

УДК 547.244

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА АЛЛИЛБОРАНОВ

Б. М. Михайлов

Рассмотрены методы синтеза и химические свойства аллильных соединений бора различного типа, их применение в органической химии, в том числе применение для синтеза 1-бораадамантановых и адамантановых соединений.

Библиография — 148 ссылок

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1102
II. Методы получения	1103
III. Перманентная аллильная перегруппировка в аллильных соединениях бора	1106
IV. Химические свойства	1108

I. ВВЕДЕНИЕ

В процессе изучения химических свойств органических соединений бора в последние годы открываются все новые и новые области применения этих веществ в органическом синтезе. Методы синтеза на основе органоборанов значительно расширяют сферу применения металлоорганических реагентов в препаративной химии, удачно дополняя известный арсенал синтетических приемов с участием органических соединений магния, цинка и щелочных металлов.

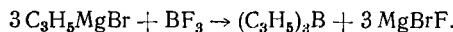
Особенно перспективны в качестве синтетических реагентов аллильные соединения бора, обладающие высокой реакционной способностью и специфическим поведением по отношению к различным классам органических соединений. Характерной особенностью триаллилборана и некоторых его аналогов является их способность находиться в состоянии перманентной аллильной перегруппировки, происходящей с различной скоростью в зависимости от природы соединения и температуры. Высокая реакционная способность аллилборанов проявляется в их реакциях с водой, спиртами и аминами, с которыми они реагируют уже при комнатной температуре; это резко отличает их от триалкилборанов, вступающих во взаимодействие с этими веществами только при повышенной температуре. Аллилбораны реагируют с альдегидами, кетонами, хинонами и нитрилами как металлоорганические соединения, причем применение их в синтетических целях имеет во многих случаях значительные преимущества по сравнению с соединениями магния и других металлов¹.

Специфической особенностью аллилборанов является их склонность вступать в реакции с непредельными соединениями. Их превращения с ацетиленовыми и алленовыми соединениями приводят к 3-борабицикло[3,3,1]ноненовым и 3-борабицикло[3,3,1]нонановым системам, на основе которых удалось разработать стереоспецифический метод синтеза соединений циклогексенового и циклогексанового ряда, осуществить син-

тез уникальных 1-бораадамантановых систем и создать оригинальный метод синтеза адамантановых соединений.

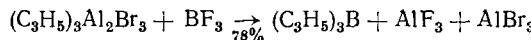
II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Триаллилборан был впервые получен с 33%-ным выходом при взаимодействии триаллилбората и аллилмагнийбромида². Триаллилборан образуется также из аллилмагнийбромида и *n*-бутилового эфира метаборной кислоты³. Препаративным методом синтеза триаллилборана служит реакция между аллилмагнийбромидом и эфиратом трехфтористого бора³:



Реакцию можно проводить в одну стадию прибавлением смеси аллилбромида и эфирата трехфтористого бора к магнию в эфирной среде^{4, 5}.

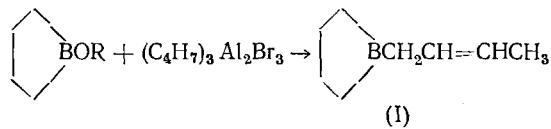
При применении аллилмагнийхлорида и эфирата фтористого бора выход триаллилборана составляет 10—47%^{4, 6}. Для получения триаллилборана можно применять аллилмагнийхлорид и метилборат⁷. Наиболее удобно получать $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{B}$ из аллилалюминийсесквибромида и *n*-бутилбората или эфирата фтористого бора⁸:



По последнему способу синтезированы трикротилборан с выходом 75%⁹ и три(2-метилаллил)боран¹⁰.

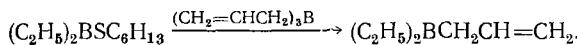
Смешанные органобораны, содержащие один или два аллильных радикала, получаются действием аллильных соединений магния или алюминия на эфиры соответствующих кислот.

1-Кротилборацикlopентан (I) синтезирован из 1-*n*-бутоксиборацикlopентана¹¹ или 1-метоксиборацикlopентана¹² и кротилалюминийсесквибромида:

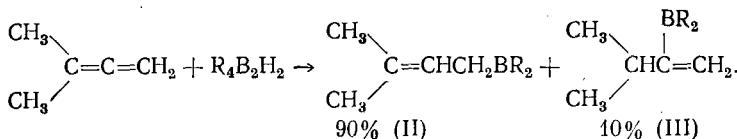


1-Аллилборацикlopентан получен действием аллилмагнийбромида или аллилалюминийсесквибромида на 1-алкоксиборацикlopентан¹³. Этим методом, исходя из эфиров диалкилборных, алкилборных или диарилборных кислот, удается синтезировать диалкилаллилбораны¹⁴, алкилдиаллилбораны¹⁴ и диарилаллилбораны¹⁵.

Диалкилаллилбораны образуются также при действии триаллилборана на эфиры диалкилтиоборных кислот¹⁶:



Смешанные диалкилаллильные соединения бора удается получать путем присоединения тетраалкилдиборанов к алленовым углеводородам. Этим методом синтезированы диалкил(3-метилбутен-2-и-1)бораны (II); с примесью около 10% изомерных соединений (III)¹⁷.

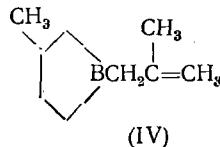


Ряд ациклических¹⁸ и циклических^{19, 20} алленовых углеводородов был подвергнут гидроборированию тетра(3-метилбутил-2) дибораном; продукты реакции, содержащие смесь соответствующих замещенных аллилдиалкилборанов и винилдиалкилборанов, окислялись перекисью водорода.

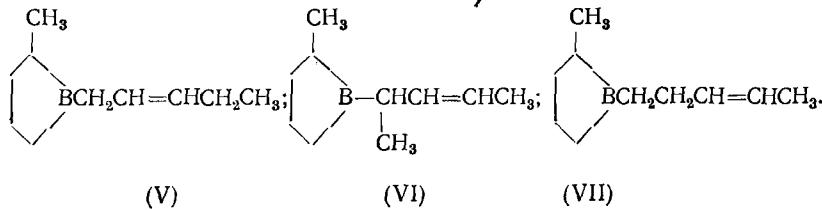
Алкилдиаллилбораны могут быть получены симметризацией диалкилаллилборанов. Так, нагреванием выше 100° диэтил(3-метилбутен-2-ил-1)боран превращается в смесь триэтилборана, этилди(3-метилбутен-2-ил-1)борана и три(3-метилбутен-2-ил-1)борана, которые разделяются фракционированной перегонкой¹⁷.

При взаимодействии в эфирной среде бутадиена-1,4 и диборана, взятых в соотношении 5:1, получается с небольшим выходом смесь непредельных соединений состава $C_9H_{15}B$ (наряду с ди(1-борациклогептилбутанами)), почти полностью состоящая из 1-кротилборациклогептана^{12, 21}.

Гидроборирование изопрена (при соотношении углеводород : $B_2H_6 = 6:1$) приводит к смеси 3-метил-1-алкенилборациклопентанов (наряду с ди(3-метилборациклопентил)пентанами), которая примерно на 60% состоит из 3-метил-1-(2-метилбутен-2-ил-1)борациклопентана (IV)²².



При гидроборировании пиперилена получается смесь 2-метил-1-алкенил-борацикlopентанов, содержащая около 35% 2-метил-1-(пентен-2-ил-1) борацикlopентана (V), 15% 2-метил-1-(пентен-3-ил-2) борацикlopентана (VI) и 50% 2-метил-1-(пентен-3-ил-1) борацикlopентана (VII)²².



Аллильные соединения бора с кислородными и другими функциональными группировками при атоме бора получаются различными способами. Общий и удобный в препартивном отношении метод синтеза соединений такого типа основан на превращениях триаллилборанов, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к различным реагентам. Аллилборные кислоты и их эфиры образуются при действии воды или спиртов на аллилбораны при комнатной температуре. Так, триаллилборан с водой дает аллилборную кислоту, выделяемую при перегонке в виде ее ангидрида³. Протонолиз бор-углеродной связи происходит с аллильной перегруппировкой, как это было установлено при изучении реакций 1-кротилборациклопентана¹¹ и трикротилборана⁹ с водой, в результате которых получаются бутен-1 и, соответственно, 1-оксиборациклопентан и кротилборная кислота. Из триаллилборана, действием на него одного эквивалента *n*-бутилового спирта, можно получить *n*-бутиловый эфир диаллилборной кислоты. Последний реагирует с *n*-бутиловым спиртом с образованием ди-*n*-бутилового эфира аллилборной кислоты³.

При действии метилового спирта на триаллилборан при соотношении реагентов 1:1 получается не метиловый эфир диаллилборной кислоты, а диметиловый эфир аллилборной кислоты, и часть исходного триаллилборана возвращается в неизмененном виде. Это объясняется тем, что первоначально образующийся $(C_3H_5)_2BOCH_3$ претерпевает быструю симметризацию в $(C_3H_5)B(OSCH_3)_2$ и $(C_3H_5)_3B^3$.

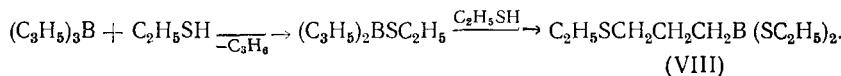
При действии на триаллилборан соответствующими спиртами были получены диэтиловый²³, ди-*n*-пропиловый^{24, 25}, ди-*n*-бутиловый, диаллиловый, дibenзиловый и дифениловый²⁴ эфиры аллилборной кислоты. Трикротилборан энергично реагирует с метанолом при комнатной температуре, образуя при эквимолярном соотношении реагентов метиловый эфир дикротилборной кислоты и бутен-1 (98%) с небольшой примесью бутена-2 (2%)⁹. Таким образом, алкоголиз В—С-связи в аллильных соединениях бора происходит с аллильной перегруппировкой.

Для превращения трикротилборана в диметиловый эфир кротилборной кислоты требуется нагревание его с метанолом⁹. Диметиловый эфир аллилборной кислоты синтезирован действием аллилцинк- или аллилалюминийорганических соединений на триметилборат²⁶. При взаимодействии кротилмагнийбромида и метилбората с последующим гидролизом и переэтерификацией продуктов реакции *n*-гексиловым спиртом образуется смесь ди-*n*-гексиловых эфиров 1-метилаллилборной и кротилборной кислот в отношении 77:23 с 44%-ным общим выходом²⁷. При применении кротиллития получается только эфир кротилборной кислоты (36%). Эфир 1-метилаллилборной кислоты медленно при стоянии (в течение нескольких недель) или в присутствии бромистого магния (за 18 часов при 55°) превращается в эфир кротилборной кислоты. Реакция гексен-2-ил-1-магнийбромида с метилборатом приводит к эфирам гексен-1-ил-3-борной и гексен-2-ил-1-борной кислот в соотношении 86:14²⁷.

Согласно патентным данным²⁸, диамиловый эфир аллилборной кислоты образуется при взаимодействии триаллилбората, бромистого аллила и натрия с последующей этерификацией амиловым спиртом. Смесь циклических эфиров аллилборной и изопропенилборной кислот в соотношении 66:14 получается при продолжительном нагревании (130°) аллена с 4,4,6-триметил-1,3-диоксиборинаном²⁹.

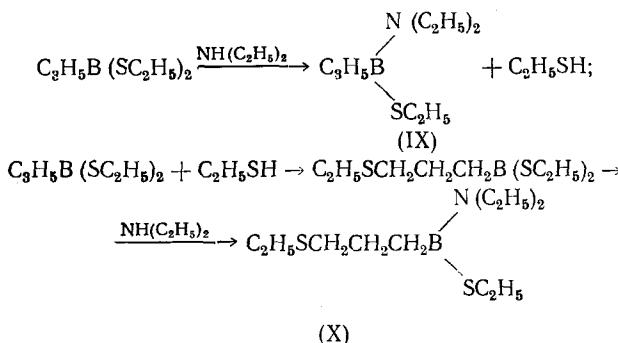
Простой метод получения диметилового эфира аллилборной кислоты состоит в нагревании смеси (1:2) триаллилборана с метилборатом³⁰. Методом ПМР установлено, что из эквимолекулярной смеси триаллилборана и метилбората образуется равновесная смесь эфиров аллил- и диаллилборной кислот состава 4:1, тогда как при соотношении исходных реагентов 2:1 соотношение эфиров составляет 1:2,3³¹. При нагревании триаллилборана с триизобутилборатом получается диизобутиловый эфир аллилборной кислоты⁸.

Аллилбораны служат источником для получения эфиров тиокислот аллильного ряда. Триаллилборан реагирует с этилмеркаптаном при -15° , причем при применении эквимолярных количеств реагентов образуется этиловый эфир диаллилтиоборной кислоты и пропилен^{32, 33}. При действии двух эквивалентов этилмеркаптана главным продуктом реакции является диэтиловый эфир аллилтиоборной кислоты; кроме того, получаются этиловые эфиры диаллилтиоборной и 3-этилтио-*n*-пропилтиоборной кислот (VIII). Последний получается в результате присоединения этилмеркаптана к эфиру аллилтиоборной кислоты:



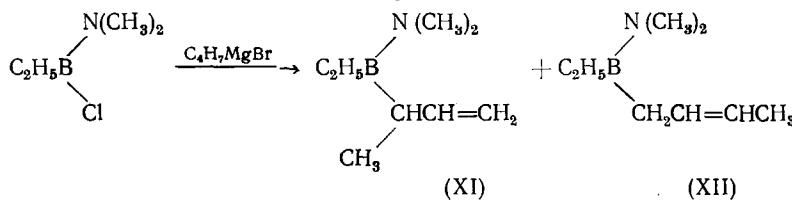
Получение этиловых эфиров диаллилтиоборной и аллилтиоборной кислот указанным методом воспроизведено в работе²⁵.

Подобно эфирам диалкилтио- и алкилтииборных кислот³⁴⁻³⁷, эфиры аллилтииборных кислот легко вступают в реакции с различными реагентами. При действии аммиака на диэтиловый эфир аллилтииборной кислоты получается В-триаллилборазол, с *n*-бутиламином образуется ди-*(n*-бутиламино)аллилборан, а реакция с диэтиламином приводит к этиловому эфиру (диэтиламино)аллилтииборной кислоты (IX) и этиловому эфиру (диэтиламино)-3-этилтииопропилтииборной кислоты (X)³⁸.



Аминопроизводные бора аллильного ряда получаются из аллилборанов. Триаллилборан образует с аммиаком, первичными и вторичными аминами аддукты, которые при нагревании до 100–130° гладко превращаются в аминодиаллилборан или его N-алкилпроизводные^{3, 38}. Синтез амино- и алкиламинодиаллилборанов по данному методу воспроизведен в работе²⁵.

При реакции хлор(диметиламино)этилборана с кротилмагнийбромидом получается смесь бутен-1-ил-3(диметиламино)этилборана (XI) и бутен-2-ил-1(диметиламино)этилборана (XII) в отношении 65:35³⁹.



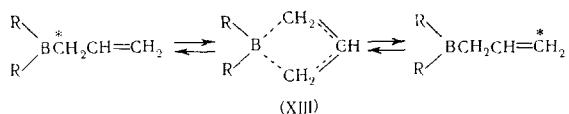
Соединение (XI) сравнительно устойчиво при комнатной температуре, но при 150° изомеризуется в (XII). Ди(диметиламино)хлорборан с кротильтмагнийбромидом дает смесь бутен-1-ил-3-ди(диметиламино)борана и бутен-2-ил-1-ди(диметиламино)борана (84 : 16)⁴⁰.

Дихлораллилборан образуется при нагревании BCl_3 с тетрааллилоловом⁴⁴.

III. ПЕРМЕНЕНТНАЯ АЛЛИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ БОРА

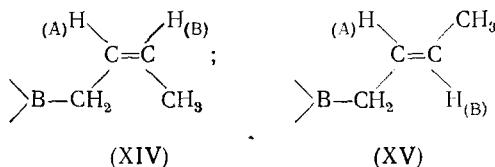
Исследование триаллилборана методом ПМР привело к обнаружению в нем перманентной аллильной перегруппировки⁴²⁻⁴⁴, энергия активации которой оказалась равной 10 ± 1 ккал/моль⁻¹.

Равновесный обмен CH_2 -группами в аллильных соединениях бора протекает через переходное состояние (XIII) с симметрично расположеными в CH_2 -группах атомами водорода по отношению к атому и равнозаданными связями $\text{B}-\overset{*}{\text{C}}$ и $\text{B}-\text{C}$:

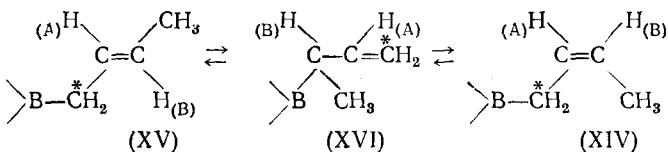


Специфика химического поведения триаллилборана безусловно связана с происходящей в нем перманентной аллильной перегруппировкой.

Исследование спектра ПМР трикротилборана с применением метода двойного протон-протонного резонанса на частотах 60 и 100 Мгц показало, что это соединение существует в виде смеси *цис*- (XIV) и *транс*-изомеров (XV) бутен-2-ильной формы⁴⁵:



В трикротилборане, в отличие от триаллилборана, при комнатной температуре перманентная аллильная перегруппировка отсутствует. Из спектра протонов системы $-\text{CH}_{(A)}=\text{CH}_{(B)}$, полученного с применением метода двойного протон-протонного резонанса, видно, что в смеси преобладает *транс*-трикротилборан ($J_{AB}=15,0$ гц), содержание которого при комнатной температуре составляет 70%. Вид спектра ПМР трикротилборана при температуре выше 150° указывает на обратимое термическое превращение *цис*- и *транс*-изомеров друг в друга с такой скоростью, что происходит усреднение химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия протонов $\text{H}_{(A)}$ и $\text{H}_{(B)}$ ($J=14$ гц). Наблюдаемое превращение протекает, очевидно, через стадию изомеризации бутен-2-ильной формы трикротилборана (XV) в бутен-1-ильную форму (XVI), в которой происходит свободное вращение относительно связи $\text{H}_{(A)}\text{C}-\text{CH}_{(B)}$, обеспечивающее переход в *цис*-форму трикротилборана (XIV):



Взаимные превращения (XV) \rightleftharpoons (XVI) и (XVI) \rightleftharpoons (XIV) протекают через переходное состояние типа (XII).

Изучение спектров ПМР три(2-метилаллил)борана показало⁴⁰, что в этом соединении также имеет место перманентная аллильная перегруппировка, протекающая с большей легкостью, чем в триаллилборане. Так, при 100° скорость перегруппировки равна 5709 сек⁻¹, тогда как в триаллилборане при этой температуре она равна 2421 сек⁻¹. Энергия активации перегруппировки составляет 9,8±0,5 ккал/моль⁻¹.

Методом ПМР изучена перманентная аллильная перегруппировка в три(3-метилбутен-2-ил-1)боране, 1-аллил-2-(бутен-2-ил-1)-4,4-диметил-5-хлорметиленцикlopентане⁴⁶ и 3-аллильных соединениях ряда 3-борабицикло [3,3,1] нонена-6⁴⁷. Методами ЯМР ¹¹В и ПМР обнаружена межмолекулярная перманентная аллильная перегруппировка в обменных реакциях триаллилборана, трикротилборана и три(2-метилаллил)борана с боратами⁴⁸ и алкилтиоборатами⁴⁹. Изучено влияние перманентной аллильной перегруппировки на параметры спектров ЯМР некоторых аллильных соединений бора⁵⁰.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Комплексообразовательная способность

Триаллилборан образует комплексные соединения с пиридином^{23, 51}, α -пиколином, триметиламином⁵¹ и диэтиламином³⁸; известен комплекс трикротилборана с пиридином⁹.

Проведено исследование комплексообразовательной способности триаллилборана методами ПМР, ЯМР ^{11}B и двойным бор-протонным резонансом⁵¹. Теплоты диссоциации аддуктов триаллилборана с триметиламином, пиридином, 2-метилпиридином и 3-метилпиридином соответственно равны 20,6; 25,1; 19,1 и 26,2 ккал/моль. Методом ПМР-спектроскопии были изучены в комплексах триаллилборана реакции замещения одних лигандов другими⁵¹; было установлено, что в аминных растворах комплексов триаллилборана происходит обмен между свободным и комплексно-связанным амином. Три(2-метилаллил)боран обладает более слабой комплексообразующей способностью, чем триаллилборан¹⁰.

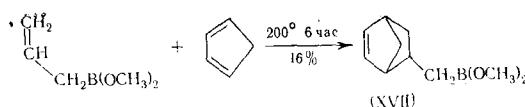
Окисление триэтиламинного комплекса трикротилборана в избытке амина перекисью водорода приводит к кротиловому спирту с примесью только 2% 1-метилаллилового спирта, т. е. окислительное расщепление В—С-связи протекает без аллильной перегруппировки¹⁰.

2. Реакции с металлоорганическими соединениями и некоторыми другими реагентами

Аллиллитий присоединяется к триаллилборану с образованием тетрааллилбората лития⁵². Триаллилборан, три-(2-метилаллил)боран и трикротилборан вступают в обменные реакции с диметилцинком⁵³⁻⁵⁵ и диметилкадмием^{55, 56} с образованием триметилборана и соответствующих диалильных соединений цинка и кадмия. Четыреххлористый ванадий образует с триаллилбораном BCl_3 и аллилванадийтрихлорид⁵⁷.

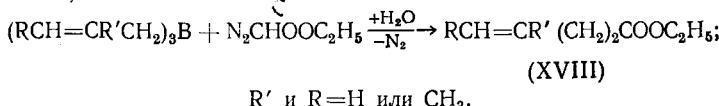
Ди-*n*-бутиловый эфир аллилборной кислоты присоединяет метилдихлорсилан в присутствии платинохлористоводородной кислоты с образованием эфира 3-метилдихлорсилилпропилборной кислоты⁵⁸. Триэтилсилан в присутствии платинохлористоводородной кислоты присоединяется к эфиру аллилборной кислоты значительно труднее. Триэтилгерман и трифенилгерман присоединяются к диметиловому эфиру аллилборной кислоты⁵⁹ по кратной связи аллильного радикала, связанного с группой $\text{B}(\text{OR})_2$, с большей легкостью, чем к олефиновым углеводородам и их γ -функциональным производным. Последние вещества присоединяют триэтилгерман только в присутствии H_2PtCl_4 , тогда как присоединение триэтилгермана к эфиру аллилборной кислоты происходит без применения катализатора при 110—190° и приводит к получению диметилового эфира 3-триэтилгермилпропилборной кислоты с высоким выходом.

Эфиры аллилборной кислоты вступают в диеновую конденсацию с циклопентадиеном и его хлорзамещенными⁶⁰. Диметиловый эфир аллилборной кислоты конденсируется с циклопентадиеном лишь при высокой температуре, образуя эфир эндо-2-(бицикло [2,2,1] гептен-5-ил-1)метилборной кислоты (XVIII):



С большей легкостью эфир аллилборной кислоты конденсируется с гексахлорцикlopентадиеном с образованием эфира 2-(1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло[2,2,1]гептен-5-ил-1)метилборной кислоты. С 1,2,3,4-тетрахлорцикlopентадиеном эфир аллилборной кислоты дает эфир 2-(1,4,5,6-тетрахлорбицикло[2,2,1]гептен-5-ил-1)метилборной кислоты.

Триаллилборан, трикротилборан и три(2-метилаллил)боран реагируют с этилдиазоацетатом с образованием эфиров γ , δ -ненасыщенных кислот (XVIII) ⁶¹:



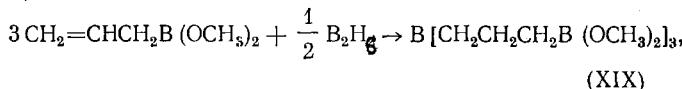
По одним данным ²³, при действии брома на триаллилборан при комнатной температуре получается три(2,3-дибромпропил)боран, по другим ⁸, при -35° получается 1,2,3-трибромпропан. Ди-*n*-бутиловый эфир аллилборной кислоты с бромом дает эфир 2,3-дибромпропилборной кислоты ⁶². Триаллилборан в присутствии воздуха образует полимер, содержащий 25—30% кислорода ⁶³. Триаллилборан является активным катализатором полимеризации метилметакрилата ⁶³. При термическом разложении триаллилборана образуются различные углеводороды и борсодержащие продукты ⁶⁴, ⁶⁵. Триаллилборан с триизобутилбораном при 130—140° образует бутилен и полимер, превращающийся при нагревании со спиртами в 1,5-диалкокси-1,5-дигорациклооктаны ⁶⁶.

3. Реакции с дибораном и тетраалкилдиборанами

При действии диборана на триаллилборан (1:2) в эфирном растворе получается твердый полимер ⁶⁷. При нагревании его с *n*-бутиловым спиртом образуются водород, пропилен и жидкие продукты, состоящие главным образом из 1,5-ди-*n*-бутокси-1,5-дигорациклооктана и тетра-*n*-бутилового эфира пропан-1,3-диборной кислоты. При нагревании с метилборатом твердый полимер претерпевает обменные превращения, в результате которых получаются тетраметиловый эфир пропан-1,3-диборной кислоты и метиловый эфир ди(3-диметоксиборилпропил)борной кислоты ^{68—70}. Нагревание полимера с треххлористым бором приводит к 1,3-дихлорборилпропану ⁷¹.

При взаимодействии триаллилборана и триэтиламинборана образуется полимер, пиролиз которого приводит к сложной смеси продуктов, в которой главным компонентом является 1,5-дигорацикло[3,3,3]-ундекан ⁷².

Гидроборирование диметилового эфира аллилборной кислоты и последующее окисление продуктов реакции приводит к смеси диолов, содержащей 97% пропандиола-1,3 и 3% пропандиола-1,2 ³⁰. Главным продуктом гидроборирования является три(3-диметоксиборилпропил)-боран (XIX)



который при действии спирта в присутствии катализитического количества меркаптана превращается в метиловый эфир ди(3-диметоксиборилпропил)борной кислоты и диметиловый эфир *n*-пропилборной кислоты.

При взаимодействии диборана и *n*-бутилового эфира диаллилборной кислоты бор на 97% присоединяется к концевому углероду аллильного

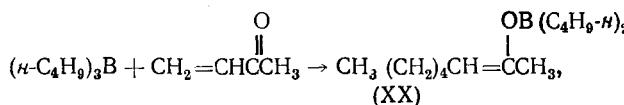
радикала⁷³. Гидроборирование эфира при соотношении реагентов 1:2 приводит к сложной смеси продуктов, при обработке которой *n*-бутиловым спиртом выделяется водород, и в результате перегонки продуктов алкоголиза получаются 1,5-ди-*n*-бутокси-1,5-дигидроборатооктан и 1,3-ди-бутоксиборилпропан. При реакции тетра-*n*-пропилдигидроборана с диметиловым эфиром аллилборной кислоты образуется неустойчивый диметиловый эфир 3-ди-*n*-пропилборилпропилборной кислоты⁷⁴, распадающийся при нагревании на метиловый эфир ди-*n*-пропилборной кислоты и полимер. Полимер при нагревании с метилборатом в присутствии небольшого количества тетрапропилдигидроборана, играющего роль катализатора реакции⁷⁵, превращается в 1,3-ди(диметоксиборил)-пропан. Аналогично эфиру аллилборной кислоты ведет себя по отношению к тетраалкилборану диметиловый эфир аллилтиоборной кислоты⁷⁴.

4. Реакции с карбонильными соединениями и нитрилами

Согласно сообщениям^{23, 24}, триаллилборан реагирует с альдегидами с образованием алкиловых эфиров диаллилборной кислоты и циклогексадиена, или диалкиловых эфиров аллилборной кислоты, циклогексадиена и пропилена. Впоследствии было показано, что в действительности реакция триаллилборана с альдегидами протекает по схеме металлоорганического синтеза, т. е. путем присоединения аллильных групп к углеродному атому и группы BR_2 к кислородному атому карбонила⁷⁶. При этом в зависимости от соотношения исходных реагентов получаются эфиры диаллилборной, аллилборной или борной кислот. Реакция триаллилборана с кетонами даже при нагревании (80°) останавливается на стадии образования эфира аллилборной кислоты⁷⁶.

Поскольку эфиры аллилборной кислоты и бораты легко гидролизуются и переэтерифицируются аминоспиртами, то реакция триаллилборана с альдегидами и кетонами может быть использована для синтеза непредельных спиртов. Трикротилборан реагирует с формальдегидом с аллильной перегруппировкой⁹. Триаллилборан гладко присоединяется к α , β -непредельным альдегидам в положение 1,2^{77, 78}. При взаимодействии акролеина и триаллилборана (2:1) образуется ди(гексадиен-1,5-ил-3-овый)эфир аллилборной кислоты^{77, 78}. При взаимодействии триаллилборана и α -циклоцитраля или β -циклоцитраля (1:3) образуются соответствующие бораты, что свидетельствует о способности эфиров аллилборной кислоты к присоединению к альдегидам.

Изучены также реакции триаллилборана с α , β -непредельными кетонами^{77, 79}. В отличие от три-*n*-бутилборана, присоединяющегося к метилвинилкетону в 1,4-положение с образованием октен-2-ил-2-ового эфира диалкилборной кислоты (XX)⁷⁷

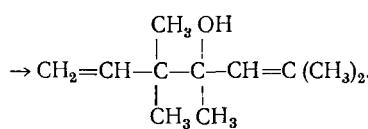
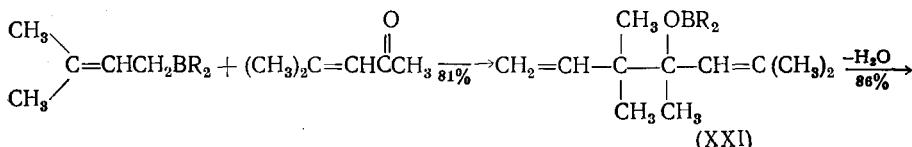


триаллилборан присоединяется к метилвинилкетону в 1,2-положение с образованием 3-метилгексадиен-1,5-ил-3-ового эфира диаллилборной кислоты, который при гидролизе дает 3-метилгексадиен-1,5-ол-3. Из триаллилборана и β -хлорвинилкетона (1:1) получается 1-хлор-3-метилгексадиен-1,5-ил-3-оловый эфир диаллилборной кислоты, гидролиз которого приводит к 1-хлор-3-метилгексадиен-1,5-олу-5⁷⁷.

Гладко протекают реакции триаллилборана с бензальцетоном, бензальцетофеоном, циннамиленцетоном, окисью мезитилена, α - и β -ионами, приводящие после гидролиза бороганических эфиров к соот-

ветствующим непредельным третичным спиртам. Выходы последних достигают 77—83% и превосходят в некоторых случаях выходы, достигаемые при применении аллилмагнийбромида⁷⁹.

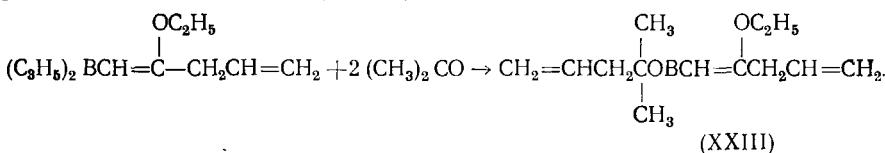
Перспективным является применение в органическом синтезе аллил-алкильных соединений, получаемых алкилгидроборированием алленов. При их взаимодействии с карбонильными соединениями получаются аллиловые эфиры диалкилборных кислот, дающие при гидролизе ненасыщенные спирты. Так, из диалкил(3-метилен-2-ил-1)боранов и окиси мезитила образуются эфиры (XXI), гидролиз которых приводит к 3,3,4,6-тетраметилгептадиен-1,5-олу-4 (XXII):¹⁷



(XXII)

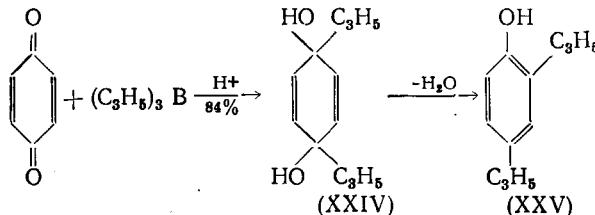
Аналогично протекают реакции с ацетоном, метилвинилкетоном и бензальдегидом.

(2-Этоксипентадиен-1,4-ил-1)диаллилборан реагирует с ацетоном с образованием соединения (XXIII):⁸⁰



Ди-*n*-гексиловый эфир кротилборной кислоты реагирует с масляным альдегидом и циклогексаноном с образованием соответствующих 1-метилаллилкарбинолов²⁷.

Исследованы реакции триаллилборана с различными хинонами^{81—83}. При действии триаллилборана на 1,4-бензохинон (1:1) и последующем гидролизе образующихся бороганических соединений получаются с высоким выходом *цис*-*транс*-изомеры 1,4-диаллил-1,4-диоксициклогексадиена-2,5 (XXIV), превращающиеся при перегонке с паром в присутствии борной кислоты в 2,4-диаллилфенол (XXV):

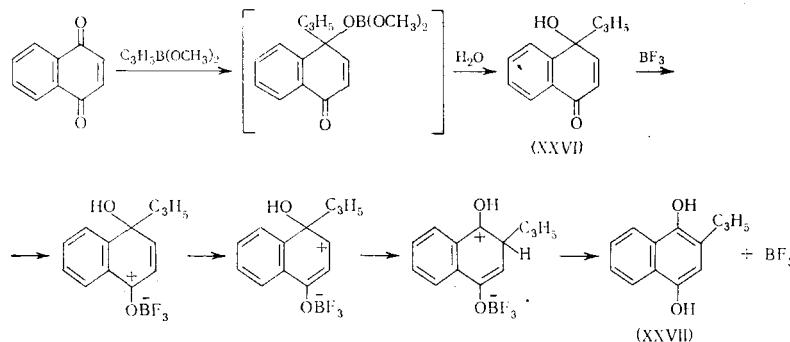


При соотношении реагентов 2:1 главным продуктом реакции (61%) является 2-аллил-1,4-гидрохинон, наряду с 2,4-диаллилфенолом (26%)⁸³.

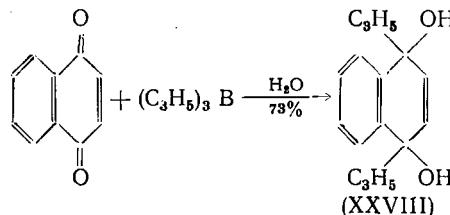
Исследованы реакции триаллилборана с замещенными 1,4-бензохинонами⁸². При взаимодействии эквимолярных количеств 2-аллил-1,4-бензохинона и триаллилборана образуется 2,4,6-триаллилфенол, тогда

как при соотношении реагентов 2:1 образуются незначительные количества 2,4,6-триаллилфенола, а главными продуктами реакции являются 2,5-диаллил- и 2,6-диаллил-1,4-гидрохинон. 2-Бутил-1,4-бензохинон реагирует с триаллилбораном (1:1) с образованием 2-бутил-4,6-диаллилфенола⁸³. Реакция между 9,10-антрахиноном и триаллилбораном при эквимолярном соотношении реагентов приводит к 9-аллил-9-оксантрону, при применении двух эквивалентов триаллилборана образуется преимущественно *цик-9,10-диаллил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацен* с примесью *транс*-изомера⁸³.

Весьма активными реагентами по отношению к хинонам оказались эфиры аллил- и диаллилборной кислот⁸². Дибутиловый эфир аллилборной кислоты при взаимодействии с 1,4-бензохиноном дает с хорошим выходом 2-аллил-1,4-гидрохинон. Механизм образования последнего соединения был установлен при изучении реакции между диметиловым эфиром аллилборной кислоты и 1,4-нафтохиноном. В этом случае удается (при проведении реакции в мягких условиях) выделить промежуточное соединение — 1-аллил-1-окси-4-кето-1,4-дигидрофталиин (XXVI), который при нагревании с эфиратом трехфтористого бора превращается в 2-аллил-1,4-диоксинафталиин (XXVII), подобно тому, как это происходит при перегруппировке *n*-толилхинола в 2-метил-1,4-гидрохинон⁸⁴.



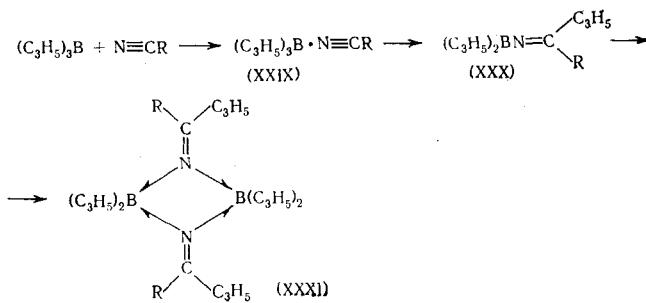
Аналогично диметиловому эфиру аллилборной кислоты, реагируют с 1,4-нафтохиноном и триалкилбораны⁸⁵, присоединяясь только к одной карбонильной группе, тогда как триаллилборан легко присоединяется по двум карбонильным группам, образуя после гидролиза 1,4-диаллил-1,4-диокси-1,4-дигидрофталиин (XXVIII)⁸²:



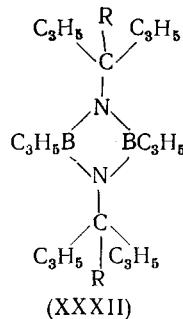
Исследованы реакции триаллилборана с ортохинонами⁸³. При взаимодействии эквимолярных количеств 1,2-нафтохинона и триаллилборана и последующем гидролизе получается *транс*-1,2-диаллил-1,2-диокси-1,2-дигидрофталиин; тот же диол получается и при действии на 1,2-нафтохинон дибутилового эфира аллилборной кислоты. Аналогично реагируют с триаллилбораном 9,10-фенантрахинон и аценафтохинон, образуя, соответственно (после гидролиза) 9,10-диаллил-9,10-диокси-

9,10-дигидрофенантрен и 1,2-диаллил-1,2-диоксиаценафтен (транс-конфигурации).

На первой стадии реакции триаллилборана с нитрилами, проводимой в изопентане при $-70 \div -50^\circ$, образуются комплексы (XXIX), которые при постепенном нагревании реакционной массы до комнатной температуры нацело превращаются в замещенные (бутен-3-илиденимино)диаллилбораны (XXX), димеризующиеся в производные 1,3-бис(бутен-3-илен)-2,2,4,4-тетраалилциклообразана (XXXI)^{86, 87}:



При нагревании (100°) циклодибораны превращаются в замещенные 1,3-ди(гептадиен-1,6-ил-4)-2,4-диаллил-1,3,2,4-диазадиборатидины (XXXII), при этом взамен полукоординационных связей между атомами бора и азота ($\text{B} \leftarrow \text{N}$) возникают ковалентные связи $\text{B}=\text{N}$, а связи $\text{N}=\text{C}$ преобразуются в ординарные связи $\text{N}-\text{C}$:

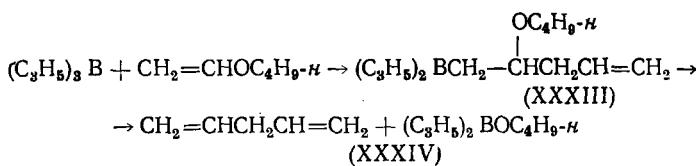


При алкоголизе диазадиборетидинов получаются 4-замещенные 4-аминоногептадиена-1,6.

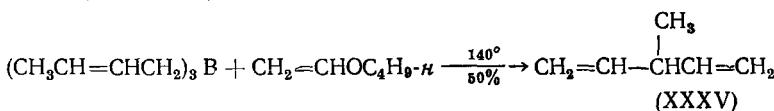
5. Реакции с соединениями, содержащими активированную двойную углерод-углеродную связь

Аллилбораны способны вступать в реакции с соединениями, содержащими активированную двойную связь — виниловыми эфирами, дигидро(4,5)-сильваном и циклопропеновыми углеводородами.

Триаллилборан реагирует с винил-*n*-бутиловым эфиром при $110\text{--}140^\circ$ с образованием пентадиена-1,4 (выход 80%)^{88, 89}. Следует полагать, что первоначально происходит присоединение аллилборана по кратной связи с образованием (2-алкохиспент-4-ен-1-ил)диаллилборана (XXXIII), который затем в результате β -элиминирования превращается в диен (XXXIV) и *n*-бутиловый эфир диаллилборной кислоты:

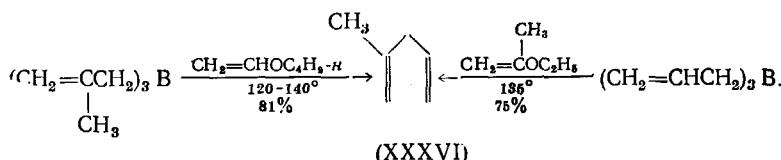


Эфир (XXXIII) реагирует затем со второй молекулой винилового эфира по той же схеме. При взаимодействии трикротилборана и винил-*n*-бутилового эфира получается 3-метилпентадиен-1,4 (XXXV):

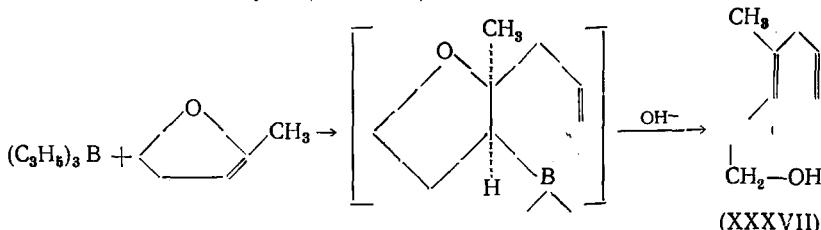


Образование диена (XXXV) указывает на то, что присоединение три-кетильтборана к кратной углерод-углеродной связи протекает с перегруппировкой аллильного типа через циклическое переходное состояние.

2-Метилпента-1,4-диен (XXXVI) получается из *n*-бутилвинилового эфира и три(2-метилаллил)борана, а также реакцией триаллилборана с изопропенилэтиловым эфиром.



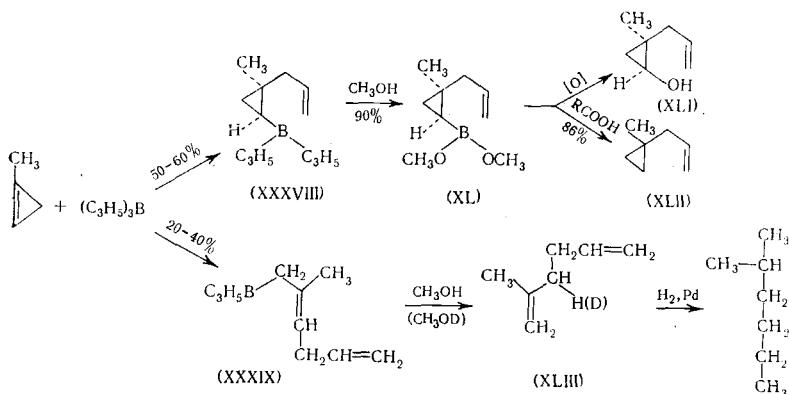
Реакция триаллилборана с дигидро(4,5)сильваном протекает медленно при комнатной температуре и быстро (за несколько минут) при $80-100^\circ$. Щелочной гидролиз продукта присоединения приводит к 4-метилгептадиен-1,4-олу-1 (XXXVII):



Таким образом, реакции аллилборанов с ациклическими и циклическими виниловыми эфирами являются удобным препаративным методом синтеза труднодоступных 1,4-диеновых углеводородов и их функциональных производных.

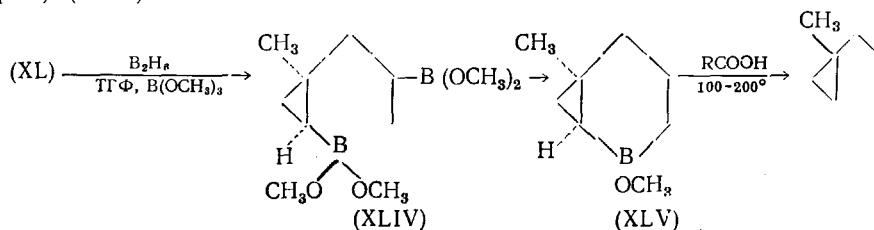
Триаллилборан реагирует при охлаждении ($-70 \div 0^\circ$) с 1-метилциклогептеноем, подобно триалкилборанам⁹⁰, в двух направлениях. Преимущественно происходит *цис*-присоединение органоборана к двойной связи углеводорода с образованием диаллил(1-метил-1-аллилциклогептил-2)борана (XXXVIII), частично же реакция протекает с разрывом кольца по связи $C(2)-C(3)$ и получается диаллил(2-метилгексадиен-2,5-ил-1)боран (XXXIX). При метанолизе соединения (XXXVIII) образуется диметокси (1-метил-1-аллилциклогептил-2)боран (XL), окисление которого приводит к 1-метил-1-аллилциклогептанолу-2 (XLI), а ацидолиз — к 1-метил-1-аллилциклогептану (XLII).

Соединение (XXXIX) в индивидуальном состоянии не выделено, и его образование доказано выделением 2-метилгексадиена-1,5 (XLIII) из продуктов метанолиза реакционной массы.

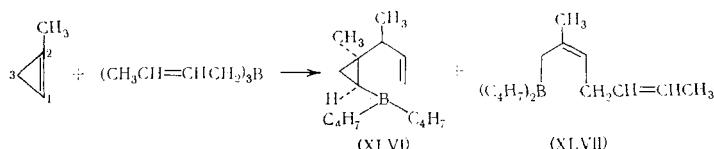


При действии триаллилборана на 1-метил-2-дейтероциклогептен и последующего метанолиза продуктов реакции получаются 2-метил-3-дейтерогексадиен-1,5 (30—35 %) и диметокси(1-метил-1-аллил-2-дейтероциклогептил-2)боран (50—60 %).

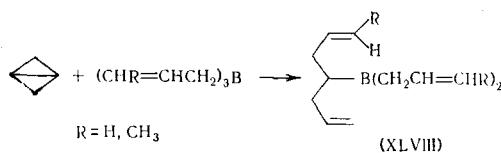
Гидроборирование соединения (XL) в ТГФ в присутствии метилбората приводит к димерному соединению (XLIV), которое при нагревании (100—200°) с отщеплением метилбората превращается в 5-метокси-5-метил-5-борабицикло[4.1.0]гептан (5-метокси-1-метил-5-бораноркаран) (XLV) ⁹².



При взаимодействии 1-метилциклогептена и трикротилборана получается преимущественно (85—90 %) *цис*-[2-(бутен-3-ил-2)-2-метилциклогептил-1]-ди-(2-бутенил)боран (XLVI), наряду с 2-метилгептадиен-2,5-ил-1-ди-(2-бутенил)бораном (XLVII) (10—15 %); это указывает на то, что присоединение аллилборана по двойной связи трехчленного цикла происходит с аллильной перегруппировкой, тогда как внедрение по ординарной С—С-связи протекает без аллильной перегруппировки ⁹³.

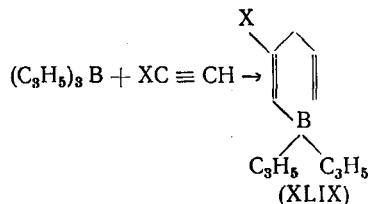


Триаллилборан и трикротилборан реагируют при —70° с бицикло[1.1.0]бутаном с образованием ненасыщенных соединений (XLVIII) ⁹⁴:



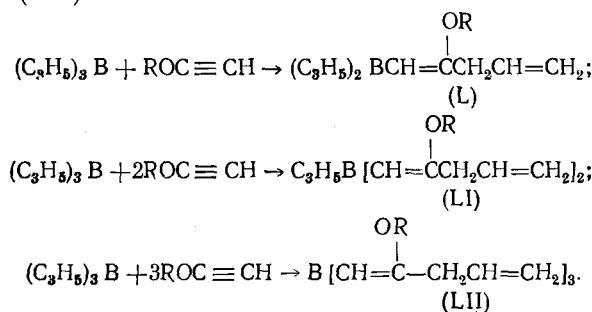
6. Реакции с ацетиленовыми соединениями

Ацетиленовые соединения реагируют с триаллилбораном при комнатной температуре с образованием 2-замещенных диаллил(2-пента-диен-1,4-ил-1)боранов (XLIX):

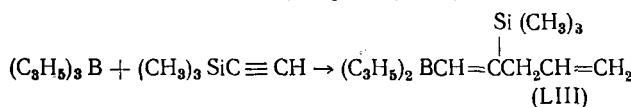


Диаллил(2-алкилпентадиен-1,4-ил-1)бораны ($X=CH_3, C_6H_5$), получающиеся при взаимодействии триаллилборана и метилацетиlena или *n*-бутилацетиlena⁹⁵⁻⁹⁸, не удается изолировать в индивидуальном состоянии, так как они нестойки, медленно при комнатной температуре и быстро при перегонке в вакууме претерпевают циклизацию в 3-аллилзамещенные 1,5-диаллил-1-борациклогексена-2⁹⁸.

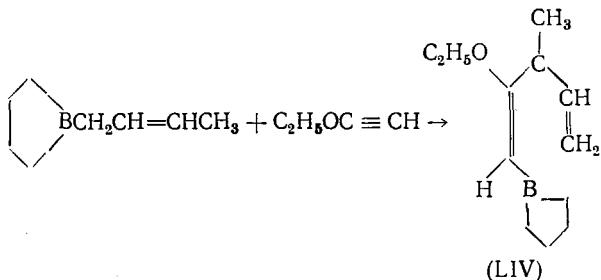
2-Замещенные диаллил (пентадиен-1,4-ил-1)борана, образующиеся на первой стадии реакции триаллилборана с пропаргилокситриметилсиленом⁹⁹, фенилацетиленом¹⁰⁰, циклогексенилацетиленом¹⁰¹ или пропаргилхлоридом^{102, 103}, совсем неустойчивы. Однако аллоксиацетилены дают с триаллилбораном достаточно стойкие продукты присоединения, которые удается выделить в индивидуальном состоянии. Экзотермическая реакция триаллилборана с аллоксиацетиленами протекает при $-70 \div -50^\circ$ и приводит, в зависимости от соотношения реагентов, к диаллил (2-аллоксипентадиен-1,4-ил-1)боранам (L), аллил-ди(2-аллоксипентадиен-1,4-ил-1)боранам (LI) или три(2-аллоксипентадиен-1,4-ил-1)боранам (LII)^{84, 95}.



Из триаллилборана и триметилсилилацетилен получен диаллил(2-триметилсилилпентадиен-1,4-ил-1)боран (LIII) ⁹⁵:

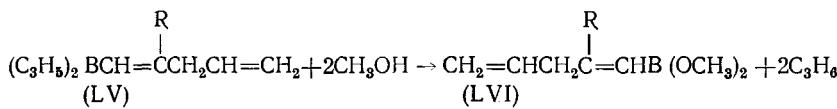


Первая стадия конденсации, приводящая к соединениям (XLIX), представляет собой *цис*-присоединение фрагментов $(C_3H_5)_2B$ и C_3H_5 к связи $C \equiv C$. Реакция протекает, вероятно, через 6-ти центровое переходное состояние и сопровождается аллильной перегруппировкой (как это было показано при изучении реакции 1-кротильторациклического пентадиена с этоксиацетиленом, в результате которой образуется 1-(2-этокси-3-метилпентадиен-1,4-ил-1)торациклический пентадиен (LIV)^{104, 105}.

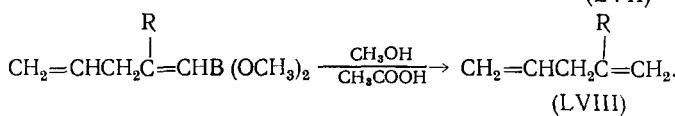
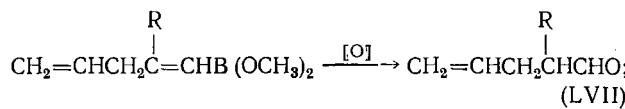


Три(2-метилаллил)боран реагирует с аллоксиацетиленами подобно триаллилборану. В зависимости от соотношения реагентов при $-70 \div -20^\circ C$ образуются ди(2-метилаллил)(2-аллокси-4-метилпентадиен-1,4-ил-1)бораны, 2-метилаллил-ди-(2-аллокси-4-метилпентадиен-1,4-ил-1)бораны или три(2-аллокси-4-метилпентадиен-1,4-ил)бораны¹⁰⁶.

Диаллил(2-алкилпентадиен-1,4-ил-1)бораны (LV) при действии метанола легко обменивают аллильные группы на метоксильные^{95-97, 104}. Получающиеся при этом диметиловые эфиры 2-алкилпентадиен-1,4-ил-1-борных кислот (LVI)



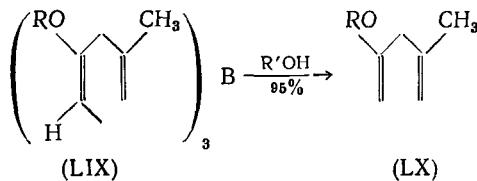
при окислении перокисью водорода дают 2-алкилпентен-4-али (LVII), а при действии смеси метанола и уксусной кислоты превращаются в 2-алкилпентадиены-1,4 (LVIII)^{96, 97, 107}:



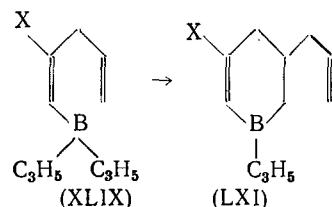
В диаллил(2-аллоксипентадиен-1,4-ил-1)боранах и аллил-ди(2-аллоксипентадиен-1,4-ил-1)боранах при действии спиртов происходит разрыв не только бор-аллильных связей, но и бор-винильных, причем образуются, в зависимости от соотношения реагентов и продолжительности нагревания, 2-аллоксипентадиены-1,4 или кетали метилаллилкетона^{104, 107}. Аналогично ведут себя по отношению к спиртам три(2-аллоксипентадиен-1,4-ил-1)бораны.

Опыты по алкоголизу соединений (L)—(LII) различными спиртами показали, что разрыв бор-винильной связи происходит путем непосредственной атаки B—C-связи, что было подтверждено исследованием реакций три(2-метоксипентадиен-1,4-ил-1)борана с метиловым

спиртом, меченым по углероду¹⁰⁸. Алкоголиз три(2-алкокси-4-метилпентадиен-1,4-ил-1)боранов (LIX) приводит к 2-алкокси-4-метилпентадиенам-1,4 (LX)¹⁰⁶:

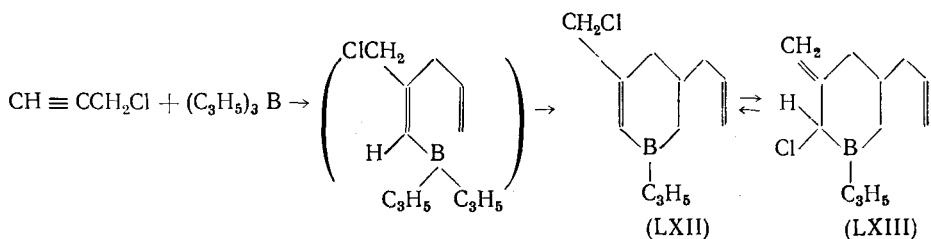


2-Замещенные диаллил(пентадиен-1,4-ил-1)борана (XLIX) способны претерпевать внутримолекулярную циклизацию в 3-замещенные 1,5-диаллил-1-борациклогексена-2 (LXI):

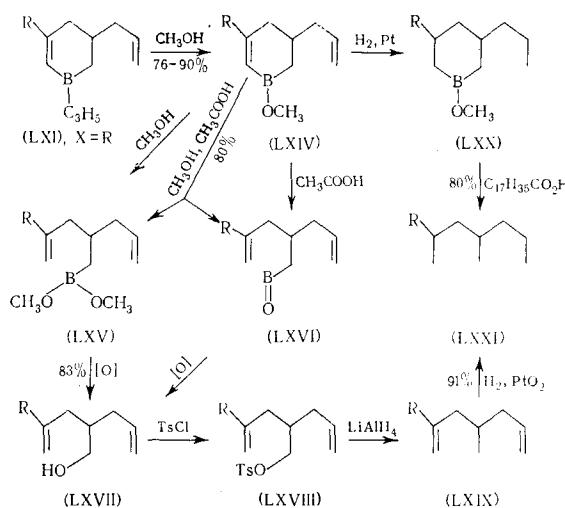


2-Алкилзамещенные (XLIX), X=R циклизуются медленно при комнатной температуре и быстро при умеренном нагревании (40—100°)^{96, 98, 109, 110}. 2-Алкоксизамещенные (XLIX), X=OR превращаются в соединения типа (LXI) при 120—130°^{109, 111}. Соединения типа (LXI) получаются при реакции триаллилборана с пропаргилокситриметилсиланом⁹⁹, фенилацетиленом¹⁰⁰ и циклогексенилацетиленом¹⁰¹.

Хлористый пропаргил медленно реагирует с триаллилбораном при комнатной температуре с образованием 3-хлорметил-1,5-диаллил-1-борациклогексена-2 (LXII), который постепенно изомеризуется в 2-хлор-3-метилен-1,5-диаллил-1-борациклогексан (LXIII); через 20 дней реакционная смесь содержит приблизительно 80% (LXII) и 20% (LXIII)^{102, 103}.

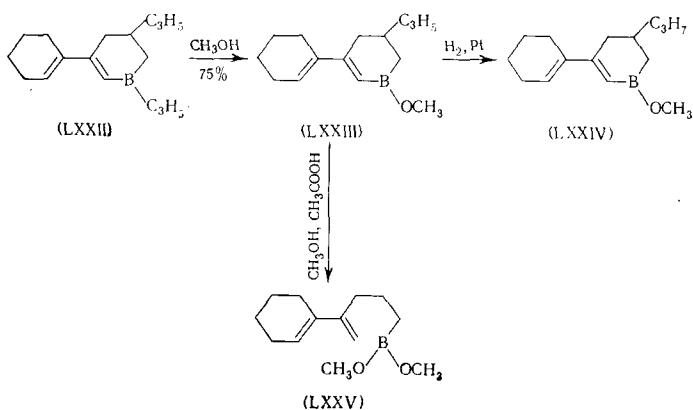


При действии метанола (20—30°) на 3-алкил-1,5-диаллил-1-борациклогексены-2 (LXI) выделяется пропилен и образуется 1-метокси-3-алкил-5-аллил-1-борациклогексен-2 (LXIV)^{96, 97, 110}. При длительном кипячении с избытком метанола в соединении (LXIV) происходит протолитическое расщепление связи B-винил и образуется диметокси(4-алкил-2-аллилпентен-4-ил-1)боран (LXV). Значительно быстрее раскрытие цикла в (LXIV) осуществляется при нагревании (80°) его со смесью метанола и уксусной кислоты. В этих условиях получается эфир (LXV) и тример ангидрида (4-алкил-2-аллилпентен-4-ил-1)борной кислоты (LXVI), или только тример (LXVI), если реакционную смесь выдерживать сутки при комнатной температуре.

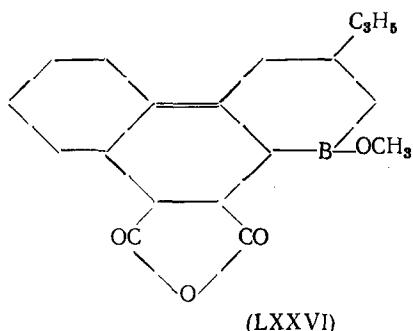


В результате окисления эфиров (LXV) или ангидридов (LXVI) перекисью водорода в щелочной среде получаются с выходом 80—90% 4-алкил-2-аллилпентен-4-олы-1 (LXVII). Восстановлением тозилатов (LXVIII) литийалюминийгидридом можно получить 2,4-диметилгептадиен-1,6 ((LXIX), $R=CH_3$) или 4-метил-2-*n*-бутилгептадиен-1,6 (LXIX), $R=n-C_4H_9$. Гидрирование метоксипроизводных (LXIV) над Pt-чернью приводит к 1-метокси-3-алкил-5-*n*-пропил-1-борациклогексанам (LXX). Ацидолизом 1-метокси-3-метил-5-*n*-пропил-1-борациклогексан может быть превращен в 2,4-диметилгептан (LXXI), $R=CH_3$. 1-Метокси-3-фенил-5-аллил-1-борациклогексен-2, получаемый метанолизом 3-фенил-1,5-диаллил-1-борациклогексена-2, ступенчато гидрируется в 1-метокси-3-фенил-5-*n*-пропил-1-борациклогексен-2 (над Pt-чернью) и 1-метокси-5-*n*-пропил-3-фенил-1-борациклогексан (над $Pd/SrCO_3$)¹⁰⁰.

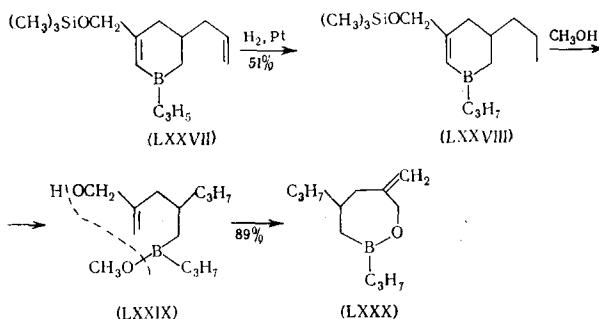
3-Циклогексенил-1,5-диаллил-1-борациклогексен-2 (LXXII) при действии метанола превращается в 1-метокси-3-циклогексенил-5-аллил-1-борациклогексен-2 (LXXIII), который при гидрировании над Pt-чернью дает 1-метокси-3-циклогексенил-5-*n*-пропил-1-борациклогексен-2 (LXXIV), а при обработке смесью метанола с уксусной кислотой образует диметокси(4-циклогексенил-2-аллилпентен-4-ил-1)боран (LXXV)¹⁰¹:



Соединение (LXXIV) вступает в диеновую конденсацию с малеиновым ангидридом, образуя ангидрид 1-метокси-3-аллил-1-борадодекагидрофенантрендикарбоновой кислоты (LXXVI):



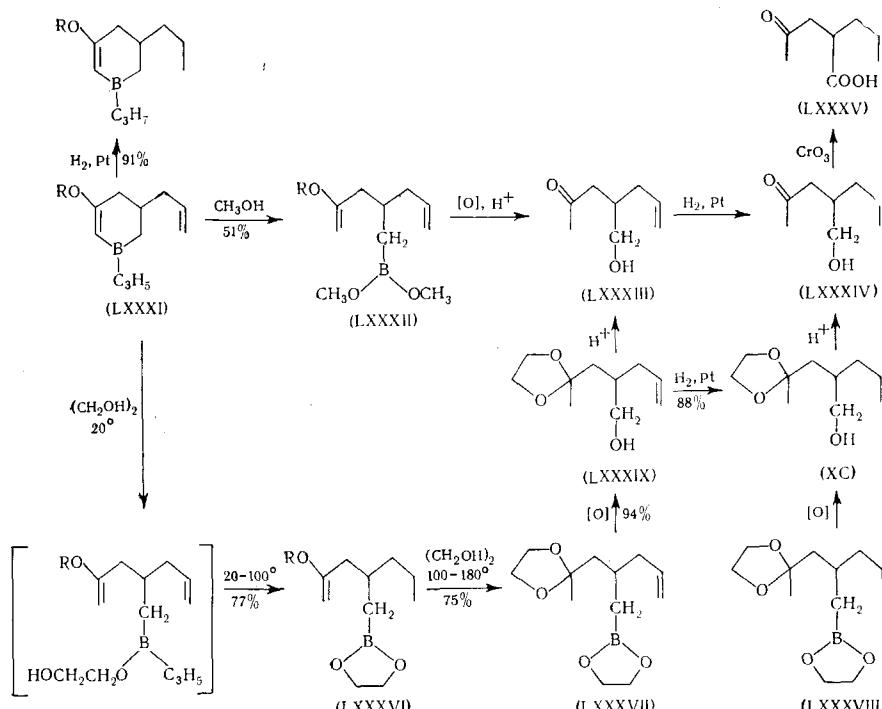
3-Триметилсилоксиметил-1,5-диаллил-1-борациклогексен-2 (LXXVII) при гидрировании над катализатором Адамса дает 3-триметилсилоксиметил-1,5-ди-*n*-пропил-1-борациклогексен-2 (LXXVIII), который при кратковременном нагревании с метанолом гладко превращается (с расщеплением связей Si—O— и B—C=) и последующей внутримолекулярной конденсацией соединения (LXXIX) в 6-метилен-2,4-ди-*n*-пропил-1,2-оксаборепан (LXXX):⁹⁹



Из соединения (LXXX) можно рядом последовательных операций получить 2,4-диметилгептан.

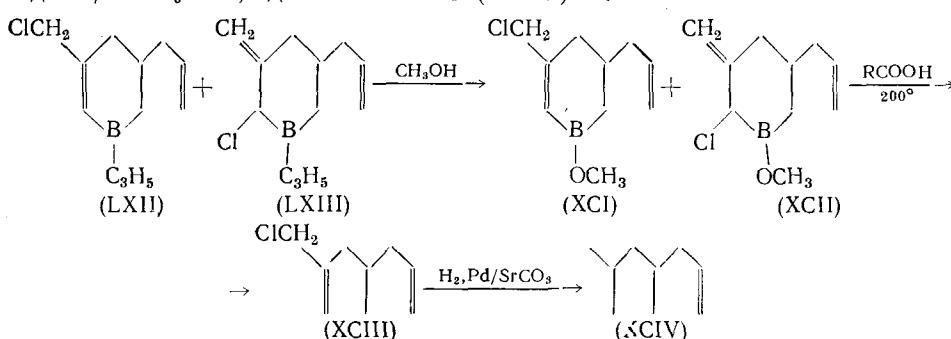
В 3-алокси-1,5-диаллил-1-борациклогексене-2 (LXXXI) при действии спиртов расщепляется сначала циклическая бор-ванильная связь, как это было обнаружено посредством ИК-спектроскопии, а затем в образующемся ациклическом бороганическом соединении претерпевает алкоголиз бор-аллильная связь¹¹¹. Конечным продуктом реакции (LXXXI) с метанолом является диметокси(4-алокси-2-аллилпентен-4-ил-1)боран (LXXXII), из которого можно получить 4-оксиметилгептен-1-он-6 (LXXXIII), 4-оксиметилгептанон-6 (LXXXIV) и 2-*n*-пропиллевулиновую кислоту (LXXXV). При нагревании (LXXXI) с этиленгликолем образуется 2-(4'-алокси-2'-аллилпентен-4'-ил-1')-1,3,2-диоксаборалан (LXXXVI), который при дальнейшем нагревании (100–180°) с этиленгликолем дает 2-(4',4'-этилендиокси-2'-аллилпентил-1')-1,3,2-диоксаборалан (LXXXVII). Последнее соединение с помощью катализического гидрирования и окисления перекисью водорода превращается в 2-(4',4'-этилендиокси-2'-*n*-пропилпентил-1')-1,3,2-диоксаборалан (LXXXVIII), 4,4-этилендиокси-2-аллилпентанол-1 (LXXXIX) и 4,4-этилендиокси-2-*n*-пропилпентанол-1 (ХС), из которых можно получить

соединения (LXXXIII)–(LXXXV).



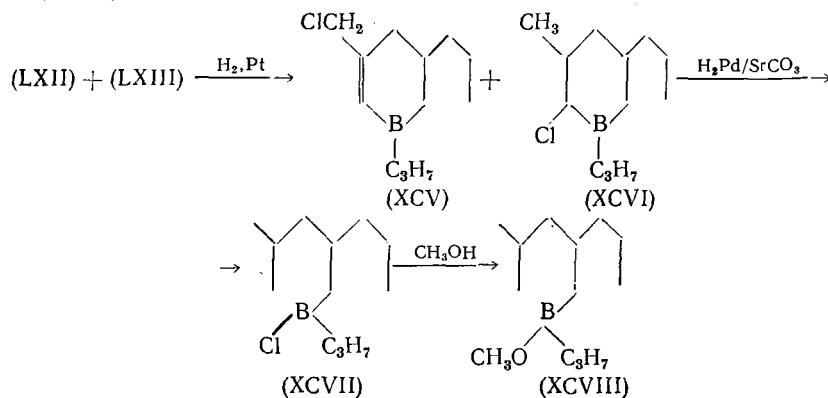
$R = \text{CH}_3, \text{H}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Смесь 3-хлорметил-1,5-диаллил-1-борациклогексена-2 (LXII) и 2-хлор-3-метилен-1,5-диаллил-1-борациклогексана (LXIII) в соотношении 4:1 при метанолизе дает смесь 1-метокси-3-хлорметил-5-аллил-1-борациклогексена-2 (ХCI) и 1-метокси-3-метилен-5-аллил-1-борациклогексана (ХCII), которые при ацидолизе превращаются в 2-хлорметил-4-метилгептадиен-1,6 (ХCIII). Последнее соединение гидрируется над $Pd/SrCO_3$ в 2,4-диметилгептан (ХCIV).¹⁰¹

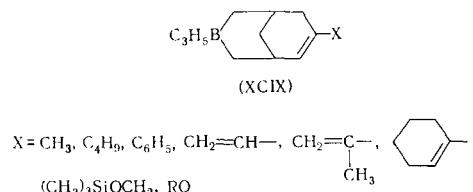


При гидрировании над платиной смесь (LXII) и (LXIII) дает 3-хлорметил-1,5-ди-*n*-пропил-1-борациклогексен-2 (XCV) и 2-хлор-3-метил-1,5-ди-*n*-пропил-1-борациклогексан (XCVI). При дальнейшем гидрировании над $Pd/SrCO_3$ соединения (XCV) и (XCVI) превращаются в хлор-*n*-пропил(4-метил-2-*n*-пропилпентил-1)боран (XCVII), который при действии метанола дает метиловый эфир *n*-пропил(4-метил-2-*n*-пропилпентил-1) борной кислоты (XCVIII). При ацидолизе хлорида

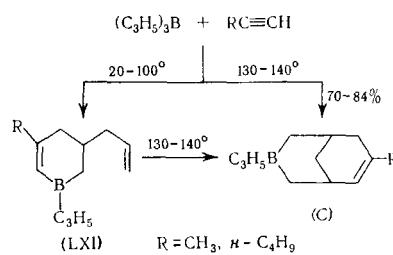
(XCVII) получается 2,4-диметилгептан (XCIV).



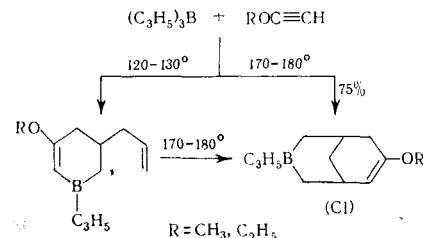
3-Замещенные 1,5-диаллил-1-борациклогексены-2 (LXI) при нагревании (130—180°) претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием 7-замещенных 3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]нонена-6 (XCIX):



При реакции триаллилборана с ацетиленом (120—130°) непосредственно получается 3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]нонен-6 ((XCIX), $X=H$)^{112, 113}. Для получения 7-алкил-3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]ноненов-6 (C) требуется температура 130—140°^{113, 114}.

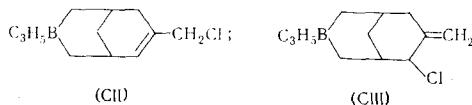


Для получения 7-алкокси-3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]ноненов-6 (CI) реакцию необходимо проводить при 170—180°¹¹⁵.



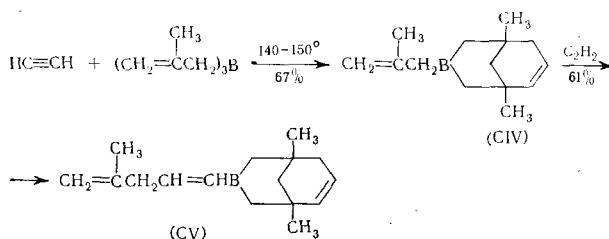
7-Триметилсилоксиметил-3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]нонен-6 образуется с выходом 80% при нагревании триаллилборана с пропаргилокситриметилсиланом при 140° ¹¹⁶; для получения 3-аллил-7-фенил-3-борабицикло[3,3,1]нонена-6 (выход 96%) смесь триаллилборана и фенилацетилена выдерживают в течение часа при 80° ¹⁰⁰; 3-аллил-7-циклогексенил-3-борабицикло[3,3,1]нонен-6 образуется при перегонке в вакууме 3-циклогексенил-1,5-диаллил-1-борациклогексена-1¹¹⁷.

При нагревании хлористого пропаргила с триаллилбораном образуется смесь 7-хлорметил-3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]нонена-6 (CII) и 6-хлор-7-метилен-3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]нонана (CIII) в отношении 7 : 3^{102, 118}.



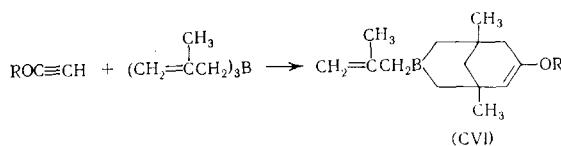
Триаллилборан и бромистый пропаргил при нагревании образуют смесь 7-бромметил-3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]нонена-6 и 6-бром-7-метилен-3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]нонана¹¹⁹.

Нагревание три(2-метилаллил)борана с ацетиленом в автоклаве при 140—150° приводит с 67%-ным выходом к 1,5-диметил-3-(2-метилаллил)-3-борабицикло[3.3.1]нонену-6 (CIV), который способен присоединяться к ацетилену с образованием соединения (CV)^{120, 121}:

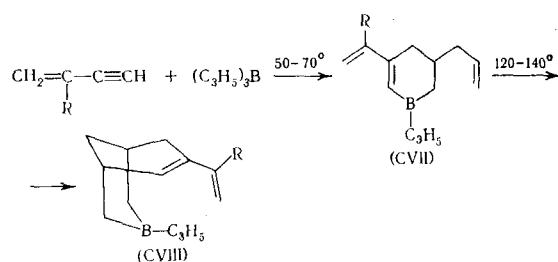


Три(2-метилаллил)боран реагирует с *n*-бутилацетиленом с образованием 1,5-диметил-7-*n*-бутил-3-(2-метилаллил)-3-борабицикло[3,3,1]- nonена-6¹²⁰.

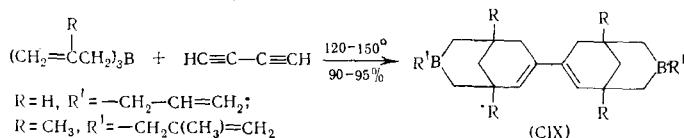
Конденсацией три(2-метилаллил)борана с аллоксиацетиленом получены 7-аллокси-1,5-диметил-3-(2-метилаллил)-3-борабицикло[3.3.1]- nonены-6 (CVI) ^{120, 122}:



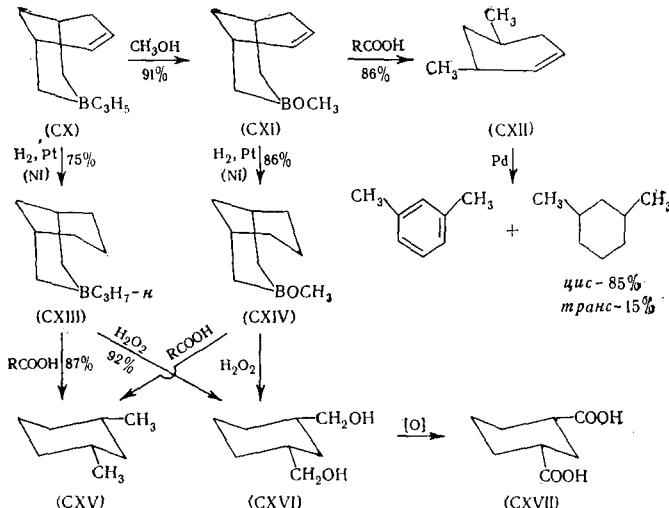
При взаимодействии триаллилборана с винилацетиленом или изопропенилацетиленом образуются соответственно 1,5-диаллил-3-винил-1-борациклогексен-2 ((CVII), $R=H$) или 1,5-диаллил-3-изопропенил-1-борациклогексен-2 ((CVII), $R=CH_3$), которые при нагревании превращаются в 3-аллил-7-винил-3-борабицикло[3.3.1]нонен-6 ((CVIII), $R=H$) или 3-аллил-7-изопропенил-3-борабицикло[3.3.1]нонен-6 ((CVIII), $R=CH_3$)¹²³⁻¹²⁵:



Реакция диацетиленов с триаллилбораном или три(2-метилаллил)бораном при 120—150° приводит к диборным соединениям (CIX) с системой сопряженных двойных связей¹²⁶:

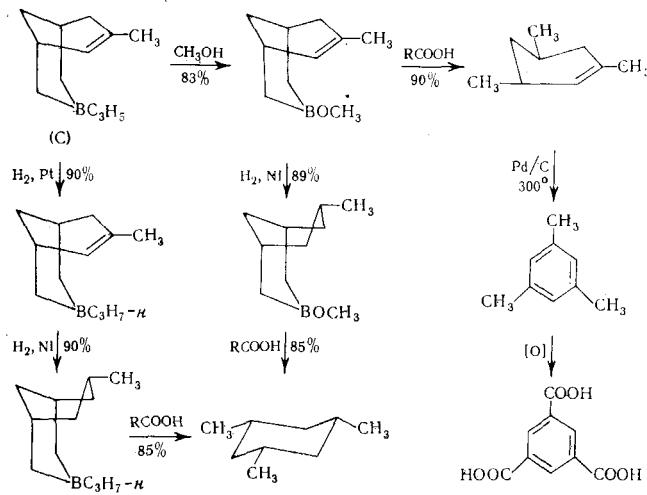


Метанолиз 3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]нонена-6 (СХ) приводит к 3-метокси-3-борабицикло[3,3,1]нонену-6 (СХІ) ¹¹³, который при нагревании с капроновой кислотой в результате расщепления В—С-связей превращается в *цис*-3,5-диметилциклогексен (СХІІ). При нагревании тетрагидрофуранового раствора соединения (СХІ) с Рd-чернью образуется смесь *m*-ксилола и *цис*- и *транс*-1,3-диметилциклогексанов. Двойные связи в бициклических соединениях (СХ) и (СХІ) при 20° легко гидрируются над Pt-катализатором при атмосферном давлении или над Ni-Ренея в автоклаве, причем соответственно получаются 3-*n*-пропил-3-борабицикло[3,3,1]нонан (СХІІІ) или 3-метокси-3-борабицикло[3,3,1]нонан (СХІІІІ), имеющие, вероятно, подобно бицикло[3,3,1]нонану, конформацию кресло — кресло. Ацидолиз соединений (СХІІІ) и (СХІІІІ) приводит к *цис*-1,3-диметилциклогексану (СХV), содержащему только около 1% неидентифицированных примесей. Окисление соединений (СХІІІ) и (СХІІІІ) перекисью водорода в щелочной среде дает *цис*-1,3-диоксиметилциклогексан (СХVI), при дальнейшем окислении превращающийся в *цис*-1,3-циклогександикарбоновую кислоту (СХVІІ):



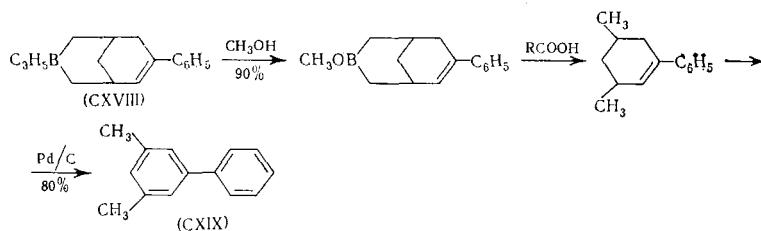
При нагревании с *n*-бутиламином (СХ) превращается в 3-*n*-бутиламино-3-борабицикло[3.3.1]нонен-6, который можно получить переаминированием 3-амино-3-борабицикло[3.3.1]нонена-6. Последнее соединение получается действием аммиака на 3-*n*-бутилмеркапто-3-борабицикло[3.3.1]нонен-6, образующийся при взаимодействии тиобората и 3-метокси-3-борабицикло[3.3.1]нонена-6¹²⁷. Аналогичным путем осуществлен синтез 3-алкилмеркапто- и 3-аминозамещенных 3-борабицикло[3.3.1]нонана¹²⁷.

7-Метил-3-аллил-3-борабицикло[3.3.1]нонен-6 ((С), R=CH₃) был подвергнут следующим превращениям¹¹²:

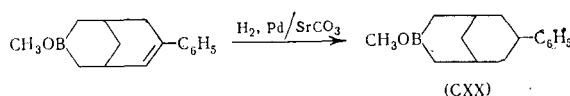


Аналогичные реакции осуществлены с 7-*n*-бутил-3-аллил-3-борабицикло[3.3.1]ноненом-6¹¹⁴.

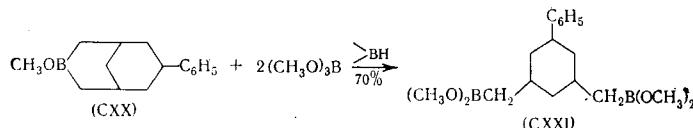
Строение 3-аллил-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонена-6 (СХVIII) было доказано превращением его в 3,5-диметилбифенил (СХIX)¹⁰⁰:



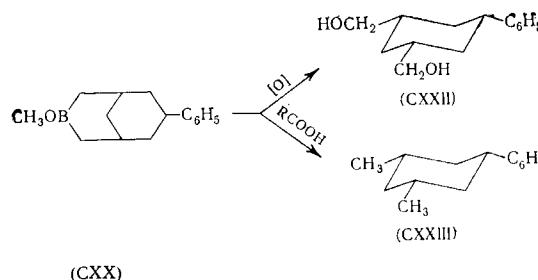
В отличие от 3-метокси-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонена-6 соединение (СХVIII) не гидрируется в автоклаве над Ni-Ренея, но его можно прогидрировать водородом в 7-метокси-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (СХХ) в присутствии Pd/SrCO_3 при комнатной температуре¹⁰⁰:



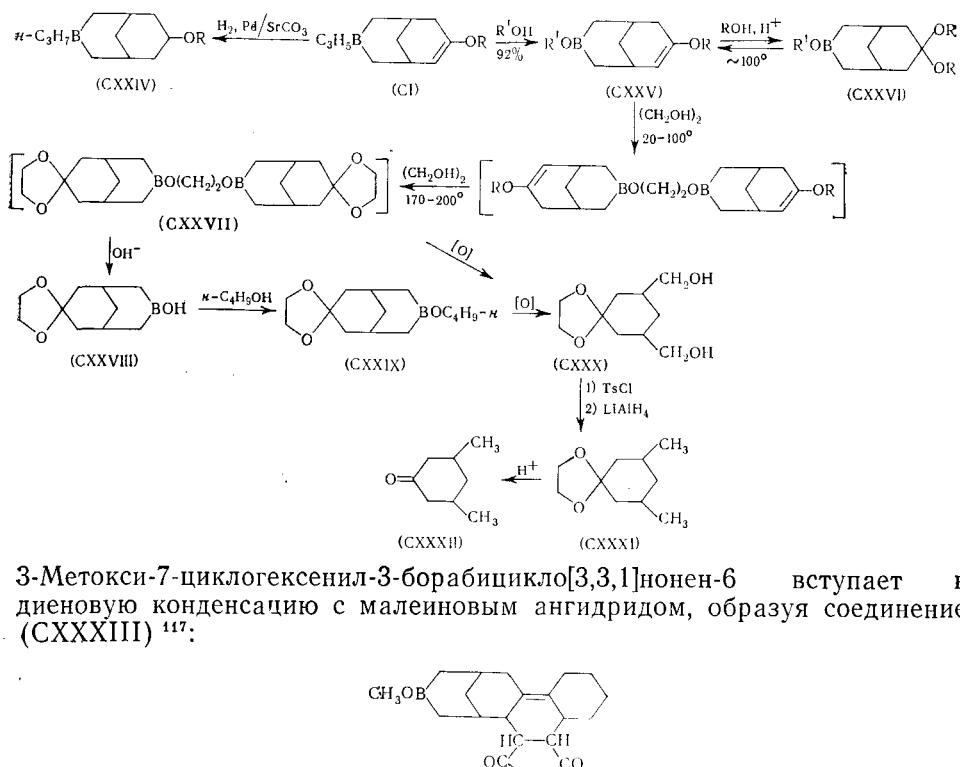
При длительном нагревании (СХХ) с метилборатом в присутствии тетра-*n*-пропилдиборана происходит расщепление В-содержащего цикла и образуется 1,3-бис-(диметоксиборилметил)-5-фенилциклогексан (СХХI):



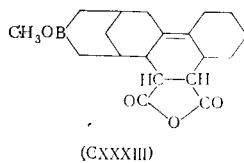
Окислением соединения (CXX) перекисью водорода получают 1,3-диоксиметил-5-фенилциклогексан (CXXII), а нагреванием его со стеариновой кислотой можно получить *cis*-1,3-диметил-5-фенилциклогексан (CXXIII):



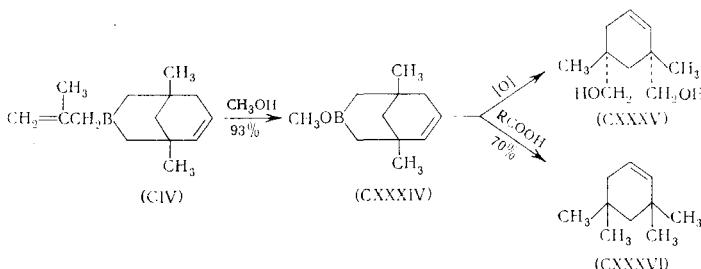
Гидрирование 7-алкокси-3-аллил-3-борабицикло[3,3,1]нонена-6 (CI) над $Pd/SrCO_3$ протекает с поглощением двух молей водорода и приводит к 7-алкокси-3-*n*-пропил-3-борабицикло[3,3,1]нонану (CXXIV)¹¹⁵. При действии спиртов на (CI) с выделением пропилена образуются диалкоксипроизводные (CXXV). В присутствии кислот алкоксипроизводное (CXXV), содержащее группировку винилового эфира, легко присоединяет спирты с образованием кеталей (CXXVI), которые, однако, неустойчивы и при перегонке ($\sim 100^\circ$) в вакууме дают с отщеплением спирта исходное бициклическое соединение. Нагреванием бициклических соединений (CI) или (CXXV) с этиленгликолем получают диборные циклические кетали (CXXVII). Щелочным гидролизом этиленкетала (CXXVII) удается получить бициклическую кислоту (CXXVIII), которая этерификацией *n*-бутиловым спиртом была превращена в 3-*n*-бутокси-7,7-этилендиокси-3-борабицикло[3,3,1]нонан (CXXIX). Окисление циклического кетала (CXXIX) или дикетала (CXXVII) перекисью водорода в щелочной среде приводит к 1,1-этилендиокси-цис-3,5-диоксиметилциклогексану (CXXX), восстановлением *bis-n*-тозилата которого с помощью алюмогидрида лития синтезирован 1,1-этилендиокси-цис-3,5-диметилциклогексан (CXXXI). Последнее соединение действием разбавленной кислоты превращено в цис-3,5-диметилциклогексанон (CXXXII):



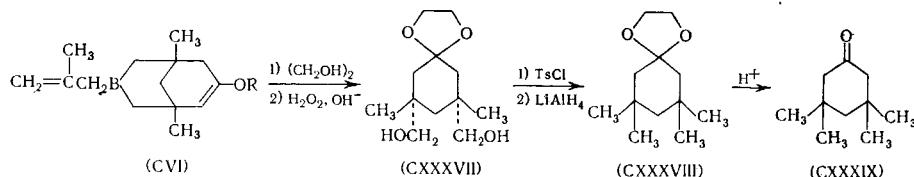
3-Метокси-7-циклогексенил-3-борабицикло[3.3.1] nonен-6 вступает в диеновую конденсацию с малеиновым ангидридом, образуя соединение (CXXXIII)¹¹⁷:



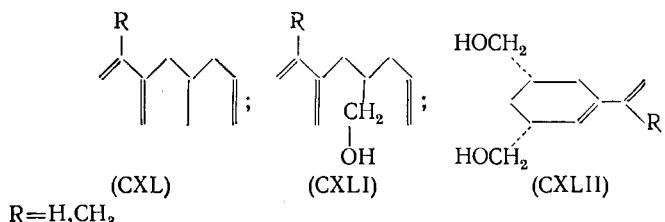
Метанолиз 1,5-диметил-3-(2-метилаллил)-3-борабицикло[3.3.1] nonена-6 (CIV) приводит к 3-метокси-1,5-диметил-3-борабицикло[3.3.1] nonену-6 (CXXXIV), при окислении которого перекисью водорода образуется *цик*-3,5-диметил-3,5-диоксиметилциклогексен-1 (CXXXV), а при ацидолизе — 3,3,5,5-тетраметилциклогексен (CXXXVI)¹²⁰:



7-Алкокси-1,5-диметил-3-(2-метилаллил)-3-борабицикло[3.3.1] nonен-6 (CVI) действием этиленгликоля и последующим окислением перекисью водорода в щелочной среде удается превратить в 1,1-этилендиокси-*цик*-1,3-диметил-3,5-диоксиметилциклогексан (CXXXVII), тозилат которого при восстановлении литийалюминийгидридом дает 1,1-этилендиокси-3,3,5,5-тетраметилциклогексан (CXXXVIII). При гидролизе последнего соединения получается 3,3,5,5-тетраметилциклогексанон (CXXXIX)¹²⁰:

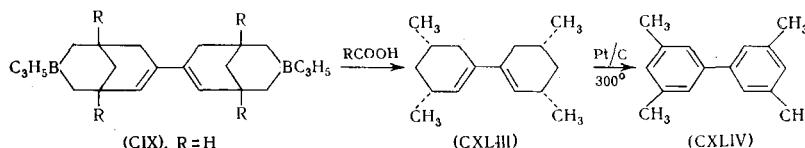


Соединения (CVII) путем ацидоза или ацидоза — окисления превращаются в триеновые углеводороды (CXL) или триеновые спирты (CXLI). Соединения (CVIII) при окислении дают *цис*-3,5-диокси-метилвинилциклогексены (CXLII).¹²³⁻¹²⁵



$R=H, CH_3$

Путем последовательных химических превращений из соединения ((CIX), $R=H$) можно получить (CXLIII) и 3,3',5,5'-тетраметилбифенил (CXLIV).¹²⁶

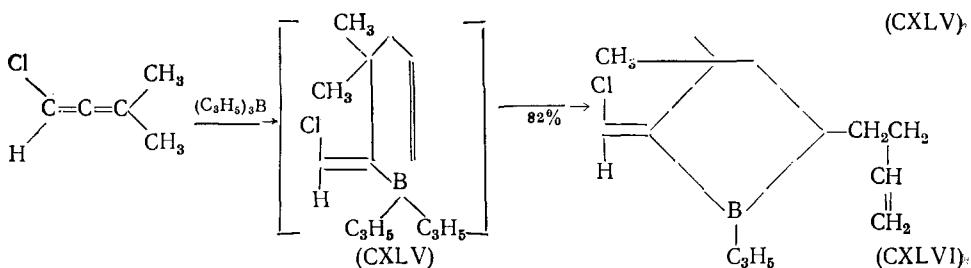


Таким образом, на основе аллилборацетиленовой конденсации создан стереоспецифический метод синтеза соединений циклогексенового и циклогексанового рядов.

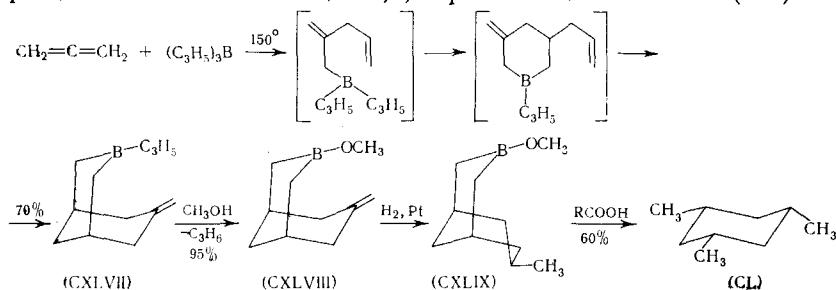
7. Реакции с алленовыми соединениями

Алленовые соединения, так же как и ацетиленовые, способны реагировать с аллилборанами с образованием циклических соединений, причем легкость протекания реакций и их направление зависят от природы алленового компонента.

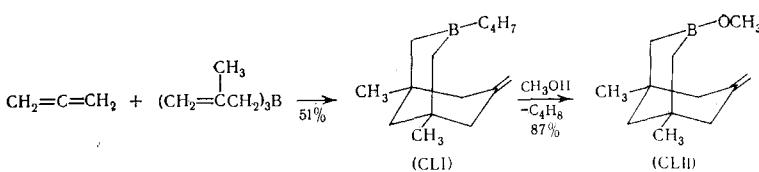
Были изучены реакции аллилборанов с 3-метил-1-хлорбутадиеном-1,2, алленом и 3-метилбутадиеном-1,2. Оказалось, что 3-метил-1-хлорбутадиен-1,2 медленно реагирует с триаллилбораном уже при комнатной температуре с образованием 4,4-диметил-1-аллил-2-(бутен-3-ил-1)-5-хлорметиленборациклопентана (CXLVI).^{128, 129} По аналогии с аллилбор-ацетиленовой конденсацией, первая стадия реакции заключается, очевидно, в присоединении триаллилборана к алленовой системе, причем диаллилборильная группа присоединяется к центральному углеродному атому, а аллильная группа к концевому, соединенному с двумя метильными радикалами. Получающийся при этом 1-хлорметилен-2,2-диметилпентен-4-ил-1)диаллилборан (CXLV) претерпевает при комнатной температуре внутримолекулярную циклизацию, но направление циклизации здесь иное, чем в случае пентадиенильных производных бора типа (XLIX), а именно, к концевому углероду пентеновой системы присоединяется аллил, а атом бора присоединяется к неконцевому углероду.



Аллен, как соединение с менее поляризованными связями, более инертен по отношению к аллилборанам, чем 1-хлор-3-метильтетраен-1,2. Он медленно реагирует с триаллилбораном при нагревании (150°) в автоклаве, образуя с 60%-ным выходом 3-аллил-7-метилен-3-борабицикло[3,3,1]нонан (CXLVII), строение которого было установлено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также превращением в известные соединения ¹²⁹⁻¹³¹. При действии метанола соединение (CXLVII) гладко превращается в 3-метокси-7-метилен-3-борабицикло[3,3,1]нонан (CXLVIII), который при катализитическом гидрировании дает 3-метокси-7-метил-3-борабицикло[3,3,1]нонан (CXLIX). Последнее соединение, полученное ранее из метилацетилена и триаллилборана ¹¹³, при ацидолизе превращается в известный цис-1,3,5- trimетильтриптан (CL):



Реакция аллена с три(2-метилаллил)бораном протекает аналогично, но в более жестких условиях^{129, 131}. В результате нагревания эквимолекулярной смеси реагентов в автоклаве при 160—170° получается 3-(2-метилпропен-2-ил-1)-7-метилен-1,5-диметил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (CLI):

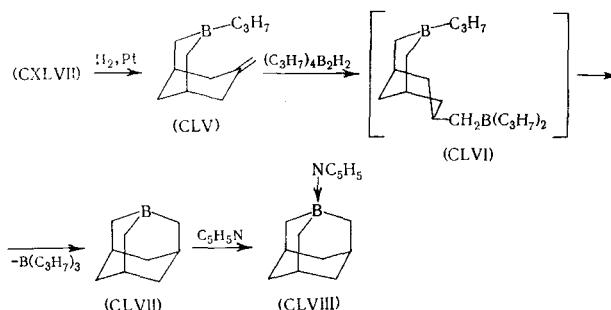


8. Синтез 1-бораадамантовых соединений

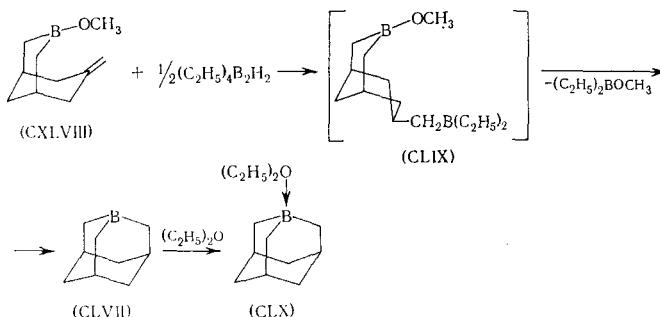
Производные 3-борабицикло[3,3,1]нонана с метиленовой группировкой в положении 7, получающиеся при конденсации аллилборанов с алленами, удалось применить для синтеза 1-бораадамантановых соединений. В основу различных вариантов этого синтеза легла реакция гидроборирования 7-метиленовой группировки и последующая внутримолекулярная циклизация образующихся при этом диборных соединений, наблюдавшаяся ранее в ряду ациклических диборных^{132, 133} и триборных систем⁷⁰.

В первом варианте 3-аллил-7-метилен-3-борабицикло[3,3,1]нонан (CXLVII) частично гидрировался водородом над платиновой чернью в

3-*n*-пропил-7-метилен-3-борабицикло[3,3,1]нонан (CLV), который затем гидроборировался тетра-*n*-пропилдибораном в 3-*n*-пропил-7-ди-*n*-пропилборилметил-3-борабицикло[3,3,1]нонан (CLVI), циклизующийся с отщеплением 3-*n*-пропилборана в 1-боратрицикло[3,3,1,1^{3,7}]декан(1-бораадамантан) (CLVII), образующий устойчивый аддукт с пиридином (CLVIII)^{129, 131, 134, 135}:



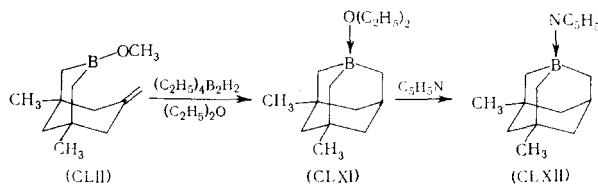
Более удобно получать 1-бораадамантан гидроборированием 3-метокси-7-метилен-3-борабицикло[3,3,1]нонана (CXLVIII), так как последнее соединение готовится проще, чем (CLV). В качестве гидроборирующего агента можно применять диборан в эфирной среде или тетраалкилдиборан. При действии тетраэтилдиборана на (CXLVIII) получается 3-метокси-7-диэтилборилметил-3-борабицикло[3,3,1]нонан (CLIX), превращающийся с отщеплением метилового эфира диэтилборной кислоты в 1-бораадамантан, который можно выделить перегонкой или изолировать в виде эфирата (CLX) или пиридината (CLVIII).



При гидроборировании (CXLVIII) дибораном в эфирной среде образующийся эфират (CLX) выделяется (после отгонки в вакууме растворителя и образовавшегося метилбората) в виде бесцветной вязкой жидкости. Если гидроборирование (CXLVIII) проводить дибораном в тетрагидрофурановом растворе, то получается с выходом 72% тетрагидрофурановый комплекс 1-бораадамантана.

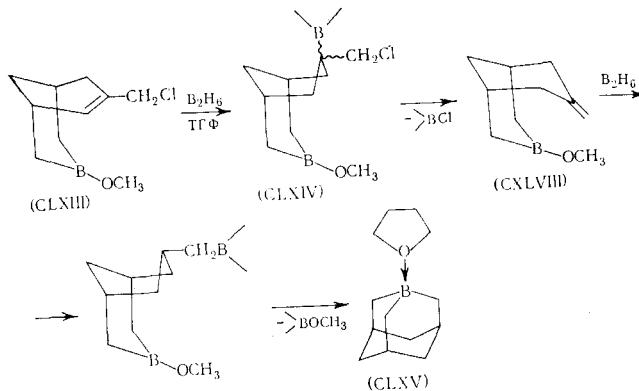
Эфирный комплекс 1-бораадамантана сравнительно устойчив, однако частично претерпевает диссоциацию на компоненты даже при комнатной температуре. Эфират (CLX) был применен для получения комплексов с другими лигандами, обладающими большей донорной способностью, путем простого смешивания реагентов в инертном растворителе^{129, 135}. Таким способом был получен термически устойчивый комплекс 1-бораадамантана с ТГФ и очень прочные комплексы с пиридином и триэтиламином, не диссоциирующие даже при 200°. Комплекс 1-бораадамантана с этилацетатом был синтезирован непосредственным взаимодействием этих реагентов.

3-Метокси-7-метилен-1,5-диметил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (CLII) при действии тетраэтилдиборана в эфирной среде гладко превращается в эфират 3,5-диметил-1-бораадамантана (CLXI). При действии пиридинина (CLXI) дает пиридинат (CLXII)^{129, 131}:

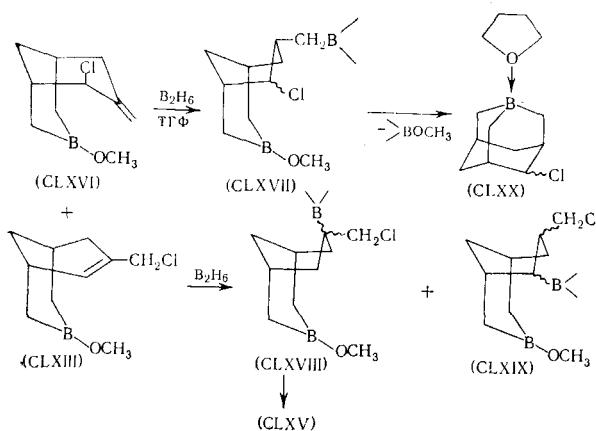


Описанный метод синтеза 1-бораадамантовой системы был применен для получения функциональных замещенных 1-бораадаманта на основе соединений, образующихся при аллилбор-ацетиленовой конденсации.

3-Метокси-7-хлорметил-3-борабицикло[3.3.1]нонен-6 (CLXIII) при действии диборана в ТГФ присоединяет бор на 27% в β -положение к CH_2Cl -группе с образованием борана (CLXIV). Последний элиминирует соединение (CLXVIII), превращающееся в результате гидроборирования и циклизации в тетрагидрофурановый комплекс 1-бораадамантана (CLXV)¹³⁶:



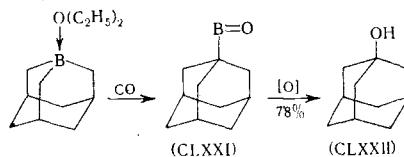
При действии тетраалкилдиборана на смесь (4:1) (CLXIII) и 6-хлор-3-метокси-7-метилен-3-борабицикло[3.3.1]нонана (CLXVI) образуется смесь боранов (CLXVII)–(CLXIX). Боран (CLXVII) циклизуется в 4-хлор-1-бораадамантан, выделяющийся из реакционной массы в виде аддукта с ТГФ (CLXX). Боран (CLXVIII) через ряд стадий превращается в тетрагидрофурановый комплекс 1-бораадамантана (CLXV), выделяемый из реакционной массы отгонкой в вакууме¹³⁶.



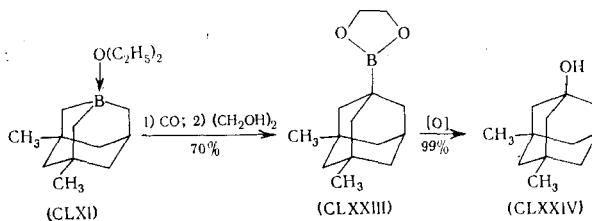
1-Бораадамантан представляет собой уникальное соединение, в котором атом бора находится не в тригональном валентном состоянии, как во всех до сих пор известных соединениях трехвалентного бора, а в тетраэдрическом. Эта особенность 1-бораадамантана находит отражение в его химических свойствах, в частности в повышенной склонности к комплексообразованию. 1-Бораадамантан образует очень устойчивые координационные соединения с пиридином и триметиламином, не диссоциирующие даже при 200°. Он образует также комплексы с диэтиловым эфиром и этилацетатом, изучение устойчивости которых методом ЯМР ¹¹В позволило экспериментально оценить энергию реорганизации триалкилборана при переходе его в процессе комплексообразования из плоскостной конфигурации в пирамидальную; она оказалась равной 6—10 ккал/моль ¹²⁹.

9. Синтез адамантановых соединений

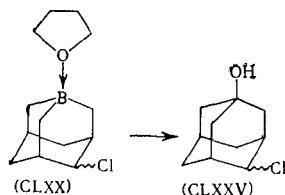
Из работ Хильмана ¹³⁷⁻¹³⁹ известно, что триалкилбораны превращаются в триалкилкарбинолы при действии окиси углерода и последующем окислении продуктов карбонилирования. Подобные превращения претерпевают 1-бораадамантановые соединения. Эфират 1-бораадамантана при комнатной температуре реагирует с CO с образованием ангидрида 1-адамантилборной кислоты (CLXXI). Окисление ангидрида кислоты или ее эфира с помощью щелочного раствора H₂O₂ приводит к 1-оксиадамантану (CLXXII) ^{129, 131}:



Столь же гладко протекает карбонилирование эфириата (CLXI) в ангидрид 3,5-диметил-1-адамантилборной кислоты; окисление ее этиленгликолевого эфира (CLXXIII) с почти количественным выходом дает 3,5-диметил-1-оксиадамантан (CLXXIV) ^{129, 131}:



Тетрагидрофурановый комплекс 4-хлорборадамантана (CLXX) карбонилированием с окисью углерода превращается в 1-окси-4-хлорадамантан (CLXXV) ¹³⁶.



Изучение реакций аллилборанов с ацетиленовыми и алленовыми соединениями привело к созданию новых путей синтеза производных

адамантана, что может иметь практическое значение, поскольку многие соединения адамантанового ряда обладают физиологической активностью. В этом ряду найдены соединения с противовирусным, противоопухолевым¹⁴⁰, снотворным¹⁴¹, антималярийным¹⁴², инсектицидным¹⁴³, противодиабетическим¹⁴⁴, антибактериальным¹⁴⁵, нейротропным¹⁴⁶, курапеподобным^{147, 148} и другими действиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. M. Mikhailov, Organomet. Chem. Rev., Sect. A, 8, 1 (1972).
2. K. Masao, I. Kunihiko, Японск. пат. 7019 (1954); С. А., 50, 4196 (1956).
3. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Туторская, ДАН СССР, 123, 479 (1958).
4. А. В. Топчев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 370.
5. А. В. Топчев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова, ДАН СССР, 129, 598 (1959).
6. E. A. Weilmüller, Пат. США 3109029; С. А., 63, 3005 (1964).
7. H. E. Ramsdon, Англ. пат. 823958; С. А., 54, 17239 (1960).
8. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1896.
9. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1477.
10. В. С. Богданов, Ю. Н. Бубнов, М. Н. Бочкарёва, Б. М. Михайлов, ДАН СССР, 201, 605 (1971).
11. Б. М. Михайлов, А. Я. Безменов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 931.
12. Б. М. Михайлов, А. Я. Безменов, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 167, 590 (1960).
13. Б. М. Михайлов, К. Л. Черкасова, Ж. общей химии, 41, 2578 (1971).
14. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Л. В. Цыбань, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 979.
15. Ai-Tse Po, Chia-Hsing Pan, Cheng-Heng Kao, Hua Hsueh Pao, 30, 79 (1964); С. А. 61, 1883 (1964).
16. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, А. В. Цыбань, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 483.
17. Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, О. Д. Рязанова, ДАН СССР, 204, 612 (1972).
18. D. S. Sethi, G. C. Joshi, D. Devaprabhakara, Can. J. Chem., 47, 1083 (1969).
19. D. S. Sethi, G. C. Joshi, D. Devaprabhakara, Там же, 46, 2632 (1968).
20. D. S. Sethi, G. C. Joshi, D. Devaprabhakara, Indian. J. Chem., 6, 402 (1968).
21. Б. М. Михайлов, А. Я. Безменов, Л. С. Васильев, В. Г. Киселев, ДАН СССР, 155, 141 (1964).
22. А. Я. Безменов, Л. С. Васильев, Б. М. Михайлов, Там же, 1965, 2111.
23. А. В. Топчев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова, М. В. Курашев, Там же, 128, 110 (1959).
24. А. В. Топчев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова, М. В. Курашев, Там же, 134, 364 (1960).
25. J. P. Laurent, R. Haran, Bull. soc. chim. France, 1964, 2448.
26. E. Favre, M. Gaudemar, С. р. Acad. Sci., Paris, Ser. C, 262, 1332 (1966).
27. J. Blais, J. Soulé, P. Cadiot, Там же, Ser. C, 262, 589 (1970).
28. S. J. Groszos, Пат. США 2884441; С. А., 54, 298 (1960).
29. B. H. Fish, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4435 (1968).
30. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, В. Г. Киселев, ДАН СССР, 151, 577 (1963).
31. Б. М. Михайлов, Г. Ю. Пек, В. С. Богданов, В. Ф. Позднев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1117.
32. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Туторская, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2068.
33. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Туторская, Ж. общей химии, 32, 833 (1962).
34. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Ж. общей химии, 29, 1648 (1959).
35. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Н. С. Федотов, В. А. Дорохов, ДАН СССР, 127, 1029 (1959).
36. Б. М. Михайлов, Успехи химии, 37, 2121 (1968).
37. Б. М. Михайлов, Progress in Boron Chemistry, vol. 3, 1970, p. 113.
38. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Туторская, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1158.
39. K. G. Hancock, J. D. Kramer, J. Amer. Chem. Soc., 95, 6463 (1973).
40. K. G. Hancock, J. D. Kramer, J. Organomet. Chem., 64, C29 (1974).
41. F. E. Brinckman, F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6218 (1960).
42. Б. М. Михайлов, В. С. Богданов, Г. В. Лагодзинская, В. Ф. Позднев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 386.
43. В. С. Богданов, Г. В. Лагодзинская, В. Ф. Позднев, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 944.
44. В. С. Богданов, В. Ф. Позднев, Г. В. Лагодзинская, Б. М. Михайлов, Теор. эксп. химия, 3, 488 (1967).
45. В. С. Богданов, В. Ф. Позднев, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, ДАН СССР, 193, 586 (1970).

46. Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, О. Д. Смирнова, В. С. Богданов, Ж. общей химии, 45, 51 (1975).
47. В. С. Богданов, Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 307.
48. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, В. С. Богданов, Ж. общей химии, 45, 324 (1975).
49. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, В. С. Богданов, Там же, 45, 333 (1975).
50. Б. М. Михайлов, В. В. Негребецкий, В. С. Богданов, А. В. Кессених, Ю. Н. Бубнов, Т. К. Барышникова, В. Н. Смирнов, Там же, 44, 1878 (1974).
51. В. С. Богданов, Т. К. Барышникова, В. Г. Киселев, Б. М. Михайлов, Там же, 41, 1533 (1971).
52. R. J. Thompson, J. C. Davis, Inorg. Chem., 4, 1464 (1965).
53. K.-H. Thiele, P. Zdunneck, J. Organomet. Chem., 4, 10 (1965).
54. K.-H. Thiele, G. Ingelhardt, J. Köhler, M. Arnstedt, J. Organomet. Chem., 9, 385 (1967).
55. D. Abenham, E. Henry-Basch, P. Freon, Bull. soc. chim. France, 1969, 4038.
56. K.-H. Thiele, J. Köhler, J. Organomet. Chem., 7, 365 (1967).
57. K.-H. Thiele, S. Wagner, Там же, 20, Р25 (1969).
58. Б. М. Михайлов, П. М. Аранович, Л. В. Тарасова, Ж. общей химии, 30, 3624 (1969).
59. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, В. Г. Киселев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 68.
60. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Там же, 1964, 2170.
61. Б. М. Михайлов, М. Е. Гурский, Там же, 1973, 2644.
62. Б. М. Михайлов, П. М. Аранович, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 927.
63. А. В. Топчев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, ДАН СССР, 131, 105 (1960).
64. P. F. Winternitz, A. A. Carotti, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2430 (1960).
65. P. F. Winternitz, A. A. Carotti, Пат. США 3022350; С. А., 57, 2488 (1962).
66. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Туторская, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1128.
67. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, Там же, 1962, 1475.
68. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, Там же, 1962, 1698.
69. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, Там же, 1962, 1861.
70. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, Ж. общей химии, Проблемы органического синтеза, 1965, 220.
71. Л. И. Захаркин, А. И. Ковредов, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1564.
72. N. N. Greenwood, J. H. Morris, J. C. Wight, J. Chem. Soc., 1964, 4753.
73. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, В. Ф. Позднев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 197.
74. Б. М. Михайлов, Э. Н. Сафонова, Там же, 1965, 1487.
75. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 531.
76. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1874.
77. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, Н. А. Николаева, Там же, 1968, 1655.
78. Г. С. Тер-Саркисян, Н. А. Николаева, Б. М. Михайлов, Там же, 1970, 876.
79. Г. С. Тер-Саркисян, Н. А. Николаева, Б. М. Михайлов, Там же, 1968, 2516.
80. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, Там же, 1969, 2465.
81. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, Там же, 1966, 380.
82. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, Н. А. Николаева, Там же, 1968, 54.
83. Г. С. Тер-Саркисян, Н. А. Николаева, В. Г. Киселев, Б. М. Михайлов, Ж. общей химии, 41, 152 (1971).
84. S. Goodwin, B. Witkop, J. Amer. Chem. Soc., 79, 179 (1957).
85. Г. С. Тер-Саркисян, Н. А. Николаева, Б. М. Михайлов, Ж. общей химии, 41, 1721 (1971).
86. Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 472.
87. Ю. Н. Бубнов, В. С. Богданов, Б. М. Михайлов, Ж. общей химии, 38, 260 (1968).
88. B. M. Mikhailov, Yu. N. Bubnov, Tetrahedron Letters, 1971, 2127.
89. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Ж. общей химии, 41, 2039 (1971).
90. B. M. Mikhailov, Yu. N. Bubnov, O. A. Nesmeyanova, V. G. Kiselev, T. Yu. Rudashevskaya, B. A. Kazansky, Tetrahedron Letters, 1972, 4627.
91. Yu. N. Bubnov, O. A. Nesmeyanova, T. Yu. Rudashevskaya, B. M. Mikhailov, B. A. Kazansky, Там же, 1971, 2153.
92. Ю. Н. Бубнов, О. А. Несмейanova, Т. Ю. Рудашевская, Б. М. Михайлов, Б. А. Кацанский, Ж. общей химии, 43, 127 (1973).
93. Ю. Н. Бубнов, О. Н. Несмейanova, Т. Ю. Рудашевская, Б. М. Михайлов, Б. А. Кацанский, Там же, 43, 135 (1973).
94. B. A. Kazansky, Yu. N. Bubnov, C. V. Zotova, N. M. Abramova, V. G. Kiselev, B. M. Mikhailov, Tetrahedron Letters, 1974, 567.
95. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, С. И. Фролов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1923.
96. С. И. Фролов, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, Там же, 1969, 1996.
97. Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов, В. Г. Киселев, В. С. Богданов, Б. М. Михайлов, Ж. общей химии, 40, 1311 (1970).

98. Yu. N. Bubnov, S. I. Frolov, V. G. Kiselev, V. S. Bogdanov, B. M. Mikhailov, *Organometal. Chem. Synthesis*, 1, 37 (1970).
99. Б. М. Михайлов, Т. К. Барышникова, *Ж. общей химии*, 41, 1303 (1971).
100. Б. М. Михайлов, К. Л. Черкасова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1971, 1244.
101. Б. М. Михайлов, К. Л. Черкасова, *Ж. общей химии*, 42, 138 (1972).
102. Б. М. Михайлов, Б. И. Брянцев, Т. К. Козминская, *ДАН СССР*, 203, 837 (1972).
103. Б. М. Михайлов, Б. И. Брянцев, *Ж. общей химии*, 43, 1102 (1973).
104. Б. М. Mikhailov, Yu. N. Bubnov, S. A. Korobeinikova, *J. prakt. Chem.*, 312, 998 (1970).
105. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, 2631.
106. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, М. Ш. Григорян, *Ж. общей химии*, 44, 2467 (1974).
107. Б. М. Mikhailov, Yu. N. Bubnov, S. A. Korobeinikova, S. I. Frolov, *J. Organomet. Chem.*, 27, 165 (1971).
108. Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, Г. В. Исагулянц, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, 2023.
109. В. С. Богданов, Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов, Б. М. Михайлов, *Там же*, 1968, 307.
110. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, С. И. Фролов, *Там же*, 1969, 1631.
111. С. А. Коробейникова, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, *Там же*, 1969, 2212.
112. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, *Там же*, 1965, 1310.
113. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов, *Там же*, 1967, 2290.
114. Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов, В. Г. Киселев, Б. М. Михайлов, *Ж. общей химии*, 40, 1316 (1970).
115. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, В. С. Богданов, *Там же*, 40, 1321 (1970).
116. Б. М. Михайлов, Т. К. Барышникова, *Там же*, 41, 1303 (1971).
117. Б. М. Михайлов, К. Л. Черкасова, *Там же*, 42, 1744 (1972).
118. Б. М. Михайлов, Б. И. Брянцев, Г. К. Козминская, *Там же*, 43, 1108 (1973).
119. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Б. И. Брянцев, *Там же*, 46, 87 (1976).
120. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, М. Ш. Григорян, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1971, 1842.
121. Ю. Н. Бубнов, М. Ш. Григорян, Б. М. Михайлов, *Ж. общей химии*, 42, 1738 (1972).
122. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, М. Ш. Григорян, В. С. Богданов, *Там же*, 44, 2715 (1974).
123. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов, *Авт. свид. СССР № 1767563/23-4* (1972); *Бюлл. изобретений № 21, 1974 г.*
124. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов, *Авт. свид. СССР № 1947362/23-4* (1974); *Бюлл. изобретений № 17, 1975.*
125. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов, *Авт. свид. СССР № 1930791/23-4* (1974); *Бюлл. изобретений № 13, 1975.*
126. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, М. Ш. Григорян, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 2399.
127. Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов, Б. М. Михайлов, *Там же*, 1968, 824.
128. Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, *ДАН СССР*, 193, 1311 (1970).
129. Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, 1137.
130. Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, Е. П. Прокофьев, *ДАН СССР*, 206, 125 (1972).
131. Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, В. А. Каспаров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, (в печати).
132. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Э. Н. Сафонова, *ДАН СССР*, 147, 630 (1962).
133. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, А. Я. Безменов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1965, 712.
134. Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 2165.
135. Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, *Авт. свид. СССР № 1926845* (1974); *Бюлл. изобр. 1975, № 13.*
136. Б. М. Михайлов, К. Л. Черкасова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976 (в печати).
137. M. E. Hillman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 4715 (1962).
138. M. E. Hillman, *Там же*, 85, 982 (1963).
139. M. E. Hillman, *Там же*, 85, 1626 (1963).
140. Г. Н. Першин, Н. С. Богданова, *Химиотерапия вирусных инфекций*, «Медицина», М., 1973.
141. R. Rapala, R. Kraag, K. Gerzon, *J. Med. Chem.*, 8, 580 (1965).
142. G. Gerson, D. Tabias, R. Holmes, *Там же*, 10, 603 (1967).
143. L. Fieser, M. Nazer, S. Archer, D. A. Berberian, R. G. Slichter, *Там же*, 10, 517 (1967).
144. M. Paulshok, *Пат. США 3218955* (1965); С. А., 64, 3381 (1966).
145. K. Gerson, E. Y. Krumkalns, R. Z. Brindle, F. I. Marshall, M. A. Root, *J. Med. Chem.*, 6, 760 (1963).
146. S. F. Zakrzewski, A. Bloch, C. A. Nichol, *Там же*, 11, 885 (1968).
147. А. П. Арендарук, Н. И. Васетченкова, Н. В. Климова, А. П. Сколдинов, Д. А. Харкевич, М. И. Шмарьян, *Хим.-фарм. ж.*, 6, 11 (1972).
148. Д. А. Харкевич, А. П. Сколдинов, *ДАН СССР*, 198, 985 (1971).