, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6260 (1968).
69. R. J. Rowatt, N. E. Miller, Там же, **89**, 5509 (1967).
70. N. E. Miller, D. L. Reznicek, R. J. Rowatt, K. R. Lundberg, Inorg. Chem., **8**, 862 (1969).
71. N. E. Miller, D. L. Reznicek, Там же, **8**, 275 (1969).
72. G. L. Smith, H. C. Kelly, Там же, **8**, 2000 (1969).
73. N. E. Miller, Там же, **8**, 1693 (1969).
74. J. E. Douglass, J. Am. Chem. Soc., **84**, 121 (1962).
75. J. E. Douglass, Там же, **86**, 5431 (1964).
76. G. E. Ruschkewitsch, Там же, **89**, 3145 (1967).
77. Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 366.
78. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, ДАН, **145**, 340 (1962).
79. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 816.
80. K. L. Lundberg, R. J. Rowatt, N. E. Miller, Inorg. Chem., **8**, 1336 (1969).
81. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1482.
82. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Там же, **1960**, 1590.
83. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Там же, **1961**, 1913.
84. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, ДАН, **154**, 1128 (1964).
85. Т. А. Щеголева, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 714.
86. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Л. В. Тарасова, ДАН, **160**, 515 (1965).
87. H. Noth, Naturforsch., **16b**, 471 (1961).
88. H. Noth, S. Lukas, P. Schweizer, Chem. Ber., **98**, 962 (1965).
89. L. Banford, G. E. Coates, J. Chem. Soc., **1964**, 3564.
90. H. Holzapfel, P. Nenning, G. Kerns, C. Tuscheck, Ztschr. Chem., **7**, 467 (1967).
91. W. Gerrard, M. F. Lappert, R. Schafferman, J. Chem. Soc., **1957**, 3828.
92. P. B. Bridley, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1956**, 1540.
93. S. H. Dandegaonker, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1957**, 2893.
94. S. H. Dandegaonker, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1957**, 2872.
95. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silver, Там же, **1956**, 3285.
96. J. D. Edwards, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1955**, 1471.
97. E. W. Abel, J. D. Edwards, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1957**, 501.
98. T. Colclough, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1956**, 3006.
99. M. F. Lappert, G. Srivastava, Там же, A, **1967**, 602.
100. J. M. Davidson, C. M. French, Chem. a Ind., **1959**, 750.
101. J. M. Davidson, C. M. French, J. Chem. Soc., **1962**, 3364.
102. J. M. Davidson, C. M. French, Там же, **1958**, 114.
103. R. B. Moodie, B. Ellul, T. M. Conner, Chem. a Ind., **1966**, 767.

104. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. Chem. Soc., A1966, 1026.
105. W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, Chem. a. Ind., 1958, 292.
106. R. Köster, Y. Morite, Ann., 704, 70 (1967).
107. W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, J. Chem. Soc., 1962, 113.
108. E. Wiberg, A. Bolz, P. Buchhoit, Ztschr. anorg. allg. Chem., 256, 285 (1948).
109. E. Wiberg, K. Schuster, Там же, 213, 77, 89 (1933).
110. E. Wiberg, W. Sutierlin, Там же, 256, 285 (1948).
111. C. A. Brown, R. C. Osthoff, J. Am. Chem. Soc., 74, 2340 (1952).
112. H. Nöth, P. Schweizer, F. Ziegelgaensberger, Chem. Ber., 99, 1089 (1966).
113. J. F. Brown, J. Am. Chem. Soc., 74, 1219 (1952).
114. C. W. Makosky, G. L. Galloway, G. E. Ryschewitsch, Inorg. Chem., 6, 1972 (1967).
115. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Изв. АН ССРР, ОХН, 1962, 1698.
116. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Там же, 1964, 2165.
117. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Н. С. Федоров, В. Д. Шелудяков, Некоторые вопросы органической химии, изд. Казанского университета, 1964, стр. 71.
118. E. L. Muettterties, J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 182 (1960).
119. A. Fratiello, R. E. Schuster, Inorg. Chem., 7, 1581 (1968).
120. N. N. Greenwood, B. H. Robinson, J. Chem. Soc., A, 1967, 511.
121. K. J. Wynne, W. L. Jolly, Inorg. Chem., 6, 107 (1967).
122. A. P. Zuur, J. I. Van Houte, W. Z. Groeneveld, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 87, 755 (1968).
123. C. D. Schmidbach, I. J. Ahmed, Inorg. Chem., 8, 1414 (1969).
124. C. D. Schmidbach, I. J. Ahmed, J. Chem. Soc., A, 1969, 3008.
125. I. J. Ahmed, C. D. Schmidbach, Inorg. Chem., 8, 1411 (1969).
126. E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc., 82, 4163 (1960).
127. E. L. Muettterties, F. N. Tebbe, Inorg. Chem., 7, 2663 (1968).
128. N. Wiberg, I. W. Büchler, J. Am. Chem. Soc., 85, 243 (1963).
129. S. Lukas, Dissertation, München, 1962.
130. J. Goubeau, M. Rahtz, H. I. Becher, Ztschr. anorg. allg. Chem., 275, 161 (1954).
131. W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, J. Chem. Soc., 1960, 5168.
132. N. N. Greenwood, K. Wade, Там же, 1960, 1130.
133. И. И. Печалин, Г. М. Панченко, ЖФХ, 41, 682 (1967).
134. A. Fratiello, T. P. Onak, R. E. Schuster, J. Am. Chem. Soc., 90, 1194 (1968).
135. A. Barabas, E. Isfan, M. Roman, M. Paraschiv, E. Romas, A. T. Balaban, Tetrahedron, 24, 1133 (1968).
136. E. L. Muettterties, C. W. Wright, J. Am. Chem. Soc., 86, 5132 (1964).
137. E. L. Muettterties, C. W. Wright, Там же, 87, 21 (1965).
138. E. L. Muettterties, Angew. Chem., 77, 264 (1965).
139. E. L. Muettterties, Ам. пат. 3177240 (1963); C. A., 63, 14776b (1965).
140. E. L. Muettterties, Pure Appl. Chem., 10, 53 (1965).
141. E. L. Muettterties, H. Roessky, C. W. Wright, J. Am. Chem. Soc., 88, 4856 (1966).
142. E. L. Muettterties, Ам. пат. 3336380 (1963); C. A., 69, 2582q (1968).
143. H. Nöth, W. A. Dorochov, P. Fritz, E. Pfab, Ztschr. anorg. allg. Chem., 318, 293 (1962).
144. H. Nöth, S. Lukas, Ber., 95, 1505 (1962).
145. H. Nöth, P. Fritz, Ztschr. anorg. allg. Chem., 322, 297 (1963).
146. H. Nöth, W. Schraegle, Ber., 97, 2218 (1964).
147. H. Nöth, H. Vahrenkamp, Там же, 99, 2757 (1966).
148. J. Goubeau, A. Zappel, Ztschr. anorg. allg. Chem., 279, 38 (1955).
149. J. E. Milks, G. M. Kennerly, J. H. Polevy, J. Am. Chem. Soc., 84, 2529 (1962).
150. N. E. Miller, E. L. Muettterties, Там же, 86, 1033 (1964).
151. H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muettterties, Там же, 85, 3885 (1963).
152. N. E. Miller, Ам. пат. 3217023 (1962); C. A., 64, 3103d (1966).
153. N. E. Miller, Ам. пат., 3314990 (1961); C. A., 67, 99645g (1967).
154. N. E. Miller, Пат. ФРГ, 1235912 (1963); C. A., 67, 218244 (1967).
155. N. E. Miller, Франц. пат., 1394178 (1962), C. A., 63, 15897a (1965).
156. N. E. Miller, N. C. Miller, E. L. Muettterties, Inorg. Chem., 3, 866 (1964).
157. O. T. Beachley, Там же, 7, 701 (1968).
158. O. T. Beachley, Там же, 6, 870 (1967).
159. A. T. Balaban, A. Arsene, J. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv, E. Roman, Tetrahedron Letters, 1965, 9317.
160. A. Barabas, A. T. Balaban, Там же, 1965, 3925.
161. S. F. Stafiej, D. A. Carvalho, Ам. пат., 3296274 (1964); C. A., 66, 85700p (1967).

162. S. F. Stafiej, E. A. Tukas, Am. pat., 3305555 (1964); C. A., 68, 95705z (1968).
163. M. F. Lappert, H. Pyszora, M. Rieber, J. Chem. Soc., 1965, 4256.
164. N. E. Miller, J. Am. Chem. Soc., 88, 4284 (1966).
165. F. J. Sowa, Am. pat. 2655524 (1953); C. A., 48, 13710f (1954).
166. S. Prasad, N. Prasad Singh, Ztschr. anorg. allg. Chem., 346, 217 (1966).
167. S. Prasad, N. Prasad Singh, J. Proc. Inst. Chemists (India), 38, 22 (1966); C. A., 64, 17023a (1966).
168. S. Prasad, N. Prasad Singh, Ztschr. anorg. allg. Chem., 350, 332 (1967).
169. A. R. Johnson, J. Phys. Chem., 16, 1 (1912).
170. C. E. Nordmann, C. R. Peters, J. Am. Chem. Soc., 81, 3551 (1959).
171. C. E. Nordmann, C. Reimann, C. R. Peters, Adv. Chem. Ser., 32, 204 (1961).
172. C. R. Peters, C. E. Nordmann, J. Am. Chem. Soc., 82, 5758 (1958).
173. B. Z. Egan, S. G. Shore, Там же, 83, 4717 (1961).
174. J. R. Weaver, S. G. Shore, R. W. Parry, J. Chem. Phys., 29, 1 (1958).
175. G. R. Ryschkewitsch, S. Lawrence, C. Makosky, G. L. Galloway, Chem. Eng. News, 45, 48 (1967).
176. T. P. Onak, I. Shapiro, J. Chem. Phys., 32, 952 (1960).
177. C. W. Heitsch, Inorg. Chem., 4, 1019 (1965).
178. N. M. D. Brown, P. Pladon, J. Chem. Soc., 1969, A, 526.
179. A. Arsene, A. T. Balaban, J. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv, C. N. Renea, Spectrochim. acta A, 23, 1373 (1967).
180. N. E. Miller, B. L. Chamberland, E. L. Muettterties, Inorg. Chem., 3, 1064 (1964).
181. T. C. Bissot, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., 77, 3481 (1955).
182. A. Stock, E. Poland, Ber., 59, 2215 (1926).
183. Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Б. М. Михайлов, ЖХ, 35, 1066 (1965).
184. K. W. Böddeker, S. Shore, R. K. Bunting, J. Am. Chem. Soc., 88, 4396 (1966).
185. S. G. Shore, C. W. Hickam, Inorg. Chem., 2, 638 (1962).
186. N. E. Miller, E. L. Muettterties, Там же, 3, 1196 (1964).
187. S. F. Stafiej, E. A. Takacs, Am. pat., 3341582 (1964); C. A., 68, 68486X (1968).
188. G. E. Coates, D. Ridley, J. Chem. Soc., 1964, 166.
189. S. F. Stafiej, E. A. Takacs, Am. pat., 3383399 (1964); C. A., 69, 4989t (1968).

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