COMPREHENSIVE ORGANIC CHEMISTRY

The Synthesis and Reactions of Organic Compounds

CHAIRMAN AND DEPUTY CHAIRMAN OF THE EDITORIAL BOARD
SIR DEREK BARTON, F.R.S.
AND
W. DAVID OLLIS, F.R.S.

Volume 3 Selenium, Silicon, Boron, Compounds

Edited by D. NEVILLE JONES
UNIVERSITY OF SHEFFIELD

PERGAMON PRESS
OXFORD · NEW YORK · TORONTO · SYDNEY · PARIS · FRANKFURT

ОБЩАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТОМ 6

СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА, КРЕМНИЯ И БОРА

Перевод с английского

канд-ов хим. наук
В. Г. ЛЕВИ,
М. Г. ВИНОГРАДОВА
и В. А. КОКОРЕКИНОЙ

Под редакцией академика
Н. К. КОЧЕТКОВА

и канд. хим. наук
Ю. Н. БУБНОВА

МОСКВА
«ХИМИЯ», 1984

УДК 547

Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 6. Соединения селена, теллура, кремния и бора/Под ред. Д. Н. Джонса — Пер. с англ./Под ред. Н. К. Кочеткова и Ю. Н. Бубнова.— М.: Химия, 1984. — 544 с.

В шестом томе перевода настоящего многотомного издания описаны органические соединения селена, теллура, кремния и бора.

Издание предназначено для научных работников, инженеров-химиков, работающих на предприятиях химической, нефтехимической и других отраслей промышленности, для преподавателей и аспирантов химических и химико-технологических вузов, для биохимиков и биологов.

544 с., 58 табл., 2255 литературных ссылок.

О $\frac{1803000000\text{-}125}{050(01)\text{-}84}$ свод. пл. подписных изд. 1984 г.

© 1979 Pergamon Press Ltd.
© Перевод на русский язык. Издательство «Химия», 1984 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ 12. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА. *П. Д. Магнус* 12

12.1. Селенолы 12
12.1.1. Свойства 12
12.1.2. Методы получения 12
12.1.3. Реакции 14

12.2. Селениды 17
12.2.1. Свойства 17
12.2.2. Методы получения простых селенидов 17
12.2.3. Реакции 20
12.2.4. Полифункциональные селениды 21

12.3. Селенониевые соединения 23
12.3.1. Свойства 23
12.3.2. Методы получения 24
12.3.3. Реакции 25

12.4. Соединения четырехвалентного и четырехкоординационного селена 25
12.4.1. Органилселенилтригалогениды 25
12.4.2. Диорганилселенилдигалогениды 26
12.4.3. Тетраалкоксиды селена и их производные 26

12.5. Селеноксиды и селеноны 28
12.5.1. Свойства 28
12.5.2. Методы получения 28
12.5.3. Реакции 29

12.6. Селененовые кислоты и их производные 30
12.6.1. Селененовые кислоты 30
12.6.2. Эфиры селененовых кислот 31
12.6.3. Ангидриды селененовых кислот 31
12.6.4. Селененилгалогениды 32
12.6.5. Диселениды, триселениды и родственные соединения 33
12.6.6. Селененилтиоцианаты 35
12.6.7. Селеноцианаты 36
12.6.8. Селененилсульфиды 38
12.6.9. Селеносульфаты и селенотиосульфаты 38
12.6.10. Сложные селененилсульфиды и родственные соединения 39

12.7. Селениновые кислоты и их производные 40
12.7.1. Селениновые кислоты 40
12.7.2. Ангидриды селениновых кислот 41
12.7.2.1. Свойства 41
12.7.2.2. Методы получения 42
12.7.2.3. Реакции 42
12.7.3. Эфиры селениновых кислот 43
12.7.3.1. Свойства 43
12.7.3.2. Методы получения 43
12.7.4. Амиды селениновых кислот 44
12.7.5. Селенинилгалогениды 44

12.8. Селеноновые кислоты и их производные 44
12.8.1. Свойства 44
12.8.2. Методы получения 44

12.9. Селенокарбонильные соединения 45
12.9.1. Селеноальдегиды, селенокетоны, селенокарбоновые кислоты и их производные 45
12.9.2. Селеноугольные кислоты и их эфиры 46
12.9.3. Изоселеноцианаты 47
12.9.4. Селеноамиды 47
12.9.5. Селеномочевины 48
12.9.6. Селеносемикарбазиды и их производные 49
12.9.7. Производные селенокарбаминовой кислоты 50

12.10. Селениты, селенаты и их производные 51
12.11.1. Диоксид селена 51

12.12. Теллурорганические соединения 52
12.12.1. Теллуролы 52
12.12.2. Теллуренильные соединения 52
12.12.3. Органилтеллурийтригалогениды и их производные 53
12.12.4. Теллуриновые кислоты и их производные 55
12.12.5. Диорганилдителлуриды 55
12.12.6. Диорганилтеллуриды 56
12.12.7. Диорганилтеллурийдигалогениды 56
12.12.8. Диорганилтеллуроксиды и диорганилтеллуроны 57
12.12.9. Триорганилтеллуровиевые соединения 58
12.12.10. Тетраорганилтеллуровиевые соединения 59
12.12.11. Простейшие теллурсодержащие гетероциклические соединения 59
Литература 59

ЧАСТЬ 13. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КРЕМНИЯ. *И. Флеминг* 66

13.1. Введение 66

13.2. Соединения со связями кремний-галоген 73
13.2.1. Методы получения 73
13.2.1.1. Промышленное производство галогенсиланов 73
13.2.1.2. Другие методы получения галогенсиланов 74
13.2.1.3. Обмен галогенов и синтез фторсиланов 76
13.2.2. Реакции 76
13.2.3. Реакционная способность при нуклеофильном замещении у атома кремния 77
13.2.3.1. Влияние на реакционную способность структуры галогенсилана 78
13.2.3.2. Эффект уходящей группы 79
13.2.3.3. Положение равновесия 79
13.2.3.4. Нуклеофильность по отношению к кремнию 80
13.2.3.5. Замещение в голове моста 80
13.2.3.6. Реакционная способность циклических галогенсиланов 81
13.2.3.7. Пространственные эффекты 81
13.2.4. Механизм нуклеофильного замещения у атома кремния 82
13.2.4.1. Реакции S_N1—Si 82
13.2.4.2. Реакции S_N2 — Si 83
13.2.4.3. Стереохимия замещения у атома кремния 83
13.2.4.4. Механизм замещения у атома кремния и концепция псевдовращения 84

13.3. Соединения со связями кремний-водород 92
13.3.1. Методы получения 92
13.3.2. Замещение по связям Si—H 93
13.3.2.1. Нуклеофильное замещение 93
13.3.2.2. Радикальное замещение 95
13.3.2.3. Внедрение карбенов по связям Si—H 96

13.3.2.4. Замещение металлами 98
13.3.2.5. Электрофильное замещение 98
13.3.3. Гидросилилирование: реакции гидридов кремния с олефинами и ацетиленами 99
13.3.3.1. Радикальное гидросилилирование 99
13.3.3.2. Гидросилилирование, катализируемое переходными металлами 101
13.3.4. Гидриды кремния как восстановители 105
13.3.4.1. Восстановление кетонов и альдегидов 106
13.3.4.2. Восстановление карбениевых ионов 107
13.3.4.3. Восстановление других функциональных групп 107

13.4. Соединения со связями кремний-кислород 110

13.4.1. Силанолы и силоксаны 110
13.4.1.1. Простейшие силанолы и силоксаны 110
13.4.1.2. Силиконы 111
13.4.2. Алкил- и арилсилиловые простые и сложные эфиры 112
13.4.2.1. Методы получения простых силиловых эфиров 112
13.4.2.2. Физические характеристики простых силиловых эфиров 113
13.4.2.3. Реакции простых силиловых эфиров 114
13.4.3. Силильные защитные группировки для гидроксилсодержащих функций 116
13.4.4. Ацилоновая реакция 119
13.4.5. Силиловые эфиры енолов 120
13.4.5.1. Методы получения силиловых эфиров енолов 120
13.4.5.2. Применение силиловых эфиров енолов в синтезе 123
13.4.5.3. Силиловые эфиры енолов как С-нуклеофилы 125

13.5. Соединения со связями кремний-азот 128

13.5.1. Методы получения 128
13.5.2. Реакции 133
13.5.2.1. Применение силиламинов в качестве силилирующих агентов 133
13.5.2.2. Применение соединений кремния для защиты азотсодержащих функций 133
13.5.2.3. «Активация кремнием» реакций с участием N-нуклеофилов 136
13.5.2.4. Реакции силиламинов и силиламидов с элиминированием силильных групп 140

13.6. Соединения со связями кремний-сера и кремний-фосфор 141

13.6.1. Методы получения 142
13.6.2. Реакции 142
13.6.2.1. Силилсульфиды как силилирующие агенты 143
13.6.2.2. Силильная защита соединений серы 143
13.6.2.3. Активация кремнием реакций, включающих S- и P-нуклеофилы 143

13.7. Соединения со связями кремний-углерод 145

13.7.1. Образование связей C—Si 145
13.7.2. Простые алкилсиланы 147
13.7.3. Этинилсиланы 150
13.7.4. Арил- и винилсиланы 152
13.7.4.1. Методы получения арил- и винилсиланов 152
13.7.4.2. Реакции арил- и винилсиланов 154
13.7.5. α-Эпоксисиланы 161
13.7.6. Аллилсиланы 164
13.7.6.1. Методы получения аллилсиланов 164
13.7.6.2. Реакции аллилсиланов 166
13.7.6.3. Сопоставление реакционной способности аллил- и винилсиланов 170
13.7.6.4. Анионы из аллилсиланов 172
13.7.7. Галогеналкилсиланы 172
13.7.7.1. α-Галогеналкилсиланы 172
13.7.7.2. β-Галогеналкилсиланы 176

13.7.7.3. γ-Галогеналкилсиланы 177
13.7.8. Гидроксиалкилсиланы 178
13.7.8.1. α-Гидроксиалкилсиланы 178
13.7.8.2. β-Гидроксиалкилсиланы 180
13.7.8.3. γ-Гидроксиалкилсиланы 185
13.7.9. Силилзамещенные кетоны, сложные эфиры и нитрилы 188
13.7.9.1. Ацилсиланы 188
13.7.9.2. Триметилсилилцианид 194
13.7.9.3. α-Силилкетоны, сложные эфиры и нитрилы 195
13.7.9.4. β-Силилкетоны, сложные эфиры и нитрилы 199
13.7.10. Силилдиазоалканы 201

13.8. Соединения со связями кремний-кремний и кремний-металл 203
13.8.1. Соединения со связями кремний-кремний 203
13.8.1.1. Методы получения 204
13.8.1.2. Свойства и реакции 204
13.8.2. Соединения со связями кремний-металл 206
13.8.2.1. Методы получения 206
13.8.2.2. Реакции 208

13.9. Силилены 211

13.10. Соединения с двойными связями у атома кремния 213
Литература 217

ЧАСТЬ 14. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА 233

14.1. Введение. *А. Пелтер, К. Смит* 233
14.1.1. Историческая справка 233
14.1.2. Общие замечания 235
14.1.3. Терминология (номенклатура) 235
14.1.4. Природа рассматриваемых соединений 237
Литература 238

14.2. Бороводороды и их производные. *А. Пелтер, К. Смит* 239
14.2.1. Свойства 239
14.2.1.1. Диборан и его алкилпроизводные 239
14.2.1.2. Комплексы диборана 242
14.2.1.3. Замещенные бораны 244
14.2.1.4. Гидроборaты 245
14.2.2. Методы получения 248
14.2.2.1. Тетрагидроборaты (борогидриды) 248
14.2.2.2. Производные тетрагидроборатов 250
14.2.2.3. Диборан и комплексы боранов 251
14.2.2.4. Алкилдибораны 252
14.2.2.5. Бораны с другими (не алкильными) группами 255
14.2.3. Реакции эфирных комплексов борана 256
14.2.3.1. Общее рассмотрение реакций гидридов бора 256
14.2.3.2. Реакции эфирных комплексов борана с алкенами и алкинами 258
14.2.3.3. Механизм гидроборирования комплексом боран-ТГФ 263
14.2.3.4. Гидроборирование диенов, алкинов и алленов комплексом боран-ТГФ 267
14.2.3.5. Реакции с карбоновыми кислотами и их производными 270
14.2.3.6. Реакции с альдегидами, кетонами и их производными 275
14.2.3.7. Восстановление эпоксидов комплексом боран-ТГФ 278
14.2.3.8. Реакции с солями нитросоединений 278
14.2.3.9. Реакции боранов с металлорганическими соединениями 278
14.2.4. Реакции других производных борана 279
14.2.4.1. Боран-диметилсульфид 279

14.2.4.2.	Комплексы боран-амин	280
14.2.4.3.	2,3-Диметилбутил-2-боран (тексилборан)	286
14.2.4.4.	Другие моноорганилбораны	292
14.2.4.5.	Бис(3-метилбутил-2)боран (дизиамилборан)	294
14.2.4.6.	Дициклогексилборан	300
14.2.4.7.	Бис(9-борабицикло[3.3.1]нонан) (9-ББН)	302
14.2.4.8.	Ди(*перв*-алкил)бораны	308
14.2.4.9.	Тетраизопинокамфеилдиборан	311
14.2.4.10.	1,3,2-Бензодиокаоборол (катехолборан)	314
14.2.4.11.	Монохлорборан	319
14.2.4.12.	Дихлорборан	321
14.2.5.	Реакции тетрагидробората натрия	323
14.2.5.1.	Восстановление тетрагидроборатами (введение)	323
14.2.5.2.	Восстановление альдегидов и кетонов	324
14.2.5.3.	Восстановление α,β-непредельных кетонов и родственных соединений	328
14.2.5.4.	Восстановление производных альдегидов и кетонов	331
14.2.5.5.	Восстановление производных карбоновых кислот	332
14.2.5.6.	Восстановление галогенидов	334
14.2.5.7.	Реакции с катионами	335
14.2.5.8.	Восстановление тетрагидроборатом натрия других соединений	336
14.2.5.9.	Тетрагидроборат натрия в уксусной кислоте	337
14.2.5.10.	«Активированный» тетрагидроборат натрия	338
14.2.6.	Реакции других гидроборатов (кроме тетрагидроборатов натрия и калия)	340
14.2.6.1.	Тетрагидроборат лития	340
14.2.6.2.	Тетраалкиламмонийтетрагидроборат	341
14.2.6.3.	Тетрагидроборат цинка	342
14.2.6.4.	Органилгидроборат	343
14.2.6.5.	Цианотригидроборат	348
14.2.6.6.	Сульфурированный тетрагидроборат натрия	352
14.2.6.7.	Триалкоксигидроборат	353
	Литература	353
14.3.	**Триорганилбораны.** *А. Пелтер, К. Смит*	362
14.3.1.	Свойства	363
14.3.1.1.	Физические константы	363
14.3.1.2.	Структура и стереохимия	364
14.3.1.3.	Термодинамические данные	365
14.3.1.4.	Квантовохимические расчеты	366
14.3.1.5.	Спектры ядерного магнитного резонанса	366
14.3.1.6.	Колебательные спектры	369
14.3.1.7.	Электронные спектры	369
14.3.1.8.	Масс-спектры и другие ионные спектры	370
14.3.1.9.	Электронная структура и кислотность Льюиса	370
14.3.1.10.	Другие свойства триорганилборанов и обращение с ними	373
14.3.2.	Методы получения	374
14.3.2.1.	Симметричные триорганилбораны	375
14.3.2.2.	Несимметричные триорганилбораны	380
14.3.2.3.	Моно- и полициклические борсодержащие системы	383
14.3.3.	Реакции с замещением бора на водород или функциональные группы	386
14.3.3.1.	Общие замечания	386
14.3.3.2.	Протолиз	387
14.3.3.3.	Окисление	391
14.3.3.4.	Получение органических галогенидов	394
14.3.3.5.	Получение азотсодержащих соединений	396
14.3.3.6.	Получение сера- и селенорганических соединений	398
14.3.3.7.	Получение других металлорганических соединений	399

14.3.4. Образование связей С—С в результате нерадикальных перегруппировок 401
14.3.4.1. Общее обсуждение 401
14.3.4.2. Карбонилирование органоборанов 404
14.3.4.3. Реакции с анионами, генерируемыми из галоформов, α-галогенкарбонильных соединений и родственных веществ 410
14.3.4.4. Перегруппировки α-галогеноргаиоборанов и родственных соединений 415
14.3.4.5. Перегруппировки α-тиоорганоборанов 420
14.3.4.6. Реакции с диазосоединениями 422
14.3.4.7. Реакции с изоцианидами 423
14.3.4.8. Реакции алкенилборанов с галогенами и основаниями 425
14.3.4.9. Реакции с илидами, карбенами и карбеноидами 428
14.3.5. Образование связей С—С в результате радикальных реакций 429
14.3.5.1. Общее обсуждение 429
14.3.5.2. Реакции с α,β-непредельными карбонильными и родственными соединениями 429
14.3.5.3. Реакции с насыщенными карбонильными соединениями 434
14.3.5.4. Реакции сочетания алкильных групп 434
14.3.5.5. Различные радикальные реакции образования связей С—С 436
14.3.6. Образование связей С—С в результате реакций с β,γ-непредельными органобораиами 437
14.3.6.1. Общее обсуждение 437
14.3.6.2. Реакции с карбонильными соединениями и нитрилами 438
14.3.6.3. Реакции с алкинами 440
14.3.6.4. Реакции с алленами 442
14.3.6.5. Реакции с активированными алкенами 444
14.3.7. Другие реакции 445
14.3.7.1. Введение 445
14.3.7.2. Реакции с ненуклеофильными основаниями 445
14.3.7.3. Изомеризация органоборанов 446
14.3.7.4. Реакции с отщеплением алкенов 448
14.3.7.5. Обменные реакции 450
14.3.7.6. Пиролиз органоборанов 452
14.3.7.7. Реакции элиминирования β-, γ- и δ-замещенных органоборанов 454
14.3.7.8. Карбоборирование и другие реакции органоборанов 458
Литература 460

14.4. Соли органилборатов. *А. Пелтер, К. Смит* 473

14.4.1. Свойства 473
14.4.2. Методы получения 475
14.4.3. Реакции 477
14.4.3.1. Общее обсуждение 477
14.4.3.2. Реакции алкил- и арилборатов 478
14.4.3.3. Реакции цианоборатов 481
14.4.3.4. Реакции алкинилборатов 484
14.4.3.5. Реакции алкенилборатов 493
14.4.3.6. Реакции α-тиоорганоборатов 496
Литература 496

14.5. Галогениды бора. *А. Пелтер, К. Смит* 499

14.5.1. Свойства 499
14.5.2. Методы получения 500
14.5.3. Реакции 502
14.5.3.1. Общее обсуждение 502
14.5.3.2. Реакции с разрывом связи В—С, родственные реакциям триорганилборанов 503
14.5.3.3. Реакции диалкилхлорборанов с С-литийальдиминами 504
14.5.3.4. Реакции галоборирования 504

14.5.3.5. Диборирование 505
14.5.3.6. Реакции органил(галоген)боранов со щелочными металлами 505
14.5.3.7. Другие реакции 506
Литература 507

14.6. Кислородные соединения бора. *А. Пелтер, К. Смит* 508
14.6.1. Свойства 509
14.6.2. Методы получения 511
14.6.2.1. Реакции замещения 511
14.6.2.2. Обменные реакции 512
14.6.2.3. Окисление органилборанов 512
14.6.2.4. Восстановление боранами 512
14.6.2.5. Реакции с металлорганическими соединениями 512
14.6.2.6. Реакции внедрения 513
14.6.2.7. Реакции, ведущие к алкенилоксиборанам 513
14.6.3. Реакции 513
14.6.3.1. Применение алкоксиборанов для защиты функциональных групп 513
14.6.3.2. Реакции алкенилоксидиалкилборанов 515
14.6.3.3. Этерификация карбоновых кислот 515
14.6.3.4. Восстановление алкоксиборанов 515
14.6.3.5. Получение алкил- и арилгалогенидов 515
14.6.3.6. Реакции тетракис- и трис(диалкоксиборил)метанов 516
14.6.3.7. Другие реакции боркислородных соединений 517
14.6.3.8. Реакции ацилоксиборанов 518
Литература 518

14.7. Боразотные соединения. *А. Пелтер, К. Смит* 519
14.7.1. Свойства 520
14.7.2. Методы получения 523
14.7.3. Реакции 524
14.7.3.1. Реакции присоединения к ненасыщенным соединениям 524
14.7.3.2. Реакции амидирования 525
14.7.3.3. Фотохимические реакции 527
14.7.3.4. Термолиз азидоборанов 527
Литература 527

14.8. Серусодержащие соединения бора. *А. Пелтер, К. Смит* 529
14.8.1. Свойства 529
14.8.2. Методы получения 531
14.8.2.1. Сульфид бора 531
14.8.2.2. Триорганилтиобораны 531
14.8.2.3. Органил(органилтио)бораны 532
14.8.2.4. Другие тиобораны 532
14.8.3. Реакции 533
14.8.3.1. Общее обсуждение 533
14.8.3.2. Реакции сульфида бора 533
14.8.3.3. Реакции триорганилтиоборанов 533
14.8.3.4. Реакции органил(органилтио)боранов 535
14.8.3.5. Другие реакции 536
Литература 537

Предметный указатель 538

ЧАСТЬ 12

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

П. Д. МАГНУС (OHIO STATE UNIVERSITY)

Методы получения и свойства органических производных селена и теллура рассмотрены в обзорах [1].

12.1. СЕЛЕНОЛЫ

12.1.1. СВОЙСТВА

Селенолы (1) являются селеновыми аналогами тиолов. Все селенолы — вещества с отвратительным запахом, на воздухе быстро окисляющиеся до диселенидов. Для селеноводорода $pK_a = 3{,}73$, и соответственно селенолы проявляют несколько более кислые свойства, чем тиолы. Поэтому селенолы легко образуют соли со слабоосновными ионами металлов.

12.1.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Селенолы обычно получают из простых неорганических соединений, содержащих нуклеофильный или электрофильный селен. Металлический селен является электрофильным источником селена, тогда как гидроселенид и селеноцианат калия — нуклеофильные источники селена.

Простейшим методом получения как алифатических, так и ароматических селенолов служит восстановление соответствующих диселенидов борогидридом натрия или H_3PO_2 {схема (1)} [2]; можно применять и другие восстанавливающие агенты, такие как Na/EtOH [2a], Zn/AcOH [3], Na/NH_3 [4] или алюмогидрид лития [5].

$$RSeSeR \xrightarrow[H_3PO_2]{NaBH_4\ или} 2RSeH \qquad (1)$$

(1)

Реакция гидроселенида калия с алкилирующими агентами служит общим методом получения алкилселенолов (2) {схе-

ма (2)} [6]. Селеноцианаты (3), полученные из селеноцианата калия и алкилгалогенидов, восстанавливаются цинком в уксусной кислоте до селенолов [7]. При гидролизе бензилселеноцианатов концентрированной серной кислотой образуются бензилселенолы. Ароматические селеноцианаты (4), получаемые обычно из арилдиазониевых солей и селеноцианата калия, легко восстанавливаются до арилселенолов (Zn/H_3O^+, $Na_2S_2O_4$ или H_3PO_2) [8] {схема (3)}.

$$Et_2SO_4 + 2KSeH \longrightarrow \underset{(2)}{2EtSeH} + K_2SO_4 \qquad (2)$$

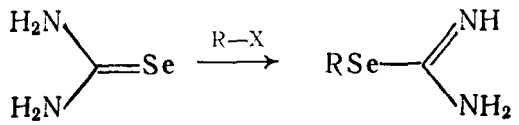
(EtBr или EtI)

$$\underset{(3)}{RSeCN} \qquad \underset{(4)}{ArSeCN} \longrightarrow ArSeH \qquad (3)$$

Ароматические и алифатические реактивы Гриньяра реагируют с металлическим селеном с образованием селенолов {схема (4)}. Этот способ более надежен при получении ароматических селенолов; в литературе описано много примеров его использования [9]. Как ни странно, но при взаимодействии арилли-тиевых реагентов с металлическим селеном арилселенолы образуются с небольшими выходами.

$$PhMgX + Se \longrightarrow PhSeMgX \longrightarrow PhSeH \qquad (4)$$

Селеномочевина (5) реагирует с алкилгалогенидами и -тозилатами с образованием *Se*-алкилизоселеномочевин (6), при нагревании которых получают диселениды {схема (5)} [10]. Восста-

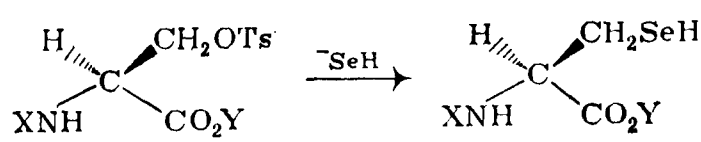


(5) (6) (5)

новление диселенидов алюмогидридом лития приводит к алкилселенолам. Некоторые арилселенолы можно также получить посредством ароматического нуклеофильного замещения галогенов в соответствующих арилгалогенидах селенид-дианионом [11].

Селеноводород реагирует с оксираном (оксидом этилена) и азиридином с образованием соответственно 2-(гидроселено)этанола (7) и 2-аминоэтанселенола (8). Аминоселенол обладает достаточной нуклеофильностью и реагирует с избытком азиридина, давая бис(2-аминоэтил)селенид (9) [12]. Сложные эфиры селенолов (10) чрезвычайно легко расщепляются аминами с образованием селенолов [13].

$\underset{(7)}{HOCH_2CH_2SeH}$ $\underset{(8)}{H_2NCH_2CH_2SeH}$ $\underset{(9)}{(H_2NCH_2CH_2)_2Se}$ $\underset{(10)}{R^1Se—COR^2}$



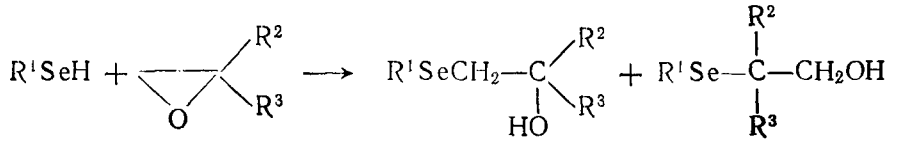
(6)

(X и Y - защитные группы)

Селеносодержащие аминокислоты, например *L*-селеноцистеин, получают по схеме (6). Этим же методом готовят селеновые аналоги *L*-цистина и *L*-лантионина [14].

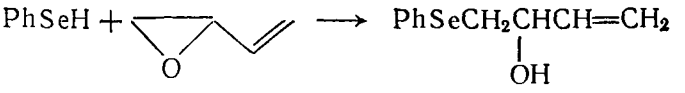
12.1.3. РЕАКЦИИ

Применение селенолов в органическом синтезе основано на их способности выступать в качестве нуклеофилов. Алифатические и ароматические селенолы реагируют с эпоксидами, давая β-гидроксиселениды {схема (7)}. В щелочной или нейтральной среде образуются только селениды типа (**11**), тогда как в присутствии каталитических количеств трифторида бора получают смесь (**11**) и (**12**) [15]. Бензолселенол (**13**) реагирует с бутадиенмоноксидом (2-винилоксираном) с образованием замещенного аллилового спирта (**14**) [15] {схема (8)}.



(7)

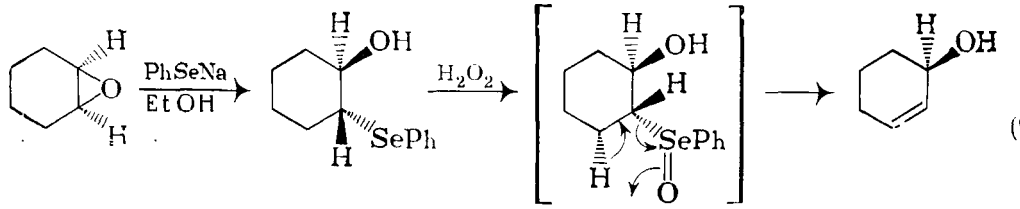
(**11**) (**12**)



(8)

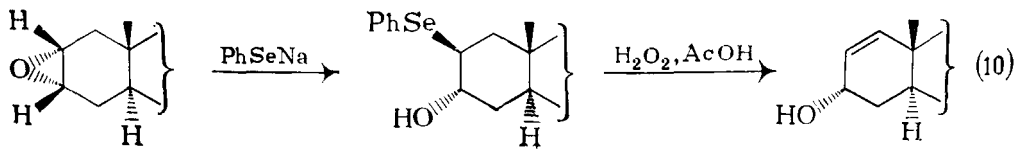
(**13**) (**14**)

Описано новое полезное применение реакции раскрытия эпоксидного цикла. Обработка циклогексеноксида (**15**) раствором натриевой соли бензолселенола в этаноле дает β-гидроксиселенид (**16**). При окислении (**16**) периодатом натрия или пероксидом водорода образуется селеноксид (**17**), который в очень мягких условиях разлагается до циклогексен-2-ола-1 (**18**) {схема (9)} [16]. Схема (10) иллюстрирует применение этого общего метода в химии стероидов.



(9)

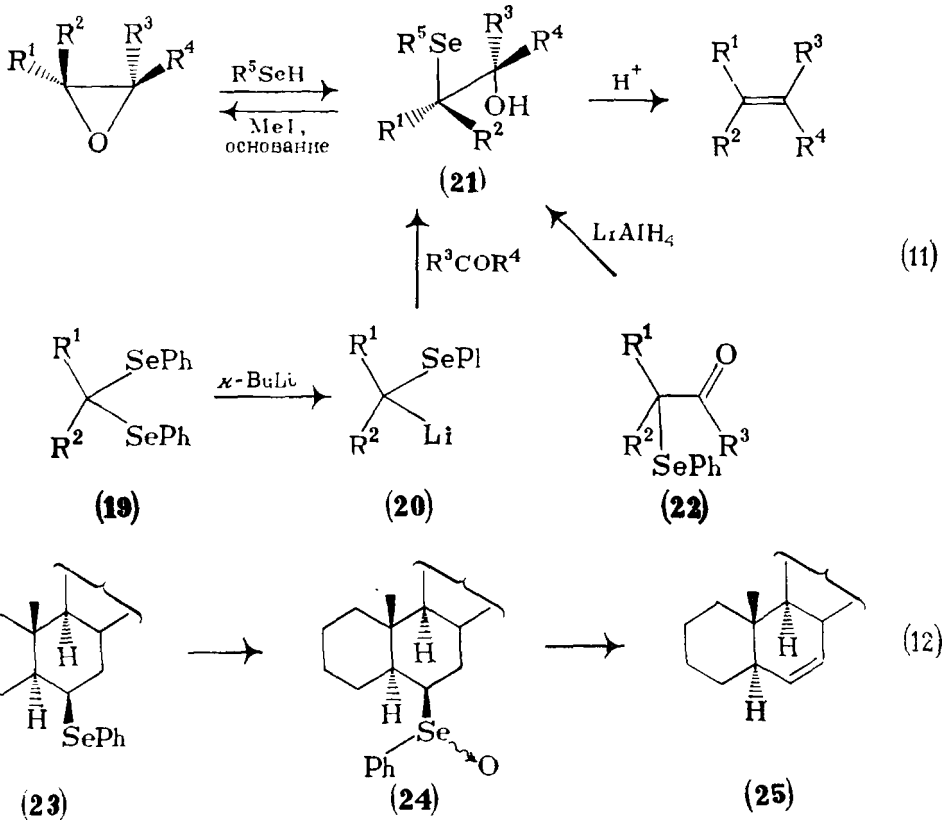
(**15**) (**16**) (**17**) (**18**)



(10)

Следует отметить, что *цис*-элиминирование могло бы, в принципе, привести к енольной форме циклогексанона, однако единственным наблюдаемым направлением реакции является направление по β-положению относительно гидроксильной группы, возможно из-за недостаточной кислотности соседствующего с ней протона.

Соединение (21) — первичный продукт присоединения селенола к эпоксиду — при обработке кислотой превращается в алкен {схема (11)} [17].



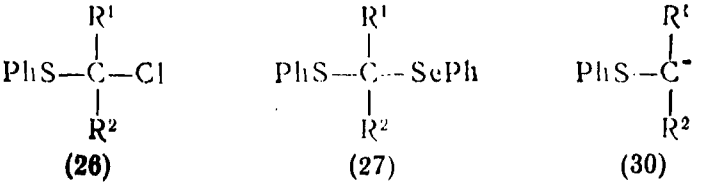
Приведенная на схеме (11) реакция представляет, в сущности, общий метод деоксигенизации эпоксида в алкен; такой прием весьма полезен в синтезе, особенно в многостадийном, так как он позволяет защитить двойную связь алкена эпоксидированием, а на более поздней стадии процесса снова превратить эпоксид в алкен. На схеме (11) приведена также интересная последовательность реакций, при которой алкен получается из двух карбонильных соединений. Кетоны и альдегиды реагируют с селенолом, давая селенокетали или селеноацетали (19). При действии на (19) *н*-бутиллития образуется литиевое производное (20). Обработка (20) альдегидом или кетоном приводит к β-гидроксиселениду (21), который далее легко превращается в алкен. Промежуточный β-гидроксиселенид (21) получают также восстановлением α-селенокетона (22) ($R^4 = H$) алюмогидридом лития [18]. β-Гидрокси-

селенид (21) можно превратить в эпоксид алкилированием по селену и обработкой основанием [18].

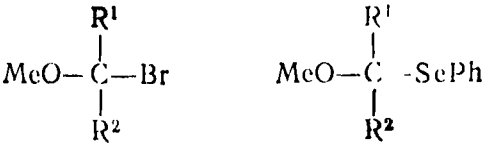
6α-Мезилокси-5α-холестан реагирует с анионом бензолселенола с образованием 6β-фенилселено-5α-холестана (23), окисление которого озоном при —78 °С приводит к соответствующим селеноксидам (24); (*R*):(*S*) = 2 : 1. Оба изомера подвергаются *син*-элиминированию с образованием 5α-холестена-6 (25) {схема (12)}, но с разными скоростями [19].

Эта работа явилась предвестником общего метода введения двойных связей C=C через селениды и селеноксиды.

С использованием бензолселенолат-аниона получен ряд интересных соединений. Этот анион реагирует с тиоэфиром (26) с образованием соединения (27), а с эфиром (28) — соединения (29). При обработке (27) *н*-бутиллитием происходит расщепление связи C—Se и образуется стабилизованный присутствием атома серы разветвленный анион (30) [20].



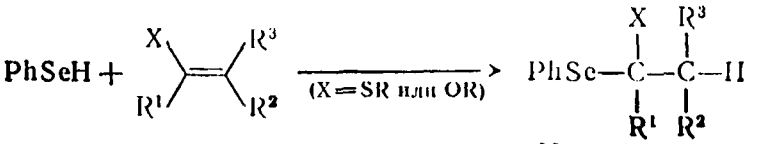
(26) (27) (30)



(28) (29)

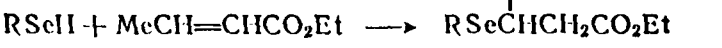
Бензолселенол присоединяется к олефинам с нуклеофильной двойной связью {схема (14)} [20]. К соединениям с электрофильными двойными связями селенолы присоединяются в 1,4-положение с образованием β-алкилселенокарбонильных соединений {схема (15)} [21]. С активированными ацетиленовыми соединениями в присутствии каталитических количеств основания селенолы дают винилселениды {схема (16)} [22], причем обычно образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

Имеются сведения и о внутримолекулярном присоединении селенолов. *о*-Гидроселенокоричная кислота окисляется до (31) [23].



(14)

(15)

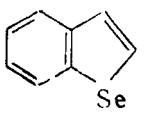


(16)

Селенолы — более сильные кислоты, чем тиолы, и образуют соли типа (32) (M = Hg, Pb, Ag, Cu, Bi, Ni, Pt, Co, Zn, Pd, Cd,

Mg, Na, K, Li и др.). Некоторые соли селенолов нашли применение в синтезе. Например, цинковые соли 2-аминобензолселенола (33) конденсируются с рядом α,β-ненасыщенных карбонильных соединений с образованием гетероциклов, иллюстрацией здесь может служить получение (34) [24].

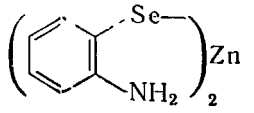
Селенолы вступают в реакцию Манниха. При взаимодействии анилина, формальдегида и бензолселенола получают (35) [25].



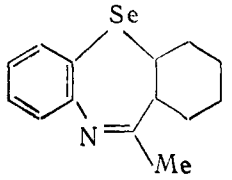
(31)

$(RSe)_nM$

(32)



(33)



(34)

$PhN(CH_2SePh)_2$

(35)

12.2. СЕЛЕНИДЫ

Селенидами называют соединения, содержащие группировку C—Se—C.

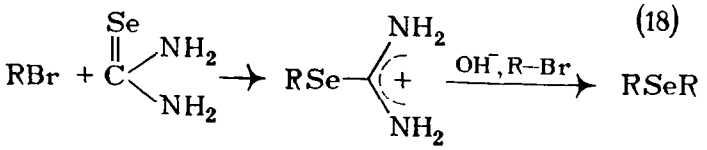
12.2.1. СВОЙСТВА

Диалкилселениды представляют собой бесцветные летучие вещества с чрезвычайно неприятными запахами. На свету они разлагаются, выделяя селен, вследствие чего при их получении следует избегать прямых солнечных лучей. Диарилселениды более стабильны, чем диалкилселениды; высшие гомологи являются кристаллическими веществами.

12.2.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ СЕЛЕНИДОВ

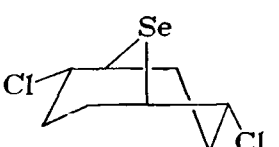
Симметричные диалкилселениды получают взаимодействием селенида натрия с алкилирующими агентами {схема (17)} [26]. Селенид натрия готовят *in situ* восстановлением металлического селена формальдегид-сульфоксилатом натрия (ронгалитом). Алкилгалогениды реагируют с селеномочевиной с образованием изоселеноурониевых солей (36), которые в присутствии избытка алкилгалогенида гидролизуются щелочью до симметричных диалкилселенидов {схема (18)} [27].

$$Se^{2-} + 2R{-}X \longrightarrow RSeR + 2X^- \qquad (17)$$



(36)

(18)



(37)

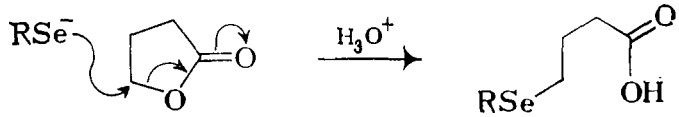
Селенид водорода присоединяется к тропилийбромиду или ацетиленам, давая соответственно дициклогептатриенилселенид или дивинилселениды [28]. Перфтордиметилселенид получают реакцией трифторметилиодида с металлическим селеном при 285 °С [29]. Дихлорид селена $SeCl_2$ реагирует с (Z),(Z)-циклооктадиеном-1,5 при —20 °С с образованием мостикового селенида (37) [30]. Алифатические альдегиды реагируют с селенидом водорода в присутствии газообразного хлорида водорода при —10 °С, давая α,α′-дихлорселениды (38) [31]. Нагревание (38) в присутствии диэтиланилина ведет к дивинилселениду (39).

$$CH_3CHO + H_2Se + 2HCl \longrightarrow \underset{(38)}{\left(\begin{array}{c}Cl\\|\\CH_3CH\end{array}\right)_2Se} \xrightarrow[PhNEt_2]{\Delta} \underset{(39)}{(CH_2{=}CH)_2Se} \qquad (19)$$

Описанные выше методы неприменимы для получения несимметричных диалкилселенидов. Общим синтетическим подходом к синтезу соединений этого класса, несомненно, является реакция Вильямсона. Восстановление диселенидов (40) ($NaBH_4$ и др., см. селенолы) приводит к натриевым солям алкилселенолов, при обработке которых алкилгалогенидами получают несимметричные диалкилселениды (41) {схема (20)} [32]. Ацетилениды натрия реагируют с металлическим селеном в жидком аммиаке, давая соответствующие алкинилселеноляты натрия, алкилирование которых приводит к несимметричным селенидам ацетиленового ряда {схема (21)} [33]. Нуклеофильный алкилселенид-анион реагирует с лактонами, расщепляя связь O—Alk и образуя диалкилселениды {схема (22)} [34].

$$\underset{(40)}{R^1SeSeR^1} \xrightarrow{NaBH_4} 2R^1SeNa \xrightarrow{2R^2X} \underset{(41)}{2R^1SeR^2} \qquad (20)$$

$$R^1C{\equiv}CNa + Se \longrightarrow R^1C{\equiv}C{-}SeNa \xrightarrow{R^2X} R^1C{\equiv}CSeR^2 \qquad (21)$$



(22)

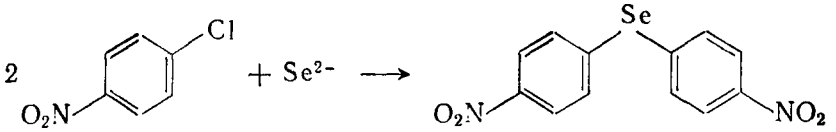
Симметричные диарилселениды (42) с хорошим выходом получают реакцией селенид-дианиона с солями арилдиазония [35], а также при нагревании *сим*-диарилсульфонов с металлическим селеном [36]. Тетрахлорид и оксихлорид селена реагируют с активированными ароматическими соединениями с образованием диарилселенийдихлоридов, которые можно восстановить цинком до диарилселенидов [37].

Диоксид селена в присутствии соляной кислоты реагирует с фенолами. Таким путем из β-нафтола синтезирован 2,2′-дигидроксидинафтилселенид [38]. Интересным и общим методом получения *сим*-диарилселенидов, применимым также и для их серных

и теллуровых аналогов, является нагревание диарилртутных соединений с металлическим селеном [39]. Селенид-дианион вступает в реакции нуклеофильного ароматического замещения с некоторыми замещенными арилгалогенидами. Например, реакция *п*-хлорнитробензола с селенид-дианионом приводит к 4,4′-динитродифенилселениду {схема (23)} [40].

Несимметричные диарилселениды (43) можно получать взаимодействием ароматических реактивов Гриньяра с диарилдиселенидами. Для той же цели можно использовать и ариллитиевые соединения {схема (24)} [41]. Реакция арилселеноцианатов с ариллитиевыми реагентами также приводит к несимметричным диарилселенидам [42]. Несимметричные селениды можно получать модификацией реакции Вильямсона {см. схему (23)} [43]. Достижения в области применения селена в органическом синтезе привели, в частности, к разработке многочисленных методов синтеза алкиларилселенидов (44). Как правило, их получают из арилселенолов и алкилгалогенидов в присутствии оснований {схема (25)} [44].

ArSeAr (42) Ar^1SeAr^2 (43) ArSeR (44)



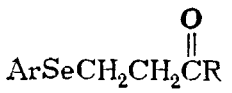
(23)

$$Ar^1SeSeAr^1 + Ar^2M \longrightarrow Ar^1SeAr^2 + Ar^1SeM \quad (24)$$

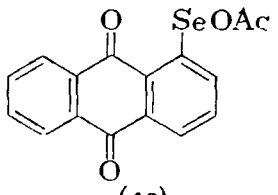
(M = Li или MgBr)

$$ArSeH + RX \xrightarrow{NaOH} ArSeR + NaX \quad (25)$$

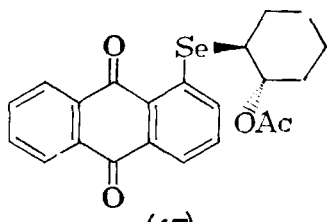
Присоединение арилселенолов к α,β-непредельным карбонильным соединениям приводит к β-кетоселенидам (45) [45]. Антрахинон-1-селененилацетат (46) присоединяется к циклогексену в уксусной кислоте с образованием аддукта (47) [46]. Эта реакция служит общим методом получения селенидов и более подробно рассмотрена в разд. 12.2.4. Циклопропилселениды получают обработкой фенилхлорметилселенида (48) *трет*-бутилатом калия в *трет*-бутиловом спирте; при этом сначала образуется карбен (49), который присоединяется к алкенам, давая с хорошим выходом циклопропилселениды (50) [47]. В разд. 12.2.4 описаны



(45)

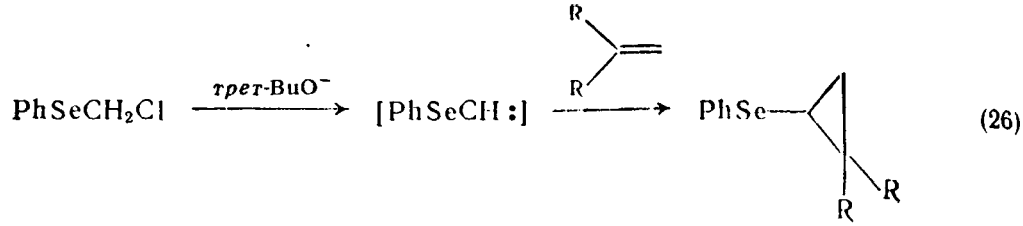


(46)

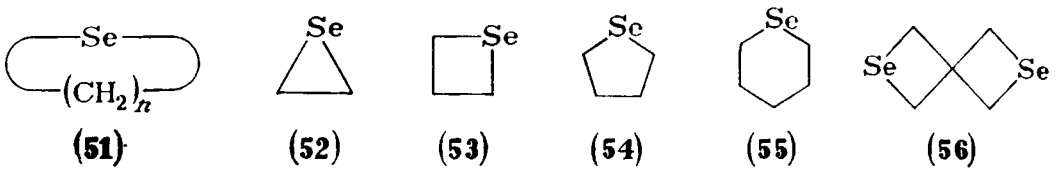


(47)

также полифункциональные селениды, которые нашли широкое применение в органическом синтезе.



(26)



(48) (49) (50)

(51) (52) (53) (54) (55) (56)

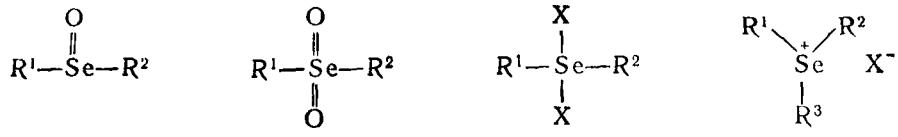
Циклические аналоги селенидов общей структуры (51) называют селенациклоалканами. Большинство методов, используемых для их получения, основано на тех же химических превращениях, что применяют при синтезе и ациклических селенидов. Селенираны (52) до сих пор не получены, однако возможно, они служат интермедиатами в некоторых реакциях; они легко разлагаются с выделением селена и образованием алкена. Селенетан (53) [48] получают из 1,3-дибромпропана и селенид-дианиона. Он относительно устойчив в темноте на холоду и в отсутствие кислот. 1,4-Дибромбутан реагирует с селенид-дианионом с образованием селенолана (54) [49]. При реакции селенид-дианиона с 1,5-дибромпентаном получают шестичленный циклический селенид селенан (55) [50]. Известны и спироциклические селенациклоалканы. 2,6-Диселенаспиро[3.3]гептан (56) образуется с выходом 94 % при обработке тетра(бромметил)метана селенидом калия [51]. 1,1-Селениды описаны в разд. 12.2.4.

12.2.3. РЕАКЦИИ

В отсутствие окислителей связь C—Se проявляет неожиданную устойчивость к сильным основаниям и нагреванию. Алкиларилселениды стабильны по отношению ко многим восстанавливающим агентам, но натрий и литий в жидком аммиаке расщепляют в них связь Alk—Se, что приводит к арилселенолам.

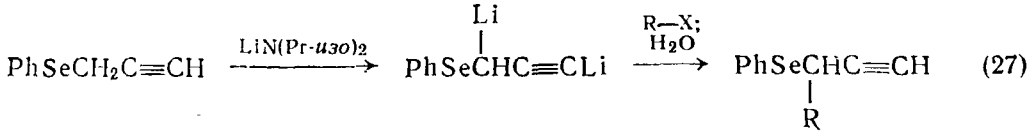
Самая простая и, по-видимому, самая важная реакция селенидов — их окисление до селеноксидов (57). Для проведения этой реакции можно использовать широкий набор окисляющих агентов; чаще всего применяют пероксид водорода в уксусной кислоте и периодат натрия. В отличие от серных аналогов, селеноксиды не легко окисляются далее до селенонов (58) (ср. переход сульфоксиды → сульфоны). Сфера применения селеноксидов в органическом синтезе постоянно расширяется, и в этом читатель

сможет убедиться при знакомстве с разд. 12.5.



X = Cl, Br или I

(57) (58) (59) (60)

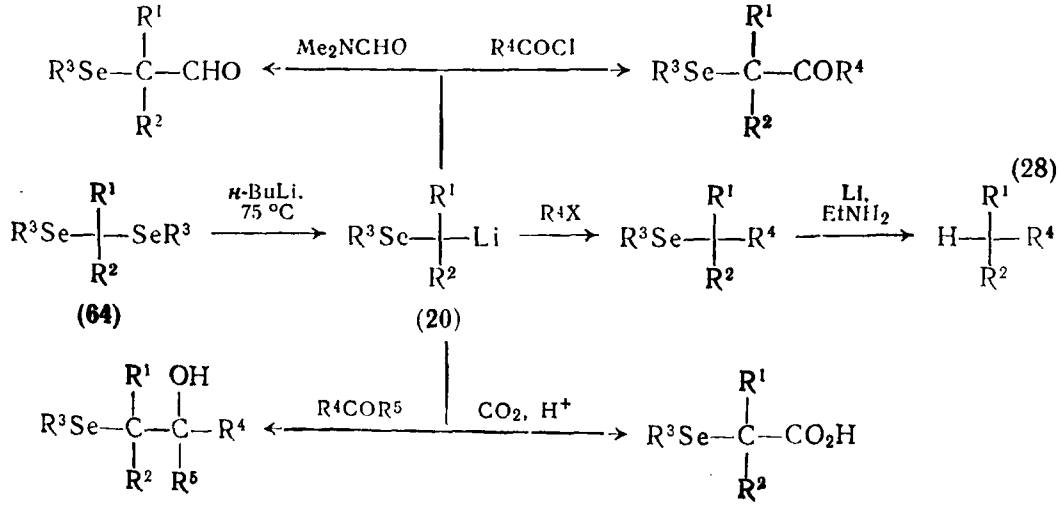


(61) (62) (63)

Селениды быстро реагируют с хлором, бромом или иодом на холоду с образованием селениддигалогенидов (59). Связь C—Se легко расщепляется алкиллитиевыми реагентами; метилфенилселенид дает при этом бензолселенол [52]. Диалкилселениды являются основаниями Льюиса и образуют комплексы с кислотами Льюиса (например, с BCl_3) [53]; при действии алкилгалогенидов дают селенониевые соли (60) (ср. диалкилсульфиды). Диизопропиламид лития депротонирует фенилпропаргилселенид (61) с образованием дилитиевого производного (62), обработка которого различными электрофильными реагентами приводит к фенилалкинилселенидам (63) [54]. Способность атома селена стабилизовать соседний с ним карбанион рассматривается в разд. 12.2.4.

12.2.4. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЕЛЕНИДЫ

Селеноацетали и селенокетали (64) получают из альдегидов или кетонов и селенолов в присутствии хлорида водорода [55]. При обработке селеноацеталей *н*-бутиллитием расщепляются связи C—Se и образуется стабилизованный селеном анион (20)

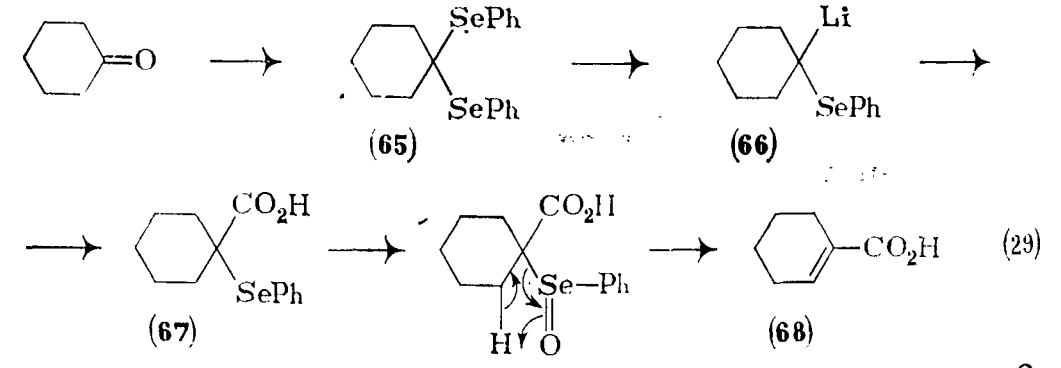


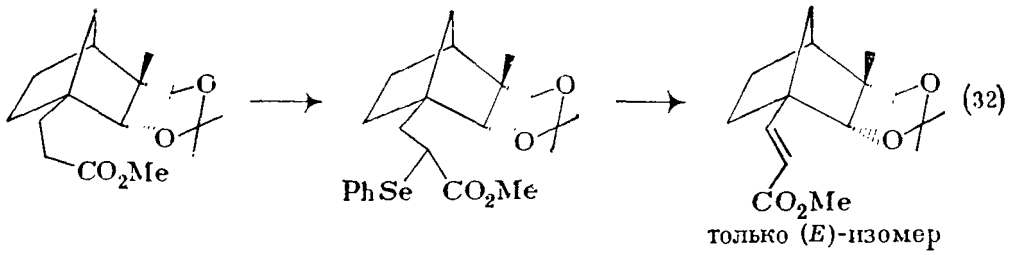
(64) (20)

{см. схемы (11) и (28)}. Этот анион можно алкилировать и образовавшийся селенид восстановить до углеводорода литием в этиламине или никелем Ренея. Реакции аниона (**20**) с другими электрофилами представляют простой путь к разнообразным полифункциональным селенидам {схемы (28)—(32)} [57].

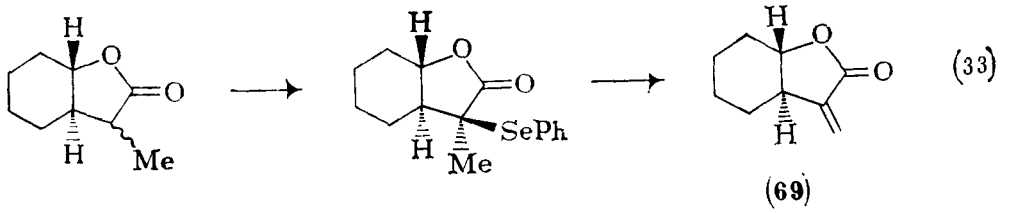
Особенно привлекательно в этом методе, что, например, циклогексилселенид (**65**) может быть превращен в анион (**66**), карбоксилирование которого ведет к (**67**). Окисление селенида (**67**) до селеноксида пероксидом водорода в уксусной кислоте сопровождается *син*-элиминированием бензолселененовой кислоты и приводит к α,β-непредельной кислоте (**68**) [57]. Получены стабилизованные селеном анионы моно-, бис- и трис(фенилселено)метиллития [58].

Общий метод получения α-кетоселенидов основан на реакции енолятов с дифенилдиселенидом {схема (30)}. Этот метод можно модифицировать, применяя бензолселененилхлорид или -бромид. Образующийся α-кетоселенид при обработке на холоду пероксидом водорода в уксусной кислоте или периодатом натрия быстро окисляется до α-кетоселеноксида. Селеноксид не выделяют из реакционной смеси; при температурах от —28 до 0 °С он претерпевает *син*-элиминирование, приводящее к α,β-ненасыщенному карбонильному соединению [59] (в случае сульфоксидов требуется температура 100—140 °С). Несколько примеров применения этого полезного метода приведено на схемах (30)—(33) {соответственно по работам [59—62]}; особо следует отметить синтез α-метиленлактонов (**69**) [62].

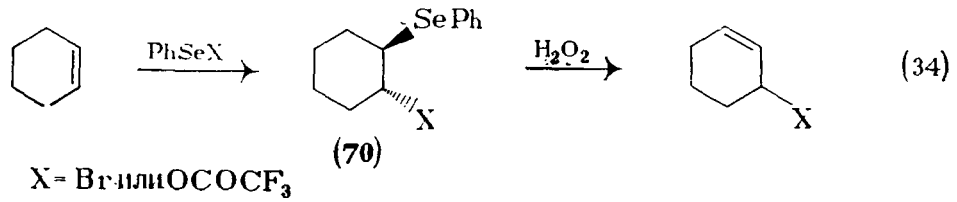




(32)



(33)



(34)

Олефины реагируют с бензолселененилбромидом [63] или бензолселененилтрифторацетатом [64] с образованием аддуктов типа (**70**). Окисление селенида (**70**) до селеноксида сопровождается *син*-элиминированием и приводит к алкену {схема (34)}.

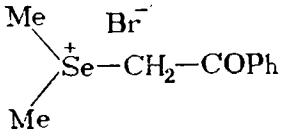
Выше, на схеме (10), был показан синтез β-гидроксиселенида и последующее его превращение через селеноксид в аллиловый спирт. Следовательно, синтетическое применение селенидов основано на их превращении (за счет окисления) в селеноксиды с последующим расщеплением (*син*-элиминированием) до алкенов. В разд. 12.5 приведено еще несколько примеров таких превращений.

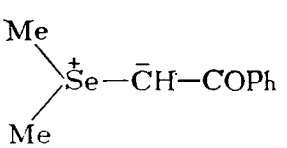
12.3. СЕЛЕНОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

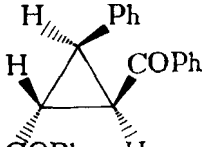
12.3.1. СВОЙСТВА

Селенониевые соединения — это соли общей формулы (**71**). Наиболее важным химическим свойством селенониевых солей является их способность образовывать илиды при обработке основаниями. Селенониевая соль (**72**) депротонируется гидроксидом

(**71**)


(**72**)


(**73**)



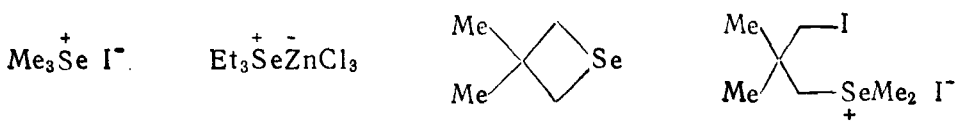
(**74**)

натрия в этаноле и дает илид (73). Реакция этого илида с бензальацетофеноном приводит к фенил-*транс*-дибензоилциклопропану (74) [65].

12.3.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Простейшим методом получения селенониевых солей служит реакция алкилгалогенида с селенидом {схема (35)} [66]. Эта реакция протекает быстрее, нежели аналогичная реакция с сульфидами, в силу большей нуклеофильности легко поляризуемого атома селена. Металлический селен реагирует в жестких условиях (220 °C) с метилиодидом с образованием триметилселенонийиодида (75) [67]. Тетрахлорид селена при обработке диэтилцинком дает триэтилселенонийтрихлорцинкат (76) [68]. Как ни странно, но возможный общий характер этой реакции не подтвержден пока ни одним другим примером. Ненапряженные циклические системы, содержащие селен, легко алкилируются с образованием циклических селенониевых солей; в то же время такие напряженные циклы, как 3,3-диметилселенетан (77), раскрываются при действии метилиодида и дают соли типа (78) [69].

$$R^1_2Se + R^2X \longrightarrow R^1_2\overset{+}{S}eR^2\ X^- \qquad (35)$$

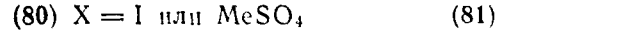


(75) (76) (77) (78)

К триарилселенониевым солям (79) приводит ряд принципиально схожих реакций, представленных на схеме (36) [70—73].

$$\left.\begin{array}{r} Ar_2SeCl_2 + ArH \\ SeCl_4 + 3ArH \\ Ar_2SeCl_2 + ArHgCl \\ 3ArH + SeO_2 \end{array}\right\} \xrightarrow{AlCl_3} Ar_3\overset{+}{S}e\ Cl^- \qquad (36)$$

(79)



(80) X = I или $MeSO_4$ (81)

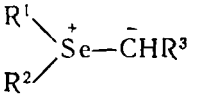
Дифенилиодонийтетрафторборат фенилирует дифенилселенид с образованием трифенилселенонийтетрафторбората [74].

Как и следовало ожидать, арилалкилселениды алкилируются с образованием селенониевых солей гораздо труднее, чем диалкилселениды. Например, обработка метилфенилселенида метилиодидом дает с низким выходом диметилфенилселенонийиодид (80), тогда как из более реакционноспособного диметилсульфата с хорошим выходом получается диметилфенилселено-

нийметилсульфат (80) [75]. Дифенилселенид реагирует с фенацилгалогенидами с образованием дифенилфенацилселенониевых солей (81) [76].

12.3.3. РЕАКЦИИ

Селенониевые соли, содержащие α-водородные атомы, могут депротонироваться основаниями и давать селенониевые илиды (82). Прямой метод получения оптически активных



(82)

$ArSeX_3$

(83) X = Hal

селенониевых илидов состоит во взаимодействии метилфенилселеноксида с димедоном в присутствии (+)-камфор-10-сульфоновой кислоты [77].

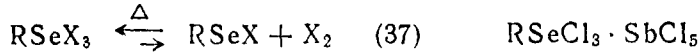
Триэтилселенонийиодид разлагается при 80 °С с образованием диэтилселенида и этилиодида. Триарилселенонийгалогениды также разлагаются при нагревании, давая диарилселениды и арилгалогениды [78]. Триарилселенониевые соли галогенируются в ароматическое ядро. Обработка трифенилселенонийбромида фениллитием приводит к бифенилу и дифенилселениду [79].

Галогенирование арилалкилселенониевых солей дает арилселенонийтригалогениды (83) [80].

12.4. СОЕДИНЕНИЯ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО И ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННОГО СЕЛЕНА

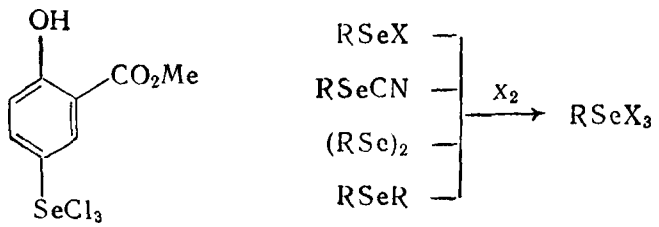
12.4.1. ОРГАНИЛСЕЛЕНИЙТРИГАЛОГЕНИДЫ

Органилселенийтригалогениды (84) — умеренно стабильные соединения, легко диссоциирующие на селененилгалогениды (85) и галоген {схема (37)}. Фенилселенийтрихлорид образует с кислотами Льюиса аддукты состава 1 : 1 (например, 86) [81].



(84) X = Hal (85) (37) (86)

Главный способ получения органилселенийтригалогенидов состоит в галогенировании селененилгалогенидов [82], селеноцианатов [83], диселенидов [84] и селенидов [85] {схема (38)}.



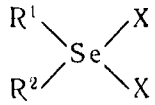
(87) (38)

Тетрахлорид селена реагирует с метилсалицилатом с образованием типичного продукта электрофильного замещения — соединения (87) [86].

Гидролиз органилселенилтригалогенидов водой, водными растворами щелочей или гидроксидом серебра приводит к селениновым кислотам. 2,4-Динитрофенилселенилтрибромид при взаимодействии с алкенами дает аддукт типа (70) и бром, т. е. ведет себя подобно 2,4-динитробензолсульфенилхлориду.

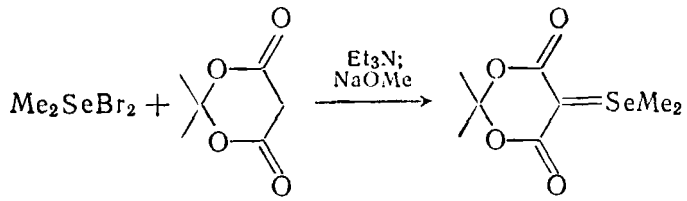
12.4.2. ДИОРГАНИЛСЕЛЕНИЙДИГАЛОГЕНИДЫ

Диалкил- или диарилселенийдигалогениды (88) легко получают галогенированием диалкил- или диарилселенидов хлором,



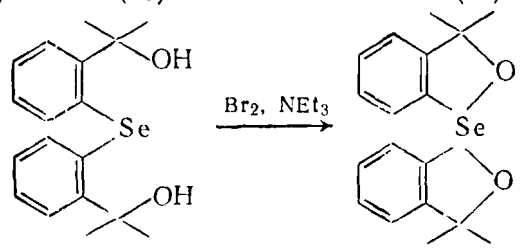
(88) X = Cl, Br или I

бромом или иодом в CCl_4. Диорганилселенийдигалогениды умеренно устойчивы, но при контакте с водой гидролизуются с образованием селеноксидов. Диорганилселенийдифторид можно получить обработкой селенида фторидом серебра [87]. Диалкил- и диарилселенийдигалогениды применяют в качестве интермедиатов в синтезе других селенорганических соединений. Диметилселенийдибромид (89) реагирует с производным малоновой кислоты (90) в системе триэтиламин — метилат натрия с образованием илида (91) [88] {схема (39)}. При обработке селенида (92) бромом и триэтиламином получен спирановый аддукт (93) {схема (40)}; возможно, что реакция протекает через промежуточное дибромселениевое соединение [89].



(39)

(89) (90) (91)



(40)

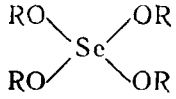
(92) (93)

12.4.3. ТЕТРААЛКОКСИДЫ СЕЛЕНА И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

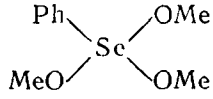
Тетраалкоксиды селена (94) получают из тетрахлорида селена и алкоголятов (алкоксидов) щелочных металлов [90]. Тетраалкоксиды — малоустойчивые вещества, при температуре выше

0 °C разлагающиеся на простые эфиры и диалкилселениты. Реакция фенилселенийтрибромида с натрийметоксидом приводит к фенилселенийтриметоксиду (95) [91].

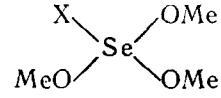
При взаимодействии тетраметоксида селена и тетрахлорида селена получен хлорселенийтриметоксид (96) [92]. Атом хлора



(94)



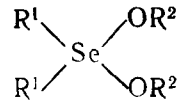
(95)



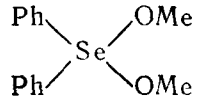
(96) X = Cl, F, Br, NO_3

в (96) можно заменить на F-, Br- или NO_3-группу, применяя соответствующие соли серебра. Триалкоксиды, так же как и тетраалкоксиды селена, малоустойчивы и разлагаются при температурах выше —10 °C.

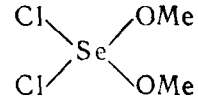
Диорганилселенийдиалкоксиды (97) получают из соответствующих диалкил- или диарилселенийдигалогенидов и алкоголятов натрия [93]. Дифенилселенийдиметоксид (98) быстро гидролизуется водой с образованием дифенилселеноксида и метанола. Дихлорселенийдиметоксид (99) и трихлорселенийметоксид (100) получают взаимодействием тетраметоксида селена и тетрахлорида селена, взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях {схемы (41)—(43)}.



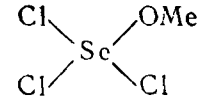
(97)



(98)



(99)

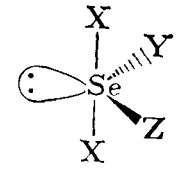


(100)

$$3Se(OMe)_4 + SeCl_4 \longrightarrow 4Se(OMe)_3Cl \quad (41)$$

$$Se(OMe)_4 + SeCl_4 \longrightarrow 2Cl_2Se(OMe)_2 \quad (42)$$

$$Se(OMe)_4 + 3SeCl_4 \longrightarrow 4Cl_3SeOMe \quad (43)$$



(101)

Алкоксиды селена имеют ковалентные соединения, молекулы которых имеют форму тригональной бипирамиды (101).

$$PhSeCH{=}CH_2 \xrightarrow{(PhCO_2)_2} \left[\begin{array}{l} PhSe(OCOPh)_2 \\ | \\ CH{=}CH_2 \end{array}\right] \longrightarrow \begin{array}{l} PhSeOCOPh \\ | \\ CH_2CH_2OCOPh \end{array} \quad (44)$$

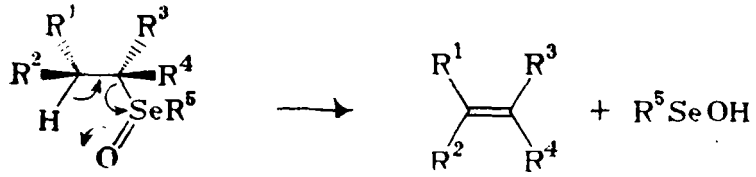
(102) (103)

Ярким примером легкости перехода селенорганических соединений к высшим степеням окисления является реакция винилфенилселенида с пероксидом бензоила, приводящая через дибензоилоксиселеновое соединение (102) к соединению (103), но не к продуктам полимеризации винилфенилселенида [94] {схема (44)}.

12.5. СЕЛЕНОКСИДЫ И СЕЛЕНОНЫ

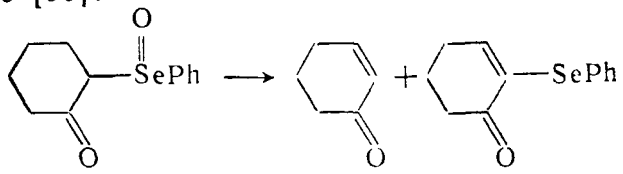
12.5.1. СВОЙСТВА

Значительные успехи, которых достигла химия селеноксидов за последние годы, связаны главным образом с открытием того факта, что селеноксиды, содержащие β-водородные атомы, способны претерпевать *син*-элиминирование с образованием алкенов {схема (45)}.

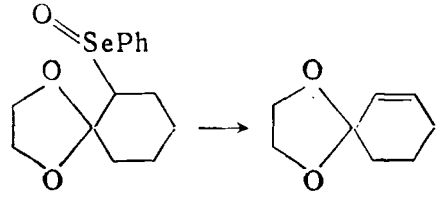


(45)

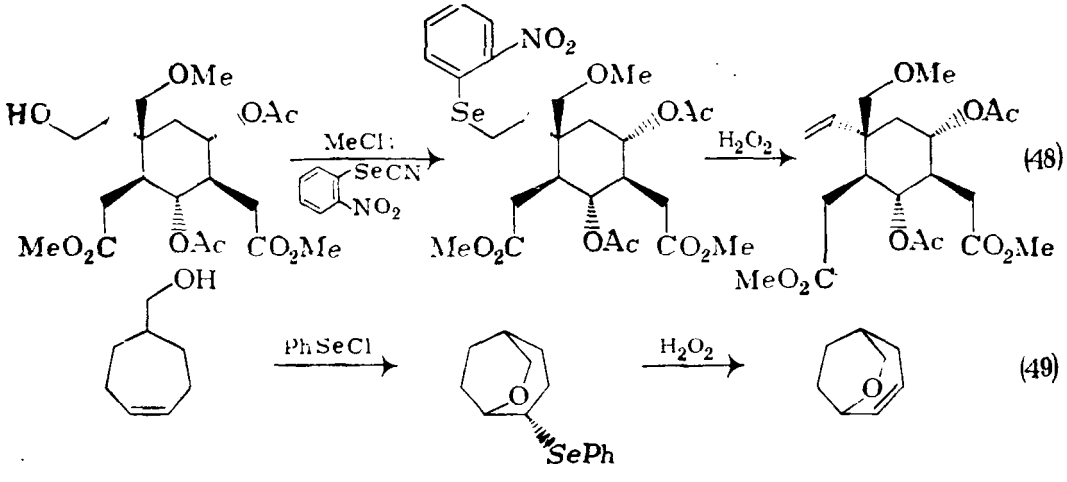
На схемах (46)—(49) приведены примеры использования этой реакции в органическом синтезе [95, 97—99]. Недавно опубликован обзор последних достижений по применению производных селена в синтезе [96].



(46)



(47)



(48)

(49)

12.5.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

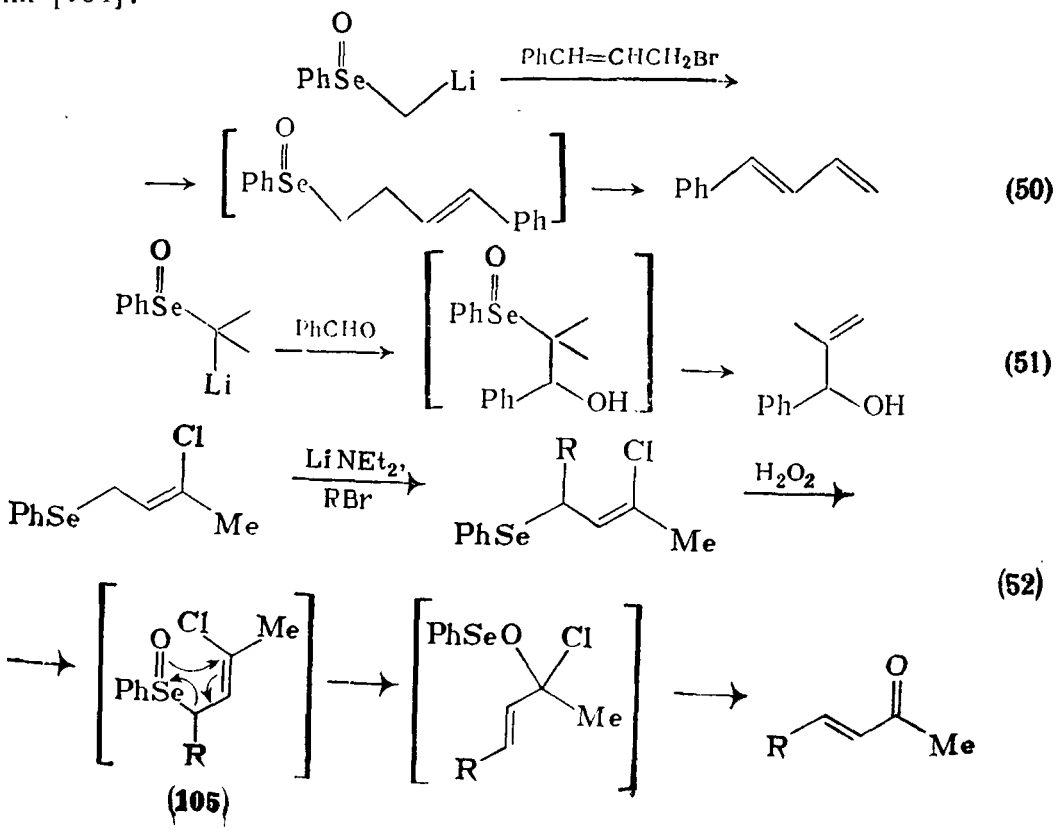
Селеноксиды с хорошими выходами получают окислением селенидов озоном, пероксидом водорода в уксусной кислоте, периодатом натрия в метаноле или *м*-хлорпербензойной кислотой,

Селеноксиды, содержащие β-водородные атомы, можно выделить лишь при температурах ниже —10 °С, иначе происходит *син*-элиминирование. Селеноксиды, не содержащие β-водородных атомов, умеренно устойчивы. Селеноксиды можно также получать мягким гидролизом водой диалкил- и диарилселенийдихлоридов [100].

Селеноны $R^1R^2Se(=O)_2$ (**104**) не представляют особого интереса для синтеза и потому являются относительно редким классом соединений. Их получают окислением селеноксидов избытком озона [101] или (в случае некоторых арилзамещенных селеноновых) окислением селенидов трифторперуксусной кислотой [102].

12.5.3. РЕАКЦИИ

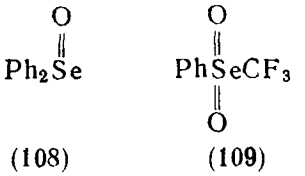
син-Элиминирование является, без сомнения, самой важной реакцией селеноксидов. Примеры *син*-элиминирования приведены на схемах (30)—(33) и (46)—(49). Как селениды, так и селеноксиды стабилизуют соседний карбанионный центр. Это их свойство получило высокую оценку химиков-синтетиков, что подтверждается интересными реакциями, приведенными на схемах (50)—(52). Схемы (50) и (51) демонстрируют пути выхода к алкенам, исходя из двух различных α-литийселеноксидов, неспособных к β-элиминированию [103]. Реакция (52) иллюстрирует легкость протекания [2,3]-сигматропной перегруппировки в аллилселеноксидах (**105**) (ср. с сульфоксидами). В результате получаются замещенные еноны, и такого рода реакции можно рассматривать как удобный метод синтеза подобных соединений [104].



Бензилфенилселеноксиды (**106**) при нагревании перегруппировываются в О-бензилфенилселененовые эфиры (**107**), которые претерпевают α-элиминирование с образованием бензальдегида и бензолселенола [105] {схема (53)}.

$$PhCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{Se}Ph \longrightarrow [PhCH_2OSePh] \longrightarrow PhCHO + PhSeH \qquad (53)$$

(106) (107)



(108) (109)

Дифенилселеноксид (**108**) с хорошими выходами окисляет катехины до *о*-хинонов [106].

Селеноны примечательны своей инертностью. Фенилтрифторметилселенон (**109**) при действии 10%-ного водного раствора карбоната натрия дает трифторметан и бензолселенонат натрия [107].

12.6. СЕЛЕНЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

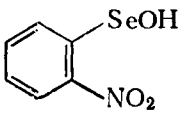
12.6.1. СЕЛЕНЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Селененовые кислоты (**110**) удобнее всего получать гидролизом селененилгалогенидов {схема (54)}. Они обычно неустойчивы и легко диспропорционируют на селениновые кислоты и селенолы, которые далее реагируют с образованием диселенидов {схемы (55), (56)} [108]. До последнего времени удалось выделить лишь несколько представителей селененовых кислот, например при гидролизе *о*-нитробензолселененилбромида получена *о*-нитро-

$$ArSe—Hal + H_2O \longrightarrow \underset{(110)}{ArSeOH} + H—Hal \qquad (54)$$

$$2ArSeOH \longrightarrow ArSeO_2H + ArSeH \qquad (55)$$

$$ArSeH + ArSeOH \longrightarrow ArSeSeAr + H_2O \qquad (56)$$



(111)

$$Cl^- H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2SeOH \xrightarrow{H_2NNH_2} (Cl^- H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2Se)_2 \qquad (57)$$

(112) (113)

бензолселененовая кислота (**111**) [109]. При кипячении раствора антрахинон-1-селененилбромида в диоксане с оксидом серебра получена соответствующая селененовая кислота [110].

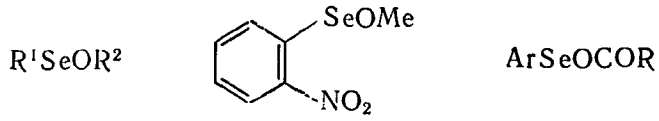
Селениновые кислоты легко восстанавливаются до селененовых кислот фосфорноватистой кислотой [111]; если восстанавливающий агент берется в избытке, то единственным продуктом реакции оказывается соответствующий диселенид. Для этого пре-

вращения можно использовать и другие восстановители, например тиолы, селенофенолы, гидразин и гидроксиламин [112].

Как и следовало ожидать, селененовые кислоты легко превращаются в селененилгалогениды при обработке соответствующими галогеноводородными кислотами. Гидрохлорид 2-аминоэтилселененовой кислоты (**112**) восстанавливается гидразином до диселенида (**113**) [113] {схема (57)}.

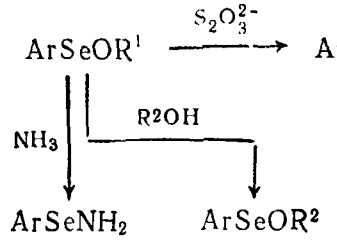
12.6.2. ЭФИРЫ СЕЛЕНЕНОВЫХ КИСЛОТ

Эфиры селененовых кислот (**114**) получают из селененилгалогенидов и спиртов. Обработка *о*-нитробензолселененилбромида ацетатом серебра в метаноле приводит к метиловому эфиру *о*-нитробензолселененовой кислоты (**115**) [114]. Арилселеноцианаты реагируют с ацетатом серебра в метаноле в присутствии пиридина с образованием эфиров селененовых кислот [114].



(**114**) (**115**) (**116**)

Эфиры селененовых кислот превращаются в селененилангидриды (**116**) при взаимодействии с карбоновыми кислотами. В общем, в результате реакций эфиров селененовых кислот с нуклеофильными агентами образуются продукты замещения по атому селена {схема (58)} [116].

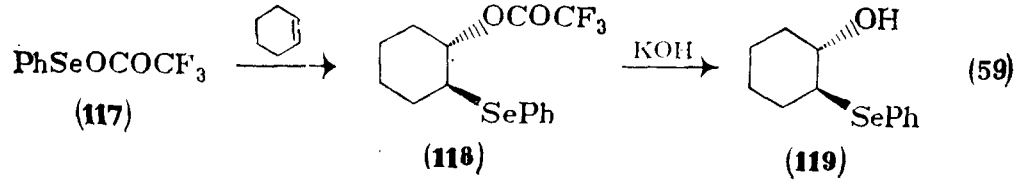


(58)

Окисление эфиров селененовых кислот озоном приводит к эфирам селениновых кислот [117].

12.6.3. АНГИДРИДЫ СЕЛЕНЕНОВЫХ КИСЛОТ

Бензолселененилтрифторацетат (**117**) получают *in situ* реакцией бензолселененилбромида или -хлорида с трифторацетатом серебра [118]. Присоединение бензолселененилтрифторацетата к алкенам приводит к *транс*-аддуктам (**118**), которые можно гидролизовать до β-гидроксиселенидов (**119**) {схема (59)}. Бензолселененилацетат легко гидролизуется до бензолселененовой кислоты.

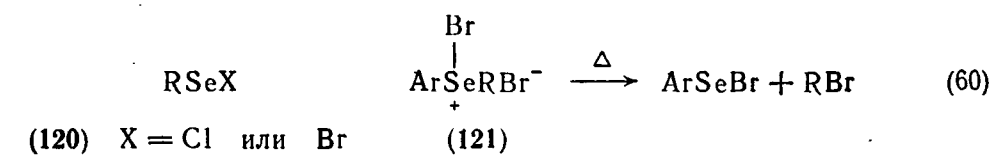


(**117**) (**118**) (**119**) (59)

12.6.4. СЕЛЕНЕНИЛГАЛОГЕНИДЫ

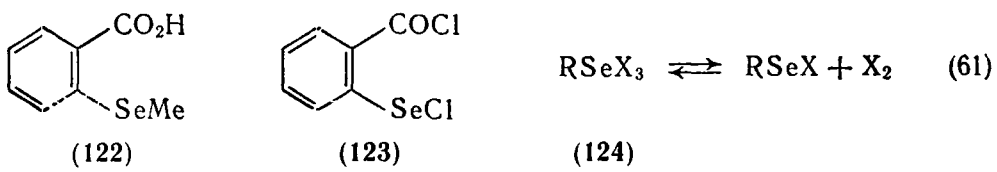
Селененилгалогениды (**120**) получают галогенолизом диселенидов. Это общий метод синтеза, хорошо пригодный как для алифатических, так и для ароматических селененилхлоридов [119]. Для получения хлоридов используют газообразный хлор, тионилхлорид или сульфурилхлорид. Бромолиз обычно проводят молекулярным бромом в CCl_4.

Селененилхлориды и селененилбромиды получают также реакцией селеноцианатов соответственно с хлором или бромом [120]. Арилалкилселениды реагируют с бромом с образованием солей (**121**), которые при нагревании дают арилселененилбромиды



RSeX (**120**) X = Cl или Br; $ArSeRBr^-$ (**121**); $\xrightarrow{\Delta}$ ArSeBr + RBr (60)

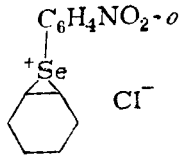
и алкилбромиды [121] {схема (60)}. Расщепление селенида (**122**) тионилхлоридом в присутствии каталитических количеств диметилформамида приводит к селененилхлориду (**123**) [122].



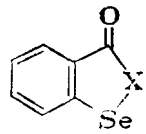
(**122**); (**123**); $RSeX_3 \rightleftharpoons RSeX + X_2$ (61); (**124**)

Алкилселенийтригалогениды (**124**) — неустойчивые соединения, разлагающиеся на селененилгалогениды и соответствующий галоген [83] {схема (61)}. Одним из способов получения селененилбромидов является обработка селеновых кислот бромистоводородной кислотой [123].

Применение селененилгалогенидов для введения группы RSe в кетоны и еноляты (селенилирование) в общих чертах показано на схемах (30)—(33). Следует, однако, особо подчеркнуть, что селененилгалогениды могут выступать и в качестве галогенирующих агентов. Например, обработка ацетона *о*-нитробензолселененилбромидом приводит в основном к бромацетону [124]. Присоединение селененилгалогенидов к алкенам уже отмечалось выше {см. схему (34)}, но без обсуждения механизма этой реакции. Первичным продуктом взаимодействия циклогексена и *о*-нитробензолселененилхлорида в уксусной кислоте служит селенираниевый ион (**125**) [125]. Селененилгалогениды реагируют с разнообразными нуклеофилами по механизму, приведенному на схеме (62) и включающему замещение у атома селена. Электрофильный характер селененилгалогенидов проявляется в реакции с фенолами, приводящей к селенидам [126].

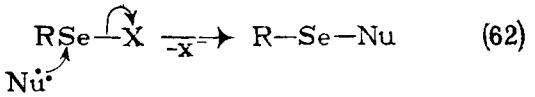


(125)



(126)

X=NH,NPh,S,Se



Nu=CN^-,OCN^-,^-OR,^-SR,XMgR,и т.д

(62)

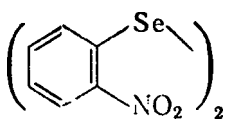
Селененилхлориды окисляются озоном до хлорангидридов селеновых кислот [119]. Селененилхлорид (123) реагирует с рядом нуклеофилов с образованием гетероциклических соединений типа (126) [127].

12.6.5. ДИСЕЛЕНИДЫ, ТРИСЕЛЕНИДЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Самым простым способом получения диалкил- и диарилдиселенидов (127) служит окисление селенолов. Последние так легко окисляются до диселенидов, что для того, чтобы произошло такое превращение, достаточно просто оставить раствор селенола на воздухе [128]. Реакция диселенид-дианиона с алкилгалогенидами приводит к диселенидам. Борогидрид натрия восстанавливает в водном растворе металлический селен с образованием раствора диселенида натрия [129]. Селенид водорода реагирует с ароматическими альдегидами и дает аддукты, которые при обработке пиперидином и последующем восстановлении натрийборогидридом с хорошим выходом превращаются в диарилдиселениды [130].

RSeSeR

(127) R = Alk или Ar

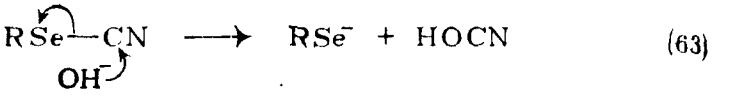


(128)

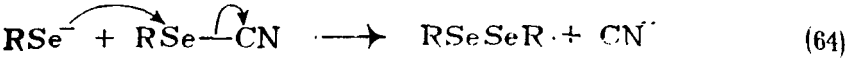
Нуклеофильное ароматическое замещение диселенид-дианионом также приводит к диарилдиселенидам, например диселенид натрия реагирует с *о*-нитрохлорбензолом с образованием ди(2-нитрофенил)диселенида (128) [131].

Селеноцианаты дают диселениды при гидролизе щелочью. По поводу механизма этой реакции было высказано много различных соображений; на схемах (63), (64) приведено объяснение, принятое в настоящее время.

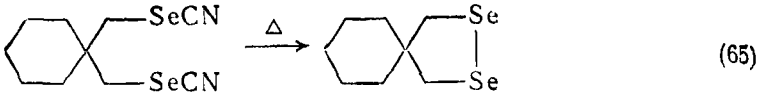
Этим простым способом получены многие диселениды [132]. Любопытно, что при нагревании бис(селеноцианата) (129) образуется диселенид (130) {схема (65)} [133]. Несимметричные диселениды можно, в принципе, получать реакцией алкилселеноцианатов с селенолами. К сожалению, при этом всегда образуется смесь диселенидов (131) {схема (66)} [134].



(63)

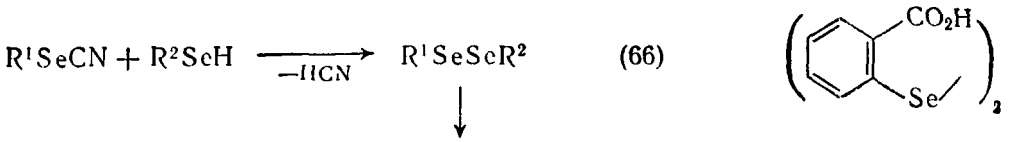


(64)



(65)

(129) (130)



(66)

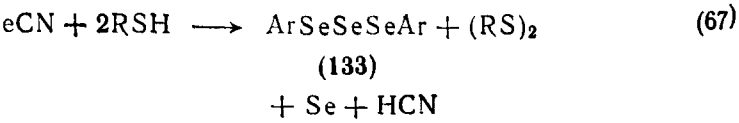
(131) (132)

Пиролиз диарилселенидов в присутствии металлического селена приводит к диарилдиселенидам с низкими выходами [135]. *о*-Карбоксифенилдиазонийхлорид реагирует с гидроселенидом натрия, давая 2,2′-диселенодибензойную кислоту (**132**) [136]. Еще раз отметим, что любой из описанных в разд. 12.1.2 способов получения селенолов можно использовать для синтеза диселенидов; следует только окислить селенол кислородом [137]. В частности, легко окисляются до диселенидов соли селенолов со щелочными металлами. Бензилмагнийбромид при действии монобромида селена дает дибензилдиселенид [138]. Моногалогениды селена реагируют с бензолом в присутствии кислот Льюиса и образуют смеси дифенилдиселенида и дифенилселенида [139].

Диселенидные производные стероидов можно получить обработкой последних диоксидом селена, однако эта реакция не носит общего характера.

Селениновые и селененовые кислоты легко восстанавливаются до диселенидов обычными восстанавливающими агентами (NH_4HSO_3, H_2NNH_2, H_3PO_2, RSH и т. д.).

Ароматические триселениды (**133**) — довольно редкий класс соединений. При нагревании они разлагаются на диарилдиселениды и металлический селен. Обработка этилселенола оксихлоридом селена приводит к смеси диэтилтриселенида и диэтилдиселенида. Ароматические селененилселеноцианаты при взаимодействии с тиолами дают диарилтриселениды {схема (67)} [141].

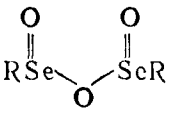


(67)

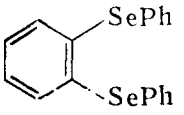
(133)

Пиролиз дифенилдиселенида приводит к дифенилселениду и дифенилтриселениду [135].

Диселениды легко восстанавливаются до селенолов [см. схему (20)]. При окислении диселенидов в зависимости от условий образуются селененовые кислоты, ангидриды селениновых кислот или селеноновые кислоты. При действии на диалкилдиселениды *трет*-бутилпероксида или озона получены ангидриды соответствующих селениновых кислот (**134**) [142]. Эта реакция описана в разд. 12.7.2.1 и 12.7.2.2.



(**134**)



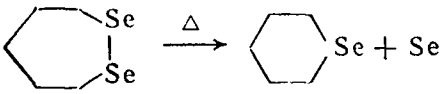
(**135**)

Диалкил- и диарилдиселениды расщепляются хлором, бромом, сульфурилгалогенидами и тионилхлоридом с образованием селененилгалогенидов. Расщепление диселенидов водными растворами щелочей протекает сложно и приводит в итоге к селенолам и селениновым кислотам [143].

Дегидробензол реагирует с дифенилдиселенидом при 180 °С с образованием бисселенида (**135**) с выходом 57% [144]. Диазометан внедряется по слабой связи Se—Se в диселенидах и дает селеноацетали с выходом 100% [145].

Карбанионы реагируют с диселенидами с замещением по связи Se—Se; в результате возникают селениды [см. схемы (30)—(33)]. Эта реакция, как отмечалось выше, нашла широкое применение в органическом синтезе.

Диселениды — термически неустойчивые соединения, легко выделяющие металлический селен. Циклический диселенид (**136**) выделяет селен и дает циклический селенид (**137**) [146] {схема (68)}.

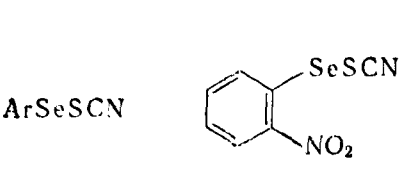


(**136**) (**137**) (68)

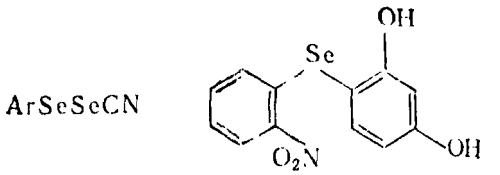
Диарилтриселениды пока не изучены достаточно подробно. При обработке щелочами они превращаются в диселениды и селенинаты. Реакция диарилтриселенида с хлором приводит к ароматическому селененилхлориду и монохлориду селена [141].

12.6.6. СЕЛЕНЕНИЛТИОЦИАНАТЫ

Селененилтиоцианаты (**138**) получают реакцией селененилгалогенидов с тиоцианат-анионом. Типичный пример — превращение *о*-нитробензолселененилбромида в *о*-нитробензолселененилтиоцианат (**139**) [147]. Аналогично, из селененилгалогенидов и селеноцианата калия получают селенилселеноцианаты (**140**) [148].

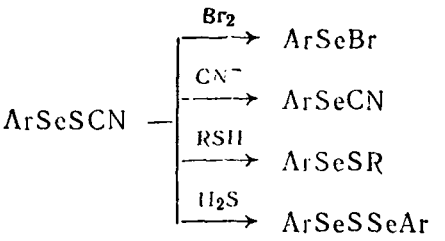


(138) (139)



(140) (141)

Реакции ароматических селененилтиоцианатов с нуклеофилами протекают с замещением у атома селена {схема (69)} [149]. Селен в селененилтиоцианатах обладает достаточно высокой электрофильностью, благодаря чему эти соединения реагируют с такими активированными ароматическими системами, как *N*,*N*-диалкиланилины и резорцины с образованием селенидов



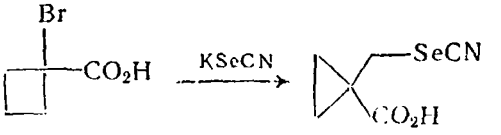
(69)

типа (**141**) [150]. Арилселененилселеноцианаты сравнительно малореакционноспособны; они не реагируют ни с водой, ни с метанолом. При обработке аммиаком или бромом они превращаются в диселениды [148].

12.6.7. СЕЛЕНОЦИАНАТЫ

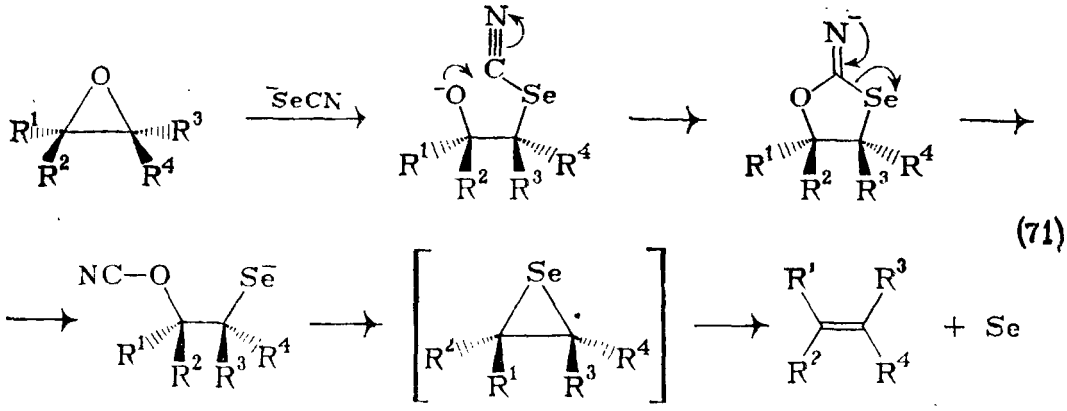
Селеноцианаты щелочных металлов можно отнести к псевдогалогенидным системам. Это их свойство проявляется в способности реагировать с алкилгалогенидами по типу реакции S_N2 с образованием алкилселеноцианатов RSeCN (**142**). Как арил-, так и алкилселеноцианаты — неожиданно устойчивые соединения.

Селеноцианат калия реагирует с первичными, вторичными и третичными алкилгалогенидами с образованием алкилселеноцианатов. Эту реакцию можно проиллюстрировать множеством примеров, так как она является, по-видимому, самым удобным и общим методом введения селена в органические соединения [151]. Интересным примером служит реакция 1-бромциклобутанкарбоновой кислоты (**143**) с селеноцианатом калия, приводящая к соединению (**144**) с суженным циклом {схема (70)} [152].



(143) (144)

(70)



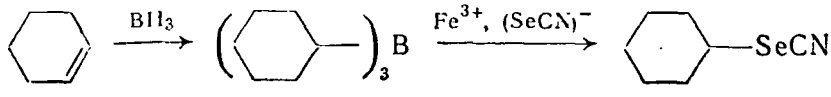
(71)

Тозильная и мезильная группы также легко замещаются селеноцианат-анионом с образованием селеноцианатов [153]. Эпоксиды реагируют с селеноцианатом калия с образованием алкенов; реакция протекает через селеноцианаты, как показано на схеме (71) [154].

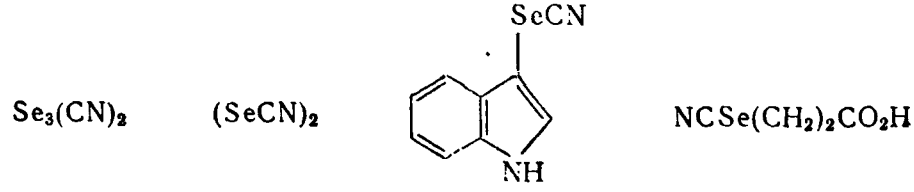
Еще один метод синтеза селеноцианатов — нуклеофильное замещение у атома селена цианид-анионом [147].

Фенилдиазониевые соли вступают в реакцию Зандмейера с селеноцианатом калия, давая фенилселеноцианат. Эта реакция широко используется для синтеза различных арилзамещенных селеноцианатов [155].

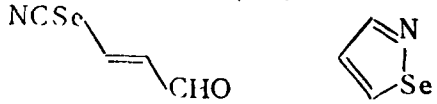
К арилселеноцианатам приводят и реакции триселенодицианида (**145**) с высокоактивированными ароматическими соединениями. Диселенодицианид (**146**) реагирует аналогично; так, из индола при —60 °С получают индолил-3-селеноцианат (**147**) [156]. Селеноцианат калия достаточно нуклеофилен, для того чтобы расщеплять связь O—Alk в лактонах и для образования, в случае β-пропиолактона, β-селеноцианатопропионовой кислоты (**148**) [157]. Электронодефицитные ацетилены присоединяют селеноцианат-анион, давая 1,4-аддукты типа (**149**) из пропаргилового альдегида [158].



(71a) [158a]



(**145**) (**146**) (**147**) (**148**)



(**149**) (**150**)

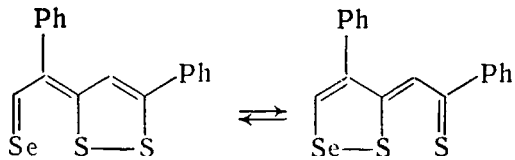
Реакции селеноцианатов уже рассматривались в этой главе, и здесь мы их коснемся лишь вкратце. Хлорирование или бромирование селеноцианатов приводит к селененилхлоридам или -бромидам. При восстановлении селеноцианатов цинком в уксусной кислоте получают селенолы [159]. При растворении производного акролеина (**149**) в жидком аммиаке образуется изоселеназол (**150**) [158].

12.6.8. СЕЛЕНЕНИЛСУЛЬФИДЫ

Селененилсульфиды (**151**) быстро диспропорционируют на диселениды и дисульфиды {схема (72)}. Яркий пример такого диспропорционирования — соединение (**152**), из двух форм которого преобладающей является форма со связью Se—S [160].

$$2R^1SeSR^2 \rightleftharpoons R^1SeSeR^1 + R^2SSR^2 \qquad (72)$$

(**151**)

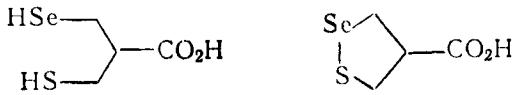


(**152**)

При обработке селеноцианатов тиолами протекает нуклеофильное замещение у атома селена и получают селененилсульфиды {схема (73)} [161]. Последние можно также получать реакцией арилселененилтиоцианатов [149] и селененилгалогенидов с тиолами [162].

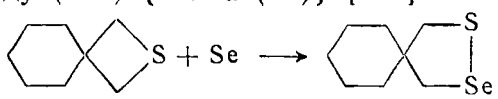
Интересный пример создания связи Se—S представляет окисление (**153**) до (**154**) кислородом в присутствии хлорида железа [163]. Атом селена можно внедрить в некоторые напряженные связи. Так, нагревание спирана (**155**) с селеном в этиленгликоле

$$Ar^1SeCN + Ar^2SH \longrightarrow Ar^1SeSAr^2 + HCN \qquad (73)$$



(**153**) (**154**)

в присутствии следов цианида калия приводит к циклическому селененилсульфиду (**156**) {схема (74)} [164].



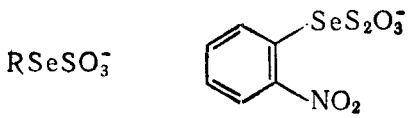
(**155**) (**156**)

12.6.9. СЕЛЕНОСУЛЬФАТЫ И СЕЛЕНОТИОСУЛЬФАТЫ

Селеносульфаты (**157**) получают из алкилгалогенидов и селеносульфата калия, который, в свою очередь, готовят из сульфита калия и металлического селена. Этим методом [165] получено

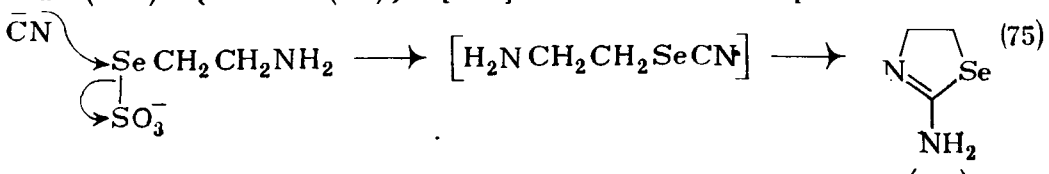
множество алифатических селеносульфатов. Азиридины в кислой среде расщепляются селеносульфат-анионом с образованием 2-аминоселеносульфатов [166].

Водный тиосульфат натрия реагирует с *о*-нитробензолселененилтиоцианатом, давая соответствующий селененилтиосульфат (158) [147].



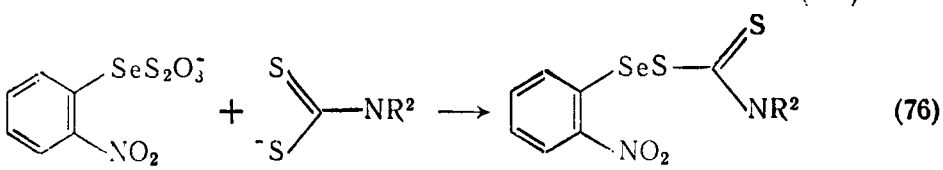
(157) (158)

Как и следовало ожидать, селеносульфаты и селенотиосульфаты являются селенирующими агентами. Цианид-анион реагирует с 2-аминоэтанселеносульфатом с образованием 2-аминоселеназолина (159) {схема (75)} [166]. Реакция *о*-нитробензолселено-



(75)

(159)



(76)

(158) (160) (161)

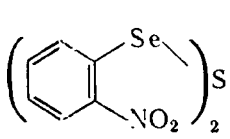
тиосульфата (158) с дитиокарбамат-анионом (160) приводит к продукту (161), образующемуся в результате замещения у атома селена {схема (76)} [167].

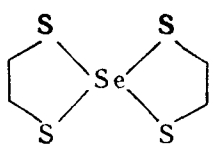
12.6.10. СЛОЖНЫЕ СЕЛЕНЕНИЛСУЛЬФИДЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тиодиселениды (162) и селенодисульфиды (163) — сравнительно редкие классы соединений и здесь будут лишь кратко упомянуты. Тионилхлорид реагирует с бензолселененолом с образованием дифенилтиодиселенида (164). Реакция тиофенола с оксихлоридом селена приводит соответственно к дифенилселенодисульфиду (165) [168].

RSeSSeR RSSeSR PhSeSSePh PhSSeSPh

(162) (163) (164) (165)





PhSO$_2$Se$_2$SO$_2$Ph RSSeO$_3$H

(166) (167) (168) (169)

о-Нитробензолселененилбромид при действии дисульфида серы дает тиодиселенид (**166**) [119]. Это соединение во многих отношениях проявляет свойства диселенида. Тиолы при обработке диоксидом селена дают селенодисульфиды [169]. 1,2-Дитиолы реагируют с селенистой кислотой с образованием тетрасульфидов типа (**167**) [170].

Реакция арилсульфинатов с диселенодихлоридом в бензоле приводит к ди(бензолсульфонил)диселениду (**168**) [171]. Соединения общей формулы (**168**) диспропорционируют по схеме (77). Родственные этим соединениям тиоселенаты (**169**) получают из тиолов и диоксида селена. Тиоселенаты разлагаются при комнатной температуре [172].

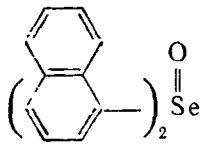
$$(\mathbf{168}) \longrightarrow Se_3(SO_2Ph)_2 + Se(SO_2Ph)_2 \qquad (77)$$

12.7. СЕЛЕНИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

12.7.1. СЕЛЕНИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Селениновые кислоты (**170**) обычно получают окислением селенолов азотной кислотой; метод приводит к нитратным солям селениновых кислот (**171**). Низшие гомологи селениновых кислот растворимы в воде.

Пероксид водорода окисляет диселениды до селениновых кислот [173]. Окисление селеноцианатов азотной кислотой также приводит с хорошими выходами к селениновым кислотам. *п*-Нитрофенилселеноцианат при обработке 40%-ной перуксусной кислотой превращается в *п*-нитробензолселениновую кислоту [174]. До селениновых кислот можно окислить и некоторые селениды, например фенилселеногликолевая кислота (**172**) окисляется пероксидом водорода до бензолселениновой кислоты [175]. При действии на реактивы Гриньяра диоксида селена, после подкисления, получены соответствующие селениновые кислоты, однако этот метод неприменим для синтеза ароматических селениновых кислот [176].



$RSeO_2H$ (**170**) $[RSe(OH)_2]^+NO_3^-$ (**171**) $PhSeCH_2CO_2H$ (**172**) (**173**)

$$CF_3SeOCl \xrightarrow{H_2O} CF_3SeO_2H \qquad (78)$$

$$CF_3SeCl \xrightarrow{H_2O} CF_3SeO_2H + (CF_3Se)_2 \qquad (79)$$

$$PhSeBr \xrightarrow{H_2O} PhSeOH \longrightarrow PhSeO_2H + PhSeH \qquad (80)$$

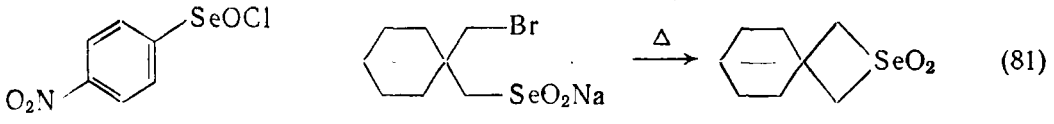
Удобным препаративным способом получения селениновых кислот служит гидролиз алканселенинилгалогенидов и алкан-

и арилселенилгалогенидов; соответствующие примеры приведены на схемах (78)—(80) [177].

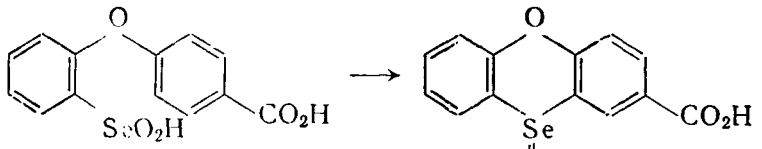
Селенилтригалогениды превращаются в селениновые кислоты при обработке щелочами.

Селениновые кислоты образуют с неорганическими кислотами соли общей формулы (171). Бензилселениновая кислота дает натриевую соль при обработке 5% водным раствором гидроксида натрия. При нагревании эта соль разлагается с образованием дибензилдиселенида. Нафталин-1-селениновая кислота при 110 °С разлагается на селеноксид (173) и диоксид селена [178]. Селениновые кислоты легко восстанавливаются до селененовых тиолами [179]. Восстановление селениновых кислот фосфорноватистой кислотой служит препаративным методом синтеза селенолов с высокими выходами [111]. Антрахинон-1-селениновая кислота — достаточно сильный окислитель и окисляет этанол в ацетальдегид [180].

При обработке концентрированными галогеноводородными кислотами селениновые кислоты дают селенилгалогениды [181]. Тионилхлорид превращает *п*-нитробензолселениновую кислоту в селенинилхлорид (174) [182]. *о*-Нитробензолселениновая кислота реагирует с тиосульфат-ионами с образованием *о*-нитробензолселенинилтиосульфата. Эта реакция служит удобным методом открытия селениновых кислот [167].



(174) (175) (81)



(176) (177) (82)

Натриевые соли γ-галогенселениновых кислот при нагревании циклизуются в селенетан-1,1-диоксиды (175) {схема (81)} [183]. Замещенные соответствующим образом ароматические селениновые кислоты, такие как (176), при обработке концентрированной серной кислотой превращаются в (177) {схема (82)} [184].

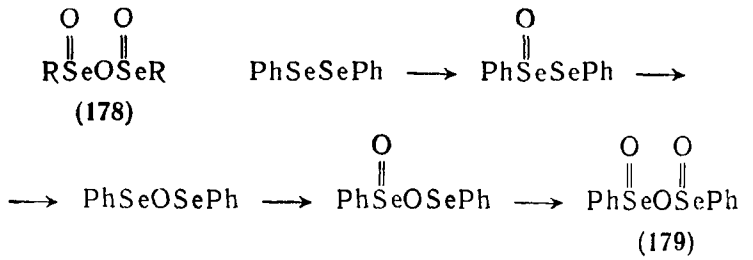
12.7.2. АНГИДРИДЫ СЕЛЕНИНОВЫХ КИСЛОТ

12.7.2.1. Свойства

Ангидриды селениновых кислот (178) — кристаллические гигроскопичные вещества. Они легко гидролизуются водой и являются окислителями.

12.7.2.2. Методы получения

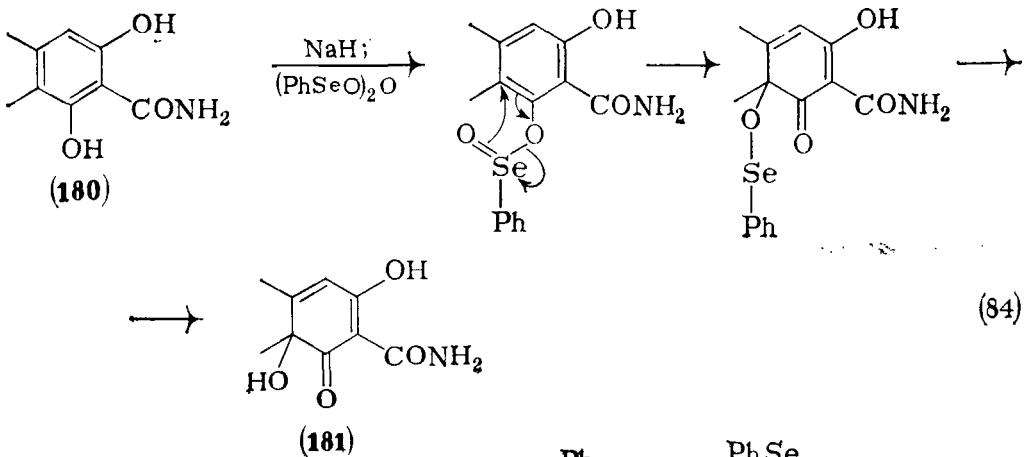
Бензолселенпновая кислота при нагревании легко отщепляет воду и образует дифенилселенпновый ангидрид [185]. Простейший и самый удобный метод получения ангидридов селенпновых кислот основан на окислении диселенидов, которое обычно проводят озоном {схема (83)} [186]. Фторметанселененилхлорид окисляется до соответствующего ангидрида диоксидом азота [187].



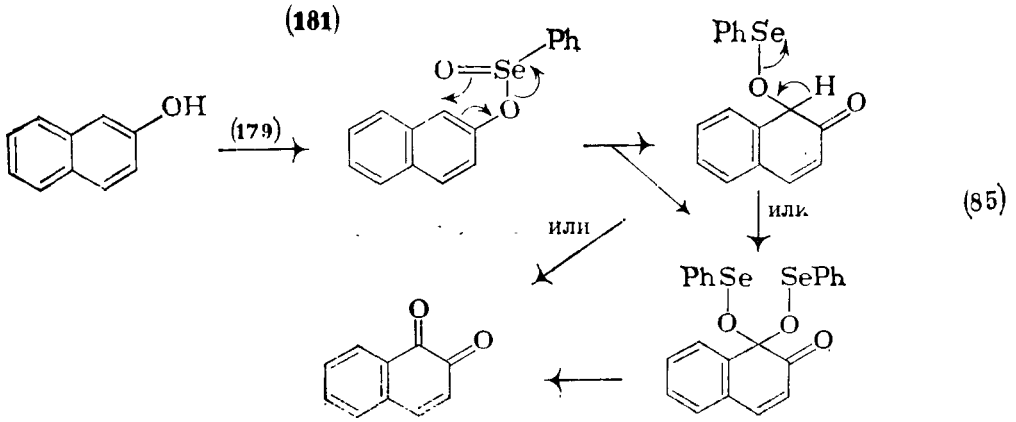
(83)

12.7.2.3. Реакции

Дифенилселенпновый ангидрид (179) с недавних пор приобрел важное значение в органическом синтезе в качестве селективного окисляющего агента. Обработка натриевой соли замещенного

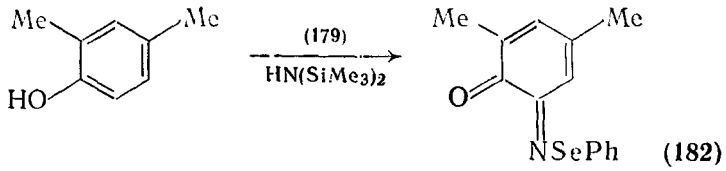


(84)



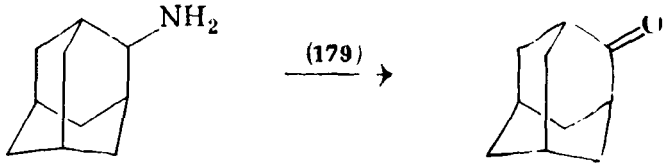
(85)

резорцина (180) дифенилселенениновым ангидридом (179) приводит к гидроксициклогексадиенону (181). Эта реакция, имеющая общий характер [188], представлена на схеме (84). Ее можно использовать для синтеза *о*-хинонов. Фенолы с вакантным *орто*-положением окисляются дифенилселенениновым ангидридом (179) в ТГФ до *о*-хинонов; механизм реакции приведен на схеме (85) [189]. Окисление фенолов посредством (179) в присутствии ди(триметилсилил)амина дает фенилселеноимины (182) {схема (86)} [190]. Амины окисляются (179) до карбонильных соединений. В качестве иллюстрации этого удобного метода можно привести превращение 2-аминоадамантана в адамантанон-2 (183) {схема (87)} [191].



(86)

(182)



(87)

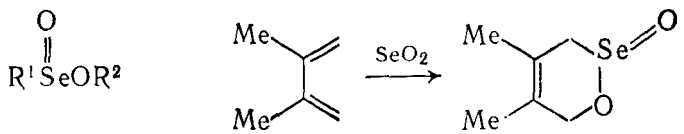
(183)

Селенениновые ангидриды реагируют со спиртами с образованием селенениновых кислот и их эфиров [187]. Как и следовало ожидать, ангидриды селенениновых кислот легко восстанавливаются до диселенидов [192].

12.7.3. ЭФИРЫ СЕЛЕНИНОВЫХ КИСЛОТ

12.7.3.1. Свойства

Характерное свойство эфиров селенениновых кислот (184) — легкость гидролиза до селенениновых кислот.



(88)

(184) (185)

12.7.3.2. Методы получения

Обработка селенениновых кислот метиловым эфиром хлоругольной кислоты приводит к метилселенинатам [193]. Серебряные соли селенениновых кислот реагируют с метил- или этилиодидом с образованием соответствующих метил- или этилселенинатов. Селенинилхлориды при действии алкоголятов превращаются в эфиры селенениновых кислот [186]. Последние получаются также при

окислении селененатов озоном [186]. Диоксид селена присоединяется к 2,3-диметилбутадиену с образованием циклического селенинового эфира (185) {схема (88)} [194].

12.7.4. АМИДЫ СЕЛЕНИНОВЫХ КИСЛОТ

Это сравнительно малочисленный класс соединений. Их получают реакцией селенинилхлоридов с аммиаком {схема (89)} [195].

$$ArSeCl \xrightarrow{NH_3} ArSeNH_2 \qquad (89)$$

12.7.5. СЕЛЕНИНИЛГАЛОГЕНИДЫ

Селенинилгалогениды (186) получают обработкой селениновых кислот тионилхлоридом; следует отметить, однако, что этот метод не всегда приводит к желаемым результатам [186]. Удобный способ получения ароматических селенинилхлоридов — озонолиз соответствующих ароматических селененилхлоридов [186]. Любопытно, что присоединение к ацетилену оксихлорида селена дает селенинилхлорид (186а) с выходом 90% [196].

RSeCl (186) ClCH=CHSeCl (186а)

Селенинилхлориды ведут себя как типичные хлорангидриды кислот. Они реагируют с водой, аммиаком и алкоголятами с образованием соответственно селениновых кислот, селенамидов и эфиров селениновых кислот.

12.8. СЕЛЕНОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

12.8.1. СВОЙСТВА

Селеноновые кислоты $RSeO_3H$ (187) являются сильными кислотами и настолько энергичными окисляющими агентами, что взрываются при нагревании.

12.8.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Селентриоксид реагирует с бензолом в жидком SO_2 с образованием бензолселеноновой кислоты [197]. Образующееся соединение на самом деле имеет структуру не кислоты, а соли (188) [198]. Флуорен реагирует с H_2SeO_4 в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида, давая селеноновую кислоту (189) [199].

(188) (189)

Окисление селеновых кислот перманганатом калия служит методом получения калиевых солей алканселеновых кислот; свободные кислоты неустойчивы.

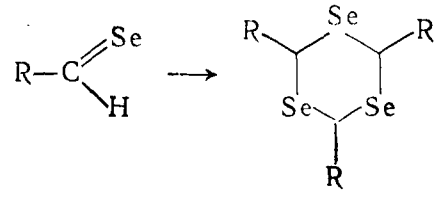
Селеновые кислоты легко восстанавливаются до селенолов и диселенидов различными восстанавливающими агентами.

12.9. СЕЛЕНОКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

12.9.1. СЕЛЕНОАЛЬДЕГИДЫ, СЕЛЕНОКЕТОНЫ, СЕЛЕНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

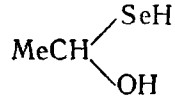
Это редкие соединения; их получение и изучение сопряжено с чрезвычайными трудностями.

Не удивительно, что простые селеноальдегиды (190) существуют в виде тримеров (191) [200] {схема (90)}. Обработка ацетальдегида магнийбромселенолом и последующая дегидратация первоначально образующегося аддукта (192) приводят к тримеру (191, R = Me) [201]. Предметом споров является селенобензальдегид (193); до сих пор не получено никаких определенных доказательств существования его мономера; он, несомненно, существует в виде тримера (194). Селенокетоны в мономерном со-

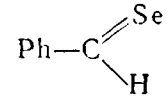


(90)

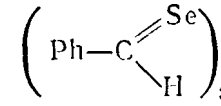
(190) (191)



(192)

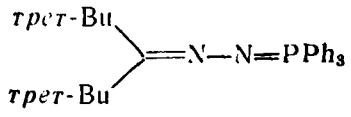


(193)

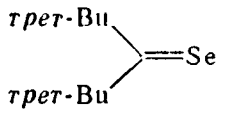


(194)

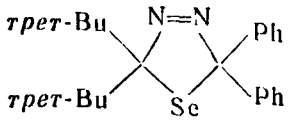
стоянии не удавалось выделить до недавнего времени. Установлено, что трифенилфосфоранилиденгидразон ди-*трет*-бутилкетона (195) при 120 °С реагирует с металлическим селеном в присутствии следов ди-*н*-бутиламина с образованием ди-*трет*-бутилселенокетона (196) [202]. Этим же методом получен селенофенхон (202). Оба селенокетона (196) и (202) — голубые вещества, $\lambda_{макс}$ 230; 268; 710 и 224; 272; 616 нм соответственно. Окисление (196) *м*-хлорпербензойной кислотой приводит только к ди-*трет*-бутилкетону. Восстановление натрийборогидридом в присутствии кислорода (обычная процедура — обработка на воздухе) дает соответствующие диселениды. При обработке селенокетона (196) дифенилдиазометаном образуется аддукт (197), при нагревании которого выделяется металлический селен и образуется олефин (198).



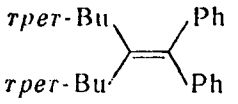
(195)



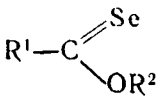
(196)



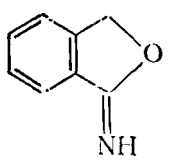
(197)



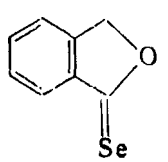
(198)



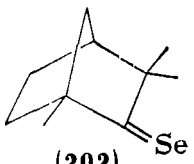
(199)



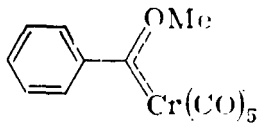
(200)



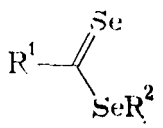
(201)



(202)



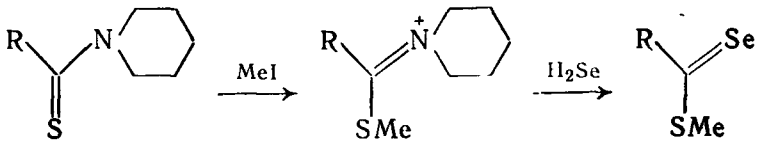
(203)



(205)

O-Алкилселеноэфиры (**199**) получают обработкой иминоэфиров селенидом водорода [203]. Реакция иминолактона (**200**) с селенидом водорода в пиридине приводит к селенолактону (**201**). Металлический селен реагирует с аддуктом пентакарбонила хрома (**203**) при 100 °С в диоксане, давая селеноэфир [204].

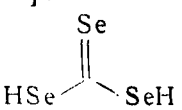
S-Алкилселенотиоаты (**204**) легко получают из тиопиперидидов {схема (91)} [205]; это интенсивно окрашенные соединения, цвет которых изменяется от темно-зеленого до пурпурно-фиолетового. Так называемые *Se*-алкилселеноэфиры (**205**) также получены этим методом, хотя и с низкими выходами [205].



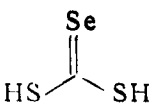
(204) (91)

12.9.2. СЕЛЕНОУГОЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ЭФИРЫ

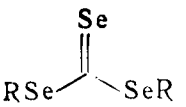
Триселеноугольную кислоту (**206**), в виде красного масла, получают при обработке триселенокарбоната бария хлоридом водорода [206]. Селенодитиоугольная кислота (**207**) — голубовато-красное масло; ее получают добавлением соляной кислоты к селенодитиокарбонату бария [207]. Реакция диселенида углерода с алкилгалогенидами в диметилсульфоксиде приводит к триселенокарбонатам (**208**) [208]. Ряд производных селеноугольной кислоты общей формулы (**209**) (где X и/или Y = OR и/или SR) получены алкилированием щелочных солей соответствующих кислот [209].



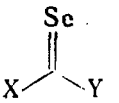
(206)



(207)



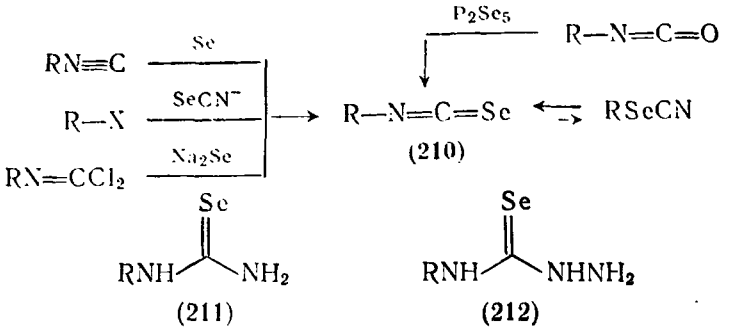
(208)



(209)

12.9.3. ИЗОСЕЛЕНОЦИАНАТЫ

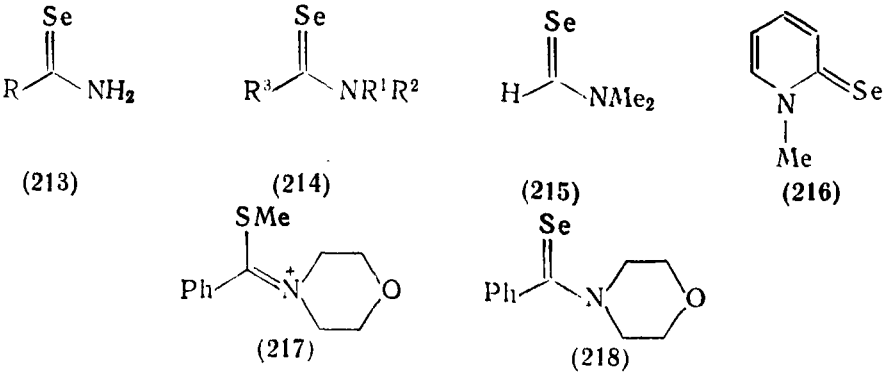
Изоселеноцианаты (**210**) можно получать методами, представленными на схеме (92) [210]. Это очень реакционноспособные соединения, и поэтому их обычно применяют немедленно после приготовления. Обработка изоселеноцианатов аммиаком или гидразином дает соответственно селеномочевины (**211**) или селеносемикарбазиды (**212**). При восстановлении изоселеноцианатов



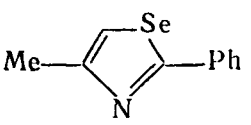
цинком в соляной кислоте или алюмогидридом лития образуются первичные амины [211]. При нагревании трифенилметилселеноизоцианата в ацетонитриле выделяется селен и образуется трифенилацетонитрил [212].

12.9.4. СЕЛЕНОАМИДЫ

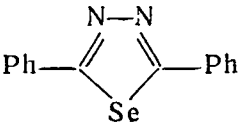
Реакция нитрилов с селенидом водорода приводит к первичным селеноамидам (**213**), однако выходы весьма умеренны, возможно из-за неустойчивости продуктов [213]. Более стабильны вторичные и третичные селеноамиды (**214**); их можно получить взаимодействием соответствующих амидов с пентаселенидом фосфора в кипящем бензоле [214]. *N*,*N*-Диметилселеноформамид (**215**) получен реакцией *N*,*N*-диметилформамидазина с селенидом водорода в присутствии пиридина в качестве катализатора [215]. 2-Иод-*N*-метилпиридинийиодид реагирует с селенид-анионом с образованием селенопиридона (**216**) [216]. Соль (**217**) при взаимодействии с селенид-анионом превращается в селеноамид (**218**) [217].



Селеноамиды легко гидролизуются до карбоновых кислот. Обладая характерными для амидов нуклеофильными свойствами, селеноамиды реагируют с алкилирующими агентами с образованием селеноамидиевых солей [214]. Селеноамиды используют для синтеза селенсодержащих гетероциклических соединений. Реакция селенобензамида с хлорацетоном приводит к 2-фенил-4-



(219)



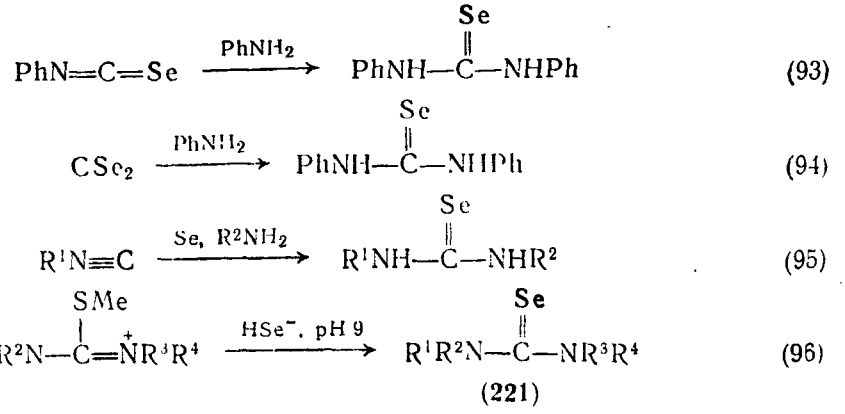
(220)

метилселеназолу (219) [218]. При окислении селенобензамида иодом получено любопытное гетероциклическое соединение (220) [219].

12.9.5. СЕЛЕНОМОЧЕВИНЫ

В противоположность селеноамидам селеномочевины — устойчивые и легко доступные соединения.

Селеномочевины (221) получают реакцией цианамидов или карбодиимидов с селенидом водорода. Сама селеномочевина (221, $R^{1-4} = H$) получена именно таким способом из водного цианамида и селенида водорода в присутствии HCl как катализатора [220]. Фенилцианамид реагирует с селенидом водорода с образованием 1-фенил-2-селеномочевины. Этим же способом можно получить и многие другие замещенные селеномочевины [221]. На схемах (93)—(96) приведены некоторые препаративные методы, применяемые для получения селеномочевин [222].



(93)

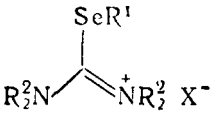
(94)

(95)

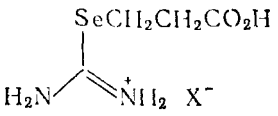
(96)

(221)

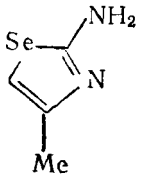
Селеномочевины являются превосходными нуклеофилами. Они легко алкилируются по атому селена с образованием селеноурониевых солей (222) [223]. Сопряженное присоединение селеномочевины к акриловой кислоте дает аддукт (223). Эту реакцию можно использовать для защиты двойной связи.



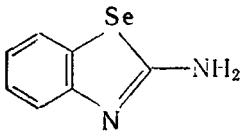
(222)



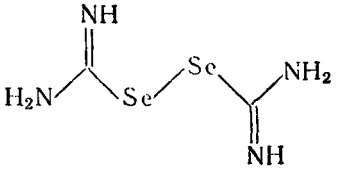
(223)



(224)



(225)



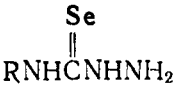
(226)

Многие реакции селеномочевин приводят к селенсодержащим гетероциклам. Хлорацетон реагирует с селеномочевиной, давая аминоселеназол (**224**) [224]. Циклизация 1-фенил-2-селеномочевины в присутствии брома дает 2-аминобензоселеназол (**225**) [225].

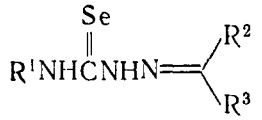
При обработке селеномочевины окисляющими агентами (H_2O_2, феррицианид, I_2) получен димер (**226**) [226].

12.9.6. СЕЛЕНОСЕМИКАРБАЗИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Общий метод получения селеносемикарбазидов (**227**) представляет реакция изоселеноцианатов с гидразином [222]. Ароматические диазонийцианиды при обработке селенидом водорода дают селеносемикарбазиды с умеренными или низкими выходами [227].

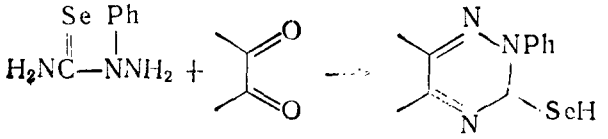


(227)



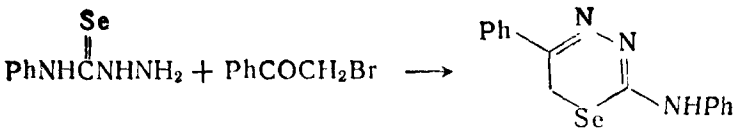
(228)

Селеносемикарбазиды — устойчивые кристаллические вещества, вступающие в те же реакции, что и селеномочевины. Взаимодействием селеносемикарбазида с альдегидами или кетонами [228] можно получить селеносемикарбазоны (**228**). α-Дикетоны реагируют с селеносемикарбазидами с образованием 1,2,4-триазинов типа (**229**) {схема (97)}. Реакция фенацилгалогенидов с селеносемикарбазидами приводит к селенодиазинам, например (**230**) [229] {схема (98)}.



(97)

(229)



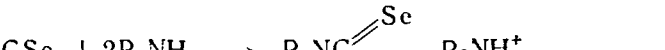
(98)

(230)

Селеносемикарбазиды алкилируются по атому селена аналогично селеномочевинам.

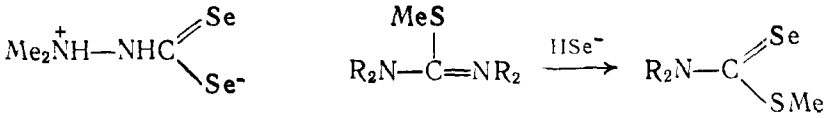
12.9.7. ПРОИЗВОДНЫЕ СЕЛЕНОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Диселенокарбаматы (231) обычно выделяют в виде солей, так как свободные кислоты неустойчивы. Реакция диселенида углерода с аминами приводит к аммонийным солям диселенокарбаминовой кислоты (231) {схема (99)} [230]. *N,N*-Диметилгидразин реагирует с диселенидом углерода с образованием так называемой диметилдиселенокарбазиновой кислоты (232), существующей в виде цвиттериона [231]. Взаимодействием гидразина и диселенида углерода получают незамещенный гидразид селеноугольной кислоты [228].



(99)

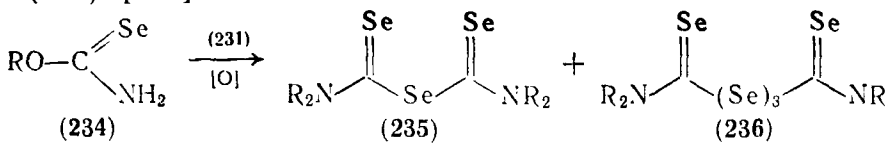
(231)



(100)

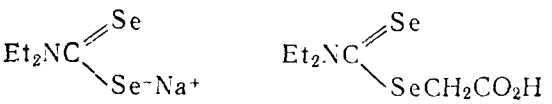
(232) (233)

Селенотиокарбаматы (233) получают реакцией производных изотиомочевины с гидроселенид-анионом {схема (100)} [222]. Цианаты реагируют с селенидом водорода, давая селенокарбаматы (234) [232].



(101)

(234) (235) (236)



(237) (238)

Окисление диалкилдиселенокарбаматов пероксидом водорода, кислородом или феррицианидом калия приводит к смеси (235) и (236) {схема (101)} [230]. Атомы селена в диселенокарбаматах, как и следовало ожидать, нуклеофильны. Соль (237) реагирует с хлоруксусной кислотой с образованием сложного эфира (238) [233].

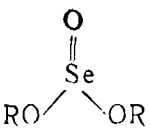
12.10. СЕЛЕНИТЫ, СЕЛЕНАТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Диалкилселениты (**239**) получают из диоксида селена и спиртов [234] или из диоксида селена и спиртов в присутствии диазоалкана [235]. Селенистая кислота, так же как и алкилселенистые кислоты, реагирует со спиртами или диазоалканами с образованием селенитов [236].

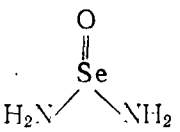
Диалкилселениты чувствительны к влаге. При нагревании они разлагаются с образованием альдегидов [234]. Реакция диэтилселенита с аммиаком дает амид (**240**) [237].

Алкилселенистые кислоты (**241**) образуются при взаимодействии спиртов с избытком диоксида селена. Соли алкилселенистых кислот получают из спиртов и солей селенистой кислоты.

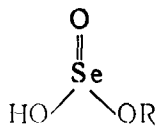
Лучший способ получения галогенселенистых эфиров (**242**) — обработка диалкилселенитов оксигалогенидами селена [238]. Реакция метилхлорселенита с диметиламином приводит к амиду (**243**), который находится в равновесии с метилселенитом и бис(диметиламидом) селенистой кислоты [239].



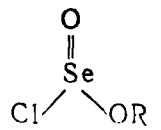
(**239**)



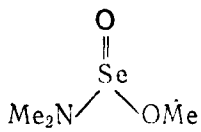
(**240**)



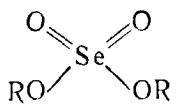
(**241**)



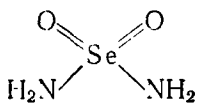
(**242**)



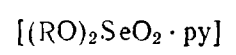
(**243**)



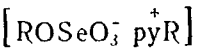
(**244**)



(**245**)



(**246**)



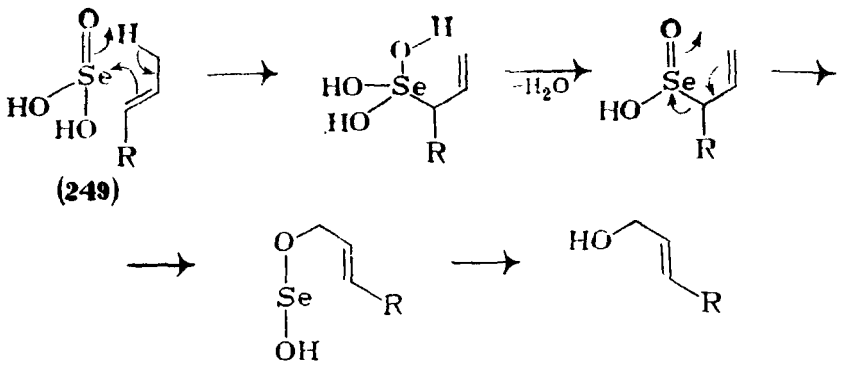
(**247**)

Диалкилселенаты (**244**) *можно получить из алкилиодидов и* селената серебра [240]. Селеновая кислота реагирует с диазометаном или метанолом с образованием диметилселената. Диметилселенат, в свою очередь, переэтерифицируется высшими спиртами с образованием других диалкилселенатов [241].

Реакция диалкилселенатов с аммиаком приводит к диаминоселенату (**245**), тогда как реакция с пиридином дает аддукты типа (**246**), быстро перегруппировывающиеся в (**247**) [242].

12.11.1. ДИОКСИД СЕЛЕНА

Диоксид селена SeO_2 (**248**), будучи неорганическим веществом, реагирует с органическими соединениями с образованием полезных продуктов. Только недавно установлен механизм окисления диоксидом селена алкенов в аллиловые спирты {схема (102)} [243]. Окисление можно рассматривать как процесс, протекающий через гидратированную форму диоксида селена, т. е. селенистую кислоту (**249**).



(249)

(102)

12.12. ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соединения теллура до сих пор мало применяются в органическом синтезе, и потому в этом разделе мы ограничимся описанием способов получения и свойств некоторых теллурорганических соединений.

12.12.1. ТЕЛЛУРОЛЫ

Теллуролы (250) чрезвычайно легко окисляются до дителлуридов (251), которые и придают им желтую окраску. Теллурид алюминия Al_2Te_3 реагирует со спиртами при 240—350 °С с образованием теллуролов [244]. Другой способ синтеза теллуролов заключается в обработке алкилгалогенидов ионом HTe^-, получаемым *in situ* из теллурида водорода и этилата натрия [244].

RTeH (250) RTeTeR (251) ArTeH (252) ArTeTeAr (253)

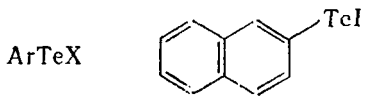
Ароматические теллуролы (252) получают *in situ* взаимодействием диарилдителлуридов (253) с реактивами Гриньяра [245].

12.12.2. ТЕЛЛУРЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

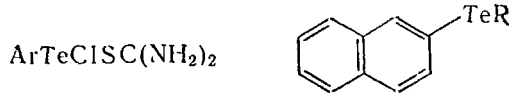
Известны лишь ароматические теллуренильные соединения (254), где X = Cl, Br, I, CNS, ClO_4, NO_3, S_2O_3Na, SSO_2Me, SSO_2Ph, SCSOMe. Простейший теллуренилгалогенид, выделенный в свободном состоянии,— нафталин-2-теллуренилиодид (255) [246]. В ряду фенильных производных в виде комплексов с тиомочевиной выделены следующие соединения: бензолтеллуренилхлорид, -бромид, -перхлорат, -нитрат и -тиоцианат [247].

Нафталин-2-теллуренилиодид (255) синтезирован реакцией нафтил-2-дителлурида с иодом [246]. Это единственный пример галогенолиза дителлуридов. Арилтеллурийтрихлориды (256) восстанавливаются метантиосульфонатом натрия в присутствии тиомочевины с образованием арилтеллурийметантиосульфонатов (257) {схема (105)} [248] и аддукта с тиомочевиной (258) [247]. Метантиосульфонатную группу в соединении (257) можно

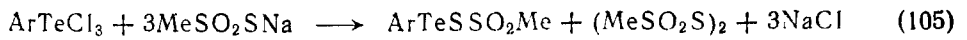
заместить фенилтиосульфонатной, тиосульфатной или метилксантатной группами [248].



(254) (255)

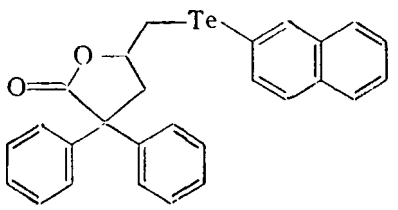


(258) (259)

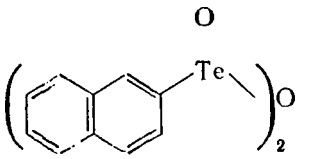


(256) (257)

Поскольку нафталин-2-теллуренилиодид является единственным известным теллуренилгалогенидом, его свойства изучены довольно подробно, в частности это соединение использовано для получения теллуридов. Реакция (255) с реактивами Гриньяра приводит к нафтил-2-теллуридам (259) [249]. Заслуживает также внимания лактонизация аллилдифенилуксусной кислоты, протекающая при действии (255) и приводящая к лактону (260) [250].



(260)

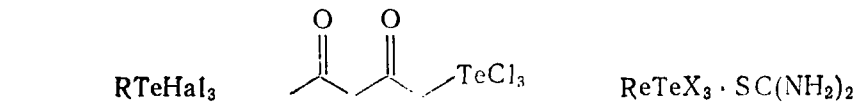


(261)

Обработка (255) водным гидроксидом натрия дает дителлурид (253, Ar = нафтил-2) и ангидрид теллуриновой кислоты (261) [246]. Фосфины восстанавливают (255) до дителлурида [251].

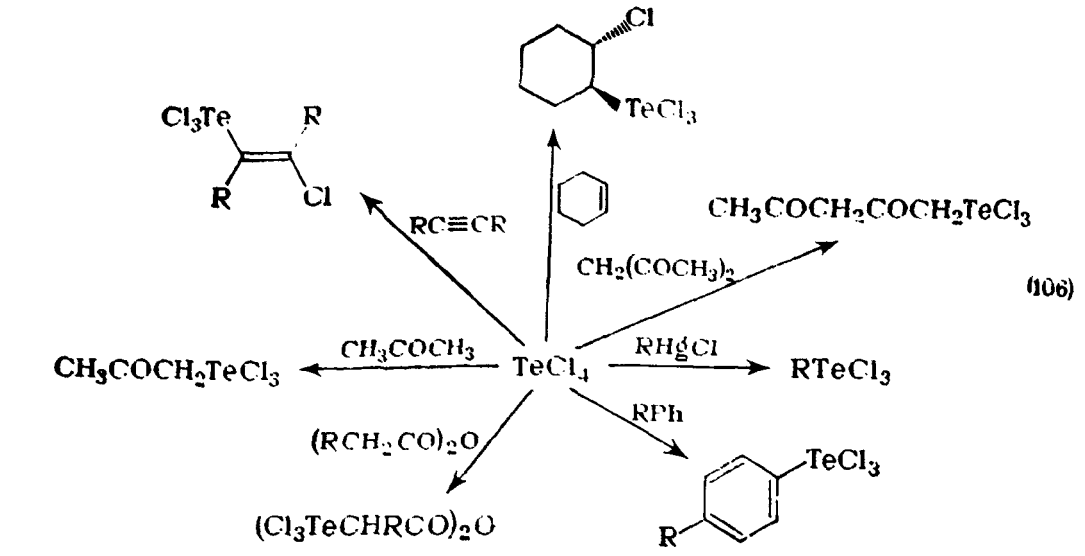
12.12.3. ОРГАНИЛТЕЛЛУРИЙТРИГАЛОГЕНИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

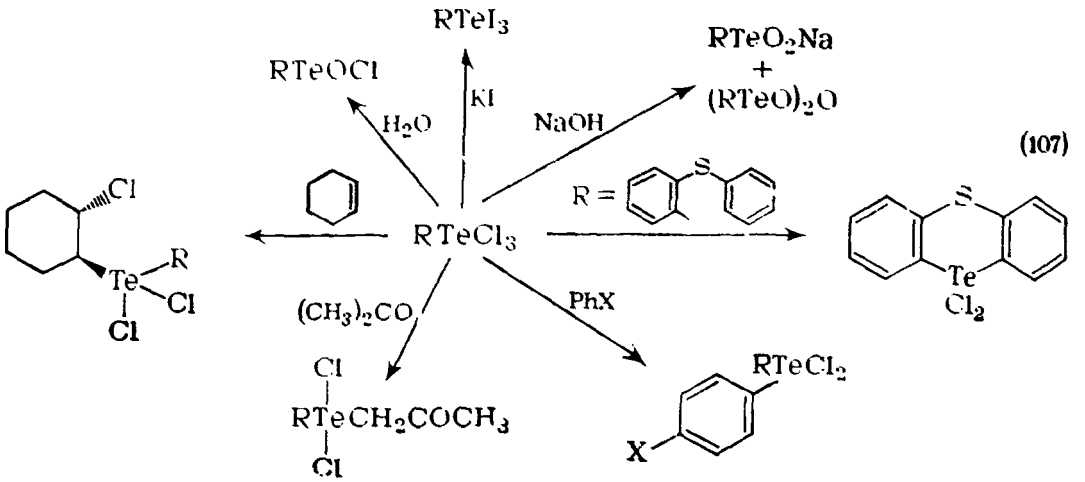
Органилтеллурийтригалогениды (262) — умеренно стабильные соединения, что согласуется с предпочтительностью четырехвалентного состояния для теллура. Тетрахлорид теллура реагирует с β-дикетонами с образованием аддуктов типа (263) [252].



(262) (263) (264)

На схеме (106) показаны пути, ведущие к ряду органилтеллурийтригалогенидов, получаемых с использованием тетрахлорида теллура.





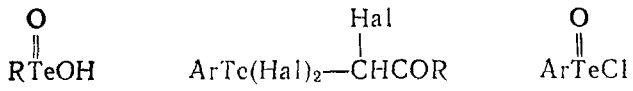
Ароматические соединения с активирующими заместителями конденсируются с тетрахлоридом теллура с образованием арилтеллурийтрихлоридов. Простой метод получения органилтеллурийтригалогенидов представляет реакция дителлурида с тремя эквивалентами газообразного хлора. С бромом или иодом дителлуриды реагируют аналогично — с образованием соответствующих органилтеллурийтрибромидов и -трииодидов [246].

Органилтеллурийтрихлориды восстанавливаются сульфидом натрия, давая дителлуриды с высокими выходами. На схеме (107) приведены некоторые основные реакции органилтеллурийтригалогенидов.

Органилтеллурийтригалогениды часто охарактеризовывают в виде аддуктов с тиомочевиной (**264**) [253].

12.12.4. ТЕЛЛУРИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

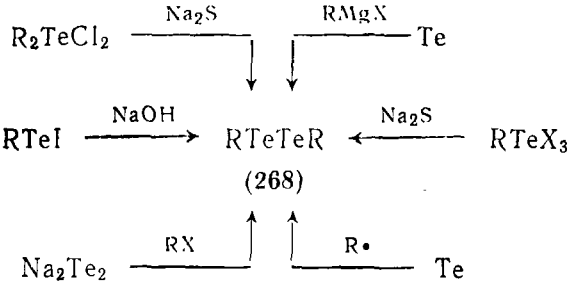
Теллуриновые кислоты (265) получают гидролизом органилтеллурийтригалогенидов [254] или окислением дителлуридов [255]. Производные типа (266) гидролизуются водой до галогенангидридов теллуриновой кислоты (267) и α-галогенкетонов [256]. Химия теллуриновых кислот изучена сравнительно мало, за исключением их восстановления до диорганилтеллуридов.



(265) (266) (267)

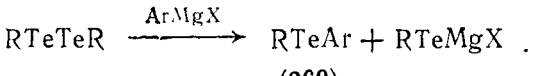
12.12.5. ДИОРГАНИЛДИТЕЛЛУРИДЫ

Диорганилдителлуриды R_2Te_2 (268) — сравнительно стабильные соединения, имеющие окраску от желтой до красной. Известно очень немного алифатических дителлуридов в силу их неустойчивости, однако ароматические дителлуриды — устойчивые кристаллические вещества. Для получения диалкил- и диарилдителлуридов разработано множество методов; наиболее важные из них представлены на схеме (108) [257, 258].



(108)

Диорганилдителлуриды легко теряют один атом теллура или расщепляются по слабой связи Te—Te. Нагревание диорганилдителлуридов выше 300 °C приводит к диорганилтеллуридам с удовлетворительными выходами [259]. Дителлуриды реагируют с арилмагнийгалогенидами, давая с хорошими выходами несимметричные теллуриды (269)) {схема (109)} [260]. При обработке метилиодидом дителлуриды расщепляются с образованием диорганилтеллурийдиодидов [261].



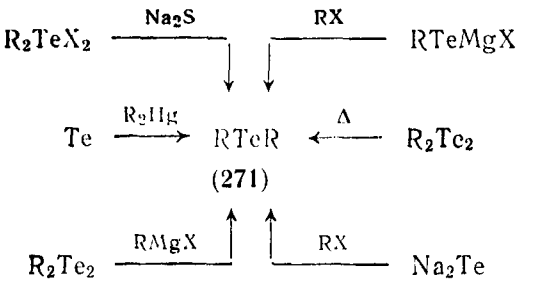
(109)

Дителлуриды аналогично диселенидам восстанавливаются борогидридом натрия в смеси бензола с этанолом с образованием органических теллурид-анионов, которые при обработке алкилгалогенидами дают алкиларилтеллуриды [262]. Реакция диарилдителлуридов с диазометаном приводит к внедрению метиленовой

группы по связи Te—Te и образованию соединений типа $(ArTe)_2CH_2$ (270) [263]. Сообщалось о получении многочисленных комплексов дителлуридов с солями переходных металлов [264].

12.12.6. ДИОРГАНИЛТЕЛЛУРИДЫ

Симметричные теллуриды (271) получают различными способами, представленными на схеме (110). В то же время методам



(110)

получения алкиларилтеллуридов до сих пор посвящено сравнительно мало исследований. Алкиларилтеллуриды (272) получают при реакции ароматических теллуролят-анионов с алкилгалогенидами [265]. Реакция ацетиленида натрия с металлическим теллуром приводит к (273); последнее при алкилировании дает алкилалкинилтеллуриды (274) [265]. Ариллитий реагирует с металли-

ArTeR	RC≡CTeNa	$R^1C{\equiv}CTeR^2$	$R_3\overset{+}{T}e\ X^-$
(272)	(273)	(274)	(275)

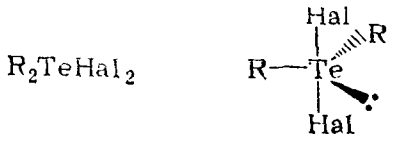
ческим теллуром с образованием арилтеллурлития, превращающегося при обработке алкилгалогенидами в арилалкилтеллуриды (272).

Диалкил- и диарилтеллуриды легко алкилируются с образованием теллурониевых солей (275) [266]. Галогенирование теллуридов галогенами дает дигалогениды (276). Теллуриды окисляются с расщеплением связи Te—C до теллуриновых кислот.

12.12.7. ДИОРГАНИЛТЕЛЛУРИЙДИГАЛОГЕНИДЫ

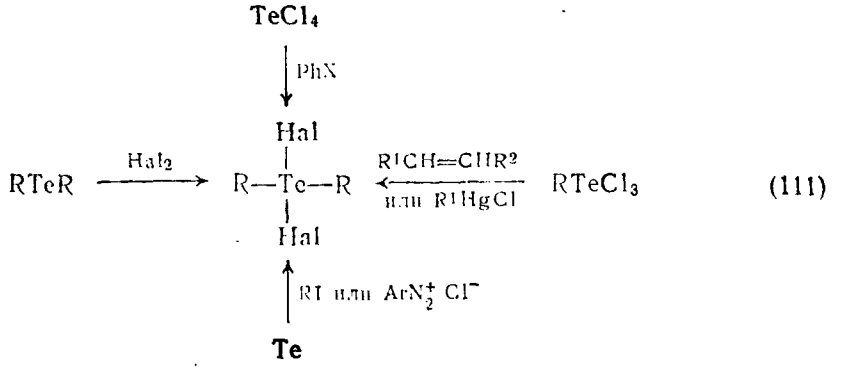
Диорганилтеллурийдигалогениды (276) — сравнительно устойчивые кристаллические вещества. Общий метод их получения приведен выше. Дифторпроизводные получают обменом на атомы фтора, например атомов хлора, что достигается при обработке фторидом серебра [267]. Методом рентгеновского анализа установлено, что диорганилтеллурийдигалогениды имеют строение искаженной тригональной бипирамиды (277) [268]. Имеется много путей, ведущих к синтезу диорганилтеллурийдигалогенидов, они

приведены на схеме (111). Большинство реакций дигалогенидов

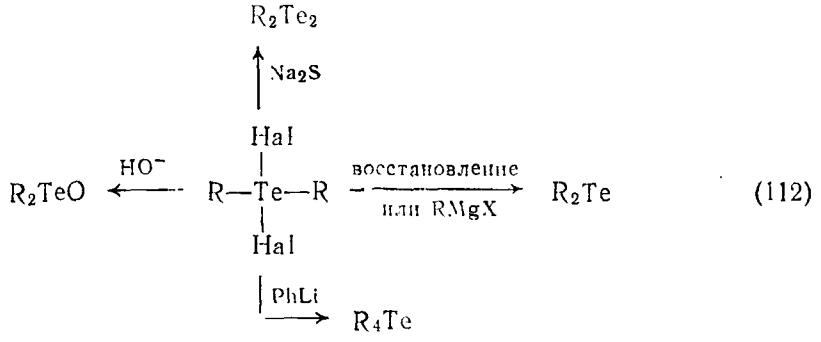


(276) (277)

теллура включает восстановление, гидролиз или замещение у атома теллура [схема (112)].



(111)

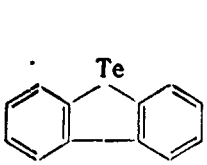


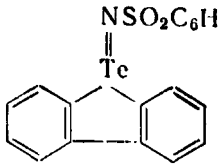
(112)

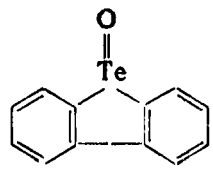
12.12.8. ДИОРГАНИЛТЕЛЛУРОКСИДЫ И ДИОРГАНИЛТЕЛЛУРОНЫ

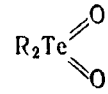
Диорганилтеллуроксиды (278) — довольно стабильные белые твердые вещества; те из них, что растворимы в воде, дают основной раствор гидрата (279) {схема (113)}. Теллуроксиды получают гидролизом диорганилтеллурийдигалогенидов. Диорганилтеллурийдибромиды при обработке водным раствором гидроксида натрия дают диорганилтеллуроксиды [269]. Окисление диалкилтеллуридов кислородом или перманганатом калия приводит к диалкилтеллуроксидам [261]. Хлорамин Т реагирует с (280) с образованием продукта (281), гидролиз которого приводит к 2,2′-бифенилентеллуроксиду (282) [270]. При взаимодействии теллуроксидов с галогенидами водорода получены теллурийдигалогениды. Восстановление теллуроксидов сернистой кислотой дает теллуриды.

$$R_2Te{=}O \xrightarrow{H_2O} \underset{(278)}{} \quad \underset{(279)}{R_2Te(OH)_2} \rightleftarrows R_2\overset{+}{T}eOH + {}^{-}OH \qquad (113)$$


(280)


(281)

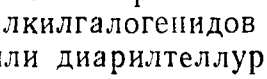

(282)

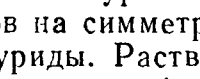

(283)

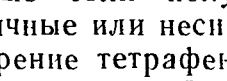
Диорганилтеллуроны (283) — фактически неизвестные соединения; о них нет точных данных. Все попытки окисления теллуридов или дигидроксителлуридов приводили к продуктам, строение которых нельзя трактовать однозначно.

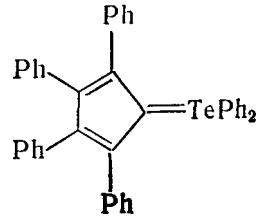
12.12.9. ТРИОРГАНИЛТЕЛЛУРОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Основной способ получения теллурониевых солей (284) — взаимодействие тетрахлорида теллура с реактивами Гриньяра, литий- или цинкорганическими соединениями [271]. Но этим методом можно получать только симметричные теллурониевые соли.


(284)


(285)


(286)


(287)

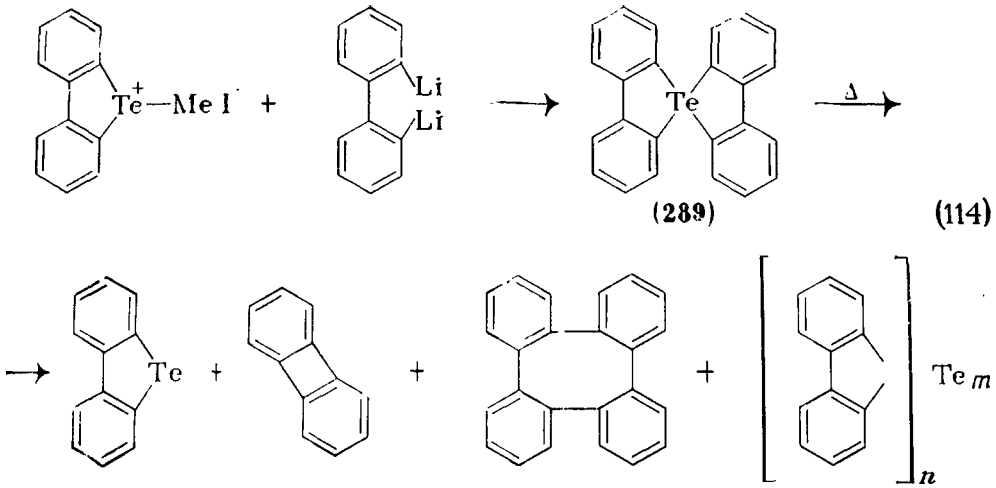
Несимметричные теллурониевые соли получают при действии алкилгалогенидов на симметричные или несимметричные диалкил- или диарилтеллуриды. Растворение тетрафенилтеллура в дихлорметане приводит к трифенилтеллуронийхлориду (285) [272]. Диарилтеллурийдихлориды реагируют с ароматическими реактивами Гриньяра с образованием триарилтеллурониевых солей с приемлемыми выходами [273].

Реакция метилфенил-*п*-толилтеллуронийиодида с серебряной солью (+)-α-бромкамфорсульфоновой кислоты [(+)-БКС] приводит к (—)-$[R_3Te]^+$(+)-БКС$^-$ с $[M]^{18}_{5461} + 262^\circ$, что подтверждает тетраэдрическое строение молекул теллурониевых солей [274]. Оптически активные теллурониевые катионы претерпевают быструю мутаротацию с периодом полупревращения в несколько минут. Обычно оптически активные теллурониевые соли быстро рацемизуются.

Триметилтеллурониевые соли при обработке D_2O/DO^- обменивают атомы водорода на дейтерий, что объясняется образованием в качестве интермедиата илида (286) [275]. Илиды, стабилизсванные атомом теллура, можно выделить. Так, диазотетрафенилциклопентадиен реагирует с дифенилтеллуридом с образованием илида (287) [276].

12.12.10. ТЕТРАОРГАНИЛТЕЛЛУРОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

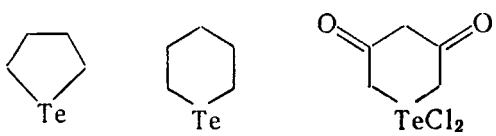
Тетрафенилтеллур $TePh_4$ (288) получен из дифенилтеллурийдихлорида или трифенилтеллурониихлорида и фениллития [272]. Бис(2,2′-бифенилен)теллур (289) синтезирован аналогичным способом [277]; при нагревании он разлагается с образованием смеси соединений, приведенных на схеме (114).



(289) (114)

12.12.11. ПРОСТЕЙШИЕ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Теллурациклопентан (290) получен из 1,4-дииодбутана и теллурида натрия [278]. 1,5-Дигалогенпентан реагирует с теллуридом натрия с образованием теллурациклогексана (291) [278]. Интересной и потенциально полезной является (неиспользуемая пока) реакция β-дикетонов с тетрахлоридом теллура, приводящая к циклическим производным типа (292) [279].



(290) (291) (292)

В заключение следует отметить, что химия теллура, в которой встречается много интересных реакций и реагентов, в настоящее время практически не используется в органическом синтезе. Но в недалеком будущем синтетическая органическая химия, несомненно, найдет более общее применение органическим соединениям теллура.

ЛИТЕРАТУРА

1. Organic Selenium Compounds, ed. D. L. Klayman and W. H. Gunther, Wiley-Interscience, New York, 1973; «Tellurium», ed. W. C. Cooper, Van Nostrand, New York, 1971; K. J. Irgolic, The Organic Chemistry of Tellurium, Gordon

and Breach, New York, 1974; *K. A. Jensen*, Quart. Reports Sulphur Chem., 1970, 5, 45; Seleno- and Telluro-carbonyl Compounds, *T. W. Campbell, H. G. Walker, and G. M. Coppinger*, Chem. Rev., 1952. **50**, 326.
2. *M. Schmidt and H. D. Block*, Chem. Ber., 1970, **103**, 3348.
2a. *M. L. Bird and F. Challenger*, J. Chem. Soc., 1942, 570; *F. Krafft and R. E. Lyons*. Ber., 1894, **27**, 1761.
3. *M. T. Bogert and A. Stull*, J. Amer. Chem. Soc., 1927, **49**, 2011; *G. B. L. Smith, J. P. Miale, and C. W. Mason*, ibid., 1933, **55**, 3759.
4. *E. E. Aynsley, et al*, Chem. and Ind. (London), 1966, 379.
5. *S.-H. Chu, W. H. H. Gunther, and H. G. Mautner*. Biochem. Prep., 1963, **10**, 153.
6. *C. A. Joy*, Analen. 1853, **86**, 35; *L. Tschugaeff*, Ber., 1909, **42**, 49; *D. W. Goheen and W. R. Vaughan*,— J. Org., Chem., 1955, **20**, 1019: *D. S. Margolis and R. W. Pittman*, J. Chem. Soc., 1957, 799.
7. *W. T. Stewart, U. S. Pat.*, 2510765 (1950); Chem. Abs., 1950, **44**, 7864.
8. *S. Keimatsu and I. Satoda*, J. Pharm. Soc. Japan., 1935, **55**, 58; 1935, **55**, 233; *E. Sekido, O. Fernando, and H. Freiser*, Anal. Chem., 1964, **36**, 1768.
9. *D. G. Foster*, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 1955, 771.
10. *A. Segaloff and R. B. Gabbard*, Steroids, 1965, **5**, 219.
11. *H. Bauer*, Ber., 1913, **46**, 92; *H. G. Mautner. S.-H. Chu, and C. M. Lee*, J. Org. Chem., 1962, **27**, 3671.
12. *H. Tanaka, H. Sakurai, and A. Yokoyama*, Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1970, **18**, 1015: *C. Draguet and M. Renson* Bull, Soc. chim. belges, 1966, **75**, 243.
13. *H. G. Mautner, et al*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 3458.
14. *J. Roy, W. Gordon, I. L. Schwartz, and R. Walter*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 510.
15. *Л. А. Хаземова, В. М. Альбицкая*, ЖОрХ, 1970, **6**, 935.
16. *K. B. Sharpless and R. F. Lauer*, J. Amer. Chem., Soc., 1973, **95**, 2697.
17. *J. Remion, W. Dumont, and A. Krief*, Tetrahedron Letters, 1976, 1385; *H. J. Reich and F. Chow*. J. C. S. Chem. Comm., 1975, 710.
18. *A. M. Léonard-Coppens and A. Krief*, Tetrahedron Letters, 1976, 3227.
19. *D. N. Jones, D. Mundy, and R. D. Whitehouse*, Chem. Comm., 1970, 86.
20. *A. Anciaux, A. Eman, W. Dumont, and A. Krief*, Tetrahedron Letters, 1975, 1617; *A. Anciaux, A. Eman. W. Dumont, D. Van Ende, and A. Krief*, ibid., 1975, 1613.
21. *H. Gilman and L. F. Cason*, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1074; *G. Zdansky*, Arkiv Kemi, 1963, **21**, 211.
22. *J. Gosselck and E. Wolters*, Z. Naturforsch., 1962, **17b**, 131.
23. *S. Umezawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1939, **14**, 363.
24. *Л. К. Мушкало, Д. И. Шейко, Е. И. Лановая*, Укр., хим. ж., 1964, **30**, 502.
25. *I. E. Pollack and G. F. Grillot*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 3514; *I. E. Pollack and G. F. Grillot*, ibid., 1967, **32**, 3101.
26. *M. L. Bird and F. Challenger*. J. Chem. Soc., 1942, 570.
27. *G. Wagner and P. Nuhn*, Arch, Pharm., 1964, **297**, 401.
28. *A. E. Kemppainen and E. L. Compere*, Jr., J. Chem. Eng. Data, 1966, **11**, 588.
29. *R. N. Naszeldine*, Angew. Chem., 1954, **66**, 693; *J. W. Dale, H. J. Emeléus, and R. N. Haszeldine*, J. Chem. Soc., 1958, 2939.
30. *F. Lautenschlaeger*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 4002.
31. *L. Brandsma and J. F. Arens*. Rec. Trav. chim., 1962, **81**, 33.
32. *W. H. H. Gunther and H. G. Mautner*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 2708.
33. *L. Brandsma, H. E. Wijers, and J. F. Arens*, Rec. Trav. chim., 1962, **81**, 583.
34. *L.-B. Agenas*, Arkiv Kemi, 1965, **24**, 415.
35. *H. M. Leicester*, Org. Synth. Coll. Vol. 2, 1943, 238.
36. *F. Kraft and R. E. Lyons*. Ber., 1894, **27**, 1761.
37. *F. N. Alquist and R. E. Nelson*, J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 4033.
38. Organic Selenium Compounds, ed. D. L. Klayman and W. H. Gunther, Wiley-Interscience, New York, 1973, p. 183.
39. *J. Burdon, P. L. Coe, and M. Fulton*, J. Chem. Soc., 1965, 2094.
40. *M. Gina and R. Bianco*, Gazzetta, 1959, 89, 693; *Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко*, ЖОХ, 1960, **30**, 3682.

41. *T. W. Campbell and J. D. McCullough*, J. Amer Chem. Soc., 1945, **67**, 1965; *E. Muller, H. B. Stegmann*, and K. Scheffler, Annalen, 1962, **657**, 5.
42. *B. Greenberg, et al*, J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 4028.
43. *L. Chierici and R. Passerini*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., [8], 1953, 15, 69.
44. *D. G. Foster and S. F. Brown*, J. Amer Chem. Soc., 1928, **50**, 1182.
45. *J. Gosselck and E. Wolters*, Z. Naturforsch., 1962, **17b**, 131.
46. *W. Jenny*, Helv. Chim. Acta, 1953, **36**, 1278.
47. *U. Schöllkopf and H. Küppers*, Tetrahedron Letters, 1963, 105.
48 *G. T. Morgan and F. H. Burstall*, J. Chem. Soc., 1930, 1497.
49. *G. T. Morgan and F. H Burstall*, J. Chem. Soc., 1929, 1096.
50. *G. T. Morgan and F. H. Burstall*, J. Chem. Soc., 1929, 2197.
51. *H. J. Backer and H. J. Winter*, Rec. Trav. chim., 1937, **56**, 492.
52. *D. Seebach and H. Peleties*, Angew. Chem., 1969, **81**, 465.
53. *K. J. Wynne and J. W. George*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 4750.
54. *H. J. Reich and S. K. Shah*, J. Amer. Chem. Soc. 1977, **99**, 263.
55. *J. Loevenich, H. Fremdling, and M. Föhr*, Ber., 1929, **62**, 2856.
56 *M. Sevrin, D. van Ende, and A. Krief*, Tetrahedron Letters, 1976, 2643; *W. Dumont, P. Bavet, and A. Krief*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 805; *D. Seebach and A. K. Beck*, ibid., 1976, **13**, 806.
57. *J. N. Denis, W. Dumont, and A Krief*, Tetrahedron Letters, 1976, 453.
58. *D. Seebach and N. Peleties*, Chem. Ber. 1972, **105**, 511.
59. *D. L. J. Clive*, J. C. S Chem. Comm., 1973, 695; *K. B. Sharpless, R. F. Lauer, and A. Y. Teranishi*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6137; *H. J. Reich, I. L. Reich, and J. M. Renga*, ibid., 1973, **95**, 5813.
60. *D. N. Brattesani and C. N. Heathcoock*, Tetrahedron Letters, 1974, 2279.
61. *D. Buddhsukh and P. D. Magnus*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 952.
62. *P. A. Grieco and M. Miyashita*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 120.
63. *K. B. Sharpless and R. F. Lauer*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 429.
64. *D. L. J. Clive*, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 100; *H. J. Reich*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 428.
65. *W. W. Lotz and J. Gosselck*, Tetrahedron, 1973, **29**, 917.
66. *T. Hashimoto, M. Sugita, H. Kitano, and K. Fukui*, Nippon Kagaku Zasshi, 1967, **88**, 991.
67. *W. von E. Doering and A. K. Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 521.
68. *B. Rathke*, Annalen, 1869, **152**, 210.
69. *H. J. Backer and H. J. Winter*, Rec. Trav. chim., 1937, **56**, 492.
70. *H. M. Leicester and F. W. Bergstrom.*, J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 3587.
71. *W. E. Bradt and J. F. Green*, J. Org. Chem., 1937, **1**, 540.
72. *H. M. Leicester*, J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 1901.
73. *H. Funk and W. Papenroth*, J. prakt. Chem., 1960, **11**, 191.
74. *А. М. Несмеянов, Л. Г. Макарова*, Ученые записки МГУ им. Ломоносова, вып. 132, орг. хим., 1950, кн. 7, с. 109.
75. *J. W. Baker and W. G. Moffitt*, J. Chem. Soc., 1930, **137**, 1722.
76. *T. Hashimoto, H. Kitano, and K. Fukui*, Nippon Kagaku Zasshi, 1968, **89**, 83.
77. *K. Sakaki and S. Oae*, Tetrahedron Letters, 1976, 3703.
78. *H. M. Leicester and F. W. Bergstrom*, J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 3587.
79. *G. Wittig and H. Fritz*, Annalen, 1952, **577**, 39.
80. *O. J. K. Edwards, W. R. Gaythwaite, J. Kenyon, and H. Philips*, J. Chem. Soc., 1938, **133**, 2293.
81. *K. J. Wynne and P. S. Pearson*, Inorg. Chem., 1973, **10**, 1868.
82 *D. G. Foster*, J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 822.
83. *D. D. Lawson and N. Kharasch*, J. Org. Chem., 1959, **24**, 857.
84. *O. Behaghel and K. Hofmann*, Ber., 1939, **72**, 582.
85. *H. J. Backer and H. J. Winter*, Rec. Trav. chim., 1937, **56**, 492.
86. *R. E. Nelson, E. F. Degering, and J. A. Bilderback*, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1239.
87 *K. J. Wynne*, Inorg. Chem., 1970, **9**, 299.
88. *E. Ernstbrunner and D. Lloyd*, Annalen, 1971, **753**, 196.
89. *H. J. Reich*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 964.

90. *R. Paetzold and M. Reichenbacher*, Z. Chem., 1970, **10**, 307.
91. *V. Horn and R. Paetzold*, Z. anorg. Chem., 1973, **398**, 179.
92. *M. Reichenbacher and R. Paetzold*, Z. anorg. Chem., 1973, **400**,
93. *R. Paetzold and U. Lindner*, Z. anorg. Chem., 1966, **350**, 295.
94. *Y. Okamoto, R. Homsany, and T. Yano.* Tetrahedron Letters, 1972, 2529.
95. *K. B. Sharpless and M. W. Young*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 947; *P. A. Grieco, Y. Masaki, and D. Boxter*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 1597.
96. *K. B. Sharpless, K. M. Gordon, R. F. Lauer, D. W. Patrick, S. P. Singer, and M. W. Young*, Chem. Scripta, 1975, **8A**, 9.
97. *H. J. Reich, J. M. Renga, and I. L. Reich*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 2133.
98. *P. A. Grieco, M. Nishizawa, S. D. Burke, and N. Marinovic*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1612.
99. *K. C. Nicolaou and Z. Lysenko*, Tetrahedron Letters, 1977, 1257.
100. *E. Rebane*, Acta Chem. Scand., 1970, **24**, 717.
101. *R. Paetzold and G. Bochmann*, Z. anorg. Chem. 1968, **360**, 293.
102. *Л. М. Ягупольский, В. Г. Волощук*, ЖОХ, 1968, **38**, 2509.
103. *H. J. Reich and S. K. Shah*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 3250.
104. *H. J. Reich*, J. Org. Chem., 1975 **40**, 2570.
105. *I. D. Entwhistle, R. A. W. Johnstone, and J. H. Varley*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 61.
106. *K. Balenovic, N. Bregant, and I. Perina*, Synthesis, 1973, 172.
107. *Л. М. Ягупольский, В. Г. Волощук*, ЖОХ, 1968, **38**, 2509.
108. *O. Behaghel and H. Seibert*, Ber., 1932, **65**, 812.
109. *O. Behaghel and W. Muller*, Ber., 1935, **68**, 1540.
110. *W. Jenny*, Helv. Chim. Acta., 1952, **35**, 1591.
111. *H. Rheinboldt and E. Giesbrecht*, Chem. Ber., 1955, 88, 1974.
112. *H. Rheinboldt and E. Giesbrecht*, Chem. Ber., 1955, **88**, 666.
113. *D. L. Klayman and J. W. Lown*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 3396.
114. *G. Hölzle and W. Jenny* Helv. Chim. Acta, 1958, **41**, 331.
115. *W. Jenny*, Helv. Chim. Acta, 1953, **36**, 1278.
116. *O. Foss and S. R. Svendsen*, Acta Chem. Scand., 1954, **8**, 1351.
117. *G. Ayrey, D. Barnard, and D. T. Woodbirdge*, J. Chem. Soc., 1962, 2089.
118. *D. L. J. Clive*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 100.
119. *R. Paetzold and E. Wolfram*, Z. anorg. Chem., 1967, 353, 167; *H. Rheinboldt and E. Giesbrecht*, Annalen, 1951, **574**, 227.
120. *M. Renson and J.-L. Piette*, Bull. Soc. chim. belges, 1964, 73, 507; *G. Bergson and G. Nordstrom*, Artiv Kemi, 1961, **17**, 569.
121. *O. J. K. Edwards, W. R. Gaythwaite, J. Kenyon, and H. Phillips*, J. Chem. Soc., 1928, 2293.
122. *A. Ruwet and M. Renson*, Bull. Soc. chim. belges, 1966, **75**, 157.
123. *H. Rheinboldt and E. Giesbrecht*, Chem. Ber., 1956, **89**, 631.
124. *H. Rheinboldt and M. Perrier*, Bull. Soc. chim. France, 1950, 759.
125. *C. Brown and D. R. Hogg*, J. Chem. Soc. (B), 1969, 1054; *D. C. Owsley, G. K. Helmkamp, and S. N. Spurlock*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 3606; *D. C. Owsley, G. K. Helmkamp, and M. F. Rettig*, ibid., 1969, **91**, 5239.
126. *L. R. M. Pilombo*, Chem. Ber., 1959, **92**, 745.
127. *R. Lesser and R. Weiss*, Ber., 1924, **57**, 1077.
128. *L.-B. Agenas*, Arkiv Kemi, 1965, **24**, 415.
129. *D. L. Klayman and T. S. Griffin*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 197.
130. *J. W. Lewicki, W. H. H. Gunther, and J. Y. C. Chu*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 552.
131. *M. T. Bogert and A. Stull*, J. Amer. Chem. Soc., 1927, **49**, 2011.
132. *F. Challenger, A. T. Peters, and J. Halevy*, J. Chem. Soc., 1926, 1648; *S. Morimoto*, J. Chem. Soc., Japan, 1954, **75**, 557; *H. Bauer*, Ber., 1913, **46**, 92; *W. Jenny*, Helv. Chim. Acta, 1952, **35**, 1429, *L.-B. Agenas*, Acta Chem. Scand., 1963, **17**, 268.
133. *G. Bergson and A. Biezais*, Arkiv Kemi, 1964, **22**, 475.
134. *M. Nakasaki*, J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., Ser. C, 1953, **4**, 100.
135. *H. A. Silverwood and M. Orchin*, J. Org. Chem., 1962, 27, 3401.
136. *R. Lesser and R. Weiss*, Ber., 1912, **45**, 1835.

137. *E. S. Gould and J. D. McCullough*, J Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1109.
138. *A. Pieroni and G. Balduzzi*, Gazzetta II 1915, **45**, 106.
139. *J. Loevenich and K. Sipmann*, J. prakt. Chem., 1930, (2), **124**, 127.
140. *J. S. Baran*, J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 1687
141. *H. Rheinboldt and E. Giesbrecht*, Chem. Ber., 1955, **88**, 1.
142. *G. Ayrey, D. Barnard, and D. T. Woodbridge*, J Chem. Soc., 1962, 2089.
143. *H. Rheinboldt and E. Giesbrecht*, Chem. Ber., 1952, **85**, 357.
144. *N. Petragnani and V. G. Toscano*, Chem. Ber., 1970, **103**, 1652.
145. *N. Petragnani and G. Schill*, Chem. Ber., 1970, **103**, 2271.
146. *G. T. Morgan and F. H. Burstall*, J. Chem. Soc. 1931, 173.
147. *O. Foss*, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2236.
148. *H. Rheinboldt and E. Giesbrecht*, J Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 866.
149. *H. Rheinboldt and M. Perrier*, Bull. Soc. chim. France, 1950, 245.
150. *H. Rheinboldt and M. Perrier*, Bull. Soc. chim. France, 1953, 264.
151. *W. J. Franklin and R. L. Werner*, Tetrahedron Letters, 1965, 3003.
152. *A. Fredga, L.-B. Agenäs, and E. Jonsson*, Acta Chem. Scand., 1970, **24**, 3751.
153. *J. Kenyon, H. Phillips, and V. P. Pittman*, J. Chem Soc., 1935, 1072.
154. *J. M. Behan, R. A. W. Johnstone, and M. J. Wright*, J. C. S. Perkin I, 1975, 1216.
155. *В. В. Козлов, С. Э. Суворова*, ЖОХ, 1961, **31**, 3034.
156. *L.-B. Agenäs*, Acta Chem. Scand., 1963, **17**, 268.
157. *L.-B. Agenäs and B. Persson*, Acta Chem. Scand., 1967, **21**, 837.
158. *F. Wille, A. Ascherl, G. Kaupp, and L. Capeller*, Angew. Chem., 1962, **74**, 753.
158a. *A. Arase, Y. Masuda*. Chemistry Letters, **1976**, 785.
159. *H. Bauer*, Ber., 1913, **46**, 92.
160. *J. H. van den Hende and E. Klingsberg*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 5045.
161. *M. Nakasaki*, J. Chem. Soc. Japan., 1954, **75**, 338.
162. *G. Bergson and S. Wold*, Arkiv Kemi, 1962, **19** 215.
163. *G. Begrson and A. Biezais*, Arkiv Kemi, 1961, **18**, 143.
164. *A. Biezais and G. Bergson*, Acta Chem. Scand., 1964, **18**, 815.
165. *D. F. Twiss*, J. Chem. Soc., 1914, **105**, 1672; *G. G. Stoner and R. W. Williams*, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1113.
166. *D. L. Klayman*, J. Org. Chem., 1965, **30**, **2454.**
167. *O. Foss*, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 421.
168. *A. Baroni*, Atti Accad, naz. Lincei. Mein., 1930, **11**, [6], 579. Chem. Abs., 1930, **24**, 4771.
169. *T. Bersin and W. Logemann*, Annalen, 1933, **505**, 1.
170. *E. A. Friedheim*, U. S. Pat. 3544593; Chem Abs., 1971, **74**, 87991.
171. *O. Foss*, Acta Chem. Scand., 1950, **4**, 1499.
172. *M. Schmidt and I. Wilhelm*, Z. anorg Chem., 1964, **330**, 324.
173. *D De Filippo and F. Momicchioli*, Tetrahedron, 1969, **25**, 5733.
174. *E. S. Gould and J. D. McCullough*, J. Amer. Chem., Soc., 1951, **73**, **1109.**
175. *W. H. Porritt*, J. Chem. Soc., 1927, **27**
176. *D. D. Karve*, J. Indian Chem. Soc., 1925, **2**, 141.
177. *O. Bechaghel and H. Seibert*, Ber., 1932, **65**, 812; *R. Paetzold and E. Wolfram*, Z. anorg. Chem., 1967, **353**, 167.
178. *В. В. Козлов, В. М. Пронякова*, ЖОрХ, 1965, **1**, 493.
179. *H. Rheinboldt and E. Giesbrecht*. Chem Ber., 1955, 88, 1037.
180. *O. Brhaghel and W. Müller*, Ber., 1935, **68**, 1540.
181. *D. G. Foster*, J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 822.
182. *R. Pirici and G. Serreli*, Rend. Seminario Fac. Sci, Univ. Cagliari, 1961, **31**, 45; Chem. Abs., 1963, **58**, 467.
183. *H. J. Backer and H. J. Winter*, Rec., Trav. chim., 1937, **56**, 492.
184. *M. C. Thompson and E. E. Turner*, J. Chem. Soc., 1938, 29.
185. *H. W. Doughty*, J. Amer. Chem. Soc., 1909, **41**, 326.
186. *G. Ayrey, D. Barnard, and Woodbridge*, J. Chem. Soc., 1962, 2089.
187. *R. Paetzold, S. Borek, and E. Wolfram*, Z. anorg. Chem., 1967, **353**, 53.
188. *D. H. R. Barton, P. D. Magnus, and M. N Rosenfeld*, J C. S. Chem. Comm., 1975, 301; *D. H. R. Barton, S. V. Ley, P. D. Magnus, and M. N. Rosenfeld*, J. C. S. Perkin I, 1977, 567.

189. *D. H. R. Barton, A. G. Brewster, S. V. Ley, and M. N. Rosenfeld*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 985
190. *D. H. R. Barton, A. G. Brewster, S. V. Ley, and M. N. Rosenfeld*, J. C. S. Chem. Comm., 1977, 147.
191. *M. R. Czarny*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 81.
192. *C. A. Buehler, J. O. Harris, and W. F. Arendale*, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4953.
193. *J. Loevenich, H. Fremdling, and M. Fohr*, Ber., 1929, **62**, 2856.
194. *W. L. Mock and J. H. McCausland*, Tetrahedron Letters, 1968, 391.
195. *C. K. Banks and C. S. Hamilton*, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1859.
196. *C. D. Hurd and O. Faucher*, Internat. J. Sulfur Chem. (A), 1971, **1**, 18.
197. *M. Schmidt and I. Wilhelm*, Chem. Ber., 1964, **97** 872.
198. *R. Paetzold and D. Lienig*, Z. Chem., 1964, **4**, 186.
199. *K. C. Agrawal and F. E. Ray*, Internat. J. Cancer, 1967, **2**, 257.
200. *K. A. Jensen, L. Boje, and L. Henriksen*, Acta Chem. Scand., 1972, **26**, 1465.
201. *D. T. Lewis*, J. Chem. Soc., 1940, 831.
202. *T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, and F. S. Guziec*, Jr., J. C. S. Chem. Comm., 1975, 539.
203. *C. Collard-Charon and M. Renson*, Bull. Soc. chim. belges, 1962, **71**, 563; *R. Mayer, S. Scheithauer, and D. Kunz*, Chem Ber., 1966, **99**, 1393; *M. Renson and R. Collienne*, Bull. Soc. chim. belges, 1964, **73**, 491; D. H. R. Barton and S. W. McCombie, неопубликованные данные.
204. *H. Ishihara and S. Kato* Tetrahedron Letters, 1972, 3751; *E. O. Fischer and S. Riedmuller*, Chem. Ber., 1974, **107**, 915.
205. *K. A. Jensen and C. Pedersen*, Acta Chem. Scand., 1961, **15**, 1087.
206. *G. Gattow and M. Dräger*, Z. anorg. Chem., 1966, **348**, 229.
207. *M. Dräger and G. Gattow*, Angew. Chem., 1968, **80**, 954.
208. *L. Henriksen*, Acta Chem. Scand., 1967 **21**, 1981.
209. *K. A. Jensen, P. A. A. Frederiksen, and L. Henriksen*, Acta Chem. Scand., 1970, **24**, 2061; *A. Rosenbaum*. J. prakt. Chem., 1968, [4], **37**, 200; *K. A. Jensen and U. Anthoni*, Acta Chem. Scand., 1970, **24**, 2055.
210. *C. Collard-Charon and M. Renson*, Bull. Soc. chim. belges, 1962, **71**, 531.
211. *Y. Tarantelli and D. Leonesi*, Ann. Chim. (Rome), 1963, **53**, 1113.
212. *T. Tarantelli and C. Pecile*, Ann. Chim. (Rome), 1962, **52**, 75.
213. *P. L. Compagnon and M. Miocque*, Ann. Chim. (Paris), 1970, **5**, 11.
214. *K. A. Jensen and P. H. Nielsen*, Acta Chem. Scand., 1966, **20**, 597.
215. *R. V. Kendall and R. A. Olofson*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 806.
216. *H. G. Mautner, S.-H. Chu, and C. M. Lee*, J. Org. Chem., 1962, **27**, 3671.
217. *H. Hartmann*, Z. Chem., 1971, **11**, 60.
218. *G. Hofmann*, Annalen, 1889, **250**, 294.
219. *W. Becker and J. Meyer*, Ber., 1904, **37**, 2550.
220. *H. Hope*, Acta Chem. Scand., 1964, **18**, 1800.
221. *F. Bennett and R. Zingaro*, Org. Synth. Coll. Vol. 4., 1963, 359.
222. *K. A. Jensen and E. Frederiksen*, Z. anorg. Chem., 1936, **230**, 31; *M. Lipp, F. Dallacker, and I. Meier zu Kochen*, Monatsh, 1959, **90**, 41; *J. S. Warner*, J. Org. Chem., 1963, **28**, 1642; *D. L. Klayman and R. J. Shine*, ibid., 1969, **34**, 3549.
223. *J. S. Warner and T. F. Page*, Jr., J. Org. Chem., 1966, **31**, 606.
224. *E. Bulka, K.-D. Ahlers, H. Ewert, W. Haase, P. Meier, and W. Pilz*, Chem. Ber., 1968, **101**, 1910.
225. *C. Hasan and R. F. Hunter*, J. Chem. Soc., 1935, 1762.
226. *P. W. Preisler and T. N. Scoortia*, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 2309.
227. *C. Collard-Charon, R. Hulz, and M. Renson*, Bull. Soc. chim. belges, 1962, **71**, 541.
228. *F. Feher, D. Hirschfeld, and K. H. Linke*, Z. Naturforsch., 1962, **17b**, 625.
229. *E. Bulka and K.-D. Ahlers*, Z. Chem., 1963, **3**, 349.
230. *D. Barnard and D. T. Woodbridge*, J. Chem. Soc., 1961, 2922.
231. *U. Anthoni*, Acta Chem. Scand., 1966, **20**, 2742.
232. *K. A. Jensen, M. Due, A. Holm, and C. Wentrup*, Acta Chem. Scand., 1966, 20, 2091.

233. *M. L. Shankaranarayana*, Acta Chem. Scand., 1970, **24**, 351.
234. *H. P. Kaufmann and D. Spannuth*, Chem. Ber., 1958, **91**, 2127.
235. *G. Hesse and S. Majmudar*, Chem. Ber., 1960, **93**, 1129.
236. *A. Simon and R. Paetzold*, Z. anorg. Chem., 1960, **303**, 53.
237. *G. Hopf and R. Paetzold*, Z. anorg. Chem., 1973, **401**, 179.
238. *R. Paetzold and K. Aurich*, Z. anorg. Chem., 1962, **317**, 149.
239. *R. Paetzold and E. Ronsch*, Z. anorg. Chem., 1965, **338**, 224.
240. *R. Paetzold*, Z. anorg. Chem., 1963, **323**, 97.
241. *J. Krejci, L. Zborilova, and I. Horsak*, Coll. Czech. Chem. Comm., 1967, **32**, 3468.
242. *K. Dostal and L. Zborilova*, Coll. Czech. Chem. Comm., 1967, **32**, 2809; *R. Kurze and R. Paetzold*, Z. anorg. Chem., 1972, **387**, 361.
243. *K. B. Sharpless and R. F. Lauer*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 7154; *D. Arigoni, A. Vasella, K. B. Sharpless, and H. P. Jensen*, ibid., 1973, **95**, 7917. Многие соединения были окислены с использованием SeO_2, см.: *L. F. Fieser and M. Fieser*, 'Reagents for Organic Synthesis', Wiley, New York, 1967, vol. 1, p. 992; 1969, vol. 2, p. 360; 1971, vol. 3, p. 245; 1974, vol. 4, p. 422; 1975, vol. 5, p. 575. (*Л. Физер, М. Физер.* Реагенты для химического анализа, М. Мир, т. 3, 1970, т. 5, 1971, т. 6, 1975, т. 7, 1978 гг.)
244. *A. Baroni*, Atti Accad. naz. Lincei, Red. Classe Sci, fis. mat. nat., 1938, 27, 238; Chem. Abs., 1938, **33**, 163.
245. *N. Petragnani*, Chem. Ber., 1963, **96**, 247.
246. *G. Vicentini, E. Giesbrecht and L. R. M. Pitombo*, Chem. Ber., 1959, **92**, 40.
247. *O. Foss and S. Husebye*, Acta Chem. Scand., 1966, **20**, 132.
248. *O. Foss*, Acta Chem. Scand., 1952, **6**, 306.
249. *M. de Moura Campos and N. Petragnani*, Tetrahedron, 1962, **18**, 527.
250. *M. de Moura Campos and N. Petragnani*, Chem. Ber., 1960, **93**, 317.
251. *N. Petragnani and M. de Moura Campos*, Tetrahedron, 1965, **21**, 13.
252. *V. M. Marganian*, Dissertation, Clemson University, 1966; Diss. Abstr., 1967. **B28**, 84.
253. *K. J. Wynne and P. S. Pearson*, Inorg. Chem., 1971, 10, 2735.
254. *N. Petragnani and G. Vicentini*, Univ. Sao Paulo, Fac. Filosof. Cienc. Letras, Bol. Quim., 1959, No 5, 75; Chem. Abstr. 1963, **58**, 11256.
255. *M. P. Balfe, C. A. Chaplin, and H. Phillips*, J. Chem. Soc., 1938, 341; *M. P. Balfe and K. N. Nandi*, ibid., 1941, 70.
256. *G. T. Morgan and H. D. K. Drew*, J. Chem. Soc., 1925, 2307.
257. *L. Tschugaeff and W. Chlopin*, Ber., 1914, **47**, 1269.
258. *N. Petragnani and M. de Moura Campos*, Chem. Ber., 1963, 96, 249.
259. *N. Petragnani and M. de Moura Campos*, Chem. Ber., 1961, **94**, 1759.
260. *N. Petragnani*, Chem. Ber., 1963, **96**, 247.
261. *L. Reichel and E. Kirschbaum*, Annalen, 1936, **523**, 211.
262. *J. L. Piette and M. Renson*, Bull. Soc. chim. belges, 1970, **79**, 353 and 367.
263. *N. Petragnani and G. Schill*, Chem. Ber., 1970, **103**, 2271.
264. *E. W. Tillay, E. D. Schermer, and W. H. Baddley*, Inorg. Chem., 1968, 7, 1925.
265. *С. И. Радченко, А. А. Петров*, ЖОрХ, 1965, **1**, 2115.
266. *J. L. Piette and M. Renson*, Bull. Soc chim. belges, 1970, 79, 383.
267. *H. J. Emeleus and H. G. Heal*, J. Chem. Soc., 1946, 1126.
268. *G. D. Christofferson, R. A. Sparks, and J. D. McCullough*, Acta Cryst., 1958, **11**, 782.
269. *K. Lederer*, Ber., 1916, **49**, 334.
270. *D. Hellwinkel and G. Fahrbach*, Annalen, 1968, **712**, 1.
271. *C. Lederer*, Ber., 1911, **44**, 2287.
272. *G. Wittig and H. Fritz*, Annalen, 1952, **577**, 39.
273. *K. Lederer*, Ber., 1920, 53, 1430.
274. *T. M. Lowry and F. L. Gilbert*, J. Chem. Soc., 1929, 2867.
275. *W. v. E. Doering and A. K. Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 521.
276. *B. H. Freeman and D. Lloyd*, Chem. Comm. 1970, 924.
277. *D. Hellwinkel and G. Fahrbach*, Chem. Ber., 1968, **101**, 574.
278. *W. V. Farrar and J. M. Gulland*, J. Chem. Soc., 1945, 11.
279. *C. L. Raston, R. J. Secomb, and A. H. White*, J. C. S. Dalton, **1976**, 2307.

Часть 13.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КРЕМНИЯ

И. ФЛЕМИНГ (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE)

13.1. ВВЕДЕНИЕ

Для кремния характерны свойства, промежуточные между металлами и неметаллами. На этом основана вся полезная и непрерывно развивающаяся химия этого счастливо изобилующего в природе элемента. Можно сформулировать несколько общих положений (обобщений), характерных для органической химии кремния; они естественно вытекают из сравнения химии кремния с хорошо известной химией ближайших к нему элементов по Периодической системе — углерода, бора и фосфора — и помогают понять свойства кремнийорганических соединений.

В данной главе вначале сформулированы обобщения, а далее в последующих разделах они иллюстрированы на различных классах соединений. Приведенные ниже обобщения и характеризующие их типичные примеры дадут представление об органической химии кремния с точки зрения химика-органика. Существуют более полные обзоры некоторых аспектов кремнийорганической химии: ранние работы хорошо освещены в трех книгах [1—3]; имеется несколько специальных, но важных обзоров [4—7], включая два обзора, в которых суммированы физические и спектроскопические данные [8, 9]. Более поздние сведения имеются в ежегодных обзорах [10, 11]. Подробная библиография по металлорганической химии [12] включает большое число ссылок на статьи и книги по кремнийорганической химии. Имеется также формульный указатель на все известные кремнийорганические соединения вплоть до 1969 г. [13]. Отдельные положения и реакции, не сопровождающиеся в данной главе ссылками, рассматриваются либо в [1—3], либо в обзорах, ссылки на которые приведены в заголовках соответствующих разделов.

Обобщение 1. Нуклеофильное замещение у атома кремния осуществляется значительно легче, чем соответствующее замещение у атома углерода.

Это положение будет неоднократно подтверждено примерами, в частности оно наглядно иллюстрируется тем фактом, что спирты быстро реагируют с триметилхлорсиланом с образованием силиловых эфиров, тем фактом, что эти эфиры очень легко гидролизуются, и тем, что металлорганические нуклеофилы, например реактивы Гриньяра, реагируют с триметилхлорсиланом с образованием связи Si—C. Все эти реакции протекают значительно легче, чем аналогичные реакции в химии углерода, и их легкость обусловлена очень высокой скоростью *бимолекулярного* нуклеофильного замещения у кремния — элемента третьего периода Периодической системы [14]. Хотя мономолекулярное замещение у атома кремния должно происходить быстрее, чем в случае углеродных аналогов, оно не наблюдается в растворе. Это проистекает не в силу слишком малой скорости мономолекулярной реакции, но в силу высокой скорости бимолекулярного замещения. Замещение у атома кремния протекает настолько легко, что оно может быть осуществлено, в отличие от замещения у насыщенного атома углерода, даже в случае силанов с малоактивными уходящими группами. Так, силаны со связями Si—F, Si—OR, Si—C и Si—H способны вступать в такую реакцию при действии достаточно сильных нуклеофилов. Общие вопросы нуклеофильного замещения подробно рассмотрены в разделе, посвященном галогенсиланам, хотя для исследования механизма замещения использованы, как правило, силаны с другими — менее активными — заместителями (плохо уходящими группами).

Обобщение 2. Двойные связи у атома кремния — слабые связи.

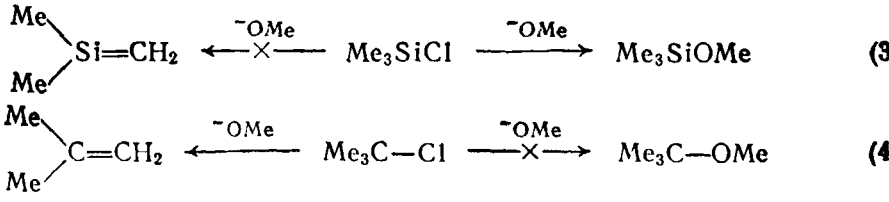
Как хорошо известно, длительные попытки Киппинга получить «силикон» — кремниевый аналог кетона (например, гидролизом диметилдихлорсилана) окончились неудачей, частично в силу неустойчивости двойной связи Si=O; вместо этого были получены олигомеры или полимеры {схема (1), ср. схему (2)}. По той же

$$R_2SiCl_2 \xrightarrow{H_2O} -(R_2SiO)_n- \rightleftarrows nR_2Si{=}O \qquad (1)$$

Сравни:

$$-(R_2CO)_n- \rightleftarrows nR_2C{=}O \qquad (2)$$

причине замещение в ряду галогенсиланов не осложняется элиминированием {схема (3)}, что часто наблюдается в случае алкилгалогенидов {схема (4)}.



Прочность π-связи Si-элемент понижена отчасти из-за несоразмерности атомов кремния и таких элементов, как углерод и

кислород, а также отчасти в силу того, что p-орбитали слишком малы для эффективного перекрывания на соответствующих межатомных расстояниях. Это иллюстрируется также чрезвычайной слабостью двойной связи Si=Si.

Обобщение 3. Простые связи кремния с электроотрицательными элементами — кислородом, хлором и фтором — очень прочны.

Вторая причина, по которой Киппингу не удалось выделить кремниевый аналог кетона, состоит в прочности простой связи Si—O. Если равновесие (2) сильно смещено вправо (за исключением случая, когда R=H), то равновесие (1) существенно смещено влево, так как в результате раскрытия одной слабой π-связи Si=O образуются две прочные σ-связи Si—O. Особо следует отметить связь Si—F, которая замечательна тем, что является одной из самых прочных простых связей.

Мы можем теперь дополнить обобщение 1: благодаря образованию прочной связи кремний-кислород или кремний-галоген *замещение у атома кремния протекает особенно легко, когда нуклеофилом служит кислородсодержащий анион, хлорид- или фторид-ион.* Нуклеофильность фторида по отношению к кремнию особенно велика в отличие от слабой нуклеофильности по отношению к углероду, однако в общем случае корреляция между нуклеофильностью по отношению к кремнию и нуклеофильностью по отношению к углероду наблюдается не всегда.

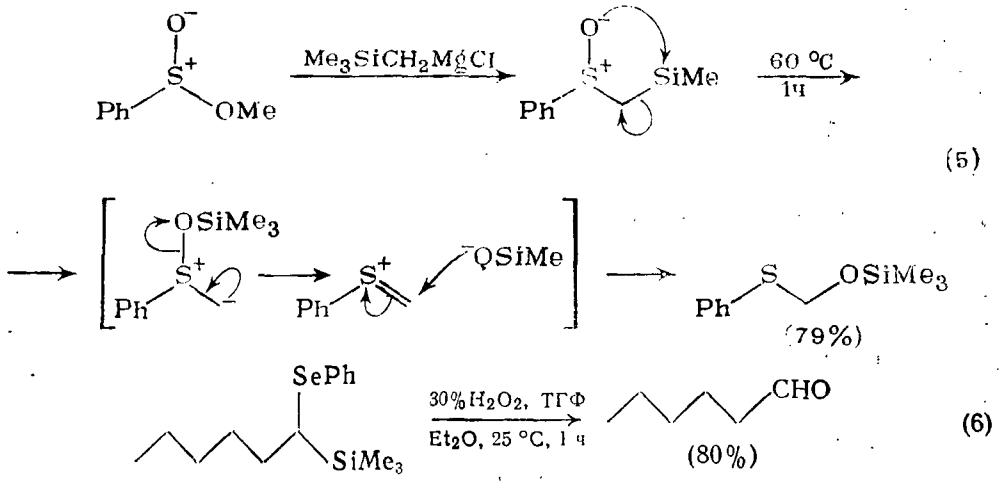
В табл. 13.1 приведены количественные данные о прочности некоторых связей, образуемых кремнием, а также длины этих связей. Как и все данные о прочности связей, приведенные цифры должны рассматриваться только как ориентировочные, поскольку они постоянно уточняются.

В кремнийорганической химии образование прочных связей Si—O или Si—галоген вместо более слабых связей Si—C, Si—N или Si—H является движущей силой многих реакций. В качестве примера можно привести перегруппировку α-силилсульфоксидов {схема (5)} [15]; которая протекает при нагревании и приводит

Таблица 13.1. Прочность и длина связей в некоторых соединениях кремния [8]

Соединение	Энергия диссоциации, кДж·моль$^{-1}$	Соединение	Длина связи, нм
$Me_3Si—H$	370	$D_3Si—H$	0,148
$Me_3Si—CH_3$	360	$Me_3Si—CH_3$	0,189
$Me_3Si—NHSiMe_3$	320	$H_3Si—N(SiH_3)_2$	0,174
$Me_3Si—OMe$	530	$H_3Si—OSiH_3$	0,163
$Me_3Si—F$	810	$F_3Si—F$	0,154
$Me_3Si—Cl$	530	$Cl_3Si—Cl$	0,201
$Me_3Si—SiMe_3$	340	$H_3Si—SiFH_2$	0,148

к соединениям типа продуктов перегруппировки Пуммерера. Аналогичная реакция селенсодержащих соединений {схема (6)} протекает еще быстрее и лежит в основе синтеза альдегидов [16].

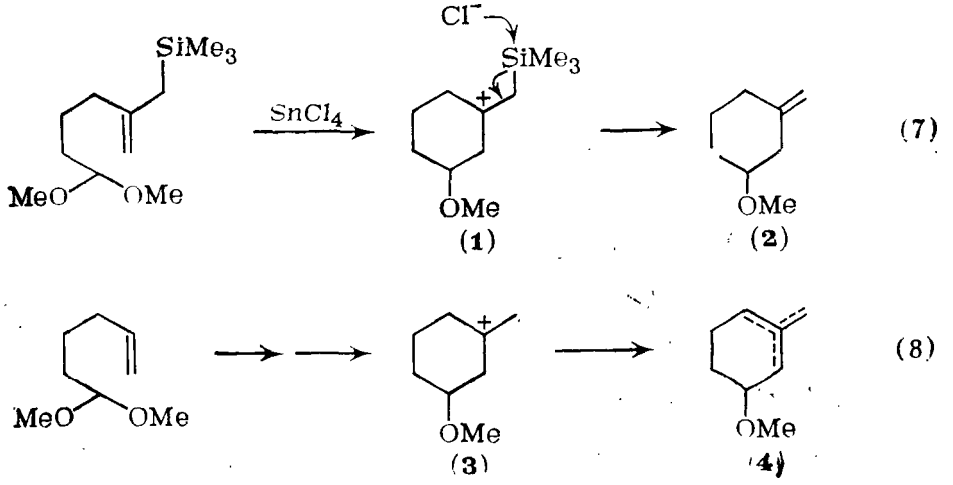


(5)

(6)

Обобщение 4. Реакции нуклеофильного замещения обычно легче протекают по триметилсилильной группе, чем по водороду.

Это обобщение более специфично, чем другие, но оно особенно полезно для понимания химии функционально-замещенных силанов. В качестве иллюстрации можно привести распад карбениевого иона (1) под действием хлорид-иона; при этом отщепляется силильная группа, а не один из шести доступных атомов водорода, и получается единственный продукт (2) [17]. Соответствующий ион без силильной группы дает все три возможных олефина (4) по схеме (8).-



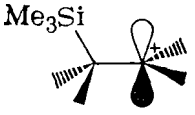
(7)

(8)

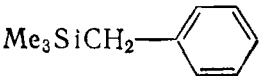
Обобщение 5. Связь кремний-углерод стабилизует β-карбениевый ион.

Поскольку кремний более электроположителен, чем углерод, заполненные *p*-орбитали, принимающие участие в образовании связи Si—C, имеют более высокую плотность на атоме углерода, чем на атоме кремния. Перекрывание этих орбиталей с вакантной *p*-орбиталью (гиперконьюгация) приводит к большему выигрышу энергии, чем соответствующее перекрывание в случае связей H—C или C—C. Поэтому карбениевые ионы со структурой (5) стабилизованы и должны находиться в заслоненной конформации.

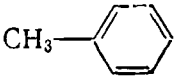
Одно из подтверждений стабилизации карбениевого иона связью Si—C вытекает из того факта, что протодесилилирование силилбензола протекает гораздо быстрее, чем протонный обмен в бензоле (см. разд. 13.7.4.2). Кроме того, значение σ_n^+ для триметилсилилметильной группы в (6) лежит между —0,56 и —0,66, т. е. оно более отрицательно (электронодонорная группа), чем для метильной группы в (7) (—0,31).



(5)



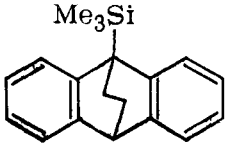
(6)



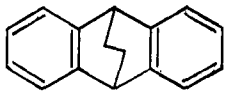
(7)

σ_n^+		—0,56, —0,66	—0,31
$\lambda_{макс}$ (ТЦЭ)		486 нм	411 нм

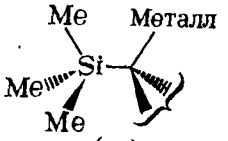
Значение σ_n^+ может быть рассчитано из кинетических данных [18], что дает более низкую величину, или из полосы переноса заряда (ПЗ) комплекса с тетрацианэтиленом (ТЦЭ), что дает более высокое значение [19]. Последний метод подтверждает также геометрическое требование для перекрывания в катионе (5). Так, силан (8), в котором связь Si—C не может перекрываться с π-орбиталями бензольных колец, имеет спектр ПЗ, незначительно отличающийся от спектра незамещенного соединения (9) [20]. Это показывает, что данный эффект не является индуктивным и действительно связан с гиперконьюгацией.



(8)



(9)



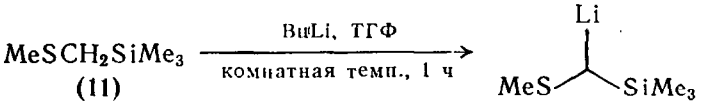
(10)

$\lambda_{макс}$ (ТЦЭ)	424 нм	424 нм

Отметим, что триметилсилилметильная группа обладает такими же электронодонорными свойствами, как и ацетамидная группа ($\sigma_n^+ - 0{,}6$), а триметилстаннилметильная группа по своим электронодонорным свойствам близка к аминогруппе.

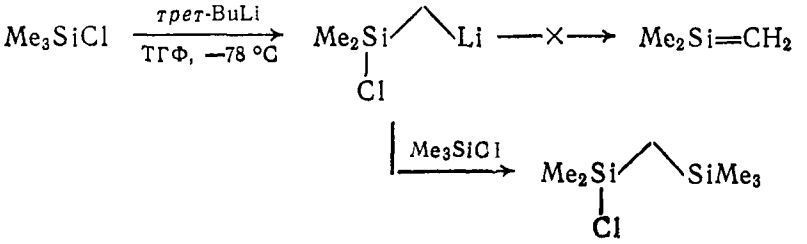
Обобщение 6. *Кремний стабилизует соседнюю связь углерод-металл.*

Удивительно, что кремний, являясь более электроположительным, чем водород и углерод, стабилизует, подобно фосфору и сере, связь углерод-металл в соединениях типа (10). Последние часто относят к карбанионам, хотя свободный анион образуется, по-видимому, редко. Приведенное обобщение основано на следующих данных: металлирование сульфида (11) {схема (9)} происходит по метиленовой, а не по метильной группе [21]; нуклеофильное присоединение к винилсиланам протекает региоселективно {см. схемы (466)—(468) в разд. 13.7.4.2}; легкость металлирования триметилсилилзамещенных метана растет в ряду: тетраметилсилан, бис(триметилсилил)метан, трис(триметилсилил)метан {см. схемы (424)—(426) в разд. 13.7.2}.



(9)

Яркой иллюстрацией этого обобщения и трудности образования двойной связи Si=C служит реакция (10), в ходе которой образуется связь углерод-литий [22], а затем вместо элиминирования хлорида происходит силилирование (см. обобщение 1) и образуется новая связь углерод-кремний. Отличие от соответствующих соединений углерода в данном случае особенно наглядно.



(10)

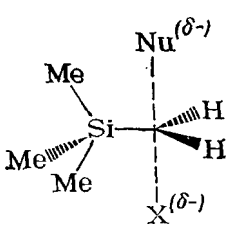
Наиболее распространенное объяснение стабилизации связи углерод-металл — ее перекрывание с вакантными *d*-орбиталями кремния, приводящее к уменьшению энергии. Естественно, что перекрывание заполненных орбиталей связи углерод-металл (с большими коэффициентами на углероде) с вакантными *d*-орбиталями подходящей симметрии даст выигрыш в энергии. Вопрос состоит в том, насколько этот выигрыш значителен, принимая во внимание, что эти две орбитали сильно различаются по энергии.

Сомнения относительно роли *d*-орбиталей в образовании связей у элементов третьего периода представляются достаточно вескими, чтобы попытаться найти альтернативное объяснение. Так, можно допустить, что разрыхляющие орбитали связи метил-кремний в (10) (которые будут иметь большие коэффициенты на

кремнии) могут достаточно хорошо перекрываться с заполненными орбиталями связи углерод-металл, обеспечивая таким образом стабилизацию. Поскольку углерод электроотрицательнее кремния, связанные с кремнием метильные группы будут проявлять отрицательный гиперконьюгационный эффект, стабилизуя «анион». По той же причине соседний с кремнием катион (т. е. в положении α, а не β, как в обобщении 5) должен дестабилизоваться, хотя это влияние должно компенсироваться стабилизующим индуктивным эффектом. Однако существуют определенные аргументы [23], указывающие на то, что этот эффект невелик, независимо от того, является ли он стабилизующим или дестабилизующим (см. разд. 13.7.7.1).

Другие проявления того же свойства иллюстрируются следующими фактами: кислотность силанолов выше, чем воды [24] (трифенилсилилтиол — почти такая же сильная кислота, как уксусная [25]), силиламины менее основны, чем простые амины [26], ди- и трисилиламины имеют планарную конфигурацию [27]. Эти свойства можно также объяснить как результат перекрывания свободных электронных пар кислорода, серы или азота с вакантными *d*-орбиталями кремния. Однако тот факт, что силилфосфины пирамидальны [28], хотя соответствие в размерах и энергиях орбиталей Si и P должно быть значительно лучше, заставляет подойти к принятию этой гипотезы более осторожно.

Какой бы из аргументов не использовался для объяснения стабилизации «аниона», этот же аргумент должен объяснить более низкую энергию переходного состояния реакции замещения S_N2 у соседнего с кремнием атома углерода в (**12**). Имеется ряд доказательств этого: хлорид (**13**) реагирует, по крайней мере с некоторыми стерически незатрудненными нуклеофилами {схема (11)}, быстрее, чем этил- или *н*-бутилхлорид [29]; аммонийная соль (**14**) восстанавливается алюмогидридом лития с расщеплением связи, соседней с кремнием {схема (12)}, а не связи, соседней с бензольным кольцом [30]; α-силилэпоксиды атакуются нуклеофилами по α-углеродному атому, т. е. атому, связанному с силильной группой {см. схемы (516)—(520) в разд. 13.7.5}.

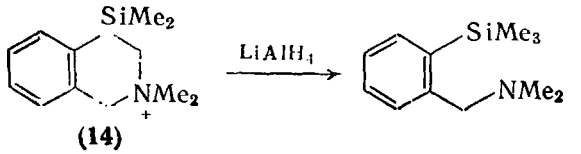


(**12**)

$$Me_3SiCH_2Cl \xrightarrow[Me_2CO]{I^-} Me_3SiCH_2I \qquad (11)$$

(**13**)

в 16 раз быстрее, чем *н*-BuCl ⟶ *н*-BuI



(**14**) (**12**)

Обобщение 7. Гидриды кремния, как и гидриды бора, его соседа по диагонали в Периодической системе, присоединяются к олефинам и ацетиленам.

Гидросилилирование, как называют эту реакцию, протекает не так легко, как гидроборирование или гидроалюминирование, поэтому обычно используют катализаторы, например H_2PtCl_6. Гидросилилирование и реакцию металлорганических соединений с галогенсиланами, которая уже упоминалась выше (см. обобщение 1), чаще всего применяют для получения соединений с новыми связями углерод-кремний. Гидросилилирование альдегидов и кетонов приводит к силиловым эфирам соответствующих спиртов. Гидросилилирование рассмотрено в разд. 13.3.3.

Обобщение 8. Стерический эффект группы Me_3Si часто невелик.

Хотя группа Me_3Si довольно объемиста, ее стерическое влияние часто менее существенно, чем это можно было бы предположить. Причина в том, что из-за аномально большой длины связи Si—C (0,189 нм) эта группа удалена от углеродного центра органической части молекулы. Это видно на примере реакции замещения с участием триметилсилилметилхлорида (**13**), реакционная способность которого значительно выше, чем неопентилхлорида — его ближайшего углеродного аналога. Другой пример, подтверждающий данное положение,— региоселективность гидроборирования этинилсиланов, когда бор присоединяется к углероду, связанному с атомом кремния (см. разд. 13.7.3 и 13.7.4.1).

13.2. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ КРЕМНИЙ-ГАЛОГЕН*

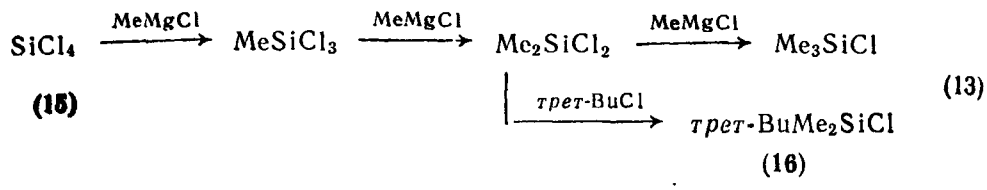
13.2.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

13.2.1.1. Промышленное производство галогенсиланов

Галогенсиланы, в особенности хлорсиланы,— исходные вещества почти для всей кремнийорганической химии. Тетрахлорсилан (**15**) получают взаимодействием кремния и хлора или из SiO_2, угля и хлора. Хотя затраты энергии для этого синтеза велики, все ингредиенты доступны и дешевы. Благодаря легкости замещения у атома кремния (см. обобщение 1) тетрахлорсилан служит удобным исходным веществом для получения разнообразных галогенсиланов. Обычно в одну стадию легко заместить только один галоген {схема (13)}. Тетрахлорсилан более реакционноспособен, чем метилтрихлорсилан, который более активен, чем диметилдихлорсилан. В свою очередь, реакционная способность последнего выше, чем у триметилхлорсилана [32].

---

* См. [31].



(13)

Этот метод позволяет довольно легко вводить различные заместители, и поэтому такие галогенсиланы, как $PhMe_2SiCl$, $Ph_2MeSiCl$, Ph_3SiCl, являются доступными веществами. Ступенчатое замещение протекает особенно легко в тех случаях, когда нуклеофил имеет большой объем. *трет*-Бутиллитий и диметилдихлорсилан гладко дают *трет*-бутилдиметилхлорсилан (**16**) [33, 34] — реагент, используемый для введения защитной *трет*-бутилдиметилсилильной группы в спирты (см. разд. 13.4.3).

Другой важный метод получения галогенсиланов, обычно называемый прямым синтезом, состоит в реакции алкил- и арилгалогенидов с кремнием в присутствии соответствующего катализатора, обычно меди, что приводит к диалкил- или диарилдигалогенсиланам {схема (14)} [35]. Эта реакция по существу аналогична реакции многих металлов с алкилгалогенидами, но металлические свойства кремния выражены настолько слабо, что условия реакции должны быть более жесткими, чем, например, в случае магния.

$$2RCl + Si \xrightarrow[250\text{—}300\ ^\circ C]{Cu} R_2SiCl_2 + \approx 40 \text{ побочных продуктов} \qquad (14)$$

Ввиду большой важности этой реакции для промышленной химии кремния ей посвящено громадное количество работ. По схеме (14) легче получаются алкильные производные (обычно хлориды), чем арильные. Побочные продукты (из приблизительно 40 известных) включают $SiCl_4$, $MeSiCl_3$, Me_3SiCl, Me_4Si и такие гидриды, как Me_2SiHCl, $MeHSiCl_2$ и $HSiCl_3$. Большинство из них могут быть выделены фракционированием и весьма доступны, поскольку являются побочными продуктами крупнотоннажного производства дихлордиметилсилана. Несмотря на большое число этих побочных веществ, в целом их получается сравнительно мало и выход диметилдихлорсилана составляет обычно 70—90 %. Путем модификации условий реакции и подбора катализатора выход некоторых побочных продуктов, если требуется, может быть увеличен.

13.2.1.2. Другие методы получения галогенсиланов

Выше рассмотрены реакции, применяемые в промышленности, а также их простые модификации, которые могут быть использованы в лаборатории для получения несимметрично замещенных галогенсиланов. Известно много других реакций, приводящих к галогенидам кремния и широко применяемых для препаративных

целей. Они будут рассмотрены в соответствующих разделах при обсуждении свойств веществ; здесь упомянуты только некоторые из них.

В силу легкости нуклеофильного замещения у атома кремния, некоторые плохо отщепляющиеся группы могут быть замещены на галоген. (а) Силанолы и силоксаны, которые образуются при гидролизе многих кремнийорганических соединений, можно легко и простыми методами превратить в галогенсиланы. Так, гексаметилдисилоксан (**17**) дает соответствующий галогентриметилсилан (**18**) {схема (15)} при обработке такими реагентами, как AlI_3, $AlBr_3$, PBr_3, BCl_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$, PCl_3, $SOCl_2$, NH_4Cl в H_2SO_4 и HF. Силанолы и алкилсилиловые эфиры превращают в галогенсиланы с помощью тех же реагентов, а также PCl_5 и бензоилхлорида.

$$\underset{\textbf{(17)}}{(Me_3Si)_2O} \longrightarrow \underset{\textbf{(18)}}{2Me_3SiX} \qquad (15)$$

(б) Силиламины, подобно силиловым эфирам, могут быть превращены в галогенсиланы действием указанных выше реагентов, а также галогенидов водорода. Метод удобен для синтеза полииодсиланов {схема (16)} [36].

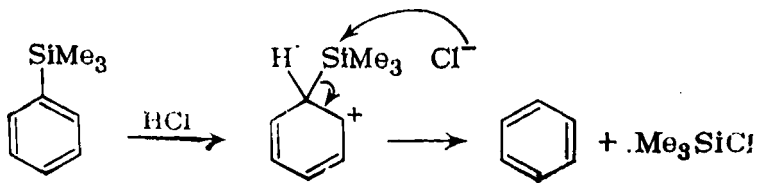
$$MeSi(NHPh)_3 \xrightarrow{HI} MeSiI_3 \qquad (16)$$

$$MeSiH_3 \xrightarrow[AlX_3]{HX} MeSiH_2X \xrightarrow[AlX_3]{HX} MeSiHX_2 \quad (X = Cl, I) \qquad (17)$$

$$Et_3SiH \xrightarrow[\text{комнатная темп.}]{5\%\ Pd—C,\ HX,\ C_6H_6} Et_3SiX \quad (X = Cl, F) \qquad (18)$$

(в) Гидриды кремния можно превратить в галогенсиланы реакцией *электрофильного* замещения с галогенами (см. разд. 13.3.2.5). Гидриды кремния могут также реагировать с галогенидами водорода по механизму *нуклеофильного* замещения. «Гидрид-ион» легко отщепляется при протонировании в присутствии кислоты Льюиса {схема (17)} [37]. Реакция с фторидом водорода в присутствии палладиевого катализатора позволяет провести прямое превращение кремнийгидридов во фториды {схема (18)} [38]. Связи кремний-водород легко разрываются *радикалами,* образующимися, например, из пероксида бензоила при нагревании в кипящем тетрахлориде углерода. Возникающие силильные радикалы отщепляют атом хлора от растворителя с образованием хлорсилана {схема (19)} [39].

$$R_3SiH \xrightarrow[CCl_4,\ 80\ °C]{(PhCOO)_2} [R_3Si\bullet] \xrightarrow{CCl_4} R_3SiCl \qquad \textbf{(19)}$$



(20)

(г) В кремнийорганической химии известно много реакций, протекающих с расщеплением связи кремний-углерод и образованием связи кремний-галоген. Так, протодесилилирование арилсиланов {схема (20)} приводит к галогенсиланам, но такие реакции редко используют для получения галогенсиланов. Расщепление связей Si—C протекает обычно таким образом, что нуклеофильным центром служит углерод. Многие реакции этого типа с участием галогенидов и других нуклеофилов обсуждаются подробнее в разд. 13.7.

13.2.1.3. Обмен галогенов и синтез фторсиланов

Некоторые из описанных выше методов применимы для синтеза фторсиланов, однако на практике эти соединения обычно получают из соответствующих хлоридов. Подобный обмен со всеми галогенами протекает настолько легко, что следует соблюдать предосторожности, чтобы предотвратить образование смешанных галогенидов. К реагентам, обычно применяемым для обмена галогенов, относятся [40]: $SiBr_4$, PBr_3, $PhPCl_2$, $SiCl_4$, $AlCl_3$, SbF_3, HF и NH_4F. Реакция легче протекает в направлении, представленном на схеме (21).

$$R_3SiI \xrightarrow{Br^-} R_3SiBr \xrightarrow{Cl^-} R_3SiCl \xrightarrow{F^-} R_3SiF \qquad (21)$$

Это обусловлено, во-первых, тем, что образующаяся связь прочнее разрывающейся. Во-вторых, летучесть конечного продукта выше, чем исходного, благодаря чему он удаляется из реакционной смеси по мере образования. Возможно, однако, осуществить и обратный обмен. Например, фториды можно перевести в другие галогениды действием соответствующего галогенида алюминия {схема (22)}, а хлориды — в иодиды обработкой иодидом натрия в ацетонитриле {схема (23)} [41].

$$Et_3SiF \xrightarrow{AlX_3} Et_3SiX \quad (X = Cl, Br, I) \qquad (22)$$

$$Me_3SiCl \xrightarrow{NaI,\ MeCN} Me_3SiI \qquad (23)$$

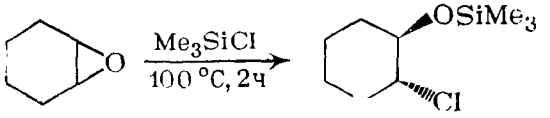
13.2.2. РЕАКЦИИ

Почти все реакции по связи кремний-галоген являются реакциями нуклеофильного замещения у атома кремния (см. обобщение 1 в начале этой главы). Исключительную легкость протекания нуклеофильного замещения можно продемонстрировать на примере взаимодействия галогенсиланов с такими слабыми нуклеофилами, как оксираны, сложные эфиры и ацетали {схемы (24)—(26)} [42, 43]. Препаративная ценность этих превращений заключается в том, что связь углерод-кислород расщепляется без использования протонных кислот.

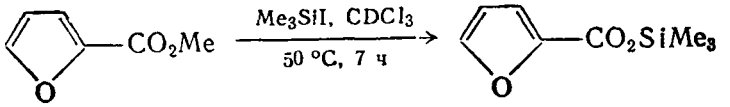
Помимо нуклеофильного замещения галогенсиланы способны вступать и в другие реакции. К ним относятся обмен галогена на металл (см. разд. 13.8) и высокотемпературный (700 °С) пиролиз алкилхлорсиланов, который протекает в основном без затрагивания связей кремний-хлор и приводит к олигомерам и полимерам. Эти реакции имеют гораздо меньшее значение, чем нуклеофильное замещение.

Трихлорсиланы под действием фторид-иона легко образуют пентафторсилил-анионы {схема (27)}. В этих соединениях кремний становится более «металлическим», благодаря чему они реагируют с электрофилами с разрывом связи Si—C [44]. Отметим, что эти электрофилы не активны по отношению к обычным связям Si—C. Поскольку многие алкилтрихлорсиланы можно получать посредством гидросилилирования олефинов (см. разд. 13.3.3), комбинацию этих реакций можно рассматривать как антимарковниковское присоединение воды и бромида водорода к олефину.

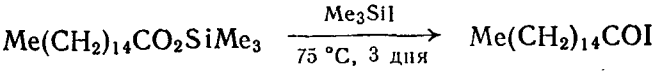
Хлорсиланы — реагенты, чаще всего используемые для создания связей кремния с другими элементами. Примеры, иллюстрирующие препаративные аспекты этих реакций, приведены в разделах, где рассматриваются свойства соединений со связями Si—H, Si—O, Si—N, Si—S, Si—P, Si—C, и здесь обсуждаться не будут.



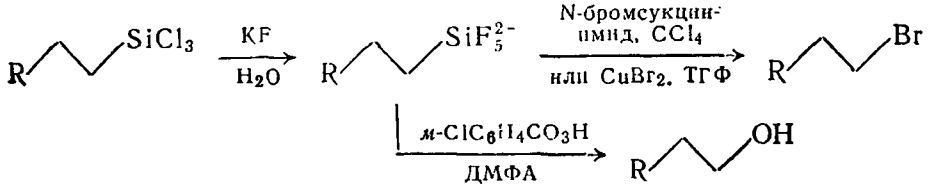
(24)



(25)



(26)



(27)

13.2.3. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРИ НУКЛЕОФИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ У АТОМА КРЕМНИЯ*

Поскольку галогенид-ионы являются легко уходящими группами, имеется сравнительно мало количественных данных, характеризующих их реакционную способность. Они реагируют слишком быстро и поэтому неудобны для кинетических исследований. Из галогенидов в кинетических работах чаще используют фториды, но больше исследований выполнено с менее активными уходящими

* См. [6].

группами (алкоксид или гидрид). Поскольку все эти работы освещают общие аспекты нуклеофильного замещения у атома кремния, они будут обсуждены в этом разделе, хотя не все рассматриваемые соединения являются галогенсиланами.

13.2.3.1. Влияние на реакционную способность структуры галогенсилана

Как уже отмечалось, реакционная способность галогенсиланов падает в ряду: $SiCl_4 > RSiCl_3 > R_2SiCl_2 > R_3SiCl$. В общем, электроноакцепторные группы у атома кремния ускоряют замещение. Так, при гидролизе некоторых фторсиланов значение ρ^* равно $+0{,}52$, а с менее активными уходящими группами, такими как феноксид и гидрид, которые подвержены катализируемому основаниями сольволизу, значение ρ^* может достигать $+4{,}0$ [45]. Особый случай представляют фенильные производные кремния. Так, трифенилфторсилан реагирует несколько медленнее, чем триэтилфторсилан (табл. 13.2).

Трифенильное соединение с алкоксидной уходящей группой вступает в реакцию замещения почти с такой же скоростью, как и триметильное производное (для соответствующих фторидов сравнение затруднено из-за высокой скорости замещения фтора в триметилфторсилане); трифенильные соединения с бензильной или гидридной уходящими группами реагируют быстрее, чем их триметильные аналоги (см. табл. 13.2) [46, 47].

По-видимому, стерические препятствия, затрудняющие замещение, компенсируются благоприятствующим электронным эффектом. В качестве последнего может рассматриваться индуктивный эффект фенильных колец, но более значителен, вероятно, эффект

Таблица 13.2. Относительные скорости нуклеофильного замещения алкил- и арилсиланов [6, 46]

Субстрат	Нуклеофил	$k_{отн}$
Ph_3SiF	H_2O/H^+	1
Et_3SiF	H_2O/H^+	7
$Ph_3SiOментил$	$MeO^-/MeOH$	1
$PhMe_2SiOментил$	$MeO^-/MeOH$	2,9
$Et_3SiOментил$	$MeO^-/MeOH$	0,0008
$Me_3SiOментил$	$MeO^-/MeOH$	1,05
$Ph_3SiCH_2C_6H_4CO_2^-$	$HO^-/MeOH$	1
$Ph_2MeSiCH_2C_6H_4CO_2^-$	$HO^-/MeOH$	2,1
$PhMe_2SiCH_2C_6H_4CO_2^-$	$HO^-/MeOH$	2,1
$Et_3SiCH_2C_6H_4CO_2^-$	$HO^-/MeOH$	0,087
$Me_3SiCH_2C_6H_4CO_2^-$	$HO^-/MeOH$	0,44
Ph_3SiH	$HO^-/EtOH$	1
Et_3SiH	$HO^-/EtOH$	0,0032
Me_3SiH	$HO^-/EtOH$	0,035

перекрывания π-орбиталей фенильных колец и орбитали, образующейся в переходном состоянии при атаке нуклеофилом атома кремния. Так как способность кремния к образованию π-связей выражена слабо (обобщение 2), удивительно, что электронный эффект фенильной группы оказывается в этом случае сильнее неблагоприятного пространственного эффекта. На то, что перекрывание орбиталей в случае кремния хуже, чем для углерода, указывает плохая корреляция по уравнению Гаммета с использованием σ- или σ^+-констант [48] (вместе с тем, применение констант σ* Тафта, не учитывающих π-перекрывание, оказывается успешным). То, что действительно имеет место π-перекрывание, а не обычно привлекаемый для объяснения индуктивный эффект, подтверждается тем фактом, что *пара*-метоксигруппа в силане (19), как и метильная группа, замедляет реакцию замещения {схема (28)}, тогда как галогены в *пара*-положении ускоряют ее [48].

$$\underset{(19)}{n\text{-}YC_6H_4SiR_2H} \xrightarrow{HO^-} n\text{-}YC_6H_4SiR_2OH \qquad (28)$$

(R = Ph или Me; скорость при Y = MeO < Me < H < F < Cl < Br)

13.2.3.2. Эффект уходящей группы

Систематических исследований в этой области выполнено сравнительно немного. Кинетическими методами изучены фторсиланы, тогда как хлориды, бромиды и иодиды обладают слишком высокой реакционной способностью. Последняя обычно падает в ряду: $R_3SiI > R_3SiBr > R_3SiCl > R_3SiF$, в то время как OR, CR_3 и H — еще менее активные уходящие группы. Однако этот ряд не следует рассматривать как руководство для препаративных целей. Так, пространственно затрудненные алкилсиланы лучше получаются при реакции металлорганических нуклеофилов с фторсиланом, а не с хлорсиланом {схема (29)} [49]

$$\underset{\text{избыток}}{\textit{трет}\text{-BuLi} + SiX_4} \longrightarrow \textit{трет}\text{-}Bu_3SiH \quad \begin{matrix}(X = Cl,\ 10\%)\\(X = F,\ 80\%)\end{matrix} \qquad (29)$$

13.2.3.3. Положение равновесия

В силу прочности связей кремний-галоген положение равновесия (30) не всегда сильно смещено вправо. Так, с водой триэтил-

$$Nu^- + R_3SiX \rightleftarrows NuSiR_3 + X^- \qquad (30)$$

хлорсилан дает триэтилсиланол {схема (31)}, но в концентрированной HCl триэтилсиланол легко превращается обратно в хлорсилан (который отделяется). Этим же отчасти объясняется инертность фторсиланов. Трифенилфторсилан, например, можно легко перекристаллизовать из этанола, так как в условиях равновесия в растворе содержится только около 2 % этокситрифенил-

силана. Равновесие (30) в большей степени смещено вправо в случае трифенилфторсилана, чем в случае триалкилфторсиланов.

$$Et_3SiCl \underset{\text{конц. HCl}}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} Et_3SiOH \qquad (31)$$

Иборн [50] установил следующий ряд «реакционной способности», в котором каждый член ряда легко превращается в любое соединение, лежащее от него в правой части, при обработке соответствующей солью серебра (или некоторых других металлов): $R_3SiI \rightarrow (R_3Si)_2S \rightarrow R_3SiBr \rightarrow R_3SiCN \rightarrow R_3SiCl \rightarrow R_3SiNCS \rightarrow R_3SiNCO \rightarrow (R_3Si)_2O$. С другой стороны, уже упоминалось об использовании галогенидов алюминия для превращения галогенпроизводных в обратном направлении. Положение равновесия (32) определяется балансом прочности связи с металлом (или энергии

$$(MX) + R_3SiY \rightleftharpoons (MY) + R_3SiX \qquad (32)$$

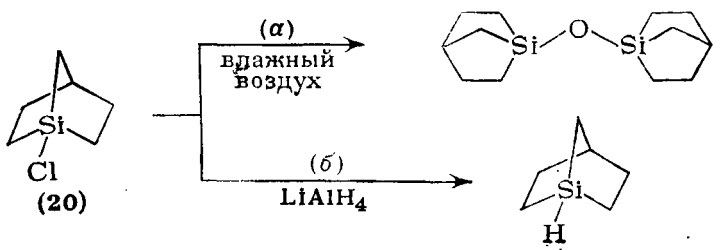
решетки) и с кремнием. Так, реакция (22) протекает легко, поскольку связь Al—F гораздо прочнее связи Si—F.

13.2.3.4. Нуклеофильность по отношению к кремнию

Нуклеофильность по отношению к кремнию существенно отличается от нуклеофильности по отношению к углероду. Систематических исследований в этом направлении сравнительно немного, и мало известно о том, как зависит нуклеофильность от природы уходящей группы. Это объясняется трудностью измерения скоростей многих подобных реакций. Хорошо установлено, что кислородсодержащие анионы и галогенид-ионы — очень активные нуклеофилы по отношению к кремнию, а металлорганические С-нуклеофилы менее активны. В случае нуклеофилов одинаковой природы скорость существенно зависит от пространственных факторов. Так, гидролиз [51] и алкоголиз [52] хлорсиланов в условиях общего основного катализа замедляется в ряду: $H_2O > MeOH > EtOH > н\text{-}PrOH > изо\text{-}PrOH$.

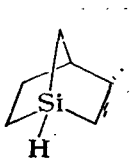
13.2.3.5. Замещение в голове моста

Мостиковые галогенсиланы, в отличие от их углеродных аналогов, не инертны в реакциях замещения: например, замещение по путям (а) и (б) {схема (33)} протекает легко. Силаны **(21)**

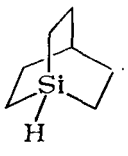


(33)

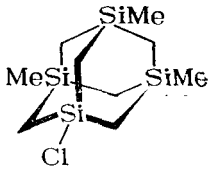
и (22) по отношению к гидроксид-иону соответственно в 1000 и в 10 раз реакционноспособнее, чем триэтилсилан. Хлорсилан (20) более активен, чем силаадамантан (23) [53].



(21)



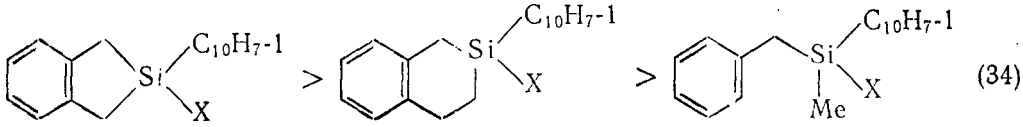
(22)



(23)

13.2.3.6. Реакционная способность циклических галогенсиланов

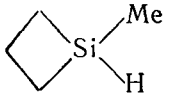
Циклические галогенсиланы обычно реакционноспособнее соответствующих ациклических галогенсиланов, и чем меньше цикл, в который входит атом кремния, тем быстрее протекает реакция. Реакционная способность хлоридов, фторидов и простых метиловых эфиров (24), (25) и (26) по отношению к металлорганическим нуклеофилам падает в указанном порядке {ряд (34)} [54].



(34)

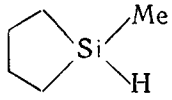
(24) (25) (26) ($C_{10}H_7$ — нафтил)

Для силанов (27), (28), (29) и (30) с гидридной уходящей группой получены указанные под формулами значения относительных скоростей гидролиза $k_{отн}$(HO⁻/EtOH). Этот ряд отличается от ряда реакционной способности углеродных соединений: соедине-



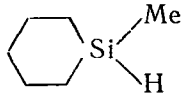
(27)

$10^4 - 10^5$



(28)

10



(29)

0,1

$Et_3Si—H$

(30)

1

ния с открытой цепью ≫ циклопентил > циклогексил > циклобутил (для S_N2-замещения галогенида).

13.2.3.7. Пространственные эффекты

Пространственные эффекты играют существенную роль при замещении у атома кремния. Данные табл. 13.2 показывают, что нуклеофильное замещение в случае триэтилсилильных производных протекает медленнее, чем в триметилсилильных; последовательное замещение метильных групп на этильные (табл. 13.3) вызывает постепенное понижение скорости нуклеофильного замещения. Поскольку электроноакцепторные группы повышают,

Таблица 13.3. Относительные скорости нуклеофильного замещения в некоторых алкилсиланах [55а]

$$R^1R^2R^3SiC{\equiv}CPh \xrightarrow{^-OH,\ MeOH} [R^1R^2R^3SiOH + {}^-C{\equiv}CPh]$$

$R^1R^2R^3$	$k_{отн}$	$R^1R^2R^3$	$k_{отн}$
Me_3	277	Et_3	1
$EtMe_2$	49		
Et_2Me	7,4	*изо*-Pr_3	0,00074

а электронодонорные группы понижают скорость замещения у атома кремния, наблюдаемый эффект можно объяснить электронным влиянием алкильных групп. Однако при переходе от этильной к изопропильной группе наблюдается резкое понижение реакционной способности силана, а *трет*-бутилзамещенные силаны намного устойчивее к нуклеофильной атаке по атому кремния. Наблюдаемый эффект изопропильной и *трет*-бутильной групп слишком велик, чтобы связывать его только с электронным влиянием.

Следует отметить, что три-*трет*-бутилхлорсилан не только трудно синтезировать, но он также исключительно медленно гидролизуется, и для получения силанола с хорошим выходом необходимо кипячение с твердым гидроксидом калия в этаноле в течение 2 дней [55].

13.2.4. МЕХАНИЗМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У АТОМА КРЕМНИЯ

Стереохимия и механизм замещения у атома кремния изучены главным образом Соммером и сотр.; полученные результаты (вплоть до 1964 г.) суммированы в монографии [6]. В данном разделе они дополнены лишь данными, полученными другими исследователями.

13.2.4.1. Реакции S_N1—Si

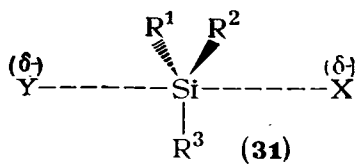
Реакции типа S_N1 в химии кремния встречаются крайне редко, если они вообще имеют место. Долгое время считалось, что по этому механизму протекает рацемизация хлорсиланов в смеси нитрометан-хлороформ, однако позднее было показано [56], что реакция специфически катализируется хлорид-ионом и в действительности происходит обычный обмен хлорида по типу S_N2. Общепринято, что силиконий-ионы не являются интермедиатами этих реакций в растворе [57]. Введение арильных заместителей не приводит к изменению механизма реакции, как это имеет место в химии углерода; при сольволизе триарилгалогенсиланов арилсилильные катионы не образуются, и скорость замещения в случае *п*-метоксифенильных соединений ниже скорости замеще-

ния соответствующих фенильных производных (см. разд. 13.2.3.1).

В паровой фазе силикониевые ионы, как и следовало ожидать, образуются из галогенсиланов (метод электронного удара) легче, чем карбениевые ионы из алкилгалогенидов. Причина практического отсутствия реакций S_N1 в химии кремния поэтому в том, что очень легко происходит S_N2—Si-замещение, а не в том, что кремний вообще не способен к образованию положительно заряженного иона. Поскольку анионы типа фторид- и перхлорат-ионов не являются слабыми нуклеофилами по отношению к кремнию, скорость реакций типа S_N2—Si трудно понизить, используя слабонуклеофильный (в обычном представлении) противоион.

13.2.4.2. Реакции S_N2—Si

Почти все ациклические хлор-, бром- и подсиланы реагируют почти со всеми нуклеофилами с *обращением* конфигурации у атома кремния. Для этой цели и большинства других стереохимических задач использовались хиральные силаны, как правило метил(1-нафтил)фенилсилан (32), который, по Соммеру, будет в дальнейшем обозначаться как R_3Si^*X. В случаях, когда удалось провести кинетическое исследование, наблюдался второй порядок, причем скорость реакции зависела от природы нуклеофила и уходящей группы, но обычно мало зависела от природы растворителя [58]. Наблюдаемые закономерности близки закономерностям реакций S_N2 в химии углерода. Эти реакции рассматривают как прямое замещение, протекающее через переходное состояние типа тригональной бипирамиды (31), и их обозначают S_N2—Si.



(31)

13.2.4.3. Стереохимия замещения у атома кремния

Обычный механизм S_N2-замещения у атома кремния в общем не вызывает сомнения. Вместе с тем известно много реакций, протекающих с полным сохранением конфигурации кремния. Среди них реакции силанов, содержащих такие плохо уходящие группы, как гидрид и алкоксид, а также реакции фторсиланов с некоторыми металлорганическими соединениями алкильного ряда.

В табл. 13.4 приведены многочисленные данные, относящиеся к этой проблеме; отсутствие литературной ссылки означает, что сведения взяты из книги Соммера [6]. Таблица составлена таким образом, что нуклеофилы одного типа (с одинаковым нуклеофильным атомом) приведены в одной строке, за исключением С-нуклеофилов, которые сильно различаются по свойствам

и потому разделены на отдельные группы: аллил и бензил, этинил, фенил и насыщенный алкил; каждая из этих групп выделена в отдельную строку.

13.2.4.4. Механизм замещения у атома кремния и концепция псевдовращения

Стереохимию реакций, приведенных в табл. 13.4, можно объяснить, если допустить участие в процессе замещения пентаковалентного интермедиата типа тригональной бипирамиды. Возникновение такого интермедиата облегчается участием вакантных *d*-орбиталей кремния с достаточно низкой энергией в образовании новой связи, что невозможно в аналогичных реакциях замещения у атома углерода. Обращение конфигурации наблюдается в тех случаях, когда интермедиат образуется, (38)→(39), и распадается, (39)→(40), без псевдовращения. Псевдовращение — условная и самая простая версия {схема (35)} процесса, которая позволяет наглядно представить, как один интермедиат (39) превращается в другой (41). Согласно этой схеме, один экваториальный заместитель, обозначаемый B в (39), остается экваториальным, а другие два экваториальных заместителя (A и C) становятся апикальными (вершинами бипирамиды); в то же время два апикальных заместителя (X и Y) становятся экваториальными. В последовательности (38)→(39)→(41)→(42) происходит одно псевдовращение и его конечным результатом является замещение C на X с сохранением конфигурации. Сохранение конфигурации наблюдается всегда, если в ходе реакции замещения происходит одно псевдовращение при условии, что соблюдается правило (а), приведенное ниже. Возможны более сложные случаи псевдовращений, приводящие как к сохранению, так и обращению конфигурации. Систематическую классификацию этих процессов дал Мислоу [59], но здесь мы ограничимся рассмотрением только простейших процессов.

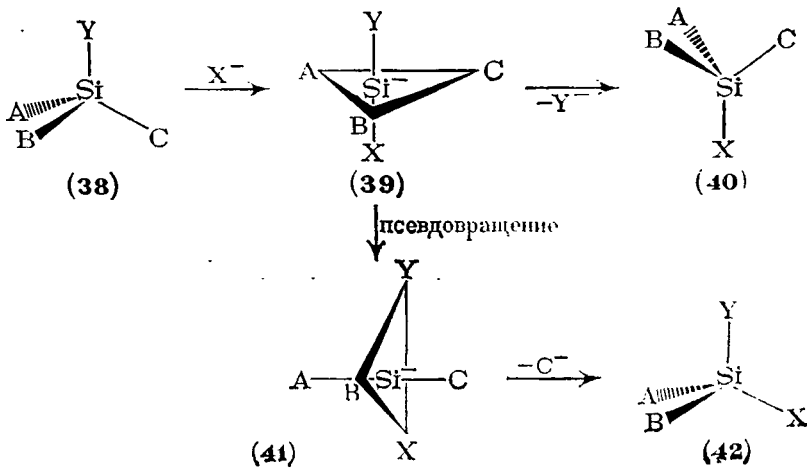


Таблица 13.4. Стереохимия замещения у атома кремния

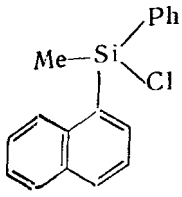
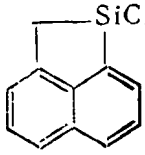
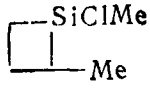
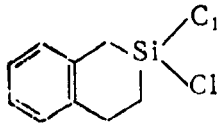
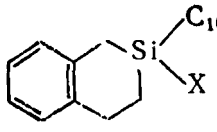
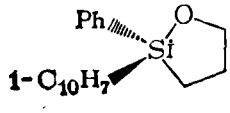
Силан	Реагент	Преобладающая стереохимия
 (32)	Cl^-	Инверсия
	H_2O, ROH, $RCOO^-$, $R_3Si^*O^-$, HO^-, RO^-	
	$MeNH_2$ [59а]	
	изо-Bu_2AlH в Et_2O [62], $LiAlH_4$, $NaBH_4$ Ph_2CHLi, $PhCH_2MgCl$ [59б], $CH_2{=}CHCH_2MgBr$ [59б] $PhC{\equiv}CLi$ [59в] PhLi [59в] EtLi	
R_3Si^*Cl (32)	*изо*-Bu_2AlH в C_6H_{14} [62]	Сохранение
R_3Si^*F	*изо*-Bu_2AlH в Et_2O [62], $LiAlH_4$	Инверсия
	Ph_2CHLi, $PhCH_2Li$, $CH_2{=}CHCH_2MgBr$ [59б]	
	MeMgBr в Et_2O [59г]	
	$R_3Si^*O^-$	Сохранение
	изо-Bu_2AlH в C_6H_{14} [62]	
	$PhC{\equiv}CLi$ [59в]	
	PhLi [59в]	
	EtLi, MeMgBr в ТГФ [59г]	
R_3Si^*SMe	ROH [59д]	Инверсия
	изо-Bu_2AlH в Et_2O [59б], $LiAlH_4$ [59д]	
$R_3Si^*S^-$	$LiAlH_4$ [59д]	Сохранение
$R_3Si^*O_2CR$	MeOH, HO^-	Инверсия
	$LiAlH_4$	
R_3Si^*OR	MeOH	Инверсия
	$PhCH_2Li$ [59в], $CH_2{=}CHCH_2Li$ [59в]	
	HO^-	Сохранение
	$LiAlH_4$, *трет*-BuMgCl [59е]	
	$PhC{\equiv}CLi$ [59в]	
	PhLi [59в]	
	н-BuLi [59в]	
R_3Si^*NHR	HCl [59ж], PhCOCl [59а]	Инверсия
	$PhCO_2H$ [59ж], H_2O [59а]	
	HO^- [59а]	Сохранение
	$LiAlH_4$ [59а]	
$R_3Si^*N(CH_2)_4$	HCl	Сохранение
$R_3Si^*CHPh_2$	HO^- [59з]	Инверсия
$R_3Si^*CH_2Ph$	HO^- [59з]	Сохранение
$R_3Si^*C{\equiv}CPh$	HO^-	Сохранение

Таблица 13.4 (продолжение)

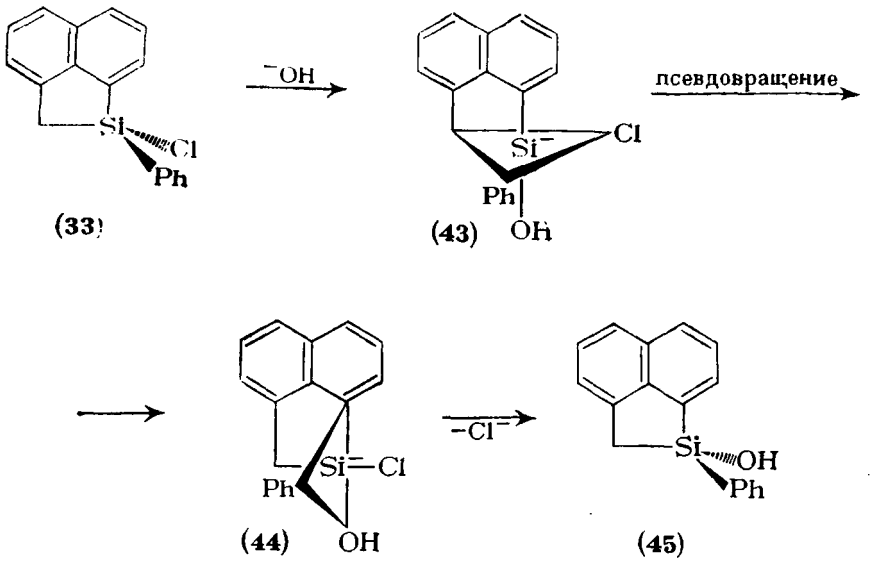
Силан	Реагент	Преобладающая стереохимия
R_3Si^*H	$AgBF_4$ [59з], HF при катализе Pd [38]	Инверсия
	ROH при катализе Pd или Ni [59и] (R = H, Alk, Ar, Acyl)	
	RNH_2 при катализе Pd [38]	
	Ph_2CHLi [59к]	
	HCl при катализе Pd [38]	Сохранение
	H_2S при катализе Pd [38]	
	HO^- [59з], RO^-	
	NH_2^- [59л]	
R_3Si^*H	*изо*-Bu_2AlD в C_6H_{14} [59з], $LiAlD_4$ [59з]	Сохранение
	$PhCH_2Li$ [59в, 59к]	
	н-BuLi	
 (33)	HO^- [59м]	Сохранение
	$LiAlH_4$ [59м]	
 (34)	$LiAlH_4$ [59н]	Сохранение
	ArMgBr [59н]	
 (35)	$PhCH_2Li$ [59о], $CH_2{=}CHCH_2Li$ [59о]	Инверсия
	MeMgBr в Et_2O [59г]	
	PhLi [59о], PhMgBr [59п]	Сохранение
	MeLi [59о]	
	MeMgBr в $(MeOCH_2)_2$ [59г]	
	$PhCH_2MgCl$ [59п], $CH_2{=}CHCH_2MgBr$ [59п]	Инверсия
	MeMgI(X = F) [59п, 70]	
(36) X = F	$PhCH_2Li$ [59о], $CH_2{=}CHCH_2Li$ [59о]	Сохранение
	PhLi [59о]	
(37) X = OMe	MeLi [59о]	
	MeMgI [59п, 70] (X = OMe)	
	$CH_2{=}CHCH_2Li$ [59р], $CH_2{=}CHCH_2MgBr$	Инверсия
	$LiAlH_4$ [59р]	Сохранение
	MeLi [59р], MeMgBr [59р]	

Стереохимические правила, разработанные для химии фосфора [60], могут быть перенесены на химию кремния. Эти правила следующие. (а) Нуклеофил атакует, а уходящая группа отрывается из апикального положения. (б) Электроотрицательные заместители занимают предпочтительно апикальное положение. (в) Если атом кремния входит в четырех- или пятичленный цикл, то атакующая и уходящая группы вынуждены занимать одно апикальное и одно экваториальное положение.

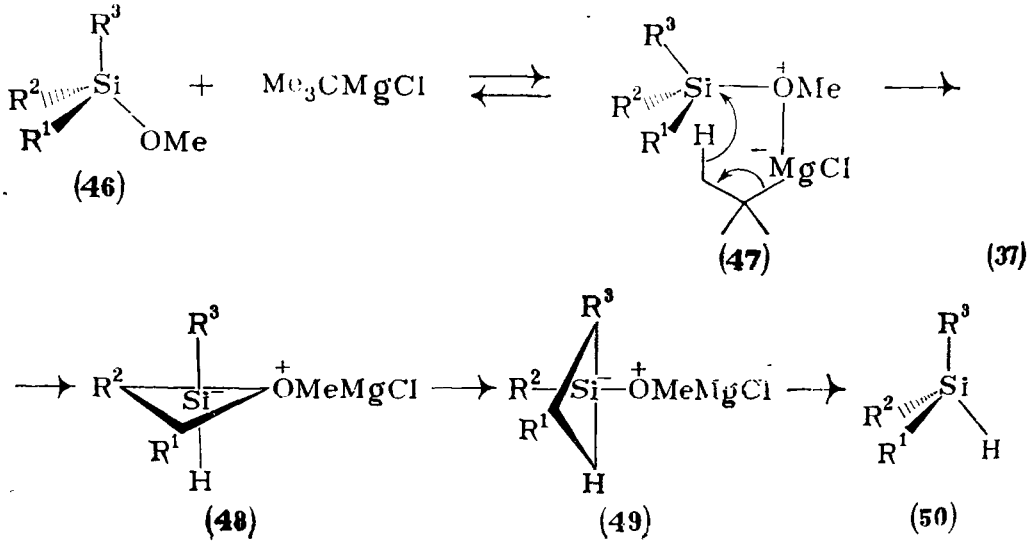
Смысл правила (б) состоит в том, что легко уходящая группа, например галогенид- или карбоксилат-ион (см. табл. 13.4), занимает предпочтительно апикальное положение в пентаковалентном интермедиате. Если X — нуклеофил, а Y — электроотрицательная уходящая группа, то интермедиат имеет конфигурацию (39) {см. схему (35)}. Этот интермедиат идеально соответствует замещению в соответствии с правилом (а), когда отщепление уходящей группы происходит одновременно с атакой нуклеофила. Псевдовращение этого интермедиата в любом случае энергетически невыгодно, так как при этом электроотрицательный заместитель Y занял бы экваториальное положение {интермедиат (41)} и его отщепление в соответствии с правилом (а) стало бы невозможным. В процессе S_N2-замещения (38)→(39)→(40) интермедиат (39) может иметь настолько малое время жизни, что его можно рассматривать скорее как переходное состояние {ср. с (31)}. В связи с этим следует ожидать, что чем лучше отщепляется уходящая группа, тем больше вероятность обращения конфигурации в процессе замещения. Данные, приведенные в табл. 13.4, подтверждают эту закономерность.

В случае замещения галогена у кремния, входящего в четырех- или пятичленный цикл, действует правило (в). Поскольку два апикальных положения в интермедиате типа (43) заняты нуклеофилом и одним из углеродных атомов цикла, уходящая группа вынуждена занять экваториальное положение. Перед отщеплением галогенид-иона в соответствии с правилом (а) должно произойти псевдовращение (43)→(44) {схема (36)}. Последующее отщепление галогенид-иона приводит к продукту замещения (45), который имеет такую же конфигурацию, как и исходный силан (33). Таково по необходимости сжатое объяснение стереохимических результатов замещения в случае галогенсиланов (33) и (34) (см. табл. 13.4).

Когда уходящей группой является алкоксид, его замещение обычно происходит не непосредственно [(38)→(39)→(40)], так как сохранение конфигурации наблюдается чаще, чем инверсия. Это связано с тем, что алкоксидная группа в меньшей степени стремится занять апикальное положение и труднее отщепляется, чем галоген в галогенсиланах, за исключением тех случаев, когда замещение облегчается присутствием кислотных катализаторов. Например, замещение алкоксидной группы на гидридную, алкильную или арильную при действии металлорганических соединений

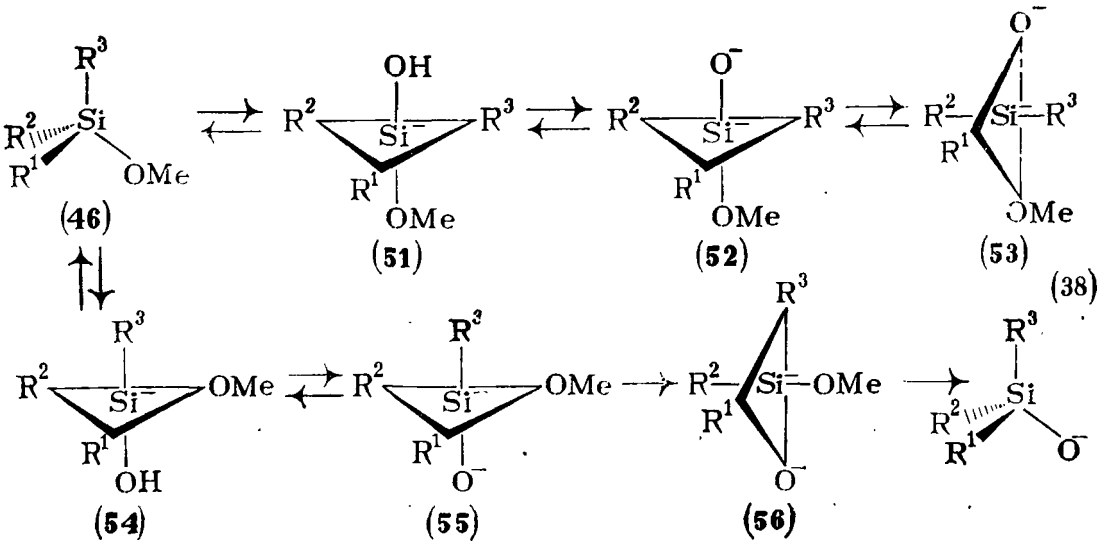


включает комплексование, (46)→(47), с последующей гидридной атакой, (47)→(48), которая может протекать только в апикальное положение, тогда как кислородсодержащий заместитель является экваториальным. Псевдовращение, (48)→(49), и отщепление алкоксидной группы, (49)→(50), приводят к наблюдаемому сохранению конфигурации. Сходным образом объясняют сохранение конфигурации при замещении фторид-иона, так как фторид-ион является плохой уходящей группой вследствие прочности связи с кремнием, но, как известно, легко координируется с металлами. Бензил- и аллиллитий, в отличие от этил- и фениллития, реагируют с фторсиланами и алкоксисиланами с обращением конфигурации. Это можно объяснить следующим образом. Указанные нуклеофилы, имеющие слабую связь углерод-



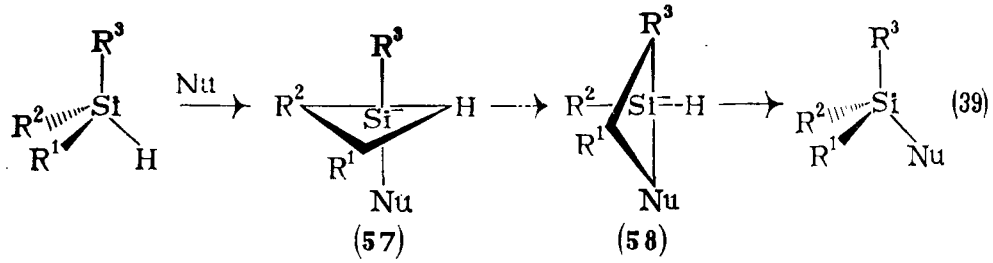
металл, способны атаковать силан непосредственно, т. е. без образования соли по схеме типа (46)→(47). Фтор или алкоксидная группа могут в таком случае занять предпочтительное апикальное положение; при этом отпадает необходимость в псевдовращении при отщеплении этих групп.

В то же время сохранение конфигурации при замещении алкоксидной группы гидроксид-ионом нельзя объяснить обычной схемой. Если при атаке гидроксид-иона образуется интермедиат (51), то должен отщепляться гидроксид как лучшая уходящая группа; при этом не произойдет никаких изменений {схема (38)}. Однако если гидроксильная группа теряет протон, (51)→(52), то метоксид становится лучшей уходящей группой за счет электростатического отталкивания. (Сообщение [61а] о том, что реакция замещения феноксида имеет второй порядок по гидроксид-иону, было опровергнуто и показано, что в действительности наблюдается первый порядок [61б].) Однако окси-анион стремится занять экваториальное положение, и псевдовращение, которое делает его экваториальным, переводит метоксид также в экваториальное положение, из которого эта группа не может отщепиться. Если, однако, в какой-то момент гидроксид-ион атакует силан (46) с образованием интермедиата (54) с алкоксидной группой в экваториальном положении, то потеря протона приводит к интермедиату (55). Последний будет быстро претерпевать псевдовращение с образованием интермедиата (56), в котором метоксидная группа занимает апикальное положение и, следовательно, способна к элиминированию. Это приводит к наблюдаемому сохранению конфигурации.



Если уходящая группа, например гидридная, мало активна, то водород, являющийся менее электроотрицательным, чем углерод, будет занимать экваториальное положение в первоначально возникающем интермедиате (57). Более того, атака, ведущая

к такому интермедиату, будет предпочтительна, поскольку стерически она менее затруднена, чем атака, ведущая к интермедиату с апикальным водородом. Псевдовращение (57)→(58) должно предшествовать отщеплению водорода, и конечным результатом снова является сохранение конфигурации {схема (39)}, как это наблюдается во многих реакциях, приведенных в табл. 13.4.



(39)

Известна одна реакция ациклического хлорсилана, протекающая с сохранением конфигурации: восстановление (59а)→(60) действием диизобутилалюминийгидрида в *гексане* [62]. В этой реакции {схема (40)} хлорид (59а) реагирует медленнее, чем соответствующий эфир (59б), вероятно в силу того, что соль типа (47) с диизобутилалюминийгидридом образуется труднее. Тем не менее образование соли хлорида с такой относительно сильной кислотой Льюиса, как диизобутилалюминийгидрид, происходит достаточно легко, и этим объясняют сохранение конфигурации при восстановлении, подобно тому как это имеет место при восстановлении *трет*-бутилмагнийхлоридом, (46)→(50). Такое объяснение подтверждается тем фактом, что *в эфире* восстановление обычно протекает с обращением конфигурации. Эфир является значительно более сильным основанием Льюиса, чем (59а), поэтому диизобутилалюминийгидрид не образует соль с (59а) и прямое восстановление оказывается единственно возможным направлением.

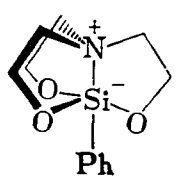
$$R_3Si^*H \xleftarrow[\text{инверсия (X=Cl)}]{\textit{изо}\text{-}Bu_2AlH,\ Et_2O} R_3Si^*X \xrightarrow[\text{сохранение (X=Cl)}]{\textit{изо}\text{-}Bu_2AlH,\ \text{гексан}} R_3Si^*H \qquad (40)$$

(59а) X = Cl (60)

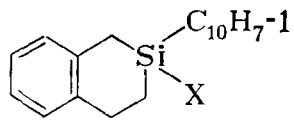
(59б) X = OMe

Существует достаточно много данных, подтверждающих существование пентаковалентного интермедиата в процессе нуклеофильного замещения у атома кремния. (а) Известен ион SiF_5^- [63] и другие анионы с пятиковалентным кремнием [64]; установлено также, что в ряде комплексов галогенсиланов с аминами, например в «силатране» (61) [65], имеет место существенное взаимодействие между азотом и кремнием. (б) Рацемизация фторсиланов в пентане или *трет*-бутаноле катализируется метанолом [66]; при этом метоксисилан не является интермедиатом и рацемизация замедляется как при добавлении HF, так и при использовании более полярного растворителя. В данном случае вряд ли реализуются механизмы обмена галогена (S_N2—Si) и S_N1—Si.

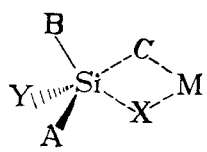
Лучше всего рацемизацию можно объяснить образованием пентаковалентного интермедиата, который претерпевает серию псевдовращений [59] и перегруппировывается в другой интермедиат, способный отщеплять метанол с образованием энантиомерного фторида. (в) Влияние размера цикла на скорость замещения (см. разд. 13.2.3.6) в общем такое же, как и в химии фосфора [60], где были развиты представления о псевдовращении. Имеющиеся данные легко объяснить, если лимитирующей стадией является *образование* интермедиата: как и в случае фосфорорганических соединений напряжение в четырех- и пятичленных циклах ослабевает по мере того, как угол C—Si—C изменяется до величины, близкой к 90° в пентаковалентном интермедиате. Это наблюдается также в реакциях многих мостиковых силанов (см. разд. 13.2.3.4). (г) Некоторые металлорганические нуклеофилы, такие как метил- и фениллитий, реагируют с фторидом (36) почти с такой же скоростью, как и с метиловым эфиром (37) [67], и замещение протекает с сохранением конфигурации. Независимость скорости реакции от природы уходящей группы указывает на то, что лимитирующей стадией является образование интермедиата. С такими мягкими нуклеофилами, как аллильные реагенты Гриньяра, фторид (36) реагирует в 10^5 раз быстрее, чем эфир (37) [67], при этом происходит обращение конфигурации; в данном случае реализуется механизм S_N2—Si. (д) При сольволизе силана (62) происходит расщепление как связи Si—H, так и Si—C, в результате чего получаются эфиры (63) и (64) {схема (41)}. Кинетический изотопный эффект (k_H/k_D) равен 1,1, но изотопный эффект распределения продуктов [(63)/(64)$_H$/(63)/(64)$_D$] равен 1,9, откуда следует, что лимитирующая стадия не включает расщепление связи Si—H [68].



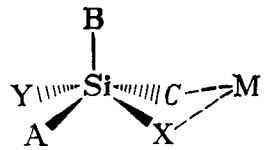
(61)



(35) X = Cl
(36) X = F
(37) X = OMe

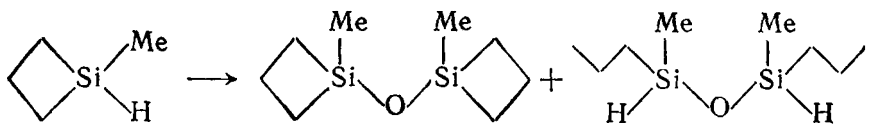


(65)



(66)

M = металл или протон
X = нуклеофил
C = уходящая группа



(62) (63) (64) (41)

В заключение следует упомянуть о двух других объяснениях стереохимии замещения у атома кремния. Соммер в своих работах отдавал предпочтение четырехцентровому механизму (65) для

реакций замещения, протекающих с сохранением конфигурации, называя этот механизм S_Ni—Si. Как отмечал Принс [69], переходное состояние (66) очень близко по природе переходному состоянию при соответствующем псевдовращении, (39)→(41). Коррю выдвинул предположение [70], позволяющее объяснить тот факт, что С-нуклеофилы с насыщенной алкильной группой реагируют с хлорсиланом (35) с сохранением конфигурации, а С-нуклеофилы с аллильной и бензильной группами — с обращением конфигурации. Этот подход основан на применении принципа жестких и мягких кислот и оснований: жесткие нуклеофилы и жесткие уходящие группы с большей вероятностью приводят к сохранению конфигурации, чем мягкие нуклеофилы и мягкие уходящие группы. Так, бензил- и аллиллитий — более мягкие нуклеофилы, чем алкиллитий, а реагенты Гриньяра — мягче, чем литиевые производные. Исходя из этого, в соответствии с предположением Коррю, мягкие нуклеофилы атакуют апикально, а твердые — вопреки правилу (а) — экваториально. В настоящее время еще нельзя сделать определенного вывода о том, насколько справедлив механизм Коррю, так как он основан преимущественно на результатах работ с использованием С-нуклеофилов, когда небольшие изменения в структуре нуклеофила и уходящей группы, замена металла или растворителя изменяют стереохимию замещения. Некоторые из этих данных включены в табл. 13.4, более подробное обсуждение выходит за рамки настоящего обзора.

13.3. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ КРЕМНИЙ-ВОДОРОД

13.3.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Силан (67) и незамещенные силаны с двумя и более атомами кремния получены {схемы (42), (43)} обработкой силицидов металлов водной кислотой (в органической химии эти силаны имеют ограниченное применение). Другие соединения со связями Si—H можно получать реакцией какого-либо соединения, имеющего связь кремний-металл, с мягкой кислотой, например по схеме (44) [71].

$$Ca_2Si \xrightarrow{H_3O^+} SiH_4 \qquad (42)$$

$$Mg + SiO_2 \longrightarrow Mg_2Si \xrightarrow{H_3O^+} \underset{(67)}{SiH_4} + \underset{(68а)}{Si_2H_6} + \underset{(68б)}{Si_3H_8} \text{ и т. д.} \qquad (43)$$

$$Ph_3SiK \xrightarrow{Ph_3CH} Ph_3SiH + Ph_3CK \qquad (44)$$

В качестве исходного вещества для получения соединений, содержащих связи Si—H, обычно используют трихлорсилан (силикохлороформ) (69). Впервые (69) был синтезирован Велером в

1857 г. по схеме (45), и до сих пор его получают в основном этим методом.

$$Si + 3HCl \xrightarrow{350\ ^\circ C} \underset{(69)}{Cl_3SiH} + H_2 \qquad (45)$$

$$Cl_3SiH \xrightarrow{3EtMgBr} Et_3SiH \qquad (46)$$

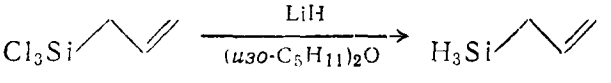
Атомы хлора можно легко заместить на другие группы с сохранением связи Si—H (см. разд. 13.2.2), например по схеме (46) [72].

Метилдихлорсилан, часто используемый в реакции гидросилилирования, является побочным продуктом «прямого» синтеза дихлордиметилсилана (см. разд. 13.2.1.1).

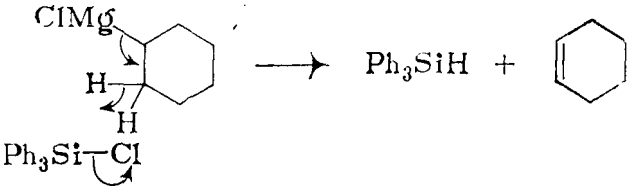
Другой общий способ получения соединений со связями Si—H, чаще всего применяемый в лабораторной практике, состоит в восстановлении соответствующего хлорида, обычно литийалюминийгидридом {схема (47)}.

$$Et_3SiCl \xrightarrow{LiAlH_4} Et_3SiH \qquad (47)$$

Реакция очень проста, протекает в одном направлении и с высоким выходом, но имеет два ограничения: во-первых, нельзя заместить только часть атомов галогена в полигалогенсилане и, во-вторых, иногда возникают осложнения, вызываемые действием образующегося хлорида алюминия как кислоты Льюиса. Так, аллилтрихлорсилан (**70**) полимеризуется в присутствии литийалюминийгидрида, но может быть восстановлен гидридом лития в высококипящем эфире {схема (48)} [73]. Каталитический гидрогенолиз связей Si—Cl, к сожалению, протекает с трудом.



(70) (48)



(49)

Силилгалогениды часто *восстанавливают* реагентами Гриньяра, в особенности стерически затрудненными, например по схеме (49) [74].

13.3.2. ЗАМЕЩЕНИЕ ПО СВЯЗЯМ Si — H

13.3.2.1. Нуклеофильное замещение

Водород, связанный с кремнием, может быть замещен нуклеофилами (см. разд. 13.2.1.2), однако в первую очередь замещаются более активные уходящие группы {схемы (50)—(53)} [75, 76].

$$Cl_3SiH \xrightarrow{EtOH,\ бензол} (EtO)_3SiH \qquad (50)$$

$$HSiMe_2C_6H_4(SiMe_2Cl)\text{-}4 \begin{cases} \xrightarrow{F^-} HSiMe_2C_6H_4(SiMe_2F)\text{-}4 & (51) \\ \xrightarrow{MeOH} HSiMe_2C_6H_4(SiMe_2OMe)\text{-}4 & (52) \\ \xrightarrow{Me_2NH} HSiMe_2C_6H_4(SiMe_2NMe_2)\text{-}4 & (53) \end{cases}$$

Для получения продуктов с высоким выходом необходима осторожность в выборе реагента. Так, реагент Гриньяра замещает водород в гидридах кремния гораздо медленнее, чем литийорганические соединения, и потому его (а не RLi) применяют в реакциях типа (46). В то же время многие сильные нуклеофилы реагируют с силанами с замещением водорода. Ниже приведено несколько примеров такого замещения с использованием С-нуклеофилов {схемы (54)—(57), соответственно по работам [77—79]}.

$$Et_3SiH \xrightarrow{PhLi} Et_3SiPh \qquad (54)$$

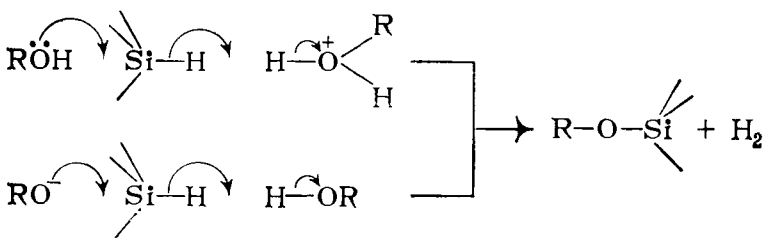
$$PhSiH_3 \xrightarrow{EtLi,\ петрол.\ эфир} PhSiEt_2H \qquad (55)$$

$$\xrightarrow{EtLi,\ Et_2O} PhSiEt_3 \qquad (56)$$

$$Ph_2SiH_2 \xrightarrow[ТГФ,\ кипячение]{PhMgBr} Ph_3SiH \xrightarrow[комнатная\ темп.]{PhLi,\ Et_2O} Ph_4Si + LiH \qquad (57)$$

Из схемы (57) следует, что реагенты Гриньяра мало активны в рассматриваемой реакции. Необходимо также отметить существенное отличие второй стадии этого процесса от соответствующей реакции в химии углерода {схема (58)}.

$$Ph_3CH \xrightarrow{PhLi} Ph_3CLi + PhH \qquad (58)$$



(59)

Связи кремний-водород довольно устойчивы к действию *нейтральных* гидроксилсодержащих веществ, тогда как основания и кислоты катализируют расщепление гидридов кремния; в обоих случаях имеет место, вероятно, общий кислотный катализ [схема (59)].

Силиловые эфиры можно получать из силанов, используя кислотный или основной катализ, а также в нейтральной среде

в присутствии соответствующих катализаторов. Эти реакции протекают в мягких условиях и удобны в препаративном отношении {схемы (60) [80], (61) [81, 82] и (62) [83]}.

$$Et_3SiH \xrightarrow{PhCH_2OH,\ CsF,\ MeCN} Et_3SiOCH_2Ph \quad (60)$$

$$Et_3SiH \xrightarrow[\text{или ROH, Ni}]{ROH,\ (Ph_3P)_3RhCl} Et_3SiOR \quad (61)$$

$$Et_3SiH \xrightarrow{RSH,\ (Ph_3P)_3RhCl} Et_3SiSR \quad (62)$$

Органические кислоты реагируют с гидридами кремния медленно, но сложные силиловые эфиры можно получать {схема (63)} в присутствии катализаторов, таких как иодид алюминия [84]. Реакции с галогенидами водорода идут с замещением водорода в гидридах кремния {схемы (64), (65) [85]}.

Гидриды кремния инертны по отношению к аминам (см., однако, разд. 13.5.1, реакции в присутствии катализаторов), но реагируют с амидами щелочных металлов {схема (66)} [86].

$$Et_3SiH \xrightarrow{AcOH,\ AlI_3,\ I_2} AcOSiEt_3 \quad (63)$$

$$Et_3SiH \xrightarrow{HI} Et_3SiI + H_2 \quad (64)$$

$$PhSiH_3 \xrightarrow{3HBr} PhSiBr_3 + 3H_2 \quad (65)$$

$$Et_3SiH \xrightarrow{NaNH_2,\ \text{катализ.},\ NH_3,\ 70\ ^\circ C} Et_3SiNH_2 + (Et_3Si)_2NH \quad (66)$$

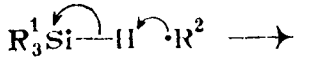
$$Et_3SiH \xrightarrow{KNEt_2,\ \text{катализ.},\ Et_2NH,\ 200\ ^\circ C} Et_3SiNEt_2$$

13.3.2.2. Радикальное замещение

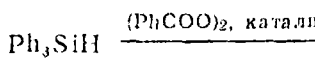
Пиролиз триалкилсиланов в паровой фазе обычно начинается с разрыва связи Si—H, что требует затраты энергии 100—170 кДж·моль$^{-1}$ [87] {схема (67)}. Поскольку эта реакция редко протекает гладко, она находит ограниченное применение.

$$R_3Si{-}H \xrightarrow{400-500\ ^\circ C} [R_3Si\bullet + H\bullet] \longrightarrow \text{Сложные смеси продуктов} \quad (67)$$

Более важны реакции, инициируемые другими радикалами [88], например образующимися при нагревании дибензоил- и ди-*трет*-бутилпероксидов, а также азобисизобутиронитрила. Эти радикалы атакуют связи Si—H, в результате чего образуются силильные радикалы {схема (68)}, дальнейшие превращения которых определяются условиями и природой реагентов. Так, в присутствии олефинов обычно наблюдается присоединение по двойной связи (см. разд. 13.3.3.1). В присутствии галогенов, алкил-, арил- или ацилгалогенидов обычно происходит отрыв галогена (см. разд. 13.3.4.2), в присутствии кислорода получаются силанолы

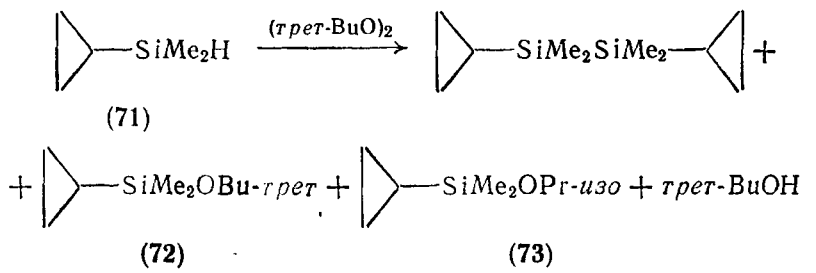


(68)



(68a)

{схема (68а)} [89]. Эти реакции являются цепными процессами, поэтому необходимы лишь каталитические количества инициатора. В отсутствие других субстратов получается сложная смесь продуктов, как, например, при нагревании силана (71) с ди-*трет*-бутилпероксидом [90] {схема (69)}. Соединения (72) и (73) образуются в силу большой энергии связи Si—O. При этом не происходит раскрытия циклопропанового кольца, как это имеет место для аналогичных производных углерода. Цикл не раскрывается еще и потому, что это привело бы к образованию слабой двойной связи Si=C.



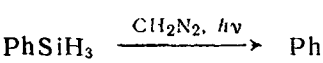
(71) (69)

(72) (73)

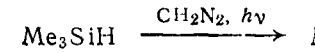
Отщепление галогена от алкилгалогенида иногда используют как метод генерирования органических радикалов для спектроскопии ЭПР [91].

13.3.2.3. Внедрение карбенов по связям Si—H

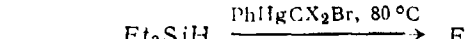
Карбены легко внедряются по связям Si—H. Эта реакция протекает быстрее, чем внедрение по связям C—H, и часто даже быстрее, чем присоединение к двойным связям C=C. Так, метилен внедряется по связи Si—H фенилсилана {схема (70)} [92], а в случае триметилсилана реакция по связи Si—H протекает в 7 раз быстрее {схема (71)}, чем по связям C—H [93]. Селективность приведенных парофазных реакций метилена довольно высока. Дихлор- и дибромкарбены в растворе избирательно реагируют с силаном по связи Si—H {схема (72)} [94]. Значение ρ, равное —0,6 (для арилдиметилсиланов), и некоторые другие факты, например сохранение конфигурации атома кремния [95], свидетельствуют в пользу трехцентрового механизма внедрения {схема (73)}.



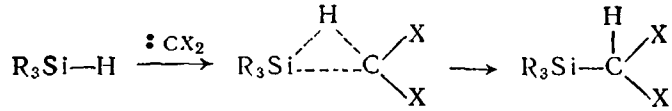
(70)



(71)

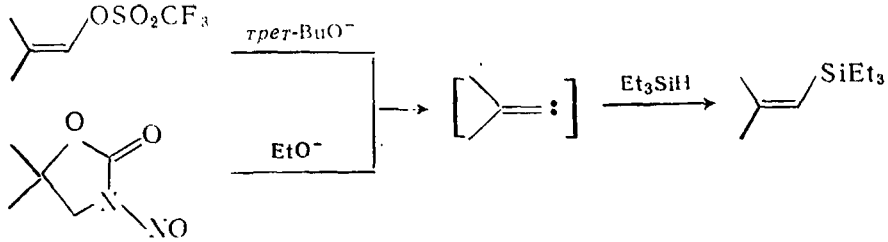


(72)

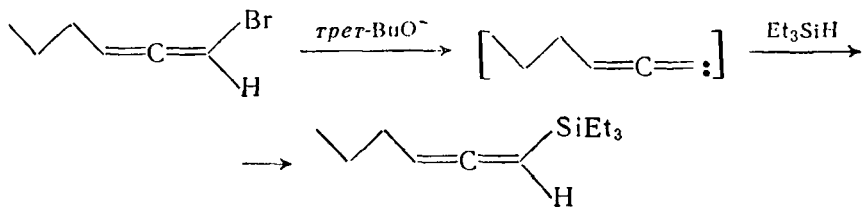


(73)

Гидриды кремния часто используют для связывания карбенов, в частности винилкарбенов {схемы (74) [96] и (75) [97]}. Реакция внедрения является тестом для карбенов, образующихся в качестве интермедиатов; соответствующий карбениевый ион отрывал бы от силана водород (разд. 13.3.4) и при этом наблюдались бы другие продукты.

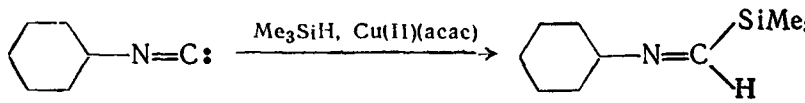


(74)

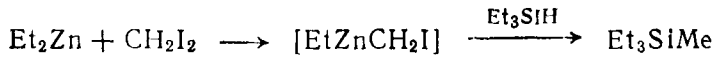


(75)

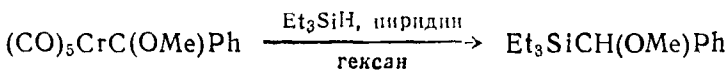
Аналогично по связи Si—H внедряются изоцианиды {схема (76)} [98], а также карбеноиды {схема (77)} [99], комплексы карбенов с переходными металлами {схема (78)} [100] и силилены {схема (79)} [101]. Кроме того, эта реакция — один из многих путей получения α-силилзамещенных эфиров карбоновых кислот {схема (80)} [102].



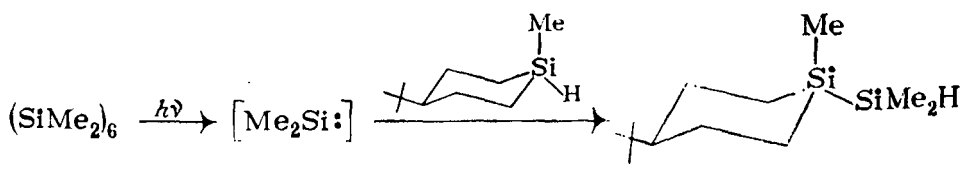
(76)



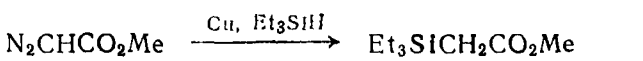
(77)



(78)



(79)



(80)

К этому же типу реакций внедрения относится окисление гидридов кремния пероксикислотами [95], протекающее с сохранением конфигурации атома кремния. Тот же продукт можно получить при действии озона [103] {схема (81)}

$$R_3SiH \xrightarrow[\text{или } O_3]{PhCO_3H} R_3SiOH \qquad (81)$$

13.3.2.4. Замещение металлами

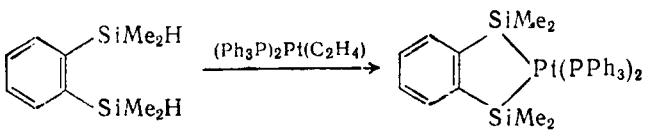
Собственно силан реагирует с калием с образованием калийсилана {схема (82)}. В случае замещенных силанов образующаяся связь кремний-металл обычно не сохраняется {схема (83)}, так как кремнийметаллическое производное легко вступает в реакцию гидридного замещения с исходным силаном [104].

$$SiH_4 \xrightarrow{K} KSiH_3 \qquad (82)$$

$$Ph_3SiH \xrightarrow{Li} [Ph_3SiLi] \xrightarrow{Ph_3SiH} Ph_3SiSiPh_3 + LiH \qquad (83)$$

Некоторые карбонилы металлов реагируют с силанами с образованием соединений со связями кремний-металл [105], например реакция по схеме (84) [106], имеющая важное значение для понимания механизма каталитического гидросилилирования олефинов (см. разд. 13.3.3). Кремний может замещать другие лиганды в комплексах металлов, например в комплексах платины и никеля {схемы (85) [107] и (86) [108]}.

$$2Et_3SiH + Co_2(CO)_8 \longrightarrow 2Et_3SiCo(CO)_4 + H_2 \qquad (84)$$



(85)

$$3Cl_3SiH \xrightarrow{(bipy)_2NiMe_2} (Cl_3Si)_2Ni(bipy)_2 + MeSiCl_3 + H_2 + CH_4 \qquad (86)$$

13.3.2.5. Электрофильное замещение

Галогены легко реагируют с гидридами кремния {схема (87)}. Реакция протекает быстрее в полярных растворителях, но обычно ее проводят при 0 °C в CCl_4 [109].

$$Et_3Si{-}H \xrightarrow[0\ ^\circ C]{X_2,\ CCl_4} \left[Et_3Si \overset{H}{\cdots} X \cdots X \right]^{\delta+\ \delta-} \longrightarrow Et_3Si{-}X \qquad (87)$$

(74)

(X = Cl > Br > I)

Хлорирование протекает быстрее, чем бромирование; последнее, в свою очередь, быстрее иодирования. Поскольку стерические за-

труднения в силане мало влияют на скорость галогенирования (в отличие от нуклеофильного замещения у атома кремния), реакция иногда используется для препаративных целей. Так, хлорсилан (78) не удается получить с хорошим выходом взаимодействием ди-*трет*-бутилдихлорсилана с *трет*-бутиллитием. В то же время *трет*-бутиллитий гладко реагирует с менее пространственно затрудненным ди-*трет*-бутилхлорсиланом (76) с образованием три-*трет*-бутилсилана (77) [110], который можно легко превратить в хлорид (78) {схема (88)} [111]

$$\textit{трет}\text{-}Bu_2SiH_2 \xrightarrow[0\ ^\circ C]{Cl_2,\ CCl_4} \underset{(75)}{\textit{трет}\text{-}Bu_2SiHCl} \xrightarrow{\textit{трет}\text{-}BuLi} \underset{(76)}{\textit{трет}\text{-}Bu_3SiH} \xrightarrow{Cl_2,\ -30\ ^\circ C} \underset{(78)}{\textit{трет}\text{-}Bu_3SiCl} \qquad (88)$$

Электрофильное замещение у атома кремния протекает с сохранением конфигурации [6] через переходное состояние типа (74), чем частично объясняют легкость протекания реакции с пространственно затрудненными силанами. Обычно удается ввести только один галоген в соединения, содержащие более одной связи Si—H, как в случае реакции (75)→(76), используемой для получения ди-*трет*-бутилхлорсилана [110]. Отметим, что моногалогенирование бромом и иодом даже более селективно, чем хлорирование.

13.3.3. ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ: РЕАКЦИИ ГИДРИДОВ КРЕМНИЯ С ОЛЕФИНАМИ И АЦЕТИЛЕНАМИ

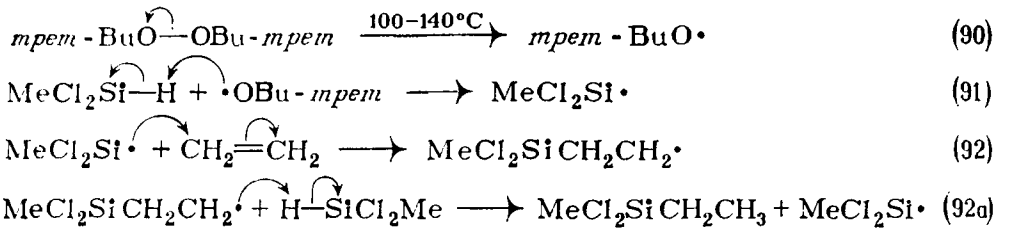
Гидриды кремния присоединяются к олефинам и ацетиленам. Эта реакция формально аналогична гидроборированию (обобщение 7). В отсутствие катализатора для протекания реакции необходимо нагревание до температуры около 300 °C и применение давления [112], но в этих условиях олефины часто дают олигомеры {схема (89)}. Поэтому реакцию обычно проводят в присутствии радикальных инициаторов или (чаще) в присутствии некоторых переходных металлов и их комплексов [112].

$$n CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[250-300\ ^\circ C,\ 100-500\ атм]{MeCl_2SiH} MeCl_2Si(CH_2CH_2)_nH \qquad (89)$$

13.3.3.1. Радикальное гидросилилирование

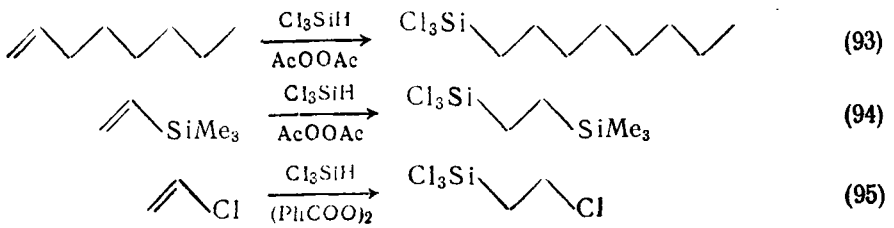
Радикальные инициаторы, например ди-*трет*-бутилпероксид, реагируют с гидридами кремния с образованием силильных радикалов {схемы (90), (91)}. В присутствии олефинов или ацетиленов протекает цепная реакция {схемы (92), (92а)}. Из-за малой прочности связи Si—H гидриды кремния являются донорами водорода при радикальной атаке {схема (92а)}, поэтому

олигомеризация практически не идет, за исключением таких легко полимеризующихся олефинов, как метилакрилат и стирол.



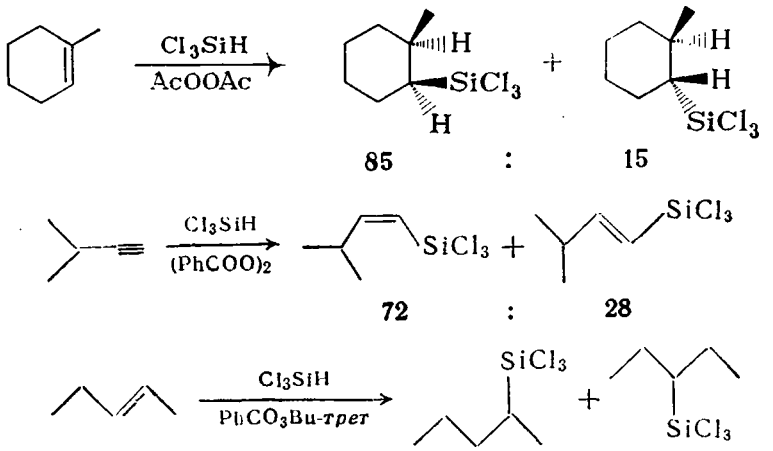
(90) (91) (92) (92а)

В случае несимметричных олефинов наблюдается присоединение по концевому атому углерода {схемы (93)—(95), соответственно по [113—115]}. Такое направление присоединения характерно для радикальной атаки, так как при этом образуется наиболее стабильный из двух возможных радикалов.



(93) (94) (95)

1-Метилциклогексен [116] и 3-метилбутин [117] дают преимущественно *цис*-аддукты {схемы (96), (97)} в результате *анти*-присоединения, обычного для радикальных реакций.

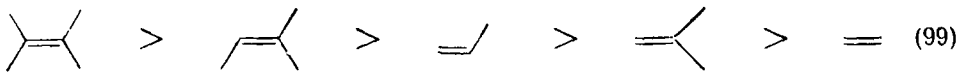


(96) (97) (98)

При радикально-цепном гидросилилировании, например по схеме (98) [118], не протекают перегруппировки, приводящие к концевым силанам (см. разд. 13.3.3.2).

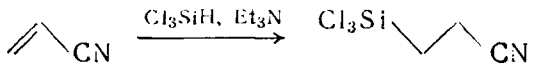
Реакционная способность силанов, обычно применяемых в реакциях, инициируемых пероксидами, понижается в ряду [119]:

$Cl_3SiH > MeCl_2SiH > Et_2SiH_2 > Et_3SiH$, реакционная способность олефинов по отношению к Cl_3SiH падает в ряду (99) [120].



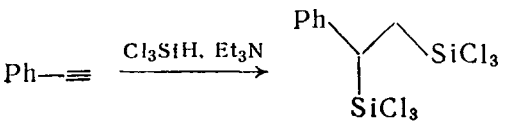
(99)

Использовались также другие методы инициирования радикально-цепных реакций, например облучение светом или γ-лучами. Третичные амины катализируют гидросилилирование акрилонитрила {схема (100)} [121] и фенилацетилена {схема (101)} [122]. Полагают, что эти реакции протекают путем нуклеофильного присоединения трихлорсилил-аниона к двойной или тройной связи. Другие реакции подобного типа, которые также, возможно, протекают по этому или аналогичным механизмам, обсуждаются в разд. 13.4.5.1 {схема (215)} и в разд. 13.3.4.3.



(100)

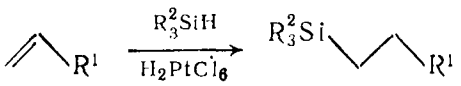
(79)



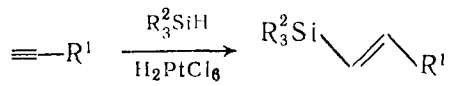
(101)

13.3.3.2. Гидросилилирование, катализируемое переходными металлами

С тех пор как было установлено, что переходные металлы и их комплексы катализируют гидросилилирование, реакции, инициируемые термически или пероксидами, описанные в предыдущем разделе, в значительной степени утратили свое препаративное значение. В качестве катализатора обычно применяют хлороплатиновую кислоту $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, в присутствии которой присоединение протекает при комнатной температуре или при нагревании в таких растворителях, как тетрагидрофуран или изопропанол {схемы (102), (103)}



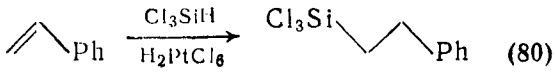
(102)



(103)

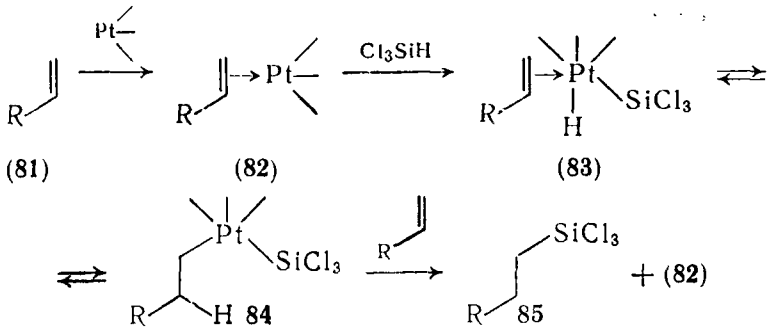
Для гидросилилирования чаще всего используют трихлорсилан и метилдихлорсилан; они легко вступают в эту реакцию и дают высокие выходы продуктов. Обработка последних метилмагнийгалогенидом приводит к гидролитически стабильным триметилсиланам. Триалкоксисиланы дают аддукты с очень высоким выходом, но их нелегко превратить в триметилсиланы. Триалкилсиланы также можно использовать для гидросилилирования

(чтобы избежать последующей обработки реагентом Гриньяра), но реакция протекает намного медленнее, и редко достигается высокий выход продуктов присоединения [123]. Из триалкилсиланов обычно используют триэтилсилан, который имеет высокую температуру кипения (108 °С) и потому в обращении удобнее триметилсилана (т. кип. 7 °С). Как и свободно-радикальное гидросилилирование, катализируемая реакция приводит главным образом к продукту, в котором кремний связан с концевым углеродом; олигомеризация практически не идет. Такие легко полимеризующиеся олефины, как стирол, дают аддукты 1 : 1 [124] {схема (104)}.



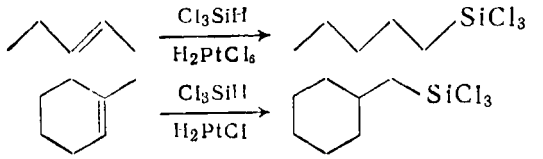
(80) (104)

Механизм реакции {схема (105)} [123] включает координацию олефина или ацетилена с металлом, (81)→(82), присоединение силана к металлу, (82)→(83), перегруппировку с образованием σ-связанного алкилплатинового интермедиата, (83)→(84), и последующий перенос терминального углерода от платины к кремнию, (84)→(85).



(105)

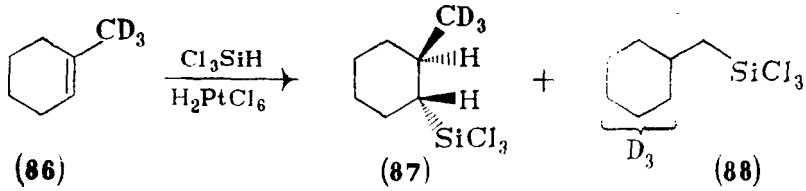
Вследствие обратимости стадии (83) ⇄ (84) становится возможным перемещение двойной связи вдоль углеродной цепи прежде, чем произойдет образование конечного продукта. Это объясняет общую закономерность каталитического гидросилилирования: олефины с внутренней двойной связью дают продукты присоединения, в которых кремний связан с концевым углеродом {схемы (106) [125] и (107) [126]}.



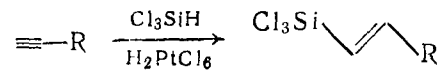
(106)
(107)

Поскольку реакция (107) приводит только к «концевому» аддукту, оказалось невозможным использовать 1-метилциклогексен в качестве модели для изучения стереохимии присоединения к двойной связи, как это было сделано при свободнорадикальном гидросилилировании. В то же время дейтерированный аналог

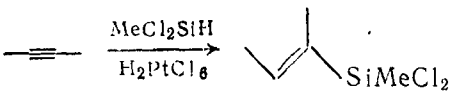
(86) перегруппировывался достаточно медленно, и наряду с терминальным аддуктом (88) был получен продукт прямого *син*-присоединения — *транс*-изомер (87) [126]. *син*-Присоединение протекает также с ацетиленами {схемы (109) [117] и (110) [128]}. Стадия (84) → (85) идет, по-видимому, с сохранением конфигурации атома углерода [127]. Общая стереохимия кремния в реакции также сохраняется [127].



(86) (87) (88) (108)



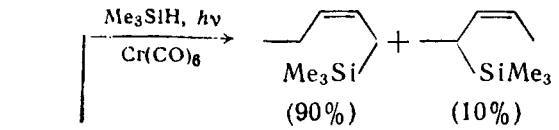
(109)



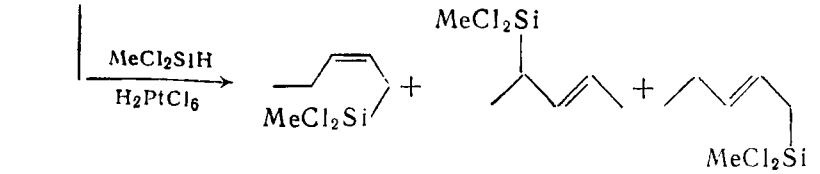
(110)

Исследовано большое число и других катализаторов, многие из них оказались эффективными; в литературе непрерывно появляются сообщения о новых катализаторах. Продолжается поиск таких катализаторов, которые обладали бы селективностью строго определенного типа, в особенности для целей асимметрического синтеза. Реакции, катализируемые $Co_2(CO)_8$, мало чувствительны к заместителям у атома кремния, что позволяет использовать в гидросилилировании триэтилсилан [106]. $Cr(CO)_6$ и свет инициируют стерео- и региоселективное 1,4-присоединение к диенам {схема (111)} [129], тогда как реакция в присутствии H_2PtCl_6 менее селективна {схема (112)} [130]. Катализируемая $Ni(CO)_4$ реакция трихлорсилана со стиролом {схема (113)} [131] приводит главным образом к α-силилзамещенному этилбензолу (89) [131], в то время как в присутствии H_2PtCl_6 преимущественно образуется 2-фенилэтилтрихлорсилан (80). Очень активен в реакциях гидросилилирования катализатор Уилкинсона $(Ph_3P)_3RhCl$; в присутствии этого катализатора гидросилилирование α,β-ненасыщенных нитрилов протекает аномально и приводит к продуктам α-силилирования {схема (114)} [132].

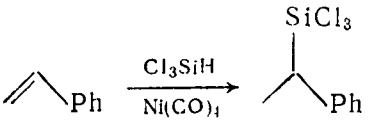
Направленность присоединения силанов к α,β-ненасыщенным кетонам и сложным эфирам зависит от природы катализатора и структуры исходных соединений. Так, метилакрилат с триметилсиланом дает продукт α-силилирования при катализе хлороплатиновой кислотой {схема (115)} [133], тогда как в случае триэтилсилана и катализатора Уилкинсона получен продукт β-силилирования {схема (116)} [132]. При реакции метилкротоната отмечено 1,4-присоединение и после гидролиза получен продукт восстановления {схема (117)} [132]. Такое течение реакции



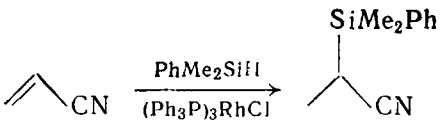
(111)



(112)

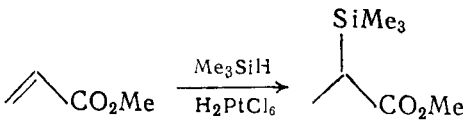


(113)

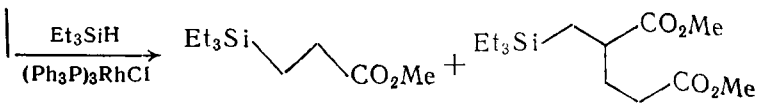


(114)

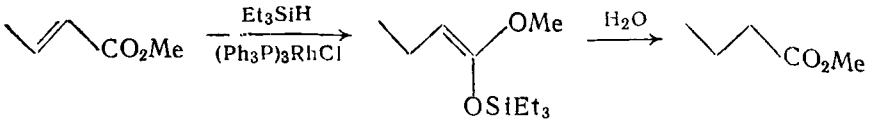
типично для α,β-ненасыщенных альдегидов и кетонов {схема (118)} [134]. 1,4-Присоединение наблюдается также при гидросилилировании пиридина; таким путем можно получать 1,4-дигидропиридин {схема (119)} [135].



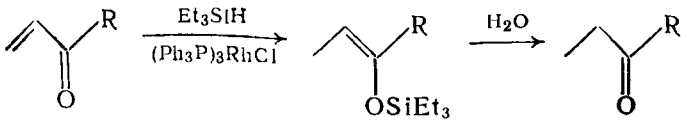
(115)



(116)

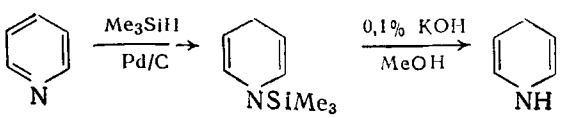


(117)



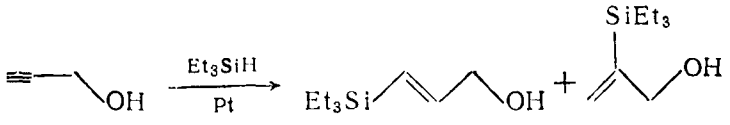
(118)

R = H или Me

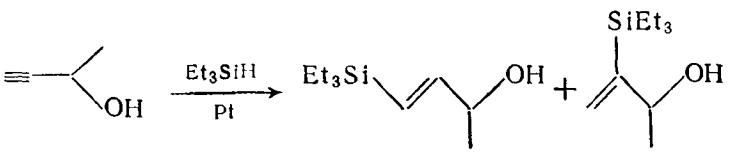


(119)

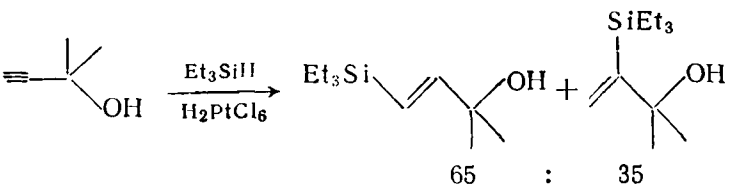
Гидросилилирование пропаргиловых спиртов обычно приводит к смеси продуктов, например по схемам (120) — (122) {соответственно по [136—138]}, но известны случаи, когда преимущественно образуется один изомер, например по схеме (123) [136].



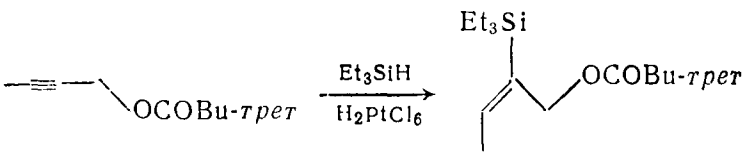
(120)



(121)

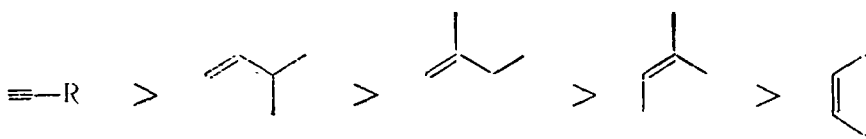


(122)



(123)

По реакционной способности в реакции каталитического гидросилилирования олефины располагаются в ряд (123а) (очень приближенно).

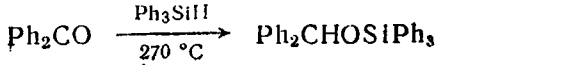


(123а)

Этот ряд отличается от приведенного выше ряда активности олефинов в свободнорадикальном гидросилилировании.

13.3.4. ГИДРИДЫ КРЕМНИЯ КАК ВОССТАНОВИТЕЛИ

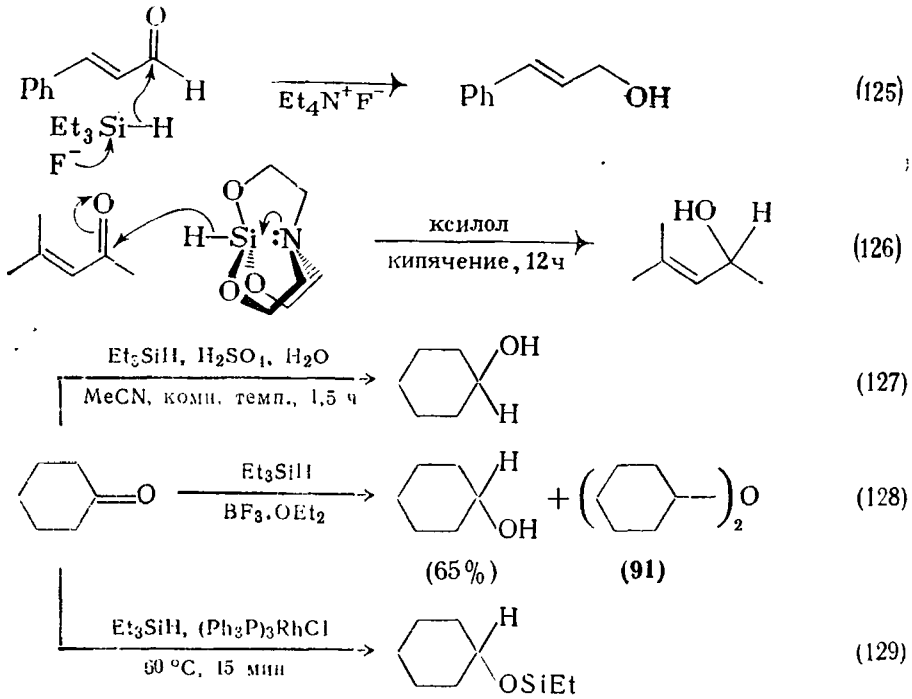
Сходство кремния и бора прослеживается не только на реакциях их гидридов с олефинами и ацетиленами, которые обсуждались в предыдущем разделе, но и в реакциях с другими функциональными группами. Как и подобает гидридам металлов, силаны со связями Si—H способны восстанавливать широкий круг функциональных групп, но, как правило, в присутствии катализаторов. Так, реакция трифенилсилана с бензофеноном в отсутствие катализатора протекает с заметной скоростью только при нагревании (до 270 °С) {схема (124)} [139]



(124)

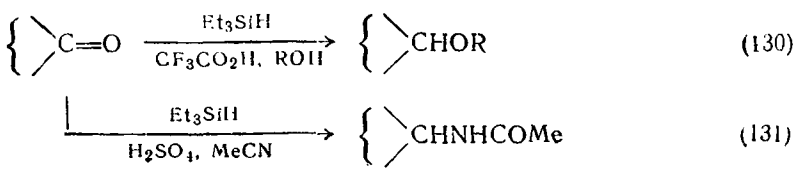
13.3.4.1. Восстановление кетонов и альдегидов

В реакции восстановления кетонов и альдегидов гидридами кремния использовано множество разнообразных катализаторов; применяли нуклеофильный катализ фторид-ионом {схема (125)} [140] и азотом в силатране {схема (126)} [141], катализ протонными кислотами [142] {схема (127)} или кислотами Льюиса {схема (128)} [143], а также катализаторами гидросилилирования {схема (129)} [144].



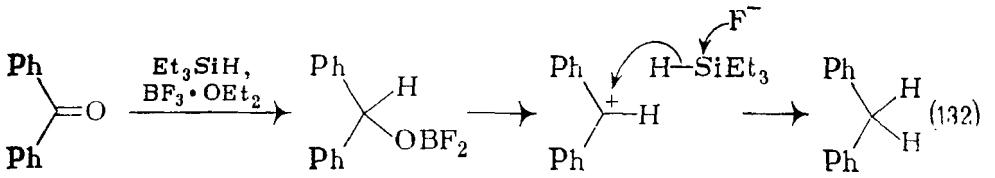
В присутствии родиевых комплексов можно осуществить асимметрическое гидрирование прохирального кетона, используя хиральный силан или хиральные лиганды, однако недостатком этих катализаторов является их способность вызывать побочную реакцию — образование силилового эфира енола.

При восстановлении кетонов в присутствии кислот наряду со спиртом часто получают в заметном количестве симметричный простой эфир, например (**91**). Эта реакция вместе с тем находит применение в синтезе несимметричных эфиров по схеме (130) [145]; тот же принцип лежит в основе синтеза амидов по схеме (131) [142].

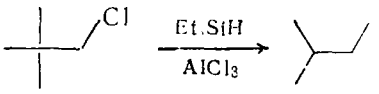


13.3.4.2. Восстановление карбениевых ионов

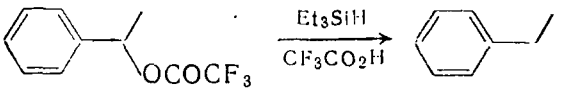
Другая особенность катализируемых кислотами реакций силанов с кетонами состоит в том, что может протекать полное восстановление до углеводорода, если соответствующий карбениевый ион относительно стабилен, как в реакции по схеме (132) [143]. Здесь, по-видимому, силан предоставляет гидрид-ион промежуточному карбениевому иону. Другие реакции такого типа, протекающие, вероятно, с участием карбокатионов (восстановление алкилгалогенидов, сложных эфиров и других соединений), приведены на схемах (133)—(135) (соответственно по [146—148]), на схемах (136), (137) [147] и (138) [149].



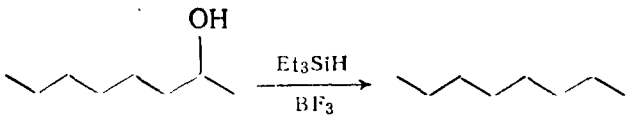
(132)



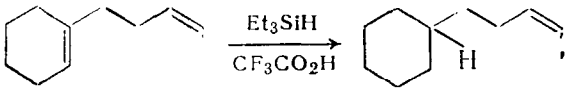
(133)



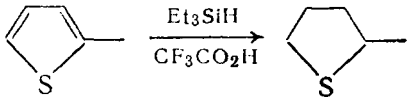
(134)



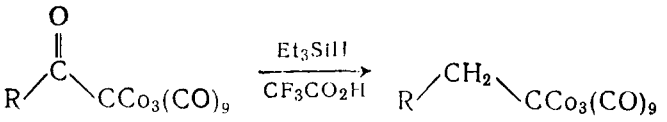
(135)



(136)



(137)

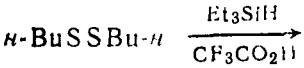


(138)

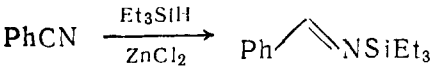
13.3.4.3. Восстановление других функциональных групп

Другие функциональные группы восстанавливаются силанами в присутствии кислотных катализаторов или без них; примеры таких реакций приведены на схемах (139)—(146) {соответственно по [150—157]}, схемах (147) [157] и (148), (149) [158]. Восстановление гидридами кремния подробно обсуждается в обзоре [147]. Необходимо отметить, что сложноэфирная, амидная,

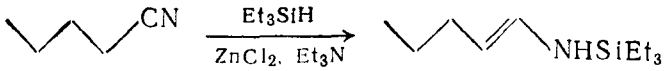
нитрильная, нитро- и сульфонильная группы плохо восстанавливаются обычно используемой системой Et_3SiH/CF_3CO_2H.



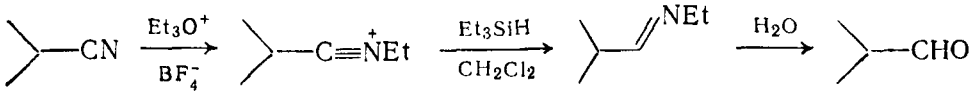
(139)



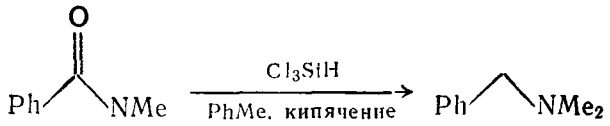
(140)



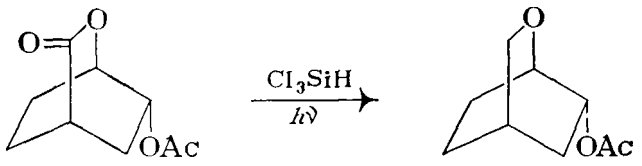
(141)



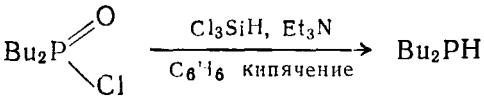
(142)



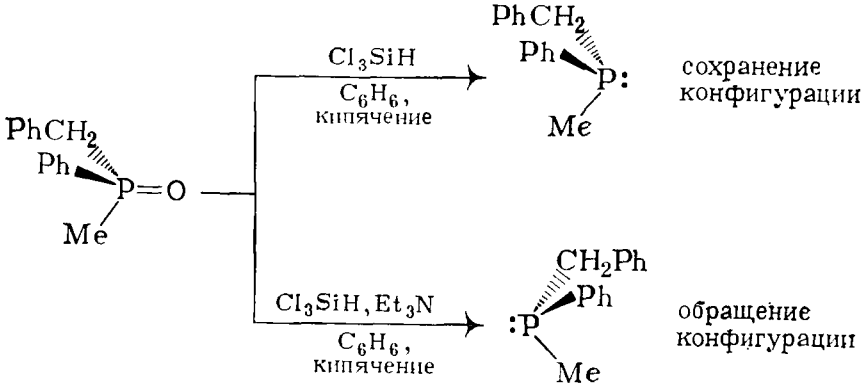
(143)



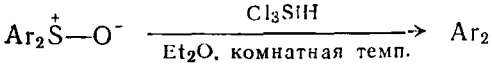
(144)



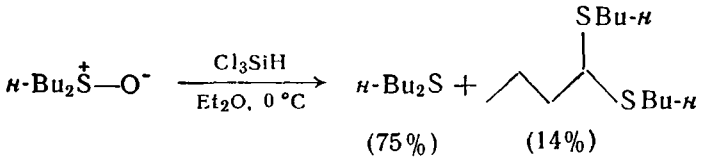
(145)



(146) (147)



(148)



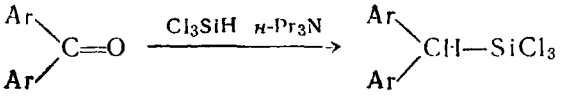
(149)

В некоторых реакциях каталитического гидрирования силаны выступают как доноры водорода {схемы (150) [159] и (151) [160]}.

$$RCl \xrightarrow[Pd/C]{Et_3SiH} RH \qquad R = Ar,\ ArCH_2 \tag{150}$$

$$RCOX \xrightarrow[Pd/C]{Et_3SiH} RCHO \qquad \begin{matrix} R = \text{первичный Alk, Ar} \\ X = Br,\ Cl \end{matrix} \tag{151}$$

При восстановлении трихлорсиланом в присутствии третичного амина обычно получаются соединения со связями C—Si {схемы (152)—(156)}. Эти реакции могут включать атаку трихлорсилил-аниона на органический субстрат, как упоминалось в разд. 13.3.3.1 [122].



(152)

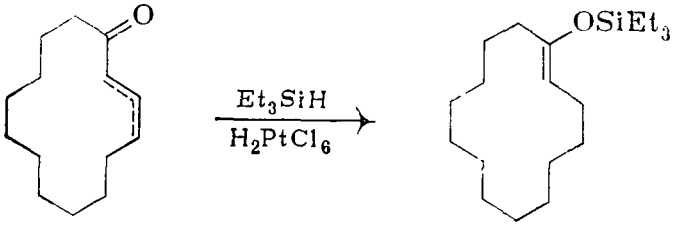
$$PhCHCl_2 \xrightarrow{Cl_3SiH,\ н\text{-}Pr_3N} PhCH(SiCl_3)_2 \tag{153}$$

$$RCOCl \xrightarrow{Cl_3SiH,\ н\text{-}Pr_3N} RCH(SiCl_3)_2 \qquad R = Alk \text{ или } Ar \tag{154}$$

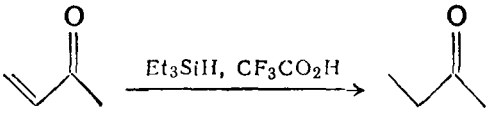
$$ArCO_2H \xrightarrow[н\text{-}Pr_3N]{Cl_3SiH} ArCH_2SiCl_3 \xrightarrow{KOH,\ MeOH} ArCH_3 \tag{155}$$

$$Cl_3CCO_2Me \xrightarrow{Cl_3SiH,\ н\text{-}Bu_3N} Cl_2CHCO_2Me \tag{156}$$

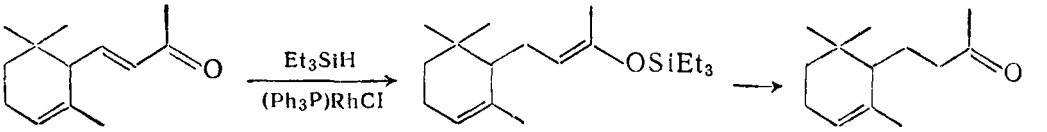
Наконец, отметим очень важную реакцию, уже упоминавшуюся ранее (см. разд. 13.3.3.2): каталитическое гидросилилирование, которое можно использовать для восстановления двойных связей в α,β-непредельных кетонах {схемы (157)—(159), соответственно по работам [147, 161, 162]}.



(157)



(158)



(159)

В некоторых случаях вместо обычно применяемых реагентов (Et_3SiH и Cl_3SiH) можно использовать полимерные силаны. Один из таких полимеров $RO(SiHMeO)_nR$, где $R = SiMe_3$, или

этильный аналог указанного строения получают гидролизом метил-(или этил-)дихлорсилана. В конце восстановления полимер образует гранулированный гель, который может быть легко отфильтрован. Например, такой полимер восстанавливает станноксаны {схема (160)}; образующиеся станнаны можно применять *in situ* для восстановления кетонов и альдегидов [163]. С использованием этого реагента можно провести и некоторые другие реакции восстановления описанного типа.

$$\left(\begin{array}{c}AcO\\|\\Bu_2Sn-\end{array}\right)_2O \xrightarrow[EtOH,\ кипячение]{[SiH(Me)O]_n} [Bu_2SnH_2] \xrightarrow{\{\}C=O} \{\}CHOH \qquad (160)$$

13.4. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ КРЕМНИЙ-КИСЛОРОД *

Соединения со связями кремний-кислород имеют важное значение в химии кремнийорганических соединений. Благодаря большой прочности этой связи ее образование часто протекает экзотермично. Так, замена какого-либо атома, относительно слабо связанного с кремнием, на кислород является движущей силой многих реакций. Реакции такого типа отдельно не рассматриваются в данном разделе, так как они довольно многочисленны и встречаются на протяжении всей главы. Основное внимание будет уделено соединениям, уже имеющим связь Si—O. Интересно, что, несмотря на прочность этой связи, она довольно легко расщепляется. Относительная легкость разрыва связи Si—O лежит в основе многих полезных химических превращений.

13.4.1. СИЛАНОЛЫ И СИЛОКСАНЫ

13.4.1.1. Простейшие силанолы и силоксаны

Очень осторожный гидролиз триметилхлорсилана (92) слабым основанием в разбавленном растворе при низкой температуре дает триметилсиланол (93) (т. кип. 98 °C). Это соединение медленно само по себе и быстро в присутствии основания или следов кислоты превращается в гексаметилдисилоксан (94) {схема (161)}. Силоксан (94) почти всегда образуется при гидролизе органических соединений, содержащих триметилсилильную группу. Он имеет т. кип. 100 °C и легко удаляется, но если требуется, может быть снова превращен в триметилхлорсилан (см. разд. 13.2.1.2).

$$\underset{(92)}{2Me_3SiCl} \xrightarrow[NaHCO_3]{H_2O} \underset{(93)}{2Me_3SiOH} \xrightarrow{H^+} \underset{(94)}{(Me_3Si)_2O} + H_2O \qquad (161)$$

Силанолы с бо́льшим числом углеродных атомов, такие как триэтилсиланол и трифенилсиланол, легко получают гидролизом

* См. [164].

соответствующих силоксанов или других производных (легче, чем триметилсиланол). Например, триэтилсиланол (т. кип. 154 °С) довольно устойчив к действию кипящей 0,1 н. HCl, но концентрированная HCl превращает его в гексаэтилдисилоксан (т. кип. 231 °С). Для превращения трифенилсиланола (т. кип. 151 °С) в гексафенилдисилоксан (т. кип. 226 °С) также требуется концентрированная кислота или кипячение (около 12 ч) в муравьиной кислоте. Силоксан из *трет*-бутилдиметилсиланола неизвестен. Несимметричные дисилоксаны могут быть получены, например, по схеме (162).

$$Et_3SiOH \xrightarrow[py]{Me_3SiCl} Et_3SiOSiMe_3 \qquad (162)$$

13.4.1.2. Силиконы *

Осторожный гидролиз диметилдихлорсилана (**95**) позволяет получить диол (**96**), который легко, в особенности в присутствии кислого катализатора, превращается в циклические олигомеры (**97**, $l = 3, 4, 5, 6$ и т. д.) наряду с линейным полимером (**98**) {схема (163)}.

$$\underset{\textbf{(95)}}{Me_2SiCl_2} \xrightarrow[NaHCO_3]{H_2O} \underset{\textbf{(96)}}{Me_2Si(OH)_2} \xrightarrow{H^+} \underset{\textbf{(97)}}{(Me_2SiO)_l} + \underset{\textbf{(98)}}{HO(Me_2SiO)_mH} \qquad (163)$$

$$\textbf{(97)} + \textbf{(98)} \xrightarrow[H^+]{(Me_3Si)_2O} Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3 \ \textbf{(99)} \qquad (164)$$

Добавление к этой смеси кислоты или основания вызывает перераспределение силоксановых связей и образование преимущественно линейных полимеров. Введение в смесь гексаметилдисилоксана приводит к линейному полимеру с концевыми триметилсилильными группами (**99**) {схема (164)}. Изменяя количество гексаметилдисилоксана, можно регулировать длину полимерной цепи. Для получения пространственного полимера с требуемой степенью сшивки к гидролизуемой смеси добавляют определенное количество метилтрихлорсилана. В полимерную цепь можно ввести и другие группы, но наиболее важны метильные и фенильные вследствие термической и химической стабильности получаемых полимеров.

Метилсиликоновые масла достаточно стабильны до 350—400 °С, они обладают водоотталкивающими свойствами и инертны по отношению к воде. Их вязкость мало изменяется с температурой, так же как дипольный момент и диэлектрические свойства. Все эти свойства полезны, но, к сожалению, силиконовые масла не смешиваются с углеводородными маслами (и многими органическими растворителями), и мало пригодны в качестве смазок для стальных подшипников. Масла, смазки, резины и каучуки,

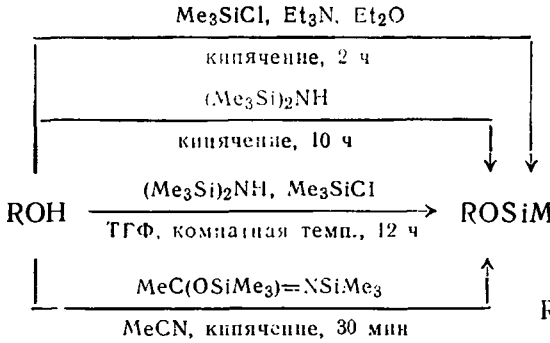
* См. [35].

получаемые путем сшивки полисилоксанов и введения различных добавок, используют в «гидравлических» системах, в антисклеивающих и водоотталкивающих составах, в изоляторах и многих других композициях [165].

13.4.2. АЛКИЛ- И АРИЛСИЛИЛОВЫЕ ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

13.4.2.1. Методы получения простых силиловых эфиров

Методики получения простых силиловых эфиров спиртов и фенолов, а также триметилсилиловых эфиров карбоновых кислот можно найти в книге Пирса [166]. Общие методы и типичные условия получения кратко суммированы на схеме (165) (см. также разд. 13.3.2.1, 13.3.4.1 и 13.6.2.1).

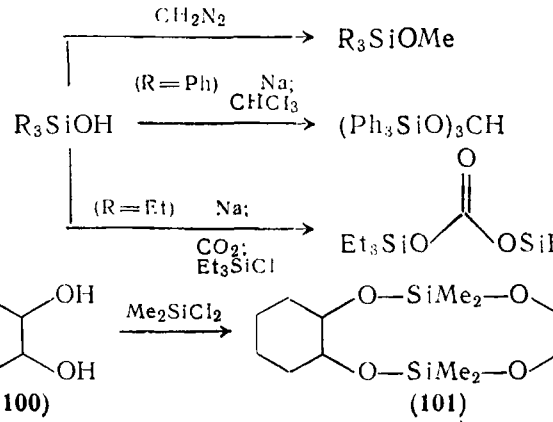


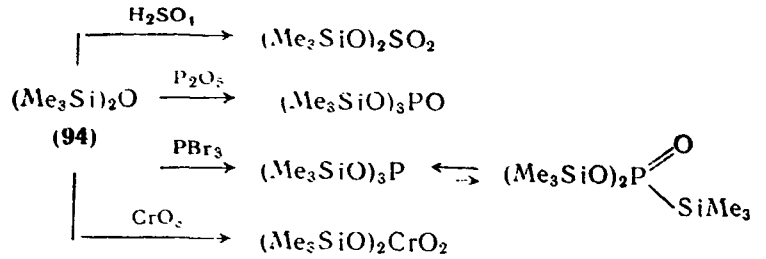
(165)

Очень редко силиловые эфиры получают из силанолов посредством образования связи углерод-кислород {схемы (166)—(168), соответственно по [167—169]}.

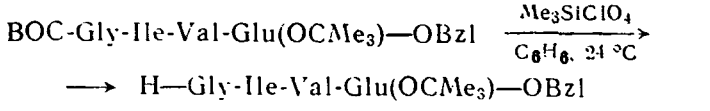
Вицинальные диолы, такие как пирокатехин и *цис-* или *транс*-циклогександиол-1,2 (**100**), могут давать циклические силиловые эфиры с диметилдихлорсиланом; необходимо помнить, что они могут превращаться в димерные эфиры, например (**101**) {схема (168а)} [170].

Силиловые эфиры большинства неорганических кислот получают из гексаметилдисилоксана (**94**) [164] {схема (169)} [171], однако триметилсилилперхлорат (**102**) получают из хлорсилана и перхлората серебра {схема (170)} [172].





(169)



(170)

(171)

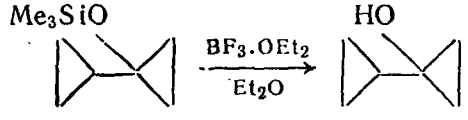
Перхлорат (102) — высокоселективный реагент для удаления защитной *трет*-бутоксикарбонильной (BOC) группы из пептидов {схема (171)}; *трет*-бутиловые и бензиловые эфиры при этом обычно не затрагиваются [173].

13.4.2.2. Физические характеристики простых силиловых эфиров

В простых и сложных триметилсилиловых эфирах нет взаимодействия за счет водородных связей, что имеет место в спиртах и карбоновых кислотах. Так, несмотря на возрастание молекулярной массы при образовании силилового эфира из спирта (или кислоты) не всегда происходит возрастание температуры кипения. Например, низшие спирты — метанол и этанол (но не пропанол и высшие гомологи), а также низшие кислоты — уксусная, пропионовая и масляная — все имеют более высокие точки кипения, чем их триметилсилиловые эфиры. Еще более ярко это проявляется в случае диолов и полиолов, среди которых даже гексаметиленгликоль имеет более высокую температуру кипения (на 15 °C), чем его бис(триметилсилиловый) эфир. Различие для глицерина еще выше (на 60 °C), а для глюкозы оно настолько велико, что возможна перегонка пентакис(триметилсилилового) эфира (т. кип. 117 °C при 0,1 мм рт. ст.). Таким образом, силиловые простые и сложные эфиры, в особенности таких соединений, как сахара, пептиды, полигидроксистероиды и антибиотики, почти всегда более удобны для газо-жидкостной хроматографии, чем свободные гидроксисоединения. Повышенная летучесть силильных производных используется также в масс-спектрометрии (где пики $M^+ - 15$ обычно сильны, а пики M^+ очень слабы). Наконец, силильные производные лучше растворимы в органических растворителях — факт, облегчающий проведение многих реакций даже в тех случаях, когда силильные группы непосредственно не участвуют в реакции.

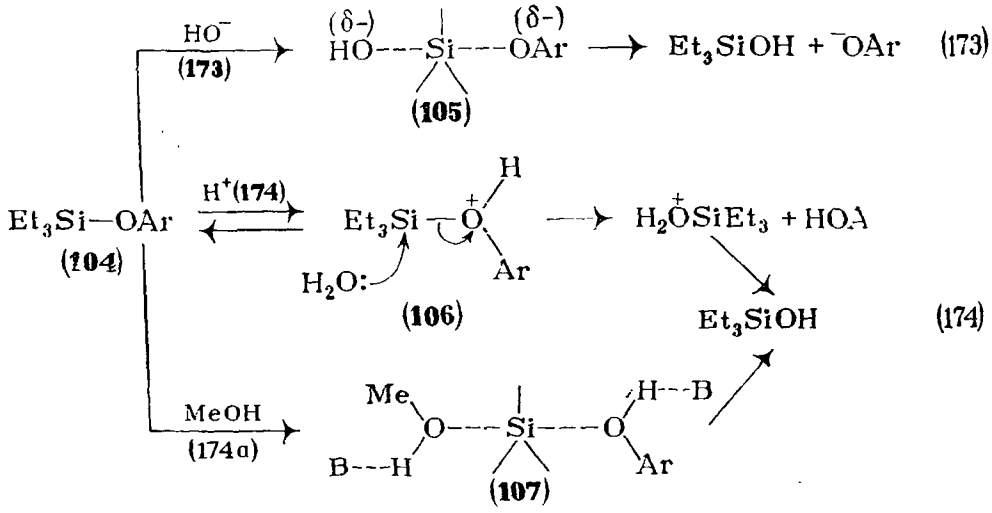
13.4.2.3. Реакции простых силиловых эфиров

Простые и сложные силиловые эфиры очень легко гидрализуются. Вместе с тем они иногда устойчивы к действию водных кислот. Это парадоксальное явление часто связано с тем, что простые силиловые эфиры практически нерастворимы в воде. Метанолиз почти всегда протекает очень быстро без катализатора или в присутствии кислоты (HCl) или основания (K_2CO_3). Силиловые эфиры карбоновых кислот гидролизуются легче, чем силилфениловые эфиры, а последние еще легче, чем алкилсилиловые эфиры. При наличии объемных групп, как, например, в случае эфиров третичных спиртов, гидролиз протекает медленно. Однако почти никогда не возникает трудностей при препаративном удалении силильных групп, связанных с атомом кислорода. Например, даже весьма неустойчивый циклопропанол (**103**) может быть выделен в очень мягких условиях {схема (172)} [174].



(**103**) (172)

Гидролиз фенилсилиловых эфиров, катализируемый основанием {схема (173)}, характеризуется положительным значением ρ [1,77 для (**104**)]; постулируется простой механизм бимолекулярного замещения (**105**). Гидролиз, катализируемый кислотой {схема (174)}, характеризуется небольшим отрицательным значением ρ [—0,5 для (**104**)], и в этом случае более вероятен механизм (**106**). Для метанолиза в нейтральной среде постулируется как общий основной, так и общий кислотный катализ (**107**) [175].

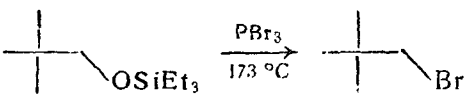


Силиловые эфиры расщепляются и другими нуклеофилами {см. разд. 13.2.1.2 и схему (175)}, но эти реакции редко исполь-

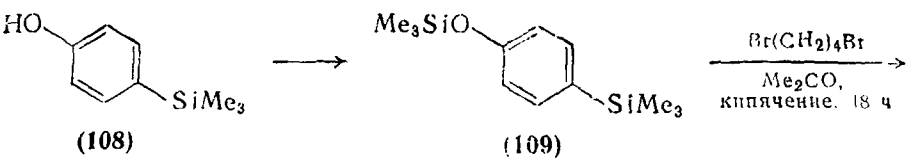
зуются в препаративных целях, так как галогениды более реакционноспособны, чем простые эфиры.

$$Et_3SiOEt \xrightarrow[100\ ^\circ C,\ 16\ ч]{PhMgBr} PhSiEt_3 \qquad (175)$$

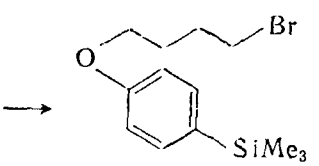
Силиловые эфиры используют в качестве О-нуклеофилов вместо соответствующих спиртов. Так, реакцию (176) [177] удается осуществить без неопентильной перегруппировки, поскольку не происходит выделения HBr. Аналогично, при алкилировании (**109**)→(**110**) {схема (177)} [176] удается избежать протодесилилирования арилсилана (**108**), которое легко протекает в присутствии кислоты. На схеме (178) приведен метод получения сульфонатов без использования основания [178]. Силиловые эфиры, но не свободные спирты, можно окислять посредством гидридного отщепления {схема (179)} [179].



(176)

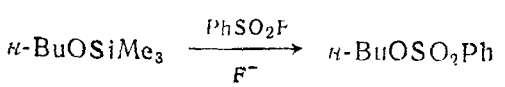


(**108**) (**109**)

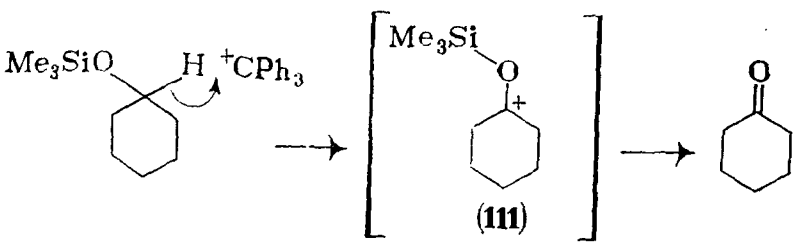


(**110**)

(177)

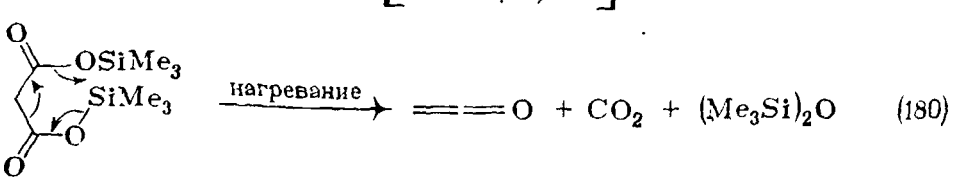


$$н\text{-}BuOSiMe_3 \xrightarrow[F^-]{PhSO_2F} н\text{-}BuOSO_2Ph \qquad (178)$$

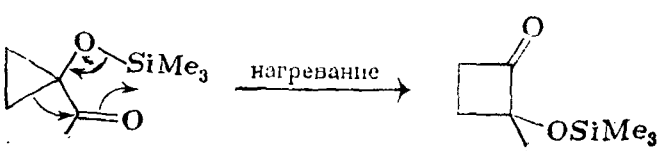


(**111**)

(179)

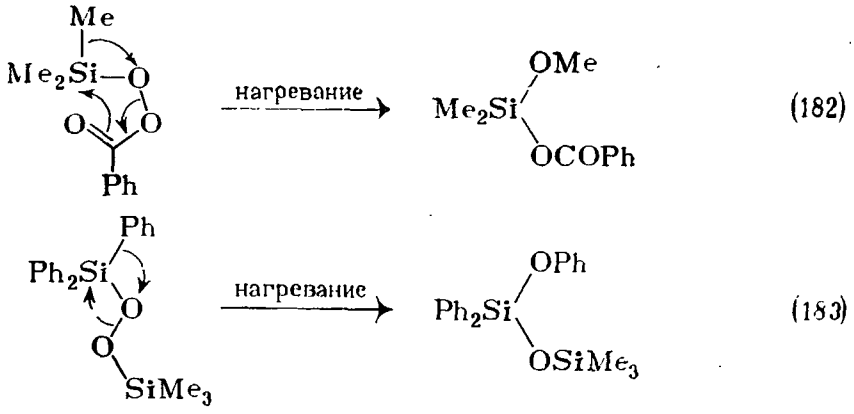


(180)



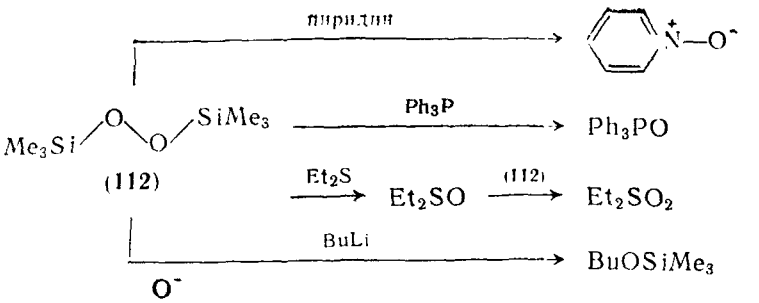
(181)

Некоторые простые и сложные силиловые эфиры используются в процессах элиминирования, например по схеме (180) [180], и при проведении различных перегруппировок {схемы (181)—(183), соответственно по [181—183]}.

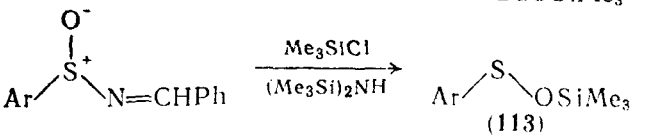


13.4.3. СИЛИЛЬНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ГРУППИРОВКИ ДЛЯ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИЙ

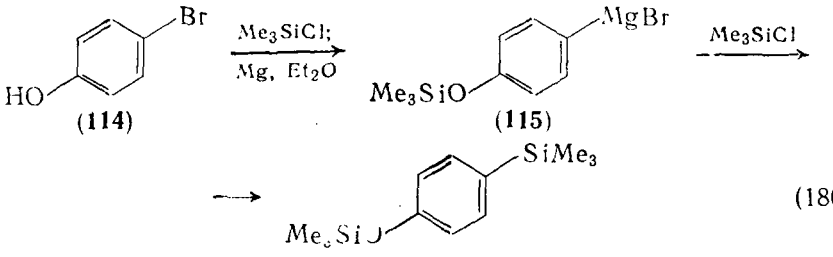
Благодаря легкости образования и гидролитического расщепления связи Si—O соединения кремния применяются для защиты функциональных групп. Чаще всего используется триметилсилильная защита, что иллюстрируется схемами (184) — (194). Из этих примеров выводят следующее: (а) триметилсилилпероксид (**112**) является эквивалентом пероксида водорода и полезным O-электрофилом; (б) получение сульфенилового эфира (**113**) — у. обный путь для последующих превращений этих очень реакционноспособных соединений; (в) силилирование фенола (**114**) делает его способным образовывать реагент Гриньяра (**115**), что невозможно при наличии свободной гидроксильной группы; (г) силиловый эфир (**116**) дает эпоксид, конфигурация которого отличается от конфигурации эпоксида, полученного непосредственно из спирта (**117**); (д) C-нуклеофил (**119**) атакует атом бора соединения (**118**) без нарушения силильной защиты, хотя такие реагенты способны расщеплять простые силиловые эфиры (если нет более реакционноспособных групп); (е) очень чувствительная кислота (**120**) получена благодаря легкости удаления силильной защитной группы; (ж) (1,3)-Сдвиг по схеме (190) и винилциклопропан-циклопентеновая перегруппировка по схеме (191) протекают более гладко, если применяется силильная защита; (з) реагент (**121**) лучше использовать с силильной, чем с углеродной защитой; (и) аналогично, применение реагента (**122**) облегчает алкилирование, а образующийся силиловый эфир енола (**123**) способен претерпевать внутримолекулярную реакцию Дильса-Альдера {схема (194)}.



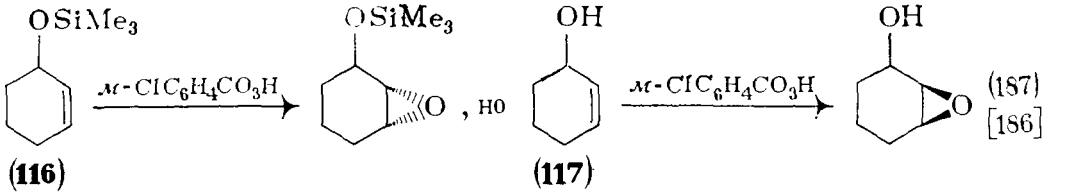
(184) [184]

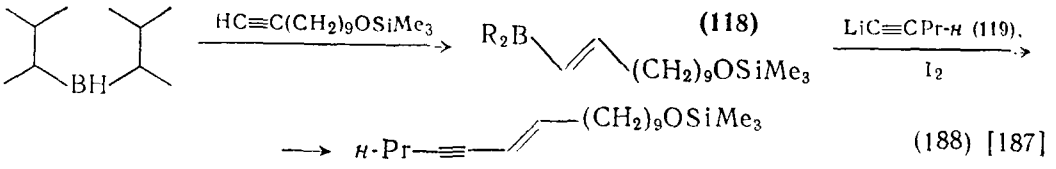


(185) [185]

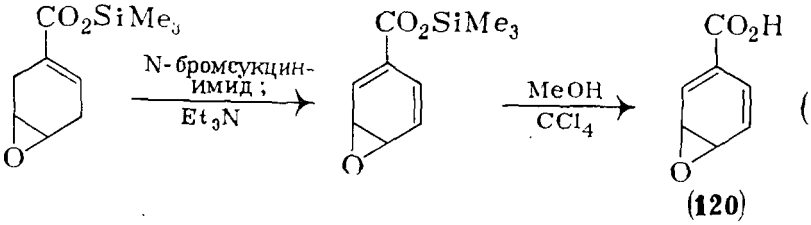


(186) [176]

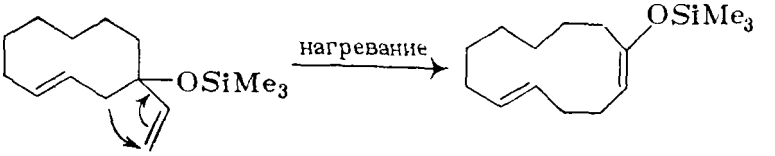




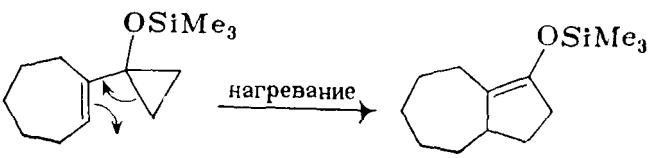
(188) [187]



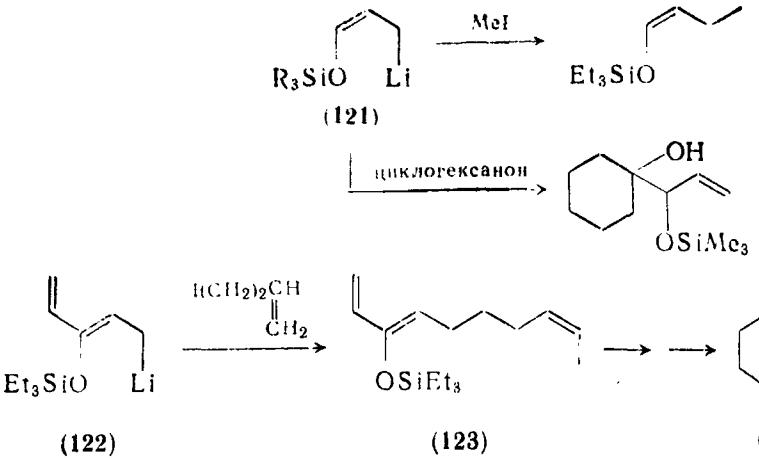
(189) [188]



(190) [189]



(191) [190]



Вместе с тем высокая чувствительность триметилсилильной группы к гидролизу, к атаке многими нуклеофилами, а также к гидрогенолизу [194] ограничивает ее использование. Поэтому применяют пространственно более затрудненные силильные группы, такие как триэтилсилильная, трибензилсилильная [195] и триизопропилсилильная [196], но лучшей является *трет*-бутилдиметилсилильная группа, введенная Сторком [197]. Она более устойчива к гидролизу, чем триметилсилильная (в $2 \cdot 10^4$ раз для фениловых эфиров [198]), и выдерживает в соответствующих соединениях такие реакции, как гидрогенолиз [34], мезилирование [199], фосфорилирование [200], восстановление диизобутилалюминийгидридом [34], окисление хромовой кислотой в пиридине [201, 202] или тетроксидом рутения [202], обработку *трет*-бутоксидом калия в диметилформамиде [203], реагентами Гриньяра [202] и медьорганическими реагентами [204], реагентом Виттига [34] и литием в жидком аммиаке [202]. Значение этой защитной группы сильно возросло, после того как Кори показал [34], что она может быть введена в спирты в присутствии имидазола как катализатора, а затем легко удалена при действии фторид-иона {схема (195)}. Фторид-ион является очень сильным нуклеофилом по отношению к кремнию, так как при этом образуется исключительно прочная связь, но он обладает низкой нуклеофильностью по отношению к большинству функциональных групп (хотя иногда выступает как основание в апротонных растворителях и взаимодействует с фосфатами). По этой причине *фторид-ион высоко селективен при снятии силильной защиты.*

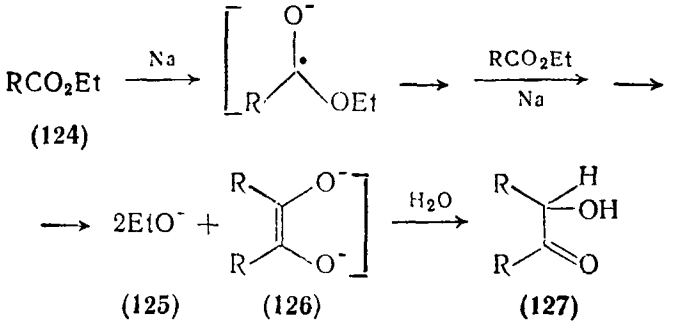
$$ROH \xrightarrow[\text{имидазол}]{\text{трет-BuMe}_2\text{SiCl (16)}} ROSiMe_2Bu\text{-трет} \xrightarrow[\text{ТГФ}]{Bu_4N^+F^-} ROH \qquad (195)$$

Тритилдиметилсилильные производные, обычно являющиеся кристаллическими веществами, немного более устойчивы по отношению к кислотам, чем *трет*-бутилдиметилсилильные соединения. К сожалению, они расщепляются при действии оснований с

образованием трифенилметана {см. разд. 13.7.6.2, схема (539)}. В данном случае, несмотря на пространственные затруднения, легче расщепляется связь Si—C, чем связь Si—O [205]. Более стабильна как к кислотам, так и к основаниям *трет*-бутилдифенилсилильная группа [206].

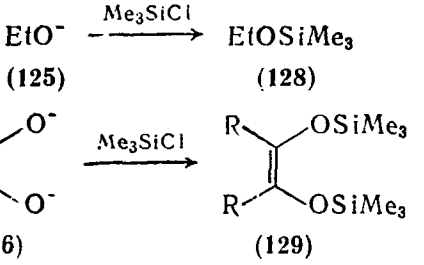
13.4.4. АЦИЛОИНОВАЯ РЕАКЦИЯ

Очень важный и специфический случай использования триметилсилильной защиты связан с ацилоиновой реакцией, при проведении которой при обычных условиях образуется этоксид-ион (125). Если группа R в исходном соединении (124) содержит α-водородный атом, то протекает конденсация Кляйзена (или Дикмана), катализируемая этоксид-ионом, и ацилоин (127) получается с низким выходом.



(124) (125) (126) (127) (196)

Простая и весьма полезная модификация этой реакции, введенная в практику Рюлманом [207], состоит в применении избытка триметилхлорсилана. В первую очередь он реагирует {схема (197)} с этоксид-ионом (по мере его образования), связывая его в инертный силиловый эфир (128), благодаря чему подавляется конденсация Кляйзена. Последующее силилирование дианиона (126) приводит к непредельному диэфиру (129) {схема (198)}; этот диэфир находит и самостоятельное применение (см. разд. 13.4.5.2 и 13.4.5.3).

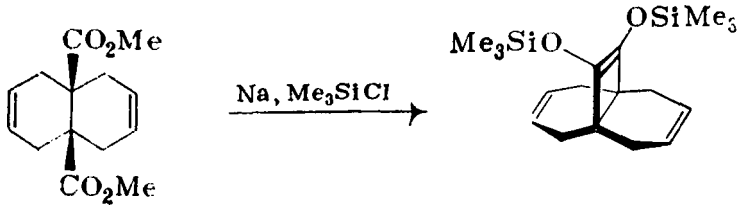


(125) (128) (197)

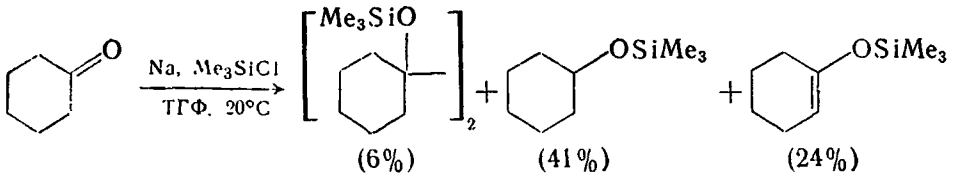
(126) (129) (198)

Эта реакция оказалась особенно полезной в синтезе циклических ацилоинов, в частности содержащих четырехчленные циклы {схема (199)} [208]. Применение триметилхлорсилана в ацилоино-

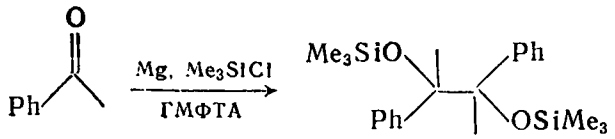
вой реакции служит теперь стандартным приемом.



(199)



(200)



(*RR*, *SS*: *RS* = 1 : 1) (201)

(88%)

Те же проблемы возникают при получении пинаконов из кетонов; в данном случае даже при добавлении триметилхлорсилана обычно получают несколько продуктов {схема (200) [207], см. также разд. 13.7.1}. Однако в ряде случаев реакция идет гладко {схема (201)} [209].

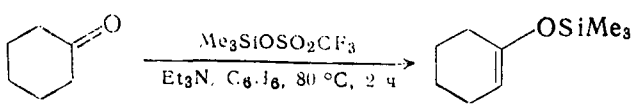
13.4.5. СИЛИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ЕНОЛОВ*

Промежуточными продуктами многих реакций альдегидов и кетонов являются енолы или енолят-анионы, но обычно их нельзя выделить. Силиловые эфиры енолов — хорошие эквиваленты неустойчивых свободных енолов; эти соединения широко используются в органическом синтезе.

13.4.5.1. Методы получения силиловых эфиров енолов

Обычный метод получения силиловых эфиров енолов — силилирование енолов и енолят-ионов, которое почти всегда протекает как О-силилирование, а не как С-силилирование. Некоторые типичные примеры приведены на схемах (202)—(211).

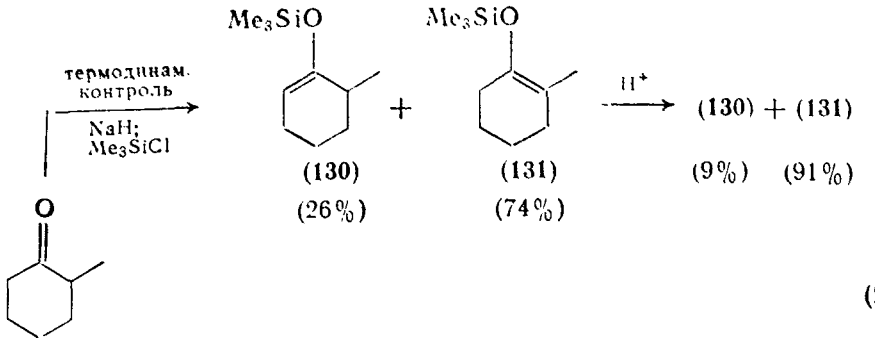
Реакции с кетонами



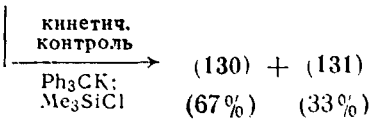
(84%)

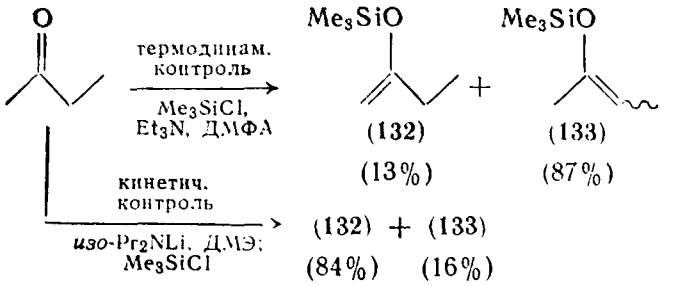
(202) [211]

* См. [210].

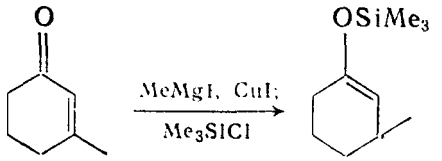


(203) [197]

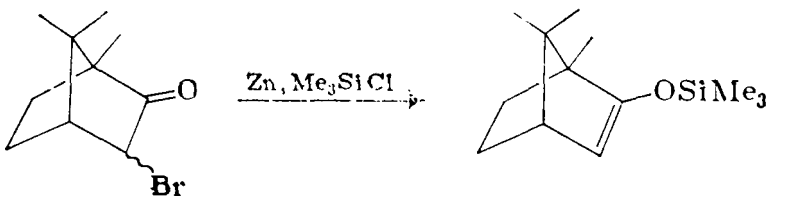




(204) [212]

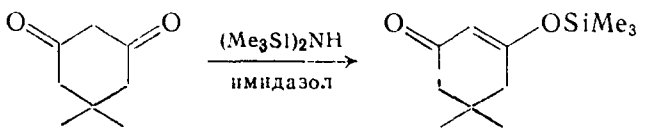


(205) [213]

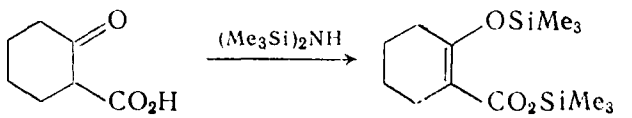


(206)

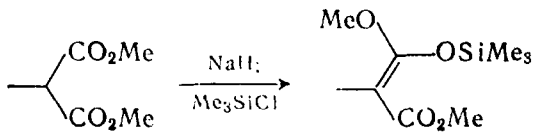
Реакции с β-дикарбонильными соединениями



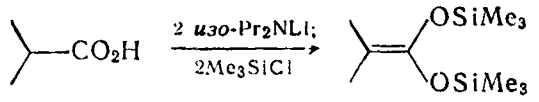
(207) [215]



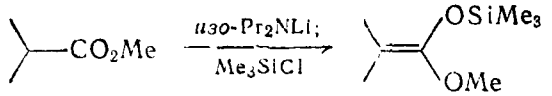
(208) [216]



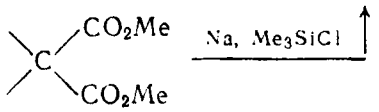
(209) [217]



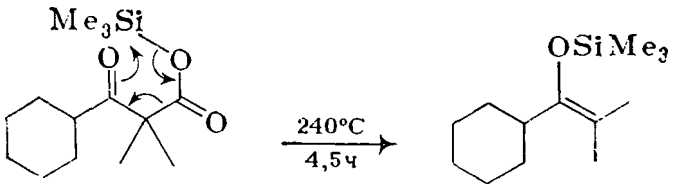
(210) [218]



(211) [217]

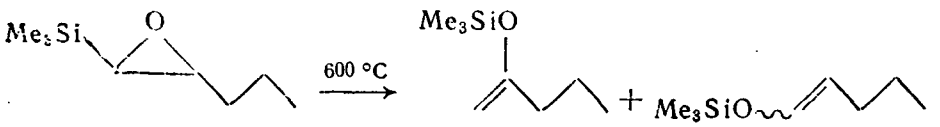


Методы получения эфиров енолов, приведенные на схемах (203) и (204), показывают, как, используя термодинамический или кинетический контроль, можно синтезировать преимущественно тот или другой изомер. Реакции, представленные схемами (205) и (206), демонстрируют два других пути синтеза некоторых силиловых эфиров. Важный метод получения эфиров специфических енолов — пиролиз силиловых эфиров β-кетокарбоновых кислот {схема (212)} [219]. Другие пути получения эфиров енолов включают гидросилилирование α,β-ненасыщенных кетонов (см. разд. 13.3.4.3), пиролиз эпоксисилана {схема (213)} [220] или его обработку бромидом магния {схема (214)} [221]. О получении других продуктов в этой реакции см. разд. 13.7.5 и 13.7.9.3, а также реакцию по схеме (215) [222].



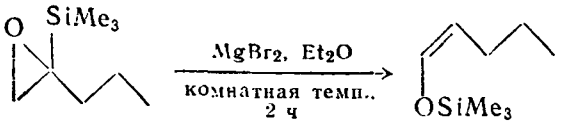
(134) (99%)

(212)



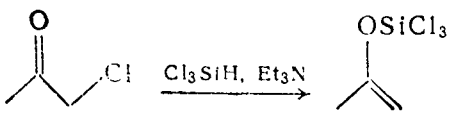
(57%) (15%)

(213)



(82%)

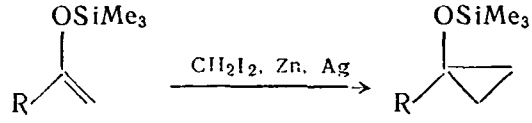
(214)



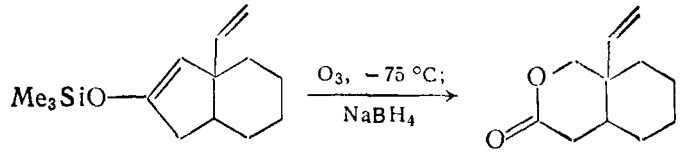
(215)

13.4.5.2. Применение силиловых эфиров енолов в синтезе

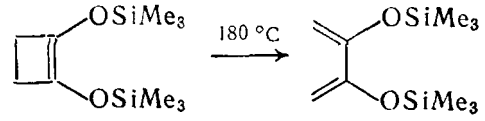
Силильная группа стабилизует енольную функцию, благодаря чему могут быть проведены реакции по двойной связи {схемы (216) [181] и (217) [223]} или такие реакции, в которых двойная связь енолов выступает как составная часть диеновой системы {схемы (218) [224] и (219) [225]}; в случае диена (135) наблюдается более высокая региоселективность, чем при использовании соответствующего этилового эфира енола. Непредельные силиловые эфиры енолов способны претерпевать перегруппировку Кляйзена-Коупа {схема (220)} [226], которая в отдельных случаях протекает с высокой стереоселективностью {схема (221)} [227].



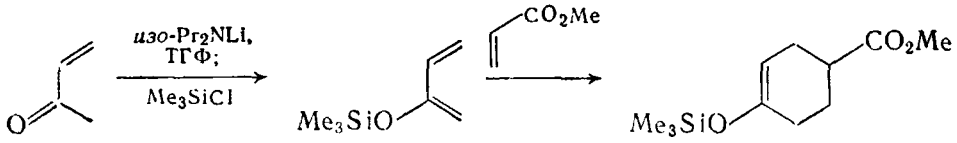
(216)



(217)

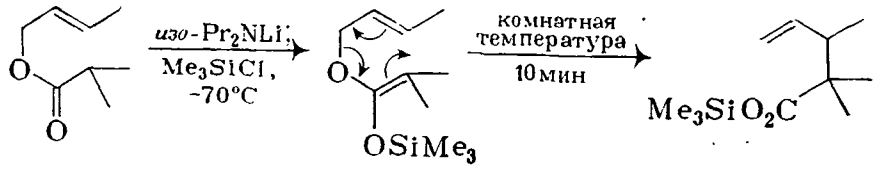


(218)

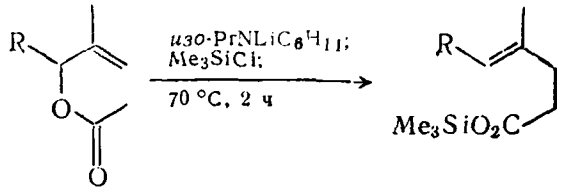


(135)

(219)



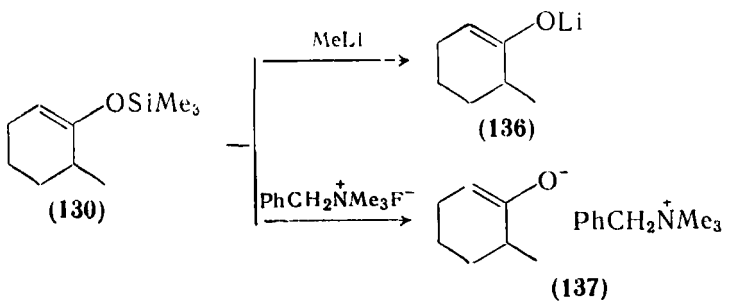
(220)



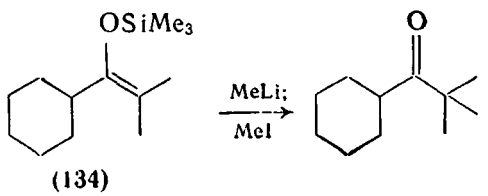
(221)

Силиловые эфиры енолов достаточно стабильны, и соответствующие их смеси можно разделять традиционными методами,

например газовой хроматографией. Поэтому силилирование используется в аналитических целях. Так, силилирование смеси енолятов, получающихся из несимметричного кетона с последующей газовой хроматографией,— обычный метод определения соотношения образующихся енолятов [212]. Силилирование используется также для препаративных целей, поскольку оно дает возможность выделить и очистить эфир енола, например эфир (130)— методом газовой хроматографии, а эфир (134) — посредством региоселективного синтеза. Обработка силилового эфира метиллитием или фторид-ионом {схема (222)} приводит к индивидуальному литиевому (136) [197] или аммониевому еноляту (137) [228], которые можно далее использовать в синтезе, например по схеме (223) [219]. Таким образом, силилирование — один из методов генерирования енолятов определенного строения. Раньше для этой цели использовались енолацетаты, однако при взаимодействии енолацетата с метиллитием наряду с енолятом образуется один эквивалент *трет*-бутоксида лития, который может вызывать осложнения на последующих стадиях. При использовании силилового эфира побочным продуктом служит совершенно инертный тетраметилсилан.



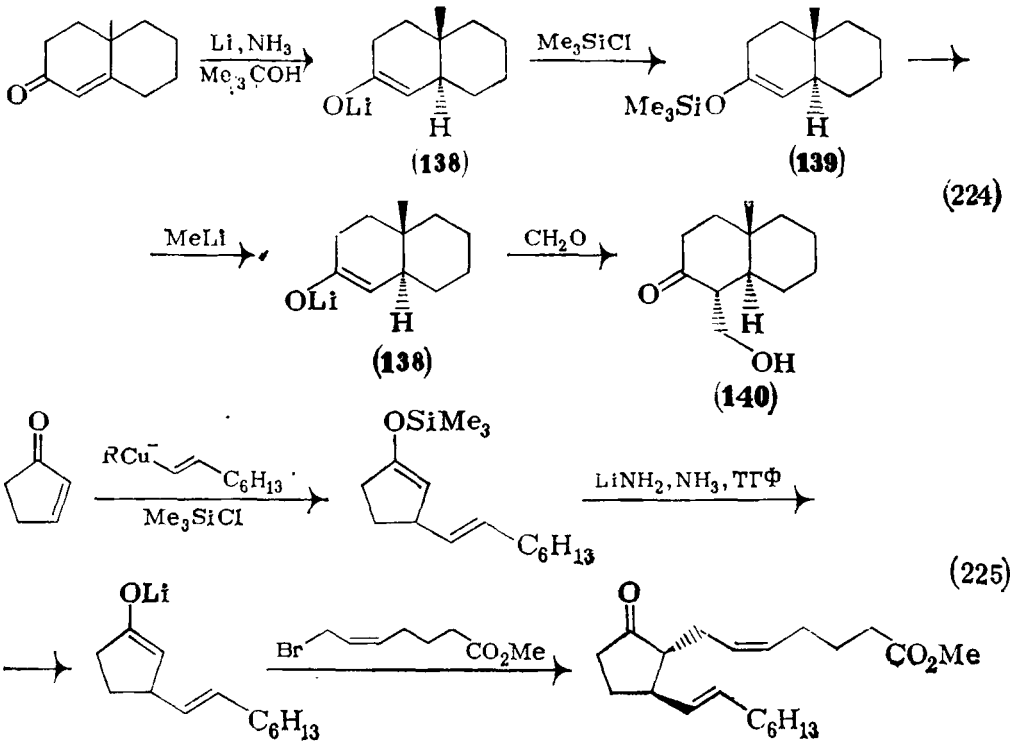
(222)



(223)

Когда енолят-ион служит продуктом одной из стадий химической последовательности, как, например, при синтезе (140) из (138) {схема (224)}, то последний иногда лучше сначала превратить в силильное производное, (138)→(139), а затем регенерировать, (139)→(138), для использования в следующей реакции. Эта процедура дает возможность очистить енолят от нежелательных примесей (в этом примере от образовавшегося *трет*-бутоксида лития [229]). На схеме (225) приведен другой пример силилирования и последующей регенерации енолят-иона, проводимых с целью отделения силилированного енола от медьфосфи-

тового комплекса, образовавшегося на стадии алкилирования [230].



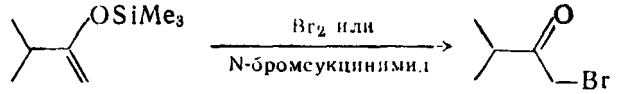
13.4.5.3. Силиловые эфиры енолов как С-нуклеофилы

В реакции с сильными электрофилами силиловые эфиры енолов могут использоваться непосредственно без превращения в соответствующие еноляты. Очень приближенно можно считать, что силиловый эфир енола обладает такой же нуклеофильностью, как и соответствующий енол. Ниже приведены примеры реакций электрофилов различного типа с силилированными енолами. Основное преимущество использования силиловых эфиров енолов обусловлено тем, что процесс не осложняется образованием равновесной смеси енолов, получающихся из исходного и конечного кетонов. Реакции с галоген-, О-, N и S-электрофилами приводят к α-функционально-замещенным кетонам (и альдегидам) {схемы (226) — (234)}. Реакция с С-электрофилами приводят к β- {схемы (236)—(240)}, γ-{схема (241)} и δ-функционализованным {схемы (242) и (243)} кетонам. Приведенные примеры иллюстрируют специфическую альдольную конденсацию {схемы (236)—(238)}, реакции Манниха {схема (240)} и Михаэля {схема (242)} [246]. Региоселективно протекает алкилирование по схемам (243), (243а) [247], и это удивительно, поскольку еноляты не алкилируются *трет*-алкилгалогенидами.

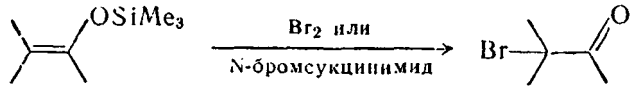
Циклопропанирование силиловых эфиров енолов ведет к α-бромвинилкетонам {схема (244)} [248].

Реакции с гетероатомными электрофилами

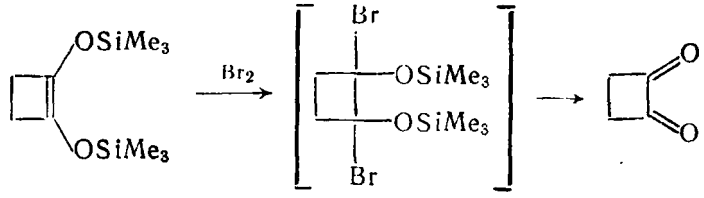
Галогенирование



(226)

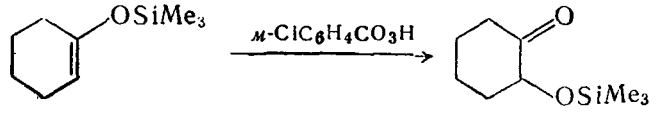


(226а) [231]

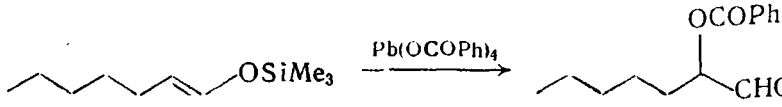


(227) [232]

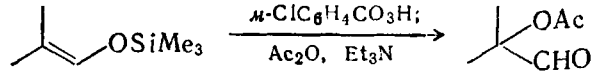
Реакции с О-электрофилами



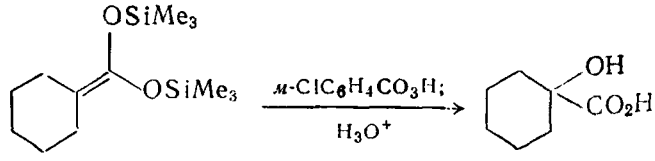
(228) [233]



(229) [234]



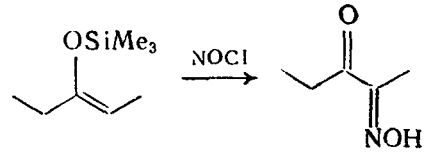
(230) [235]



(231) [236]

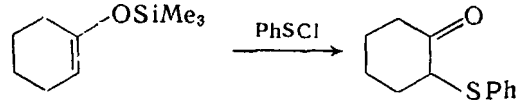
[Реакция с озоном приведена на схеме (217)]

Реакции с N-электрофилами

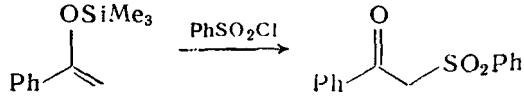


(232) [237]

Реакции с S-электрофилами

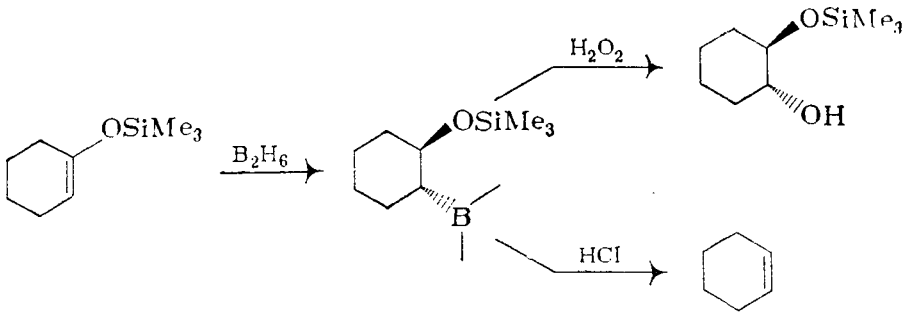


(233) [238]



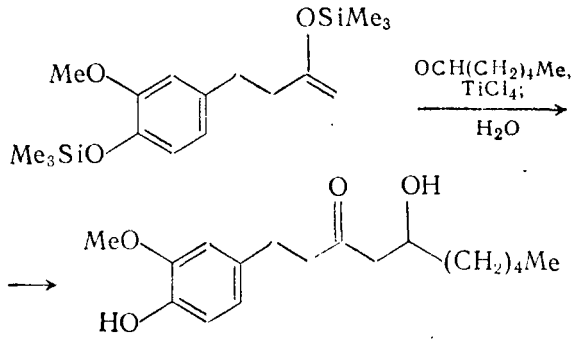
(234) [239]

Гидроборирование



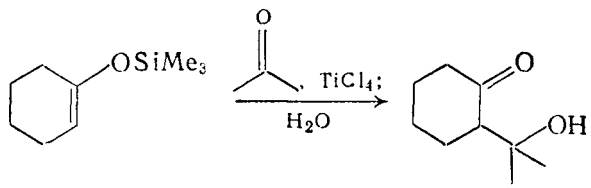
(235)
[240]

Реакции с С-электрофилами

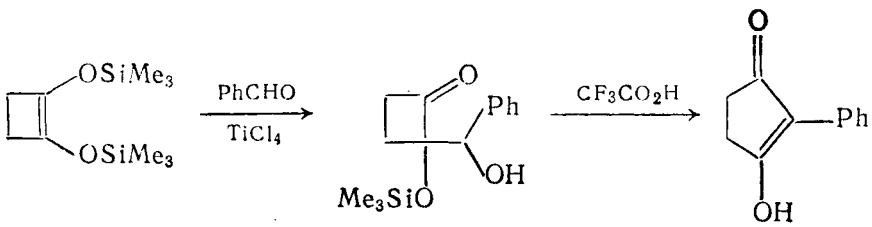


(236) [241]

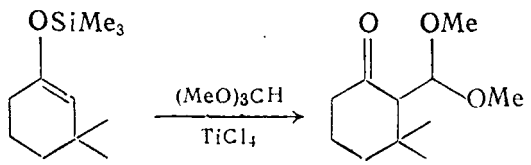
джинджерол



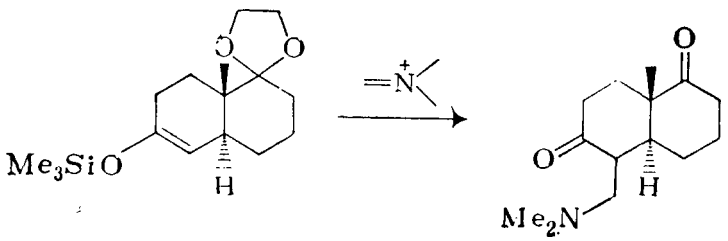
(237) [242]



(238) [243]

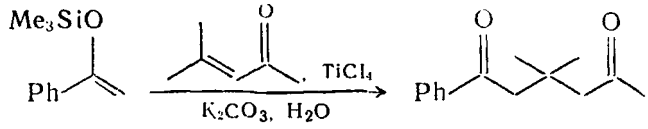


(239) [213]

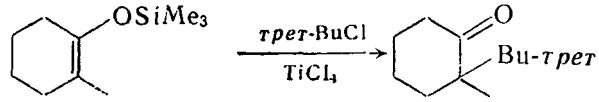


(240)
[244]

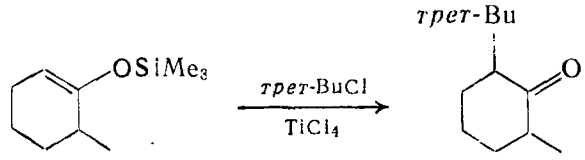
(241) [245]



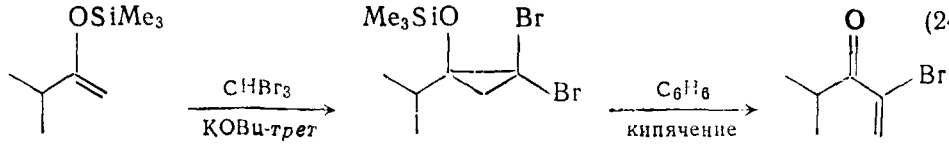
(242) [246]



(243)



(243а) [247]

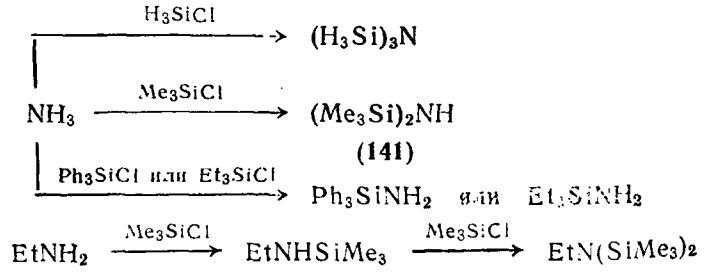


(244) [248]

13.5. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ КРЕМНИЙ-АЗОТ

13.5.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ*

Соединения со связью кремний-азот получают обычно теми же методами, что и соединения со связью кремний-кислород. Например, амины легко реагируют с хлорсиланами, причем степень их силилирования определяется главным образом тем, насколько пространственно затруднены конечные продукты. Так, аммиак трисилилируется при действии хлорсилана {схема (245)}, дисилилируется триметилхлорсиланом {схема (246)} и в основном моносилилируется хлортриэтилсиланом или трифенилхлорсиланом {схема (247)}. Этиламин подвергается преимущественно моносилилированию при действии триметилхлорсилана; можно осуществить и полное силилирование этиламина, проводя реакцию при нагревании {схема (248)}.



(245)

(246)

(247)

(248)

* См. [249].

При проведении этих реакций никогда не возникает осложнений из-за образования четвертичных солей, так как равновесие (249) сильно смещено влево, а те немногие соли, которые удалось изолировать, например (**142**) — это соли, в которых противоион обладает слабой нуклеофильностью по отношению к кремнию [250].

$$Me_2NSiMe_3 + Me_3SiCl \rightleftharpoons Me_2\overset{+}{N}(SiMe_3)_2 + Cl^- \qquad (249)$$

$$Me_2NSiMe_3 + HCo(CO)_4 \longrightarrow Me_2\overset{+}{N}HSiMe_3\ {}^-Co(CO)_4 \qquad (250)$$

(**142**)

В случае доступных аминов применяют избыток амина для связывания образующейся соляной кислоты. В случае труднодоступных аминов для этой цели обычно используют триэтиламин или пиридин. Другой метод основан на реакции переаминирования {схема (251)}, когда низкокипящий амин (обычно аммиак) отгоняется по мере его образования. Триметилсилиламин (**143**) можно получить обменной реакцией {схема (252)} при низкой температуре [251], но при нагревании он диспропорционирует с образованием гексаметилдисилазана (**141**) и аммиака. Нонаметилтрисилазан (**144**) можно получить только силилированием металлического производного гексаметилдисилазана {схема (253)}. Этот метод обычно используют для силилирования пространственно затрудненных аминов {схема (254)} [252]

$$н\text{-}BuNH_2 + (Me_3Si)_2NH \longrightarrow н\text{-}BuNHSiMe_3 + NH_3 \qquad (251)$$

(**141**)

$$NH_3 + Me_3SiNMe_2 \underset{}{\overset{-30\ °C}{\rightleftharpoons}} Me_2NH + Me_3SiNH_2 \overset{\text{комнатная темп.}}{\rightleftharpoons} (\mathbf{141}) + NH_3 \qquad (252)$$

(**143**)

$$(Me_3Si)_2NH \xrightarrow{BuLi} (Me_3Si)_2NLi \xrightarrow{Me_3SiCl} (Me_3Si)_3N \qquad (253)$$

(**144**)

$$трет\text{-}BuNH_2 \xrightarrow[Me_3SiCl]{BuLi;} трет\text{-}BuNHSiMe_3 \xrightarrow[Me_3SiCl]{BuLi;} трет\text{-}BuN(SiMe_3)_2 \qquad (254)$$

Гидразин [253] и гидроксиламин [254] можно силилировать постадийно {схемы (255) и (256)}. Силилазиды, цианаты и тиоцианаты получают обычными методами {схемы (257) [255] и (258), (259) [256]}.

$$NH_2NH_2 \xrightarrow{Me_3SiCl} Me_3SiNHNH_2 \xrightarrow{Me_3SiCl,\ py} Me_3SiNHNHSiMe_3 \xrightarrow{Me_3SiCl,\ py}$$

$$\longrightarrow (Me_3Si)_2NNHSiMe_3 \xrightarrow[Me_3SiCl]{BuLi;} (Me_3Si)_2NN(SiMe_3)_2 \qquad (\mathbf{255})$$

$$NH_2OH \xrightarrow{Me_3SiCl} NH_2OSiMe_3 \xrightarrow{Me_3SiCl,\ Et_3N} Me_3SiNHOSiMe_3 \xrightarrow{BuLi}$$

$$\longrightarrow Me_3SiNOSiMe_3 \rightleftharpoons (Me_3Si)_2NOLi \xrightarrow{Me_3SiCl} (Me_3Si)_2NOSiMe_3 \qquad (256)$$

$$\quad\ \ Li \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (\mathbf{145})$$

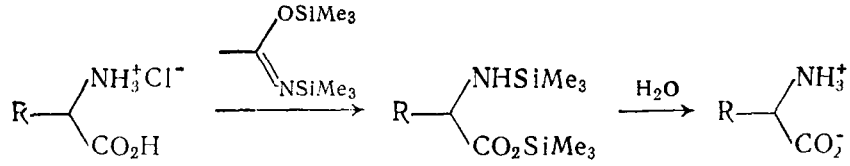
$$NaN_3 \xrightarrow{Me_3SiCl} Me_3SiN_3 \quad (257)$$
(146)

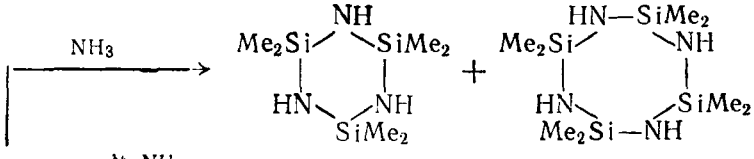
$$NH_4NCO \xrightarrow{Me_3SiCl} Me_3SiNCO \quad (258)$$
(147)

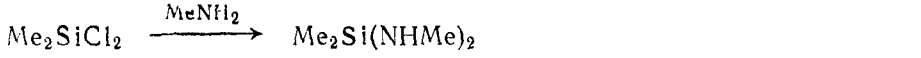
$$NH_4NCS \xrightarrow{Me_3SiCl} Me_3SiNCS \quad (259)$$

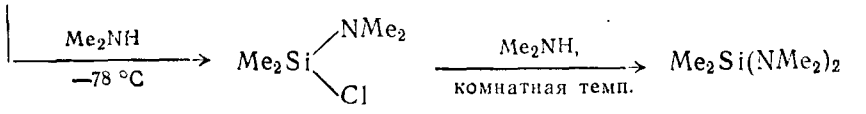
Силилирование гидрохлоридов аминокислот с последующим гидролизом — удобный путь выделения свободных аминокислот {схема (260)}. В этом случае не возникает затруднений, обусловленных образованием неорганических солей, что неизбежно при использовании для этой цели обычных оснований [257].

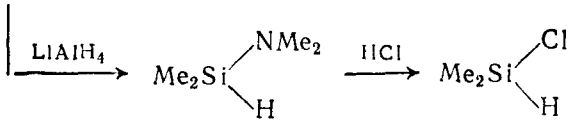
Дихлорсиланы дают с аммиаком циклические соединения, с первичными аминами они образуют диаминосиланы {схемы (261) и (262)} [249]. Циклическим и полимерным соединениям со связями Si—N посвящено большое число исследований [258].


(260)


(261)


(262)


(263)

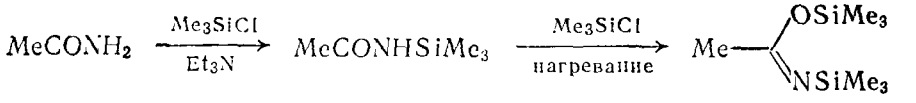

(264)

(148)

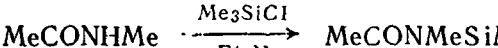
Реакция диметилдихлорсилана с вторичными аминами {схема (263)} [259] может быть остановлена на полпути: образующийся интермедиат можно использовать для получения диметилхлорсилана (148) {схема (264)}. Соединение (**148**) не удается получить прямым путем — неполным восстановлением диметилдихлорсилана.

Моносилилирование амидов протекает легко. Обычные продукты этой реакции — *N*-силилпроизводные, например (**149**) и (**151**) по схемам (265), (266) [260]. Дисилилирование первичных

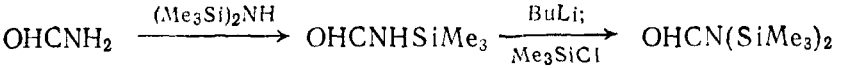
амидов {схема (265)} требует несколько более жестких условий, но также протекает довольно гладко. В этом случае обычно получаются *N*,*O*-производные, например (**150**), за исключением формамида, который дает *N*,*N*-производное (**152**) {схема (267)} [261]. Иначе реагируют *N*-галогенамиды {схема (268)} [262] и некоторые циклические ароматические «амиды», такие как α-пиридон {схема (269)}, который дает *O*-силиловый эфир (**154**). Очевидно, что направленность силилирования определяется тонким балансом нескольких факторов: ароматичностью, перекрыванием амидных орбиталей и относительной прочностью связей Si—N и Si—O.



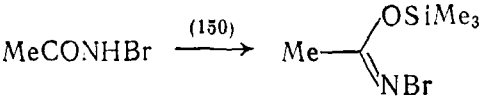
(**149**) (**150**) (265)



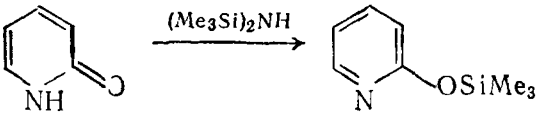
(**151**) (266)



(**152**) (267)

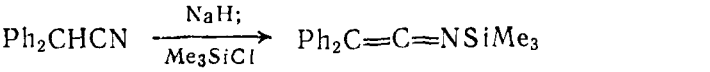


(**153**) (268)

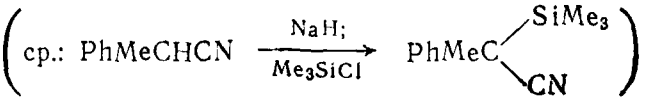


(**154**) (269)

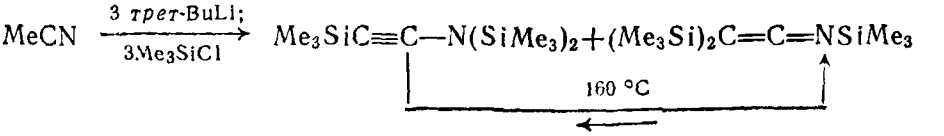
Метод синтеза более сложных силиламинов, содержащих функциональные группы, основан на замещении металла в *N*-металлических производных {схемы (270), (270а) [263], схемы (271) — (273), соответственно по [264—266]}.



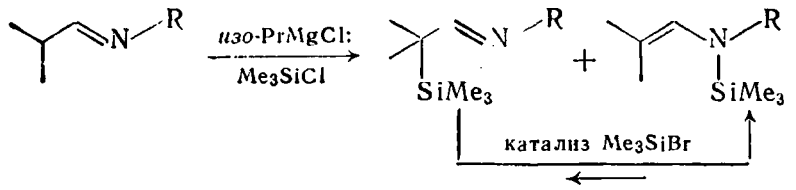
(270)



(270а)



(271)

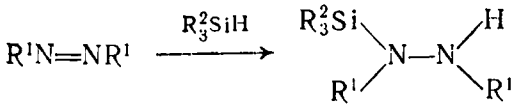


(272)

$$MeN_3 \xrightarrow[Me_3SiCl]{MeMgI;} MeN{=}N{-}NMeSiMe_3 \qquad (273)$$

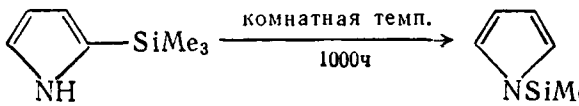
Известно еще несколько методов получения соединений со связью Si—N, среди которых можно отметить гидросилилирование и другие реакции и перегруппировки {схемы (274) — (281)}:

$$R^1_2NH \xrightarrow[(Ph_3P)_3RhCl]{R^2_3SiH} R^1_2NSiR^2_3 \qquad (274)\ [267]$$



$R^1 = EtO_2C$, Ph или Me_3Si (275) [268, 269]

$$EtO_2CN_3 \xrightarrow{\text{нагревание}} [EtO_2CN:] \xrightarrow{Et_3SiH} EtO_2CNHSiEt_3 \qquad (276)\ [270]$$



(277) [271]

$$Ph_3SiONa \xrightarrow{ClCN} Ph_3SiOCN \rightleftarrows Ph_3SiNCO \qquad (278)\ [256]$$

(155)

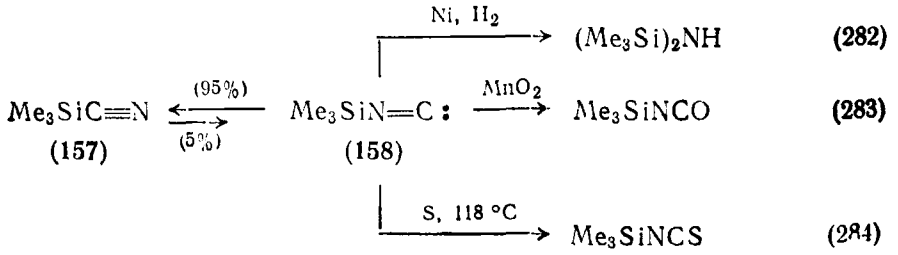
$$Ph_3SiSNa \xrightarrow{ClCN} Ph_3SiSCN \rightleftarrows Ph_3SiNCS \qquad (279)\ [256]$$

(156)

$$(Me_3Si)_2CN_2 \xrightarrow[\text{нагревание}]{CuSO_4} Me_3SiN{=}C{=}NSiMe_3 \qquad (280)\ [272]$$

$$Ph_3SiLi \xrightarrow{NOCl} Ph_3SiNO \qquad (281)\ [273]$$

В реакции по схеме (281) кремний служит нуклеофильным, а азот — электрофильным компонентами.



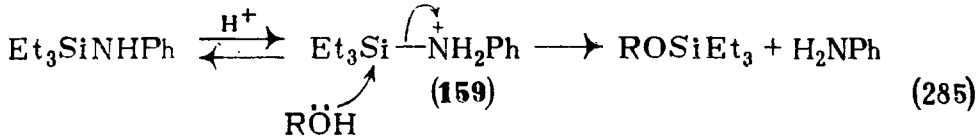
Интересным примером перегруппировки является равновесие (157) ⇄ (158), которое сильно сдвинуто влево [274], но при дей-

ствии соответствующих реагентов могут быть получены продукты со связями Si—N {схемы (282) [275] и (283), (284), обе по [276]}.

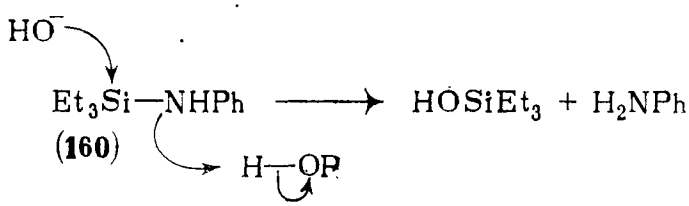
13.5.2. РЕАКЦИИ

13.5.2.1. Применение силиламинов в качестве силилирующих агентов

Силиламины часто используют для силилирования кислород- или галогенид-ионов (см. разд. 13.2.1.3 и 13.4.2). В нейтральной или кислой среде имеет место специфический кислотный катализ {схема (285), включающий быстрое превращение интермедиата (**159**). Добавление небольшого количества основания замедляет эту реакцию, но в более щелочной среде имеет место общий кислотный катализ (**160**) [277] и протекает медленное расщепление по схеме (286). Из этого следует, что силиламины наиболее устойчивы в очень слабощелочной среде.



(285)

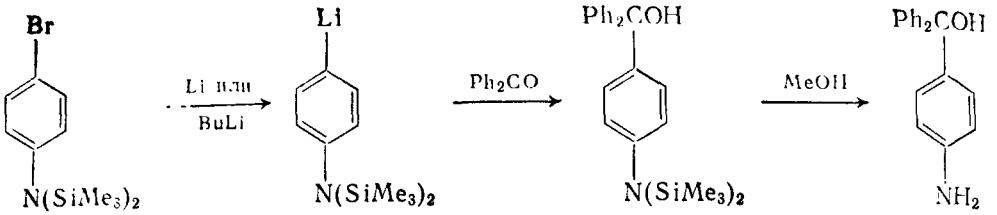


(286)

Именно легкость протонирования аминогруппы делает силиламины такими мощными силилирующими агентами. Направленность реакции определяется в основном тем, что вместо сравнительно слабой связи Si—N образуются более прочные связи Si—O или Si—Hal.

13.5.2.2. Применение соединений кремния для защиты азотсодержащих функций

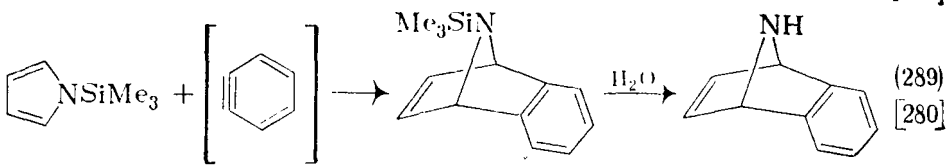
Силиламины и другие соединения со связями Si—N помимо применения в качестве силилирующих агентов используются в синтетической химии в трех основных направлениях. Во-первых, их применяют для защиты азотсодержащих функций. Замещение водорода кремнием позволяет проводить такие реакции по атому азота или другому центру молекулы, которые невозможно осуществить иным способом. Примеры таких реакций приведены на схемах (287) — (303). Еще одна интересная реакция такого типа приведена на схеме (695).



(287) [278]

$$(Me_3Si)_2NCH_2CO_2Et \xrightarrow[MeI]{NaNH_2;} (Me_3Si)_2NCHMeCO_2Et \xrightarrow{MeOH} H_2NCHMeCO_2Et$$

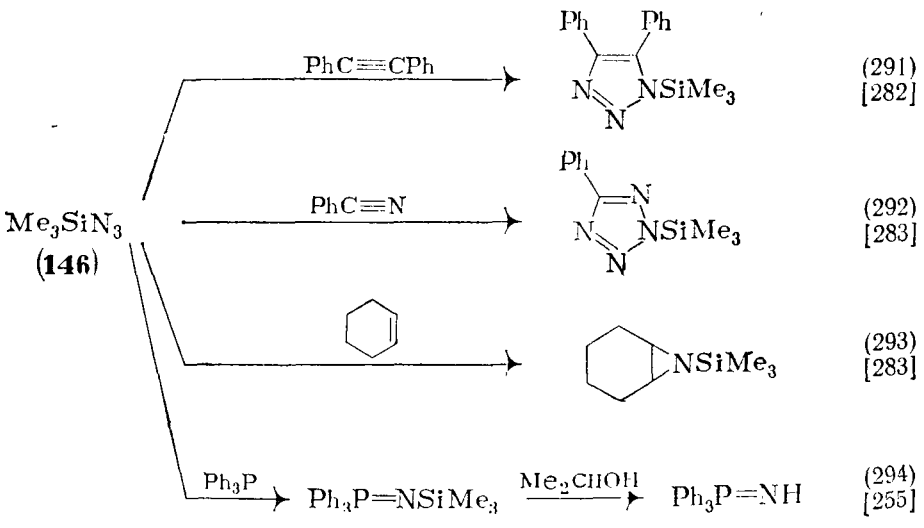
(288) [279]

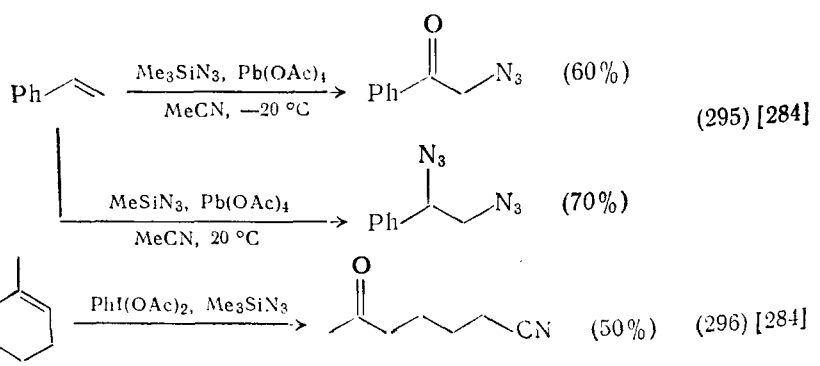


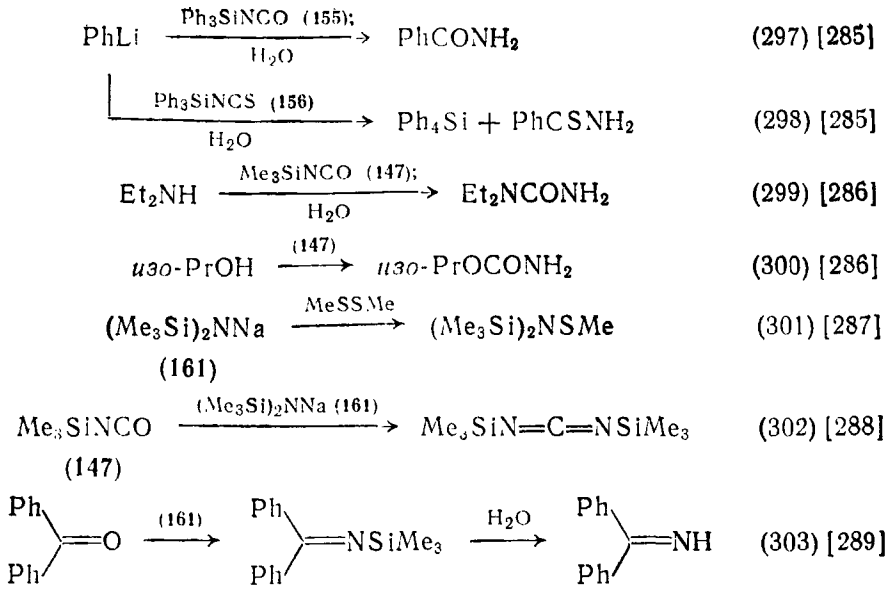
(289) [280]

$$(Me_3Si)_2NNa \xrightarrow{CuI} (Me_3Si)_2NCu \xrightarrow{ArI,\ py} ArN(SiMe_3)_2 \xrightarrow{MeOH} ArNH_2$$

(290) [281]





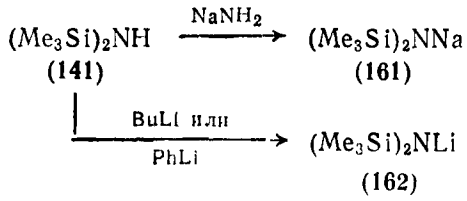


В реакциях (302) и (303), которые протекают подобно реакции Петерсона (см. разд. 13.7.8.2), кремний выполняет две функции, защищая атом азота и способствуя образованию двойной связи C=N (Эти реакции были открыты Ваннагатом раньше, чем реакция Петерсона). Реакция (303) идет только с неспособными к енолизации альдегидами, кетонами и хинонами; в случае енолизующихся альдегидов, кетонов и сложных эфиров очень эффективными пространственно затрудненными основаниями для получения енолят-ионов являются металлированные гексаметилдисилазаны (**161**) и (**162**), что иллюстрируют реакции (306)—(309), соответственно по [291—294]. Как показано на примере реакций (304) и (305) {обе по [290]}, *C- и N-нуклеофилы* атакуют атом водорода гексаметилдисилазана (**141**), тогда как O- и Hal-нуклеофилы атакуют то же самое соединение по атому кремния (см. разд. 13.5.2.1). Реакция (304) иллюстрирует также общий принцип, согласно которому силильные группы стабилизуют соседний с ними анион (обобщение 6).

Основания типа (**162**) благодаря их большому объему служат селективными реагентами енолизации. В отличие от амида натрия они атакуют наименее пространственно затрудненное α-положение карбонильного соединения {схема (308)}. Другой интересный пример селективности представляет реакция по схеме (309): применение амидов *калия* и *лития* приводит к различным стереоизомерам.

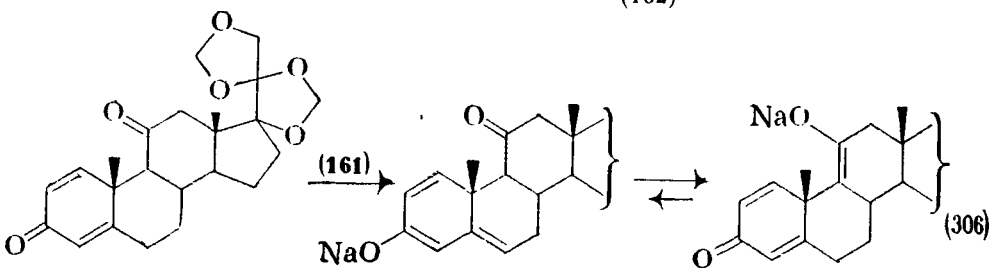
Преимущества и недостатки этих оснований по сравнению с другим пространственно затрудненным N-основанием — диизопропиламидом лития — еще не совсем ясны. Одно преимущество, однако, несомненно: если продукт сам является основанием,

например третичный амин или пиридин, его легче отделить от гексаметилдисилазана, чем от диизопропиламина; столь легко протекающий гидролиз гексаметилдисилазана дает летучие продукты — аммиак и гексаметилдисилоксан.

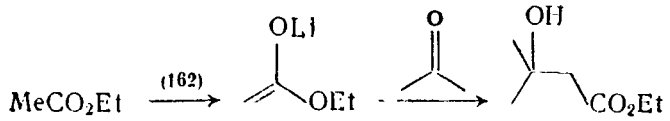


(304)

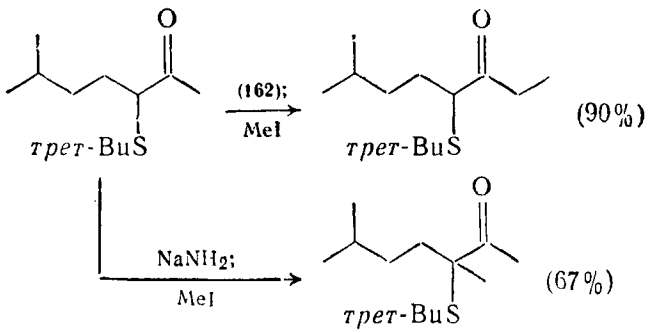
(305)



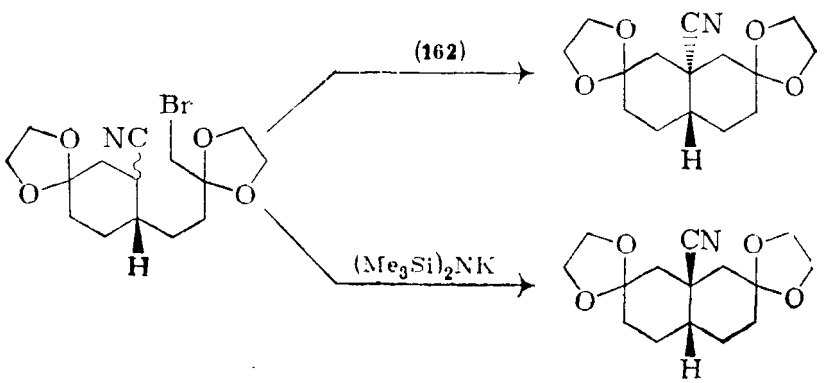
(306)



(307)



(308)



(309)

13.5.2.3. «Активация кремнием» реакций с участием N-нуклеофилов

Второе направление использования силиламинов в синтезе может быть сформулировано как «активация кремнием»: очень часто лучше использовать силилированные амины, амиды или

азиды в качестве N-нуклеофилов, чем незамещенные соединения. Преимущества состоят в следующем: (а) реакции общего типа (310) иногда, но не всегда, протекают быстрее, чем реакции с простыми аминами и амидами по схеме (311); (б) соединения типа (**163**) обычно лучше растворимы в органических растворителях; (в) образующиеся продукты типа (**164**) являются летучими веществами и могут быть легко удалены, так что не возникает осложнений, связанных с образованием соли, как например, в реакции (311), если соединения (**165**) и (**166**) — основания (содержат водород вместо силильной защиты); (г) эти реакции применимы к соединениям с функциональными группами, которые чувствительны к протонной кислоте, выделяющейся по схеме (311); (д) если реакция обратима, то равновесие смещается вправо в результате образования прочной связи Si—X (в **164**), когда X — галоген или кислород.

$$\underset{(163)}{R_2NSiMe_3} + E^+X^- \longrightarrow R_2NE + \underset{(164)}{Me_3SiX} \qquad (310)$$

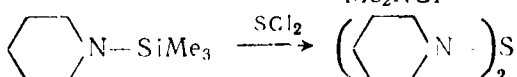
$$\underset{(165)}{R_2NH} + E^+X^- \longrightarrow \underset{(166)}{R_2NE} + HX \quad (E = \text{электрофил}) \qquad (311)$$

Реакции силилзамещенных аминов, амидов и азидов с электрофилами приведены на схемах (312) — (340). Ацилирование аминов, например, в пептидном синтезе {схема (327)}, особенно облегчается при использовании силилированных аминов; алкилирование {схема (325)} протекает легко только в случае реакционноспособных галогенидов и эпоксидов. Производные азолов в реакциях (328)—(331) более реакционноспособны, чем соответствующие несилилированные азолы; реакции протекают по незамещенному атому азота, который активируется примерно таким же образом, как аллилсилан (см. разд. 13.7.6.2). О-Силилированный пиридон (**154**) активируется аналогично и может гладко алкилироваться по атому азота {схема (341)} [316]. Реакции этого типа использованы во многих синтезах нуклеозидов [315], причем в качестве исходных соединений чаще применялись N-силилированные, а не О-силилированные лактамы. В этих реакциях и в реакциях, подобных ацилированию по схеме (332), вероятно, существует равновесие между О- и N-силилированными производными и независимо от того, является ли исходное соединение О- или N-производным, ацилированию подвергается О-силилпроизводное, как показано на схеме (342).

Реакции аминов с гетероатомными электрофилами

$$Me_2NSiMe_3 \xrightarrow{SOCl_2} Me_2NSOCl \qquad (312)\ [295]$$

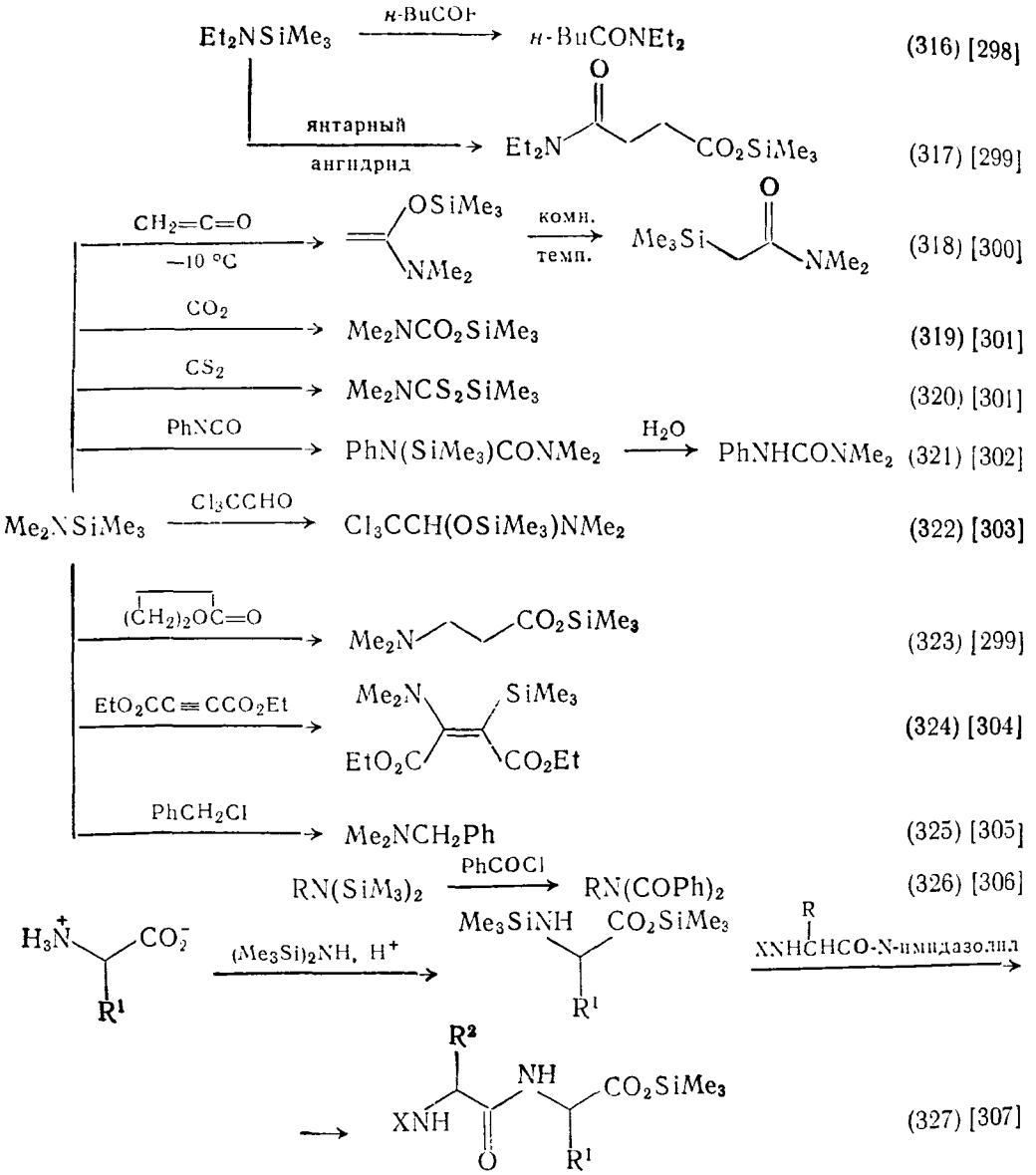
$$\xrightarrow{Cl_2} Me_2NCl \qquad (313)\ [296]$$



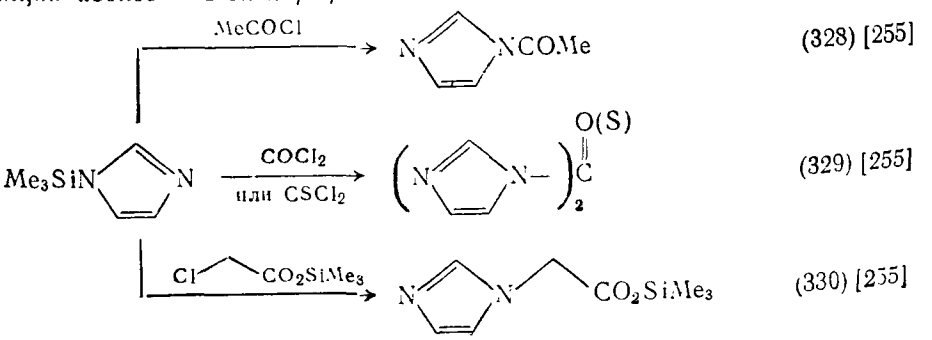
(314) [297]

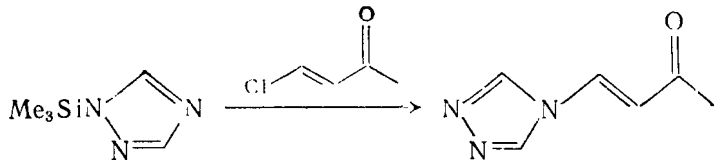
$$RN(SiMe_3)_2 \xrightarrow{Cl_2} RNHCl \qquad (315)\ [296]$$

Реакции аминов с С-электрофилами



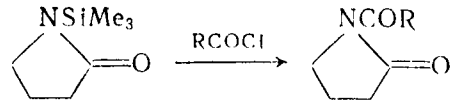
Реакции азолов с С-электрофилами



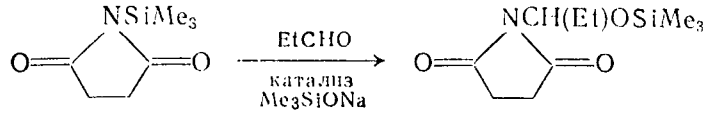


(331) [308]

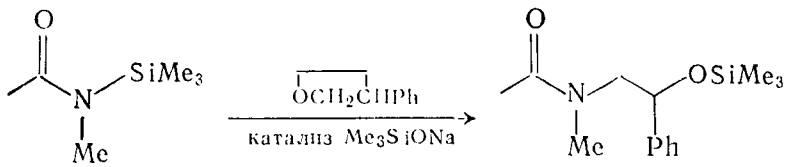
Реакции амидов с С-электрофилами



(332) [309]

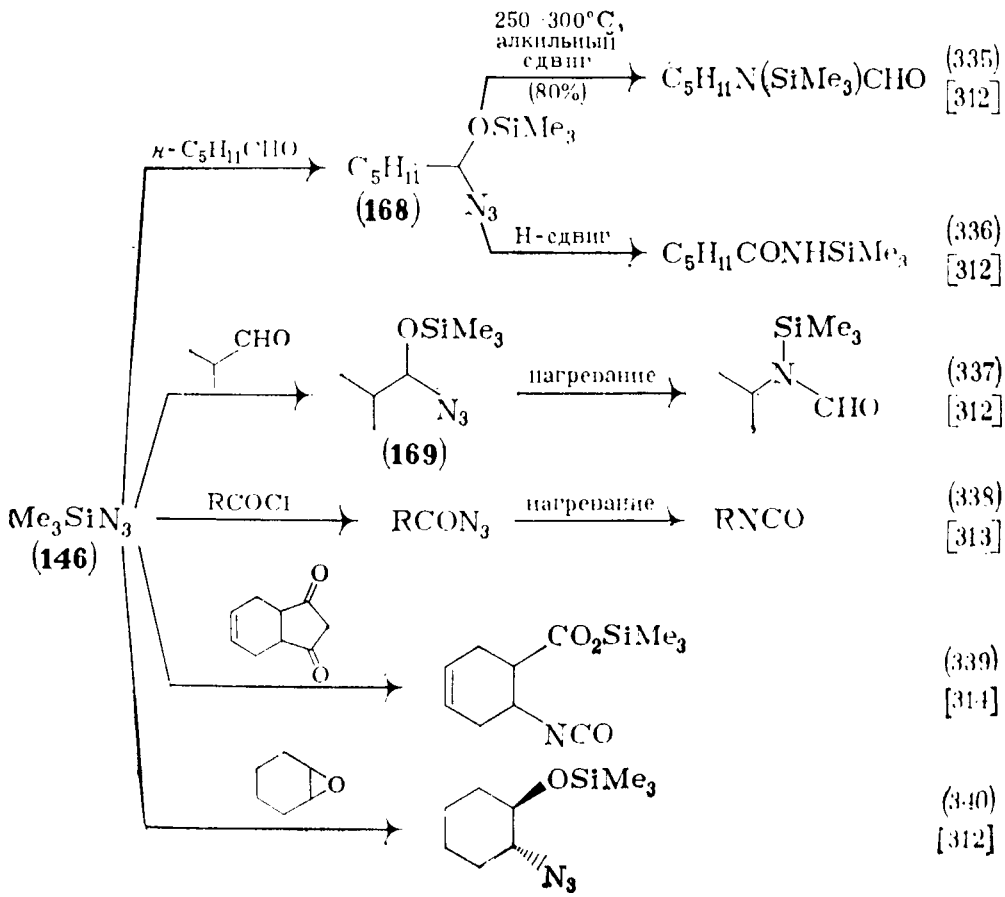


(333) [310]



(334) (311)

Реакции азидов с С-электрофилами



(335) [312]

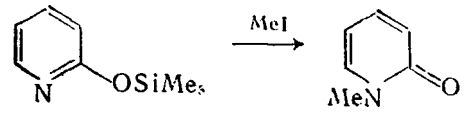
(336) [312]

(337) [312]

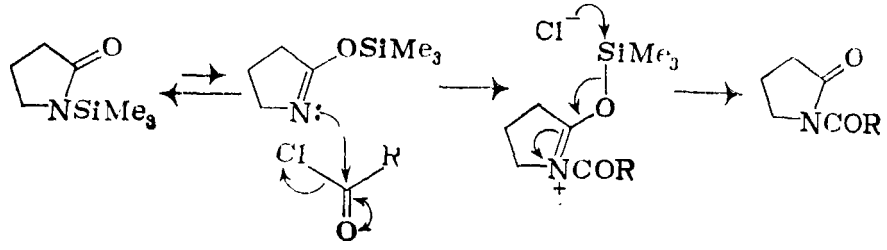
(338) [313]

(339) [314]

(340) [312]



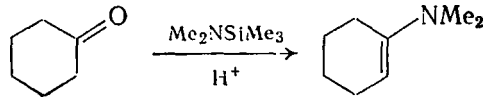
(341)



(342)

Можно представить и другой механизм с первоначальной нуклеофильной атакой на атом кремния, в результате чего образуется промежуточный амид-ион, который и реагирует далее. Весьма вероятно, что по такому механизму протекает катализируемое основанием алкилирование амидов {схемы (333), (334)}.

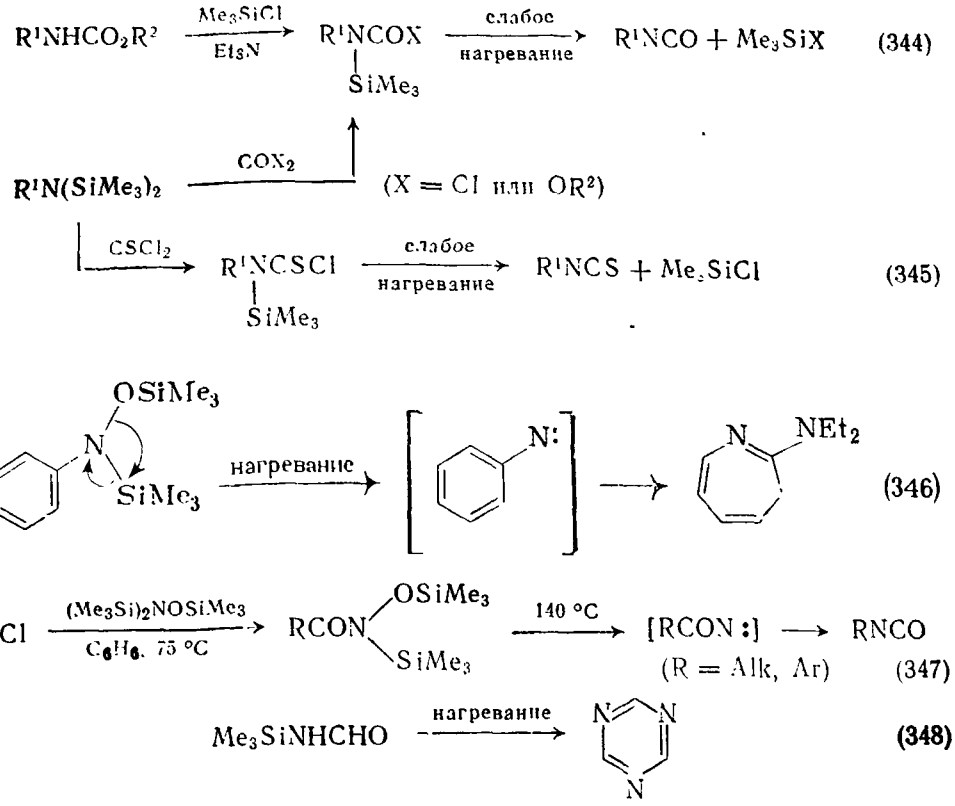
Реакции присоединения (322), (335) — (337) иллюстрируют одно из преимуществ использования силилированных аминов и азидов, что отмечалось выше [пункт (д)]. Реакция с силилированным амином типа (322) обычно протекает только с неенолизуемыми и достаточно реакционноспособными альдегидами и кетонами. В случае енолизуемых кетонов образуются енамины {схема (343)} [317], реже — силиловые эфиры енолов [318]. Присоединение силилированных азидов по связи C=O представляет общий метод, позволяющий гладко получать интермедиаты, например (**168**) и (**169**), способные претерпевать перегруппировку Курциуса {схемы (335)—(339)}.



(343)

13.5.2.4. Реакции силиламинов и силиламидов с элиминированием силильных групп

Третье направление использования соединений со связями кремний-азот — это реакции α- или β-элиминирования, в результате которых обычно образуются прочные связи Si—O или Si—Cl. Такие процессы протекают легче, чем соответствующее элиминирование атома водорода (обобщение 4). Некоторые примеры даны на схемах (344) — (347) {соответственно по [319—322]}, а также на схеме (348) [261].



Наконец, аналогия в поведении производных кремния и водорода прослеживается и в обменной реакции (349) [269], которая напоминает разложение диимида, однако, она не обязательно протекает по синхронному механизму.

$$2Me_3SiN{=}NSiMe_3 \longrightarrow (Me_3Si)_2N{-}N(SiMe_3)_2 + N_2 \qquad (349)$$

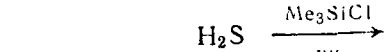
13.6. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ КРЕМНИЙ-СЕРА И КРЕМНИЙ-ФОСФОР

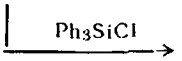
Методы получения и свойства соединений со связями Si—S и Si—P подобны таковым для соответствующих соединений со связями Si—O и Si—N. Силилсульфиды и силилфосфиды получаются несколько труднее, чем простые силиловые эфиры и амины. Силилсульфиды гораздо легче подвергаются сольволизу, чем простые силиловые эфиры, и поэтому их используют для силилирования (см. разд. 13.6.2.1). Механизм сольволиза подобен механизму сольволиза силиламинов (см. разд. 13.5.2.1) [323].

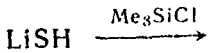
Реакции (350) — (389), классифицированные, как и реакции соединений со связями Si—N, показывают, насколько сходны эти соединения с силиламинами по методам их получения (см. разд. 13.6.1) и по использованию в синтезе (см. разд. 13.6.2).

13.6.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

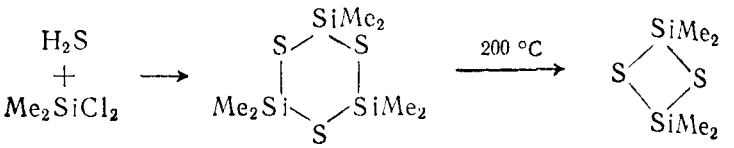
Соединения со связями Si—S

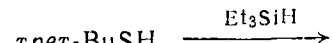

(350) [324]


(351) [325]

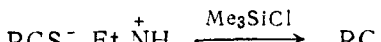

(352) [326]

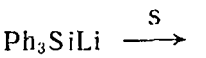
(353) [326]


(354) [327]

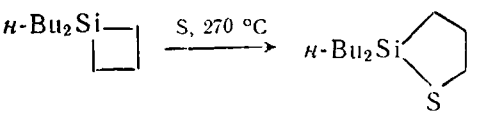

(355) [328]

(356) [324, 329]


(357) [330]

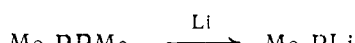

(358) [331]

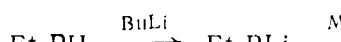
(359) [332]


(360) [333]

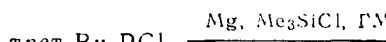
Соединения со связями Si—P

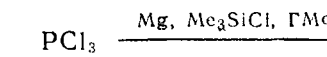
(361) [334]


(362) [334]


(363) [335]

(364) [336]

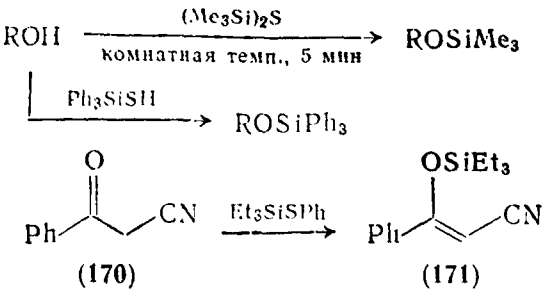

(365) [337]


(366) [337]

13.6.2. РЕАКЦИИ

Силилсульфиды и силилфосфиды легко гидролизуются водой; силилсульфиды препаративно используют в качестве силилирующих агентов.

13.6.2.1. Силилсульфиды как силилирующие агенты

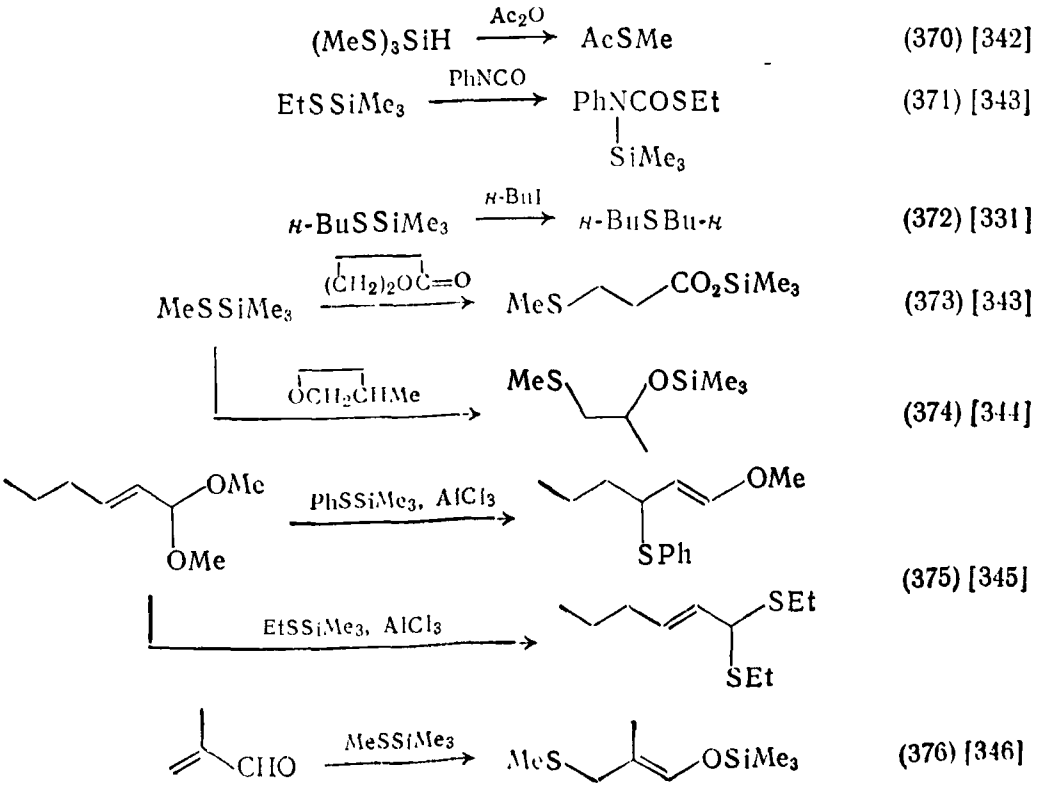


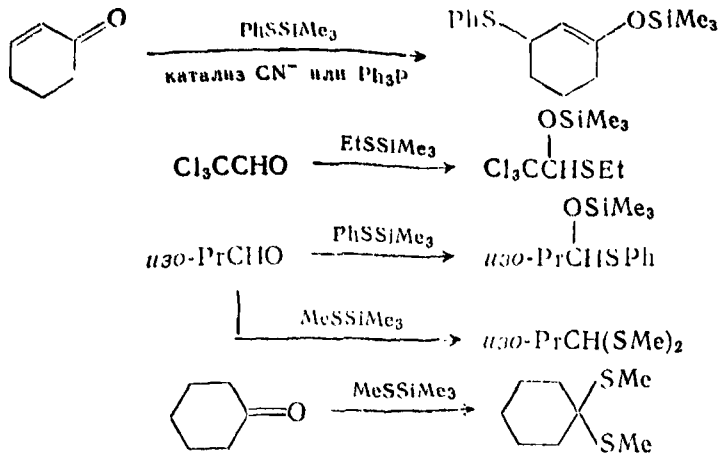
Только легко енолизуемые кетоны, такие как (**170**), образуют силиловые эфиры енолов (**171**) при взаимодействии с силилсульфидами; другие альдегиды и кетоны реагируют иначе {см. схемы (376) — (381), разд. 13.6.2.3}.

13.6.2.2. Силильная защита соединений серы

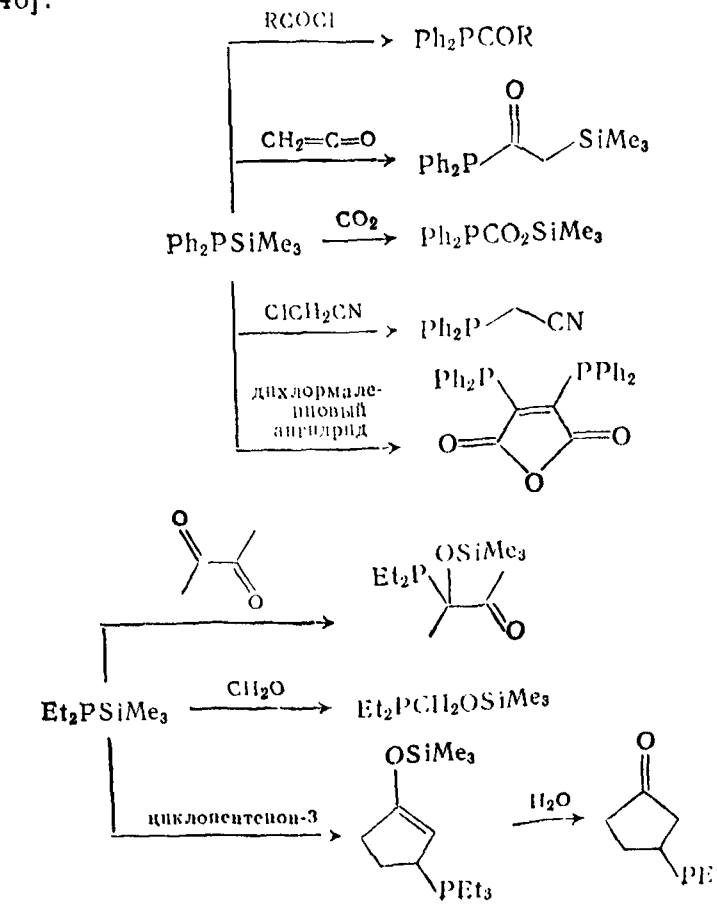
Поскольку тиильная группа, связанная с кремнием, легко замещается при действии металлорганических соединений, а также O- или Hal-нуклеофилов, триметилсилильная группа редко применяется для защиты производных серы. Она используется иногда для защиты HS-групп в синтезах пептидов [341].

13.6.2.3. Активация кремнием реакций, включающих S- и P-нуклеофилы





Фенилтриэтилсиланы более склонны к сопряженному присоединению {схема (377)}, чем алкилтриэтилсиланы, но последние легче дают тиоацетали {схемы (380) и (381)}. Эти реакции примечательны тем, что не требуют применения кислотных катализаторов [346].



13.7. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОД

13.7.1. ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ C — Si*

Реакции, приводящие к образованию связей кремний-углерод, уже неоднократно упоминались в этой главе. Обычно применяют следующие методы: (а) реакции металлорганических С-нуклеофилов, например магний- или литийорганических реагентов, с хлорсиланами (см. разд. 13.2.1.1 и нижеследующее обсуждение); (б) катализируемое присоединение силанов (чаще всего трихлорсилана) к олефинам и ацетиленам (см. разд. 13.3.3); (в) реакции соединений, содержащих связи кремний-металл, с С-электрофилами (см. разд. 13.8.2.2); (г) реакции самого кремния с алкил- и арилгалогенидами (см. разд. 13.2.1.1); (д) внедрение карбенов по связи Si—H (см. разд. 13.3.2.3).

Только первый из этих методов требует специального рассмотрения. Именно этим способом было синтезировано первое кремнийорганическое соединение {схема (390)} [354]. Многие металлорганические реагенты реагируют с триметилхлорсиланом с образованием связей Si—C. Часто используют реагенты Гриньяра, но они гораздо менее активны, чем соответствующие литиевые производные. Реакции часто протекают как смешанное сочетание по Вюрцу, например по схеме (391) [355]. Конечные продукты при этом получают с высоким выходом, так как металлорганический интермедиат реагирует с хлорсиланом быстрее, чем с алкилгалогенидом. Сравнительно легко металлорганические соединения реагируют с полигалогенсиланами, давая продукты монозамещения (см. разд. 13.2.1.1).

$$Et_2Zn \xrightarrow[150\ ^\circ C]{SiCl_4} Et_4Si \qquad (390)$$

$$Me_3SiCH_2Cl \xrightarrow{Na,\ Me_3SiCl} \underset{(172)\ (61\%)}{Me_3SiCH_2SiMe_3} \qquad (391)$$

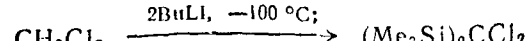
На схемах (392) — (398) {соответственно по [356—362]} приведено несколько других примеров, которые, в частности, показывают, что замещение у атома кремния может протекать достаточно селективно {схема (392)} и что некоторые очень нестабильные металлорганические интермедиаты быстрее реагируют с галогенсиланами, чем разлагаются {схемы (394) и (395)}.

$$\underset{(79)}{Cl_3SiCH_2CH_2CN} \xrightarrow{MeMgI} \underset{(71\%)}{Me_3SiCH_2CH_2CN} \qquad (392)$$

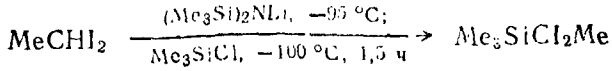
$$CHCl_3 \xrightarrow[Me_3SiCl]{Li,\ ТГФ} \underset{(173)\ (67\%)}{(Me_3Si)_3CH} \qquad (393)$$

---

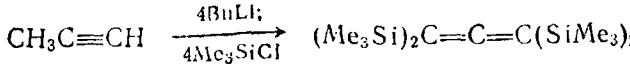
* См. [353].



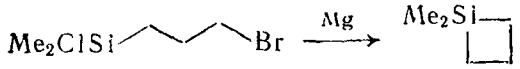
(394)



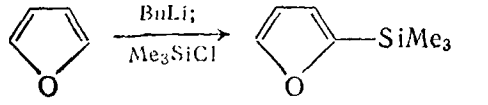
(395)



(396)

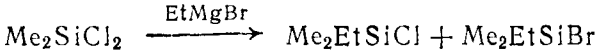


(397)



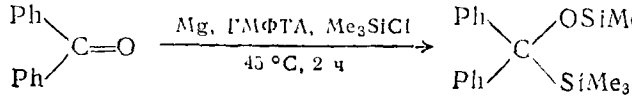
(398)

В реакциях замещения кроме хлорид-иона могут быть использованы и другие уходящие группы. Лучшие результаты дает иногда применение фторсиланов (см. разд. 13.2.3.2 и 13.7.3). Чтобы избежать образования смесей продуктов в силу легко протекающего обмена галогенов {схема (399)} [363], целесообразно использовать оба реагента с одним и тем же галогеном. С некоторыми пространственно затрудненными металлорганическими реагентами чаще протекает восстановление, а не образование связи C—Si (см. разд. 13.3.1).

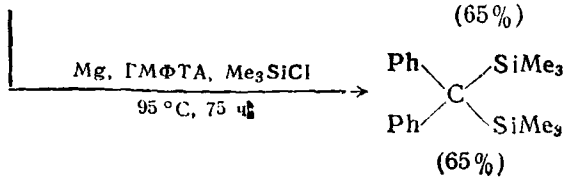


(399)

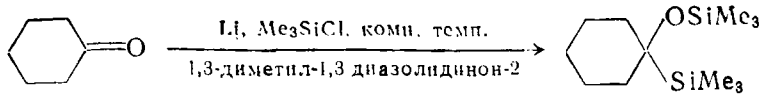
Для получения металлорганических интермедиатов помимо реакций обмена галогена и водорода на металл можно использовать и другие методы. Например, такие интермедиаты образуются, вероятно, при восстановлении металлами, хотя механизм образования новых связей и переноса электронов в этих реакциях точно не известен. На схемах (400) [364] и (401)—(405) {соответственно по [364—368]} приведено несколько реакций, в которых галогенсилан, введенный в реакционную массу, реагирует с металлорганическим соединением сразу же по мере его образования. Другие примеры будут рассмотрены в разд. 13.7.4.1, 13.7.6.1 и 13.7.9.



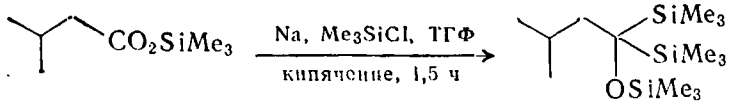
(400)



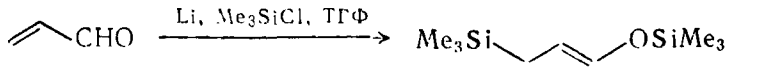
(401)



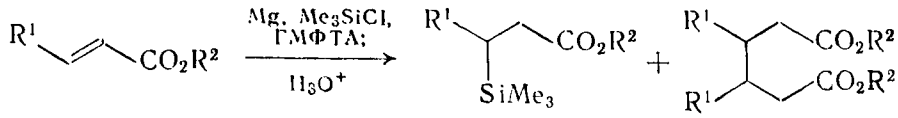
(40%) (402)



(174) (65%) (403)



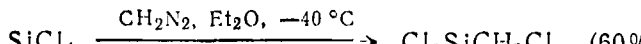
(70%) (404)



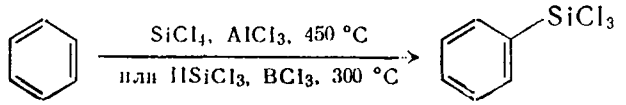
(405)

$R^1 = Ph$, $R^2 = Et$	(80%)	(9%)
$R^1 = Me$, $R^2 = Bu$-*н*	(10%)	(70%)

Другие С-нуклеофилы также иногда находят применение. Как и следовало ожидать, легко реагируют цианид-ион (см. разд. 13.7.9.2), тогда как диазометан реагирует только с наиболее активными галогенсиланами, например по схеме (406) [369]. Реакции некоторых ароматических соединений с хлорсиланами протекают только в присутствии кислот Льюиса {схема (407)}, но выход продуктов обычно невысок [370].



(406)



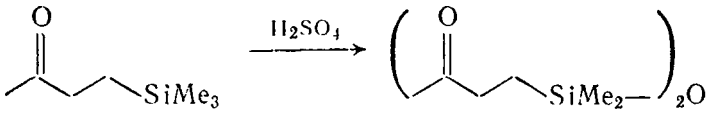
(407)

13.7.2. ПРОСТЫЕ АЛКИЛСИЛАНЫ

Связи кремний-углерод довольно прочны и не очень сильно поляризованы; для их разрыва требуются жесткие условия, если этому не способствует какая-либо функциональная группа [371]. Нефункционализованные силаны довольно стабильны. Например, тетраметилсилан необходимо нагреть до 660—720 °С, чтобы произошло гомолитическое расщепление связи Si—C, а тетрафенилсилан перегоняется на воздухе при 440 °С без разложения. Гетеролитический разрыв связей Si—C протекает под действием как кислот, так и оснований, но для расщепления простых алкилсиланов необходимо использовать сильные и концентрированные кислоты и основания. Низкая растворимость нефункционализованных силанов в концентрированной серной кислоте значительно

снижает скорость реакции, но та небольшая часть силана, которая переходит в раствор, подвергается разложению {схема (408)} (см. [372]. Силан, содержащий удаленную функциональную группу и потому более растворимый, разлагается в концентрированной серной кислоте довольно быстро {схема (409)} [373]. Протолиз связи метил-кремний протекает легче, чем связи кремния с более длинной алкильной группой и поэтому образуются функционально замещенный дисилоксан и метан.

$$Me_4Si \xrightarrow{H_2SO_4} (Me_3Si)_2O + CH_4 \qquad (408)$$



(409)

Кислоты Льюиса ($SbCl_5$, $PdCl_2$, $AlCl_3$ и $GaCl_3$) катализируют расщепление связей Si—C различными электрофилами, такими как галогены, ангидриды кислот и хлорид водорода {схемы (410) — (412), соответственно по [41, 375, 376]}, а также процессы перераспределения алкильных групп [374], например по схемам (413) [377] и (414) [378].

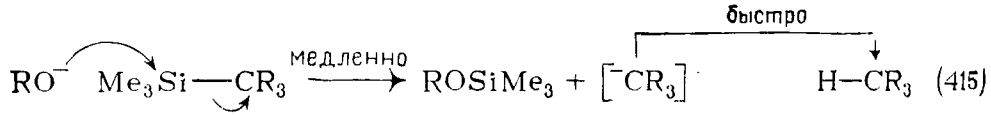
$$Et_4Si \xrightarrow[\text{кипячение, 1,5 ч}]{I_2,\ AlCl_3} EtI + Et_3SiI \qquad (410)$$

$$Me_3SiSiMe_3 \xrightarrow{EtCOCl,\ AlCl_3} EtCOMe + Me_3SiMe_2SiCl \qquad (411)$$

$$Me_4Si \xrightarrow{GaCl_3,\ 70—90\ ^\circ C,\ 10\ мин} MeGaCl_2 + Me_3SiCl \qquad (412)$$

$$Et_4Si + н\text{-}Pr_4Si \underset{180\ ^\circ C,\ 5\ ч}{\overset{2,5\%\ AlCl_3}{\rightleftharpoons}} н\text{-}Pr_2SiEt_2 + н\text{-}Pr_3SiEt + н\text{-}PrSiEt_3 \qquad (413)$$

$$Me_3SiCl + MeSiCl_3 \underset{400\ ^\circ C}{\overset{AlCl_3,\ NaCl}{\rightleftharpoons}} 2Me_2SiCl_2 \qquad (414)$$

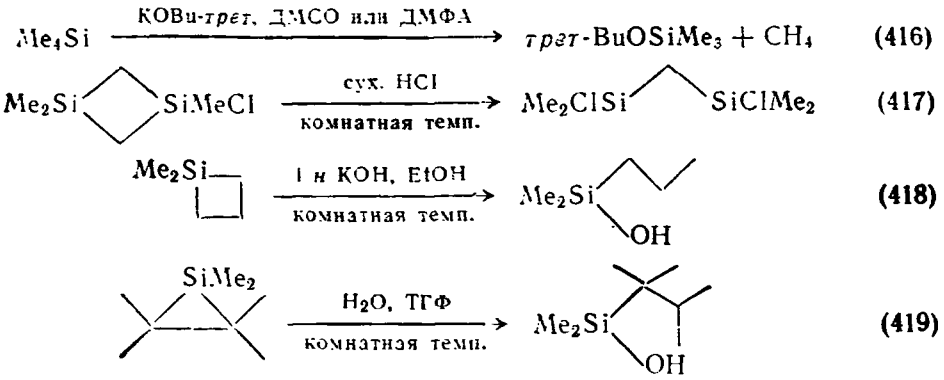


(415)

Расщепление, катализируемое основанием, протекает с вытеснением карбаниона и его последующим протонированием {схема (415)}. Наблюдается хорошая корреляция скорости реакции с pK_a уходящей группы, что было использовано для измерения pK_a бензоциклопропена [379].

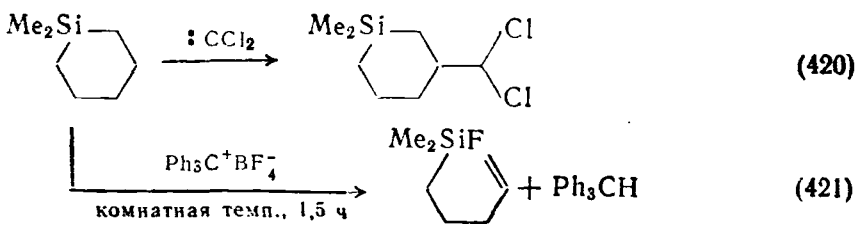
Простые алкилсиланы с трудом расщепляются под действием оснований, что объясняют очень высоким значением pK_a алканов; реакция легко протекает только в диполярных апротонных растворителях {схема (416)} [380]. Напряженные циклические силаны расщепляются легче, чем силаны с открытой цепью {схемы (417)—

(419), соответственно по [381, 361, 382]}.



Эти реакции дают некоторое представление об устойчивости простых алкилсиланов в тех условиях, в которых они не разрушаются. Такие сведения полезны, например, для суждения о том, в каких реакциях можно использовать соединения с триметилсилильной группой, когда она связана с углеводородным фрагментом. Как правило, триметилсилильная группа устойчива ко всем обычным реагентам, за исключением наиболее активных, если углеводородный фрагмент не содержит функциональных групп, способствующих расщеплению связи Si—C. В тех случаях, когда связь Si—C все же расщепляется, это всегда осуществляется таким образом, что нуклеофил связывается с кремнием, а электрофил — с углеродом.

Известно немного реакций, которые можно использовать для функционализации простых алкилсиланов без расщепления связей Si—C. К таким реакциям относится галогенирование, которое иногда протекает избирательно (см. разд. 13.7.7.1). Внедрение карбенов обычно проходит довольно неселективно; исключение представляют наиболее электрофильные карбены, которые атакуют β-связи C—H {схема (420)} [383]. Отметим, что гидрид также отщепляется из β-положения {схема (421)} [384].



Металлирование тетраметилсилана протекает с низким выходом. В то же время из триметил(хлорметил)силана довольно легко получают калий-, литий- и магнийорганические соединения {схемы (422) [387] и (423) [386]}; калиевое производное **(176)** рекомендовано для металлирования аллильных и бензильных

соединений [386]. При наличии у атома углерода двух или трех силильных групп металлирование идет значительно легче {схемы (424) — (426), соответственно по [388—390]}, но для металлирования вторичных алкилсиланов необходимо использовать обходные пути {схема (427) [391], см. также разд. 13.7.4.2}.

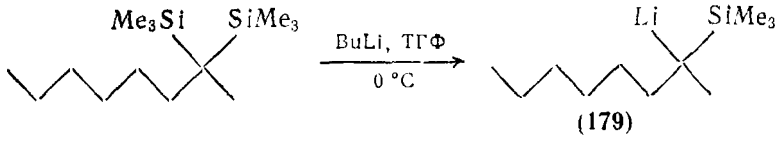
$$Me_3SiCH_2Cl \xrightarrow[Et_2O]{Mg} Me_3SiCH_2MgCl \quad (175) \qquad (422)$$

$$(175) \xrightarrow{HgCl_2} (Me_3SiCH_2)_2Hg \xrightarrow{K} Me_3SiCH_2K \quad (176) \qquad (423)$$

$$(Me_3Si)_2CH_2 \quad (172) \xrightarrow{трет\text{-}BuLi,\ ГМФТА,\ -40\ °C,\ 7{,}5\ ч} (Me_3Si)_2CHLi \quad (177) \qquad (424)$$

$$(Me_3Si)_3CH \quad (173) \xrightarrow[60\ °C,\ 2\ ч]{LiOMe,\ ГМФТА} (177) \qquad (425)$$

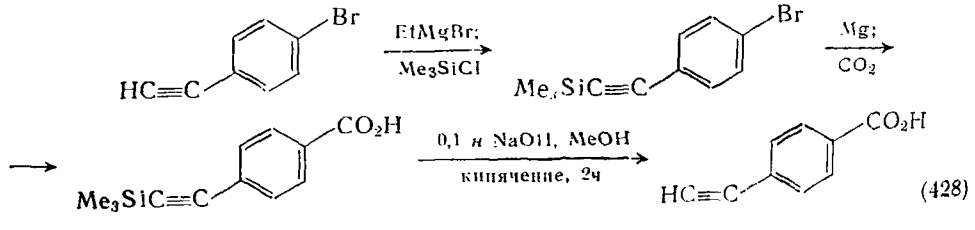
$$(177) \xrightarrow[6\ ч]{MeLi,\ ТГФ,\ кипячение} (Me_3Si)_3CLi \quad (178) \qquad (426)$$



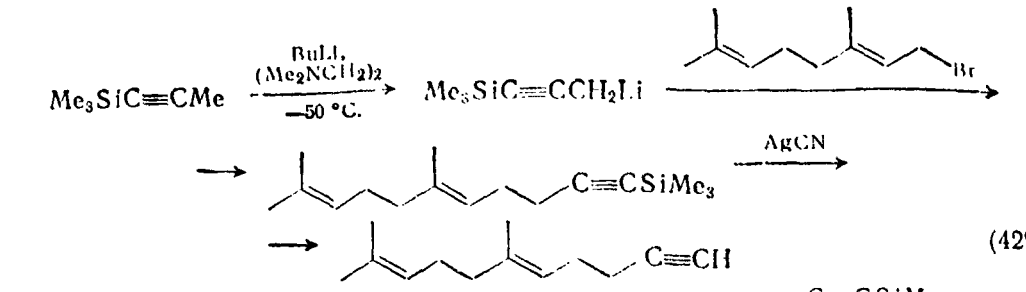
(179) (427)

13.7.3. ЭТИНИЛСИЛАНЫ

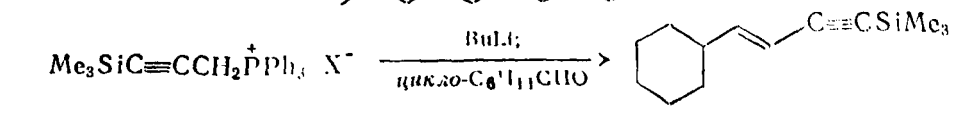
Этинилсиланы легко получают взаимодействием ацетиленидов магния, лития или калия с хлорсиланами. Применение фторсиланов иногда дает лучшие выходы [392]. Связь Si—C очень легко расщепляется гидроксидом натрия, нитратом серебра в водном спирте [393] или фторид-ионом [394]. Поэтому триметилсилильную группу часто применяют для защиты концевой ацетиленовой связи, как видно из примеров, приведенных на схемах (428) — (431) (соответственно по [395—398]). В некоторых случаях, например по схеме (432) [399] лучше использовать триэтилсилильную защиту, чем триметилсилильную; объем первой группы несколько больше, вследствие чего она немного устойчивее к гидролизу.



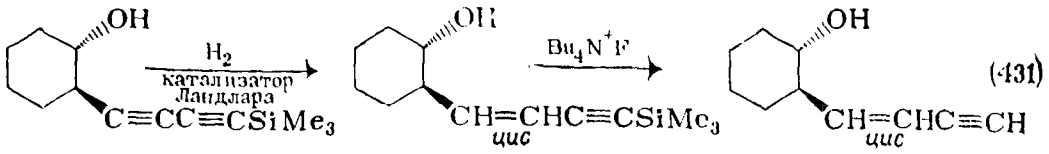
(428)



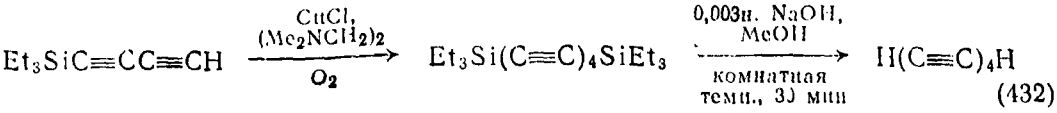
(429)



(430)

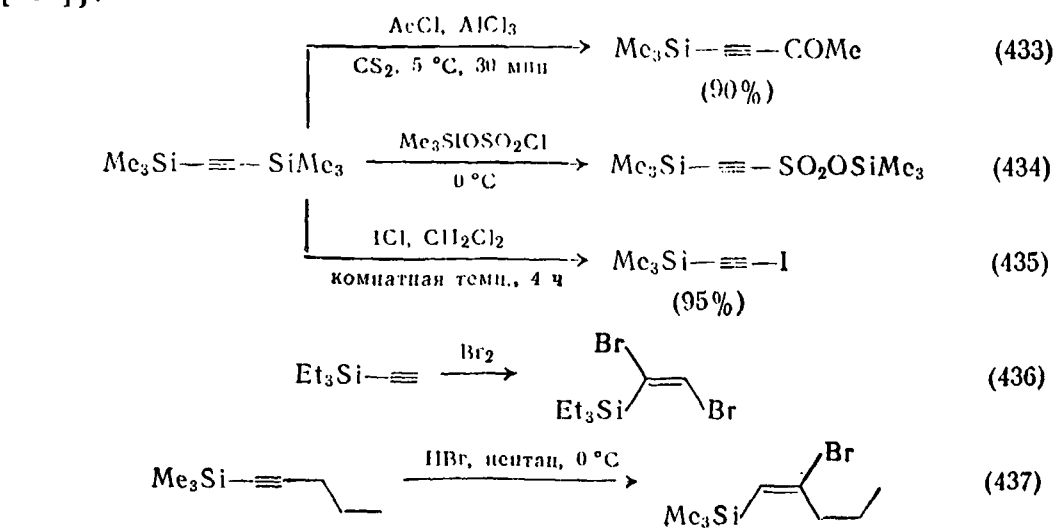


(431)

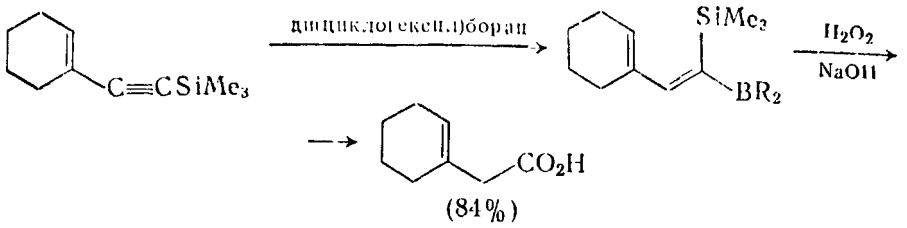


(432)

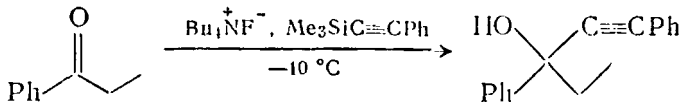
Этинилсиланы, как и винилсиланы (см. разд. 13.7.4.2), обычно реагируют с электрофилами с образованием продуктов замещения {схемы (433) — (435), соответственно по [400—402]}, но известны также и реакции присоединения {схемы (436) [403] и (437) [404]}. Гидроборирование и гидроалюминирование протекает региоселективно: бор или алюминий атакует ближайший к кремнию атом углерода, независимо от природы другого заместителя, связанного с тройной связью (обобщение 8); продукты присоединения использованы для синтеза винилсиланов (см. разд. 13.7.4.1), ацилсиланов (разд. 13.7.9.1) и карбоновых кислот {схема (438) [405]}.



(433) (434) (435) (436) (437)



(438)



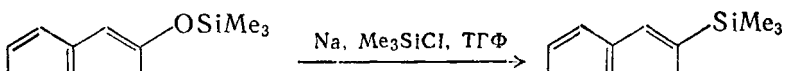
(439)

Так как фторид-ион селективно расщепляет связь Si—C, этинилсиланы можно использовать как источник ацетиленид-иона в реакции с кетонами {схема (439)} [406].

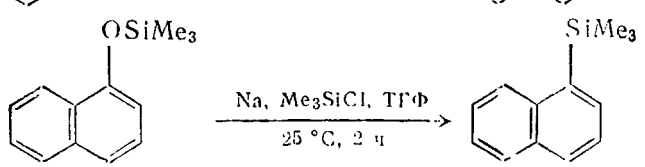
13.7.4. АРИЛ- И ВИНИЛСИЛАНЫ

13.7.4.1. Методы получения арил- и винилсиланов

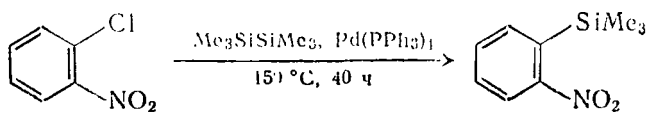
Арил- и винилсиланы получают теми же методами, что и алкилсиланы, например взаимодействием металлорганических соединений с галогенсиланами (см. разд. 13.2.1 и 13.7.1) [353]. Обычно используют арил- или винилгалогенид, хлорсилан и натрий (реакция типа Вюрца). Винилсиланы можно получать также гидросилилированием ацетиленов (см. разд. 13.3.3) или внедрением винилкарбенов по связям Si—H (см. разд. 13.3.2.3). Все эти реакции протекают легко и широко используются в синтезе. На схемах (440) — (444) {соответственно по [407, 407—410]} приведены несколько специфических реакций, сопровождающихся образованием связей Si—C.



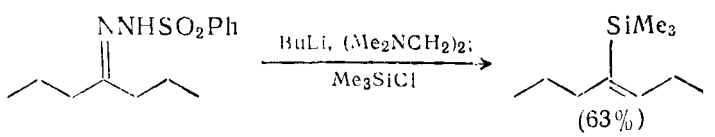
(440)



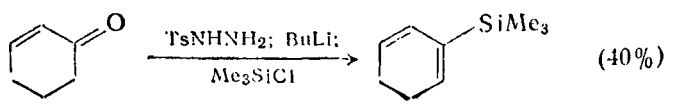
(441)



(65%) (442)

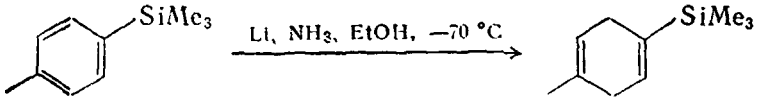


(443)

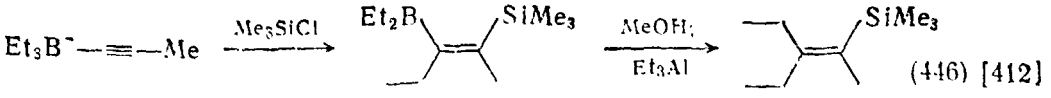


(40%) (444)

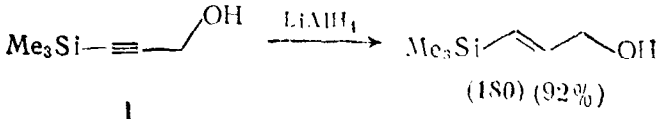
Винилсиланы можно также получать из соединений, уже имеющих связь Si—C. Таких реакций очень много, на схемах (445) — (461) приведено лишь несколько примеров. Необходимо подчеркнуть, что реакции (447) — (456) протекают стереоселективно.



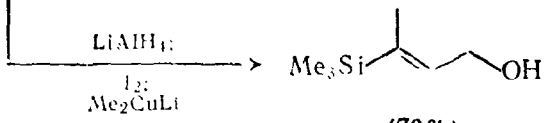
(58%) (445) [411]



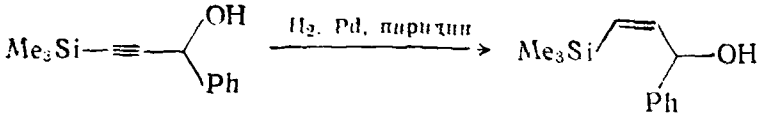
(446) [412]



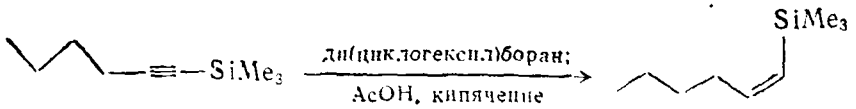
(180) (92%) (447) [413]



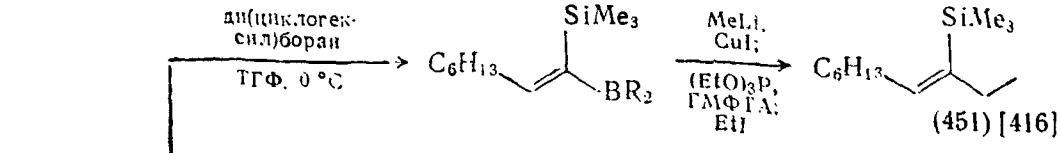
(70%) (448) [413]



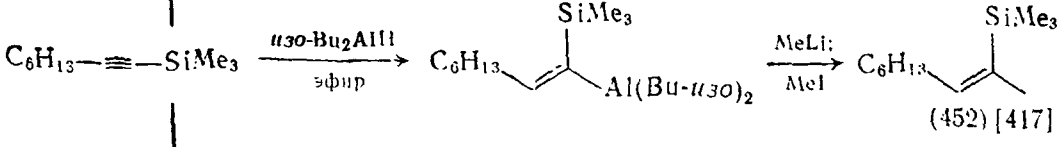
(449) [414]



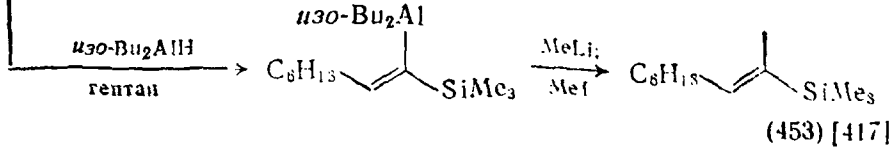
(181) (450) [415]



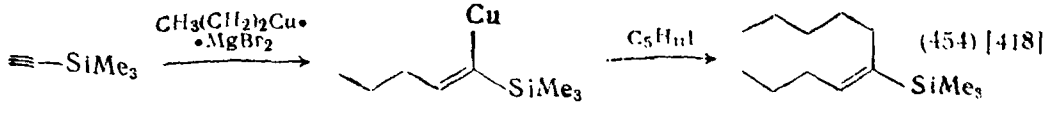
(451) [416]



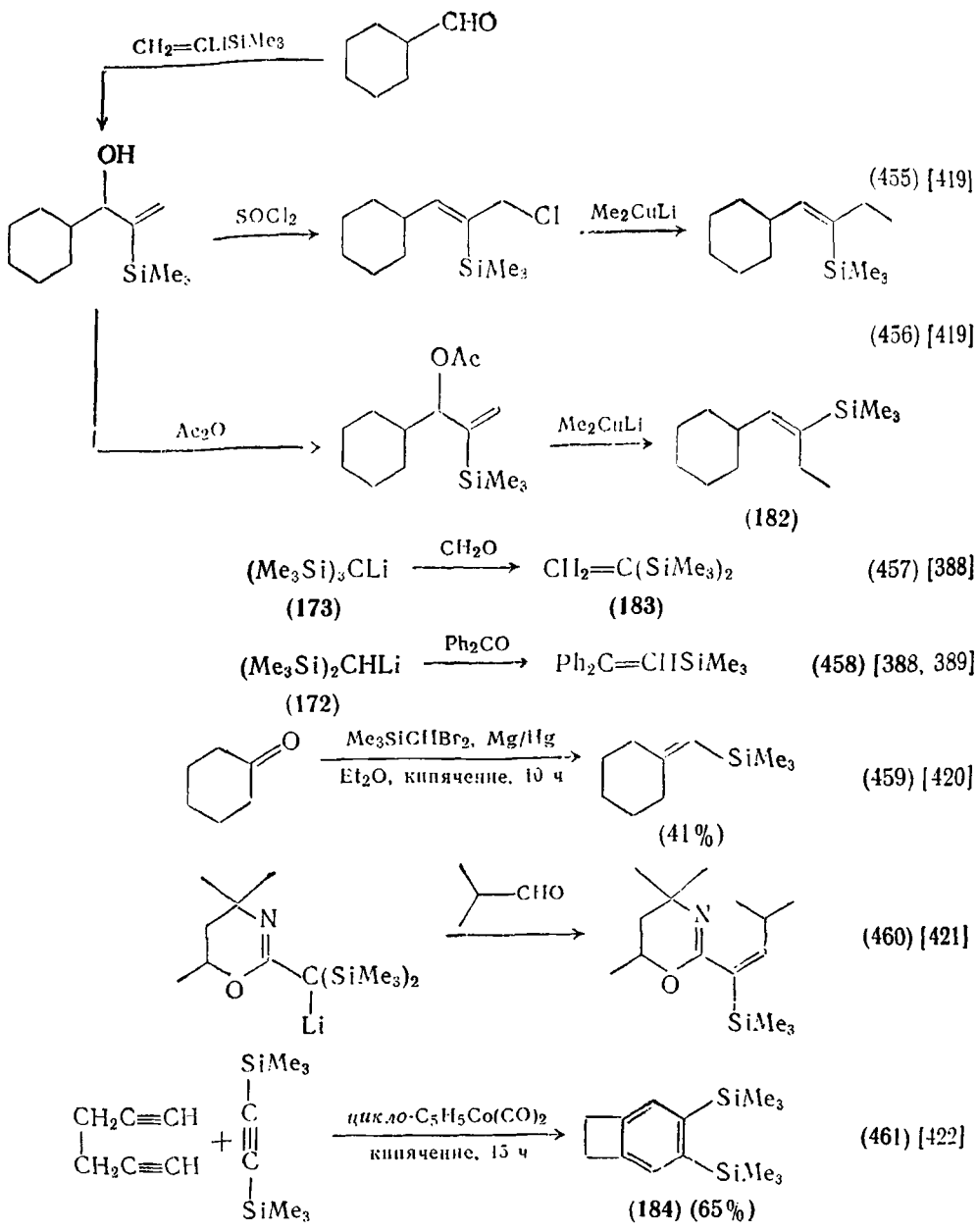
(452) [417]



(453) [417]



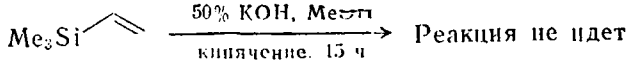
(454) [418]



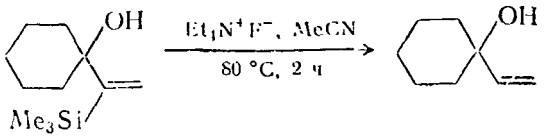
13.7.4.2. Реакции арил- и винилсиланов

Подобно алкилсиланам, многие простые арил- и винилсиланы довольно устойчивы к действию нуклеофильных реагентов {схема (462) [424]}, но гидроксид-ион в диметилсульфоксиде [423] и в некоторых особых случаях {например, по схеме (463) [425]} фторид-ион расщепляют связь Si—C. Расщепление легче протекает, когда углерод арильной или винильной группы имеет заместители, стабилизующие соответствующий анион {схемы (464)

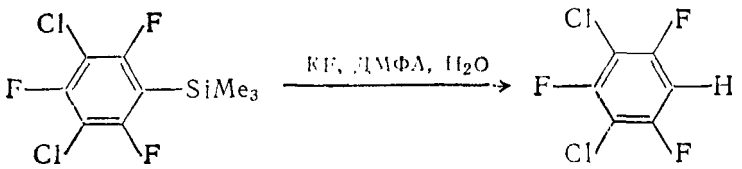
[426] и (465) [427]}:



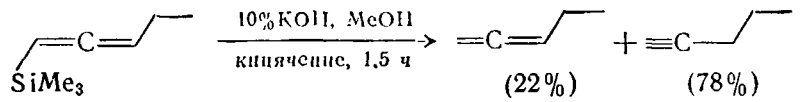
(462)



(463)

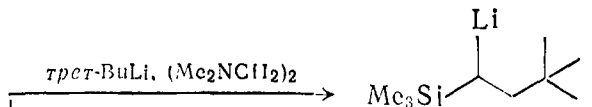


(464)

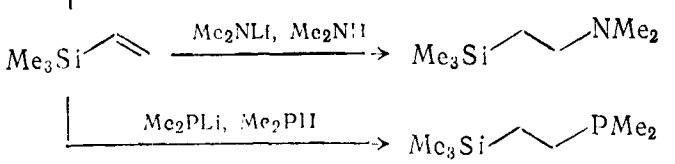


(465)

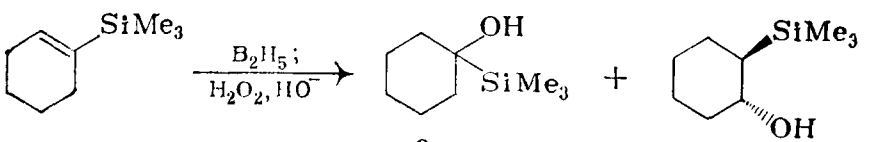
Металлорганические соединения, амиды и фосфиды металлов *присоединяются* по двойной связи винилсиланов; присоединение облегчается в силу стабилизации образующегося аниона (обобщение 6) {схемы (466) — (468)} [428, 429]. Гидроборирование [430] и гидроалюминирование [431] протекает региоселективно {схемы (469) и (470)} [430 и 431]. В данном случае электронное влияние силильной группы преобладает над стерическим, хотя степень региоселективности не столь высока, как в аналогичных реакциях этинилсиланов.



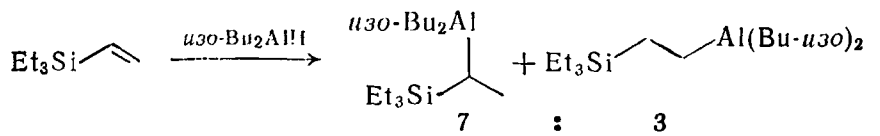
(466)



(467)
(468)



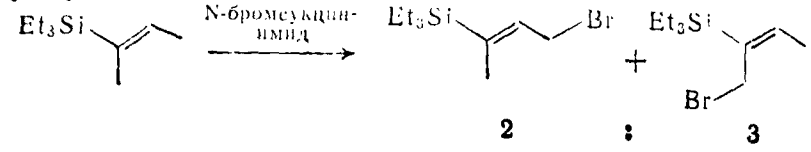
9 1
(469)



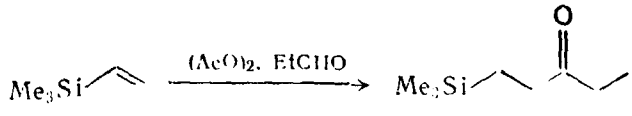
7 : 3
(470)

Без разрыва связи Si—C протекает также эпоксидирование винилсиланов (см. разд. 13.7.7.2), аллильное галогенирование {схема (471)} [413], радикальное присоединение {схема (472)}

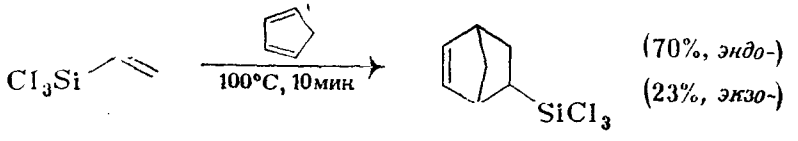
[432], внедрение карбенов (см. разд. 13.7.7.2) и реакции Дильса-Альдера {схемы (473) [433] и (474) [434]}.



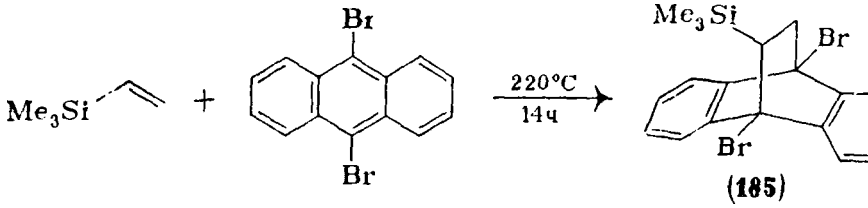
(471)



(472)



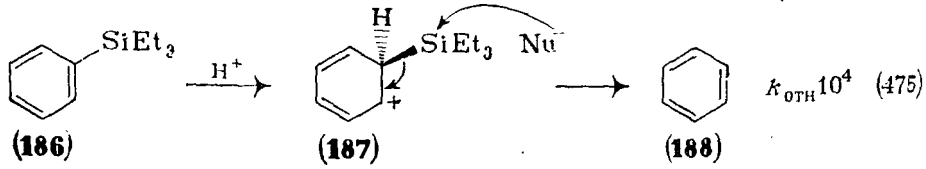
(473)



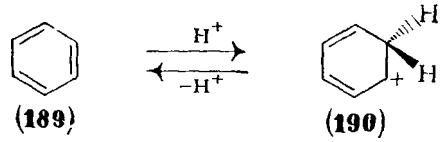
(474)

(185)

Однако гораздо более важной реакцией арил- и винилсиланов является *электрофильное замещение*. Иборн [435] нашел, что протодесилилирование триэтилсилилбензола, (186) → (188) {схема (475)} протекает в 10^4 раз быстрее, чем протонный обмен в бензоле, (189) ⇄ (190) {схема (476)}. Стадией, определяющей скорость процесса, является присоединение протона к бензольному кольцу. Наличие в бензольном кольце силильной группы ускоряет присоединение в силу стабилизации образующегося катиона (187) соседней связью C—Si (обобщение 5) [436]. Такая стабилизация возможна только в том случае, когда протон атакует атом углерода, непосредственно связанный с кремнием. Следовательно, при прочих равных условиях, электрофилы атакуют преимущественно ближайший к атому кремния углерод арил- или винилсилана. Промежуточный катион обычно распадается с элиминированием силильной группы (обобщение 4) и с образованием (вновь) двойной связи.

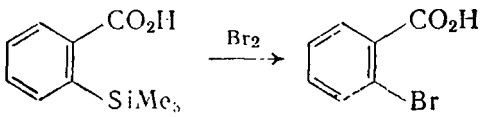


(186) (187) (188) $k_{отн}10^4$ (475)

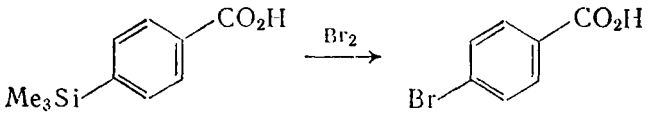


(189) (190) $k_{отн}1$ (476)

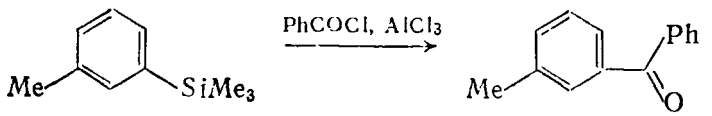
Это свойство арилсиланов использовано для получения некоторых продуктов электрофильного *орто-* или *пара*-замещения при наличии в ядре *мета*-ориентирующей группы {схемы (477) и (478)}, а также продукта *мета*-замещения при наличии в ядре *орто/пара*-ориентирующей группы {схема (479)}. В то же время влияние такой сильной *орто/пара*-ориентирующей группы, как метоксигруппа, преобладает над *ипсо*-ориентацией кремния, благодаря чему получается *п*-бромид (по отношению к MeO-группе) {схема (480)}.



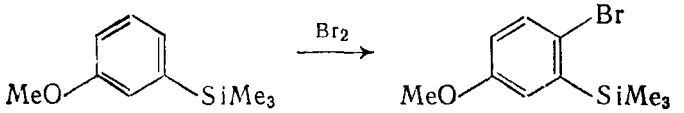
(477)



(478)



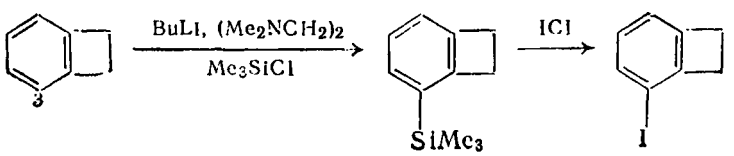
(479)



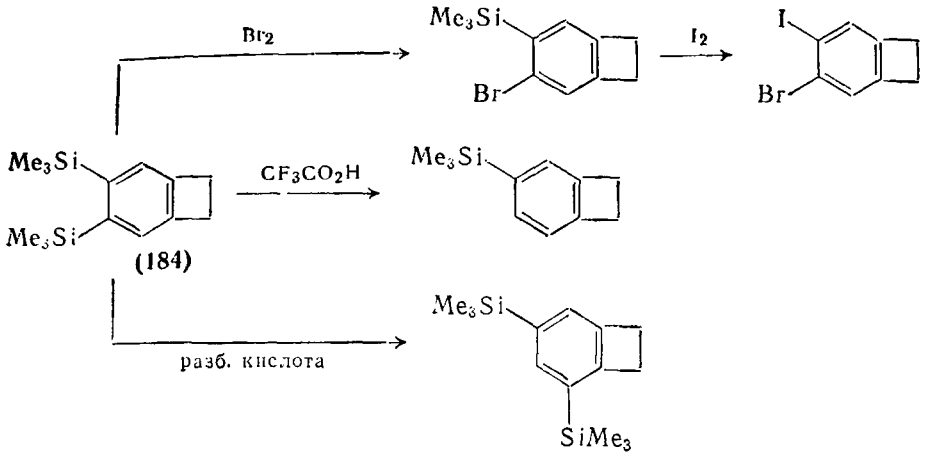
(480)

Нитрование протекает необычно и не всегда сопровождается замещением кремния. С другой стороны, нитрозирование протекает нормально, т. е. в соответствии с общей схемой [435].

Интересно, что в случае 3-триметилсилилбензоциклобутана электрофильное замещение приводит к 3-иодбензоциклобутану {схема (481)}, тогда как в незамещенном углеводороде положение 3 атакуется с наименьшей скоростью [437]. В случае дисилилированных соединений возможно ступенчатое электрофильное замещение {схема (482)}; любопытно, что в разбавленной кислоте одна из силильных групп мигрирует [422]. Сама по себе перегруппировка не удивительна, так как при переходе от *орто* к *мета*-изомеру снимается пространственное взаимодействие силильных заместителей, но неожиданным является распад промежуточного катиона с элиминированием протона, а не силильной группы.



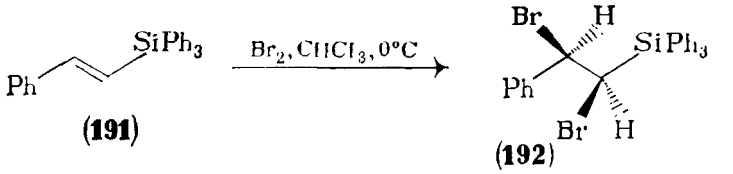
(481)



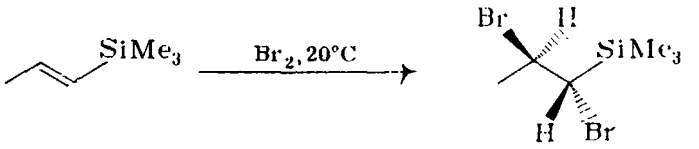
(482)

Известны примеры электрофильного *присоединения* по двойной связи винилсиланов {схемы (483) — (485)}; но более типично замещение за счет легкости отщепления кремния {схемы (486) — (495)}. Как и в случае арилсиланов, силильная группа направляет электрофильную атаку по соседнему с кремнием атому углерода {схемы (493) и (494)}, если влияние других заместителей не слишком велико {ср. со схемой (495)}.

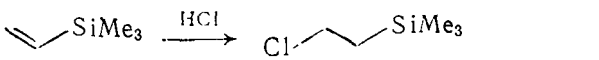
Присоединение



(191) **(192)** (483) [438]

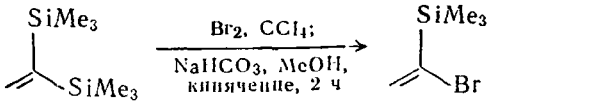


(193) (484) [439]

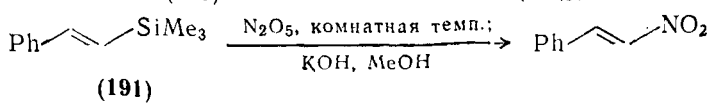


(485) [432]

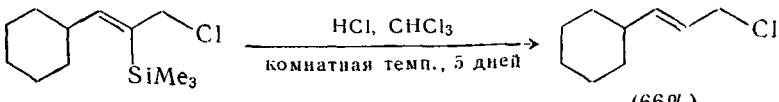
Замещение



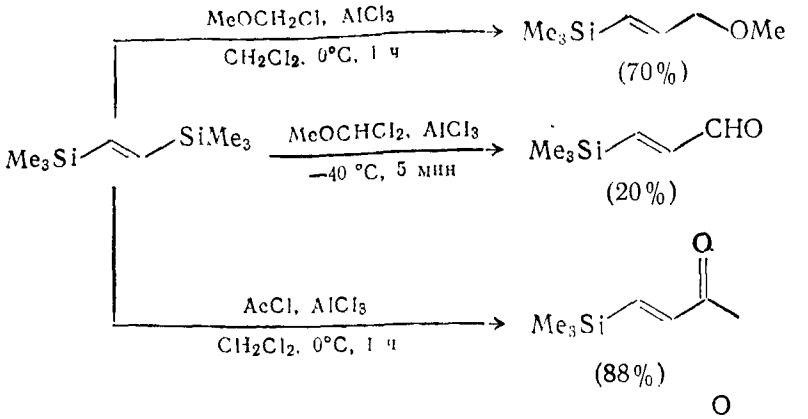
(183) (57%) (486) [388]

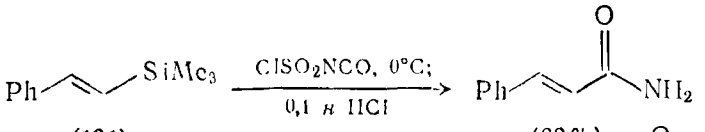


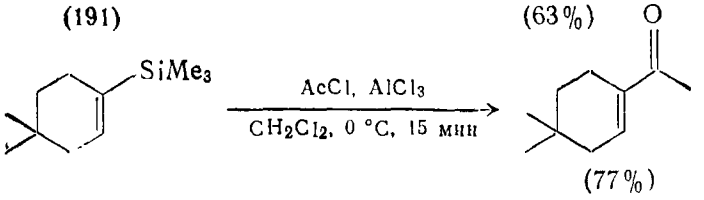
(191) (487) [440]

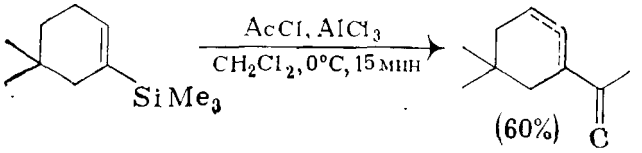


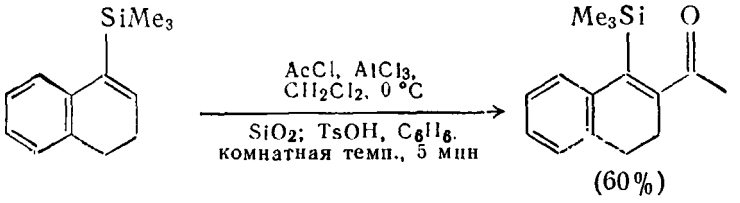
(66%) (488) [441]



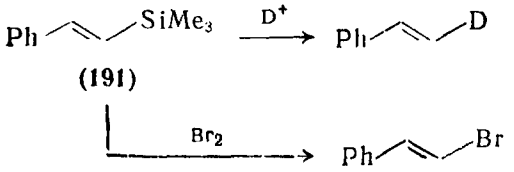


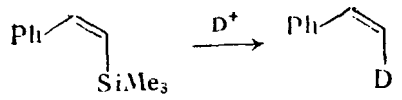




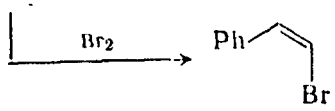


В неполярных растворителях замещение обычно протекает стереоспецифично с сохранением конфигурации двойной связи, как показано на схемах (496)—(499) {все по [446]}, схемах (500) [415] и (501) [447]. Это лучше всего объяснить с точки зрения минимального изменения положения силильной группы перед ее отщеплением. Так, разрыв связи C—Br в промежуточном бромониевом ионе (**196**) с последующим минимальным перемещением силильной группы, что приводит к интермедиату (**197**), обеспечивающему сохранение конфигурации относительно двойной связи при замещении кремния.

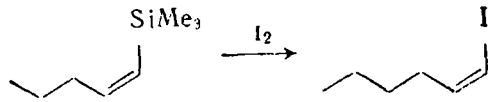




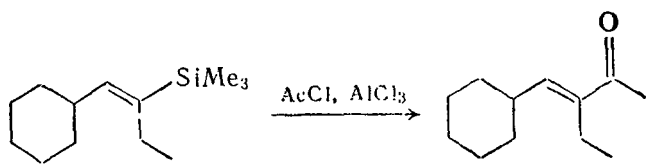
(194) (498)



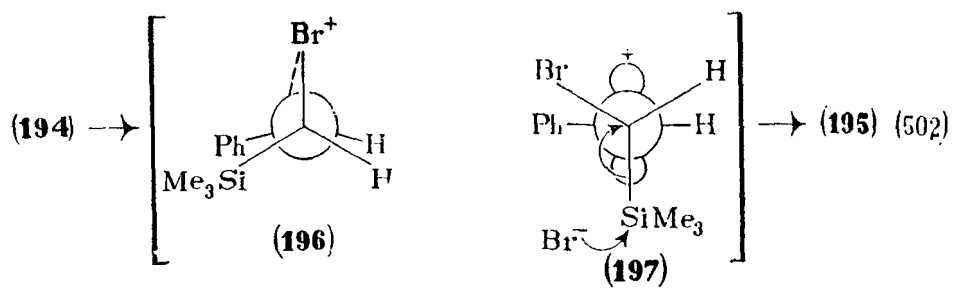
(195) (499)



(181) (500)

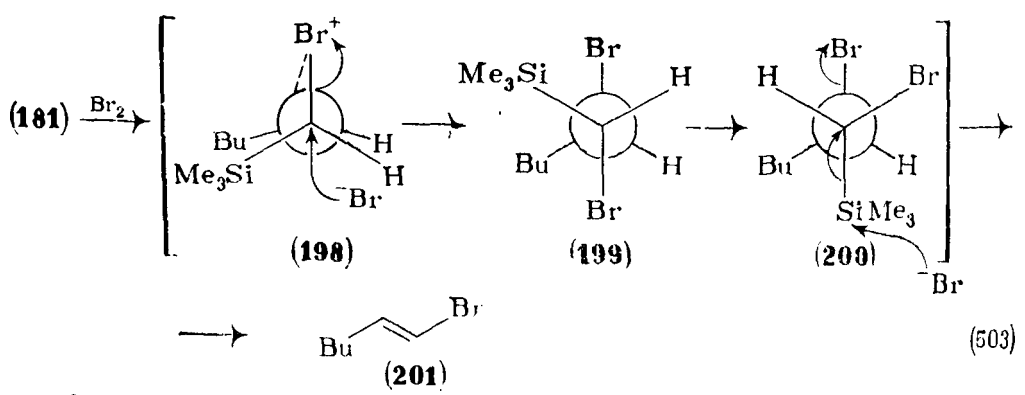


(182) (501)



(502)

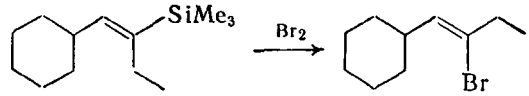
Если же бромид-ион атакует не атом кремния, а раскрывает эпибромониевый ион [анти-присоединение (198)—(199)], то последующее *анти*-десилабромирование (200)→(201) приводит к продукту с инверсией двойной связи [415].



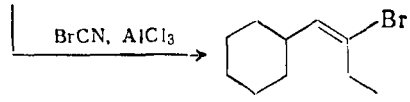
(503)

Таким образом, в некоторых случаях вариацией условий можно управлять стереохимией процесса и получать преимущественно продукты с сохранением или с обращением конфигурации, напри-

мер по схеме (504) или (505) [447]. Правда, реакция с бромом иногда протекает стереоспецифично как *син*-присоединение, например превращение **(191)** → **(192)** по схеме (483)



(182) (504)

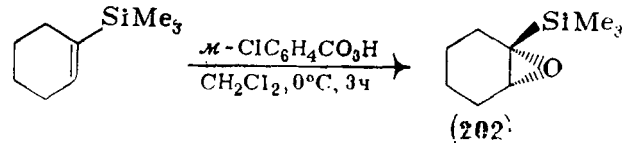


(505)

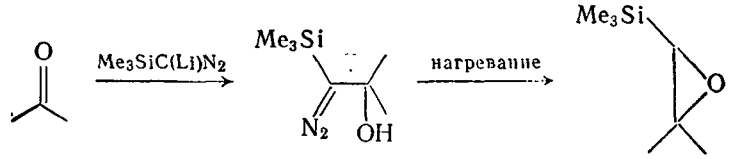
Поскольку винилсиланы можно получать стереоспецифично, эти реакции, каков бы ни был их механизм, дают эффективный метод стереоконтролируемого синтеза ди- и тризамещенных олефинов.

13.7.5. α-ЭПОКСИСИЛАНЫ

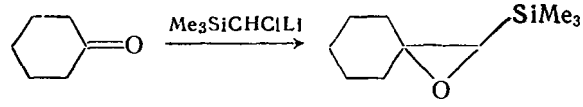
Винилсиланы легко эпоксидируются. Этот метод обычно используют для получения α-эпоксисиланов, например по схеме (506) [221]. Два других метода приведены на схемах (507) [448] и (508) [449].



(202) (506)

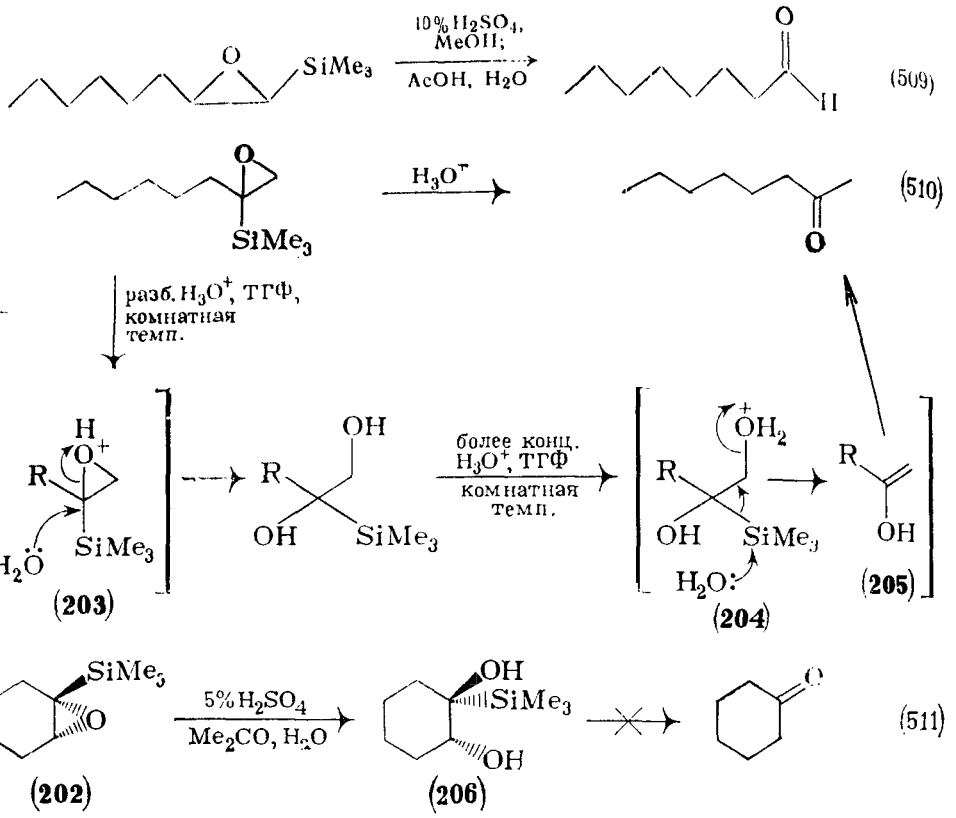


(507)

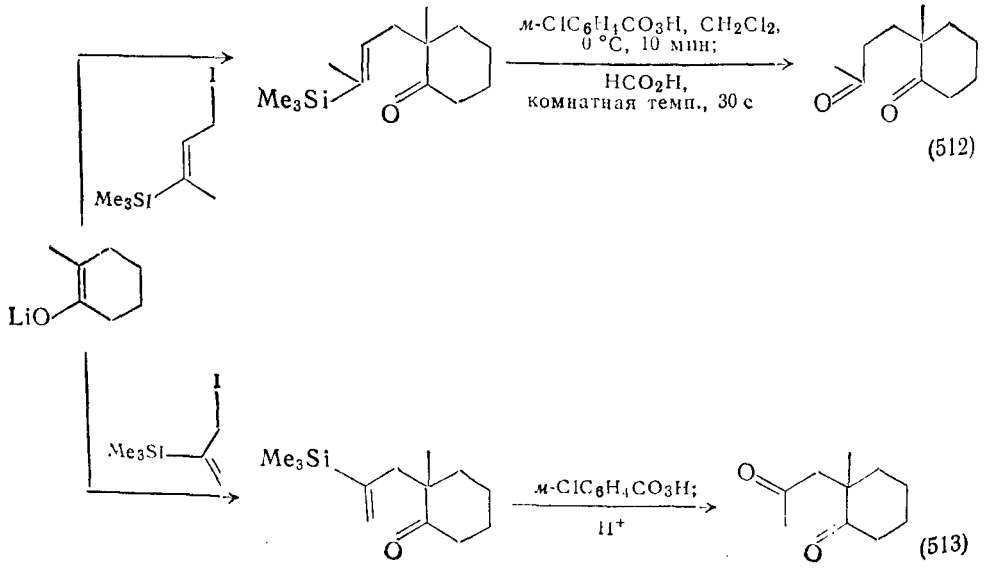


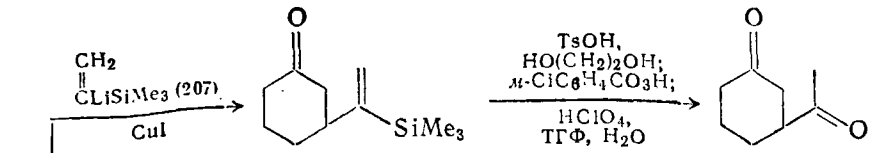
(508)

Сторк и Колвин [414] установили, что ациклические эпоксисиланы гидролизуются в кислой среде с образованием альдегидов или кетонов, причем карбонильная группа возникает у атома углерода, который был связан с кремнием {схемы (509) [414] и (510) [450]}. Реакция, вероятно, включает быструю нуклеофильную атаку молекулы воды (**203**) по α-углеродному атому (обобщение 6) с последующим медленным β-элиминированием силильной группы и протонированной гидроксильной группы (**204**)→(**205**). В случае циклических эпоксисиланов в промежуточном диоле (**206**) кремний и β-гидроксильная группа расположены в *цис*-положении, что препятствует элиминированию [450, 451]

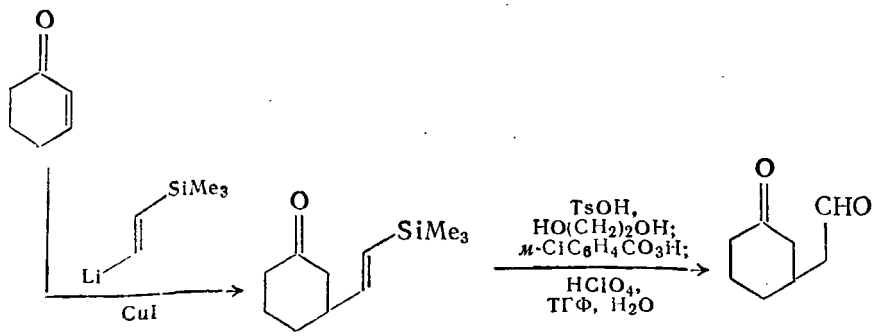


Таким образом, в случае ациклических систем винилсилан можно рассматривать как химический эквивалент кетона, что иллюстрируют схемы (512) — (515) {соответственно две первые схемы по [452], две вторые — по [453]}.

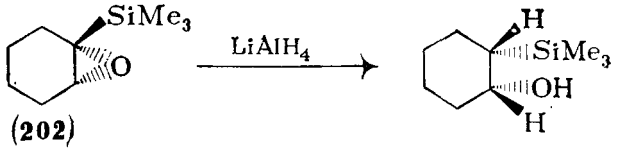




(514)

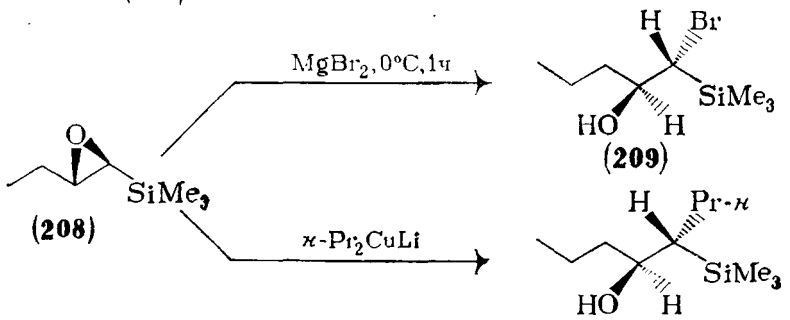


(515)



(202)

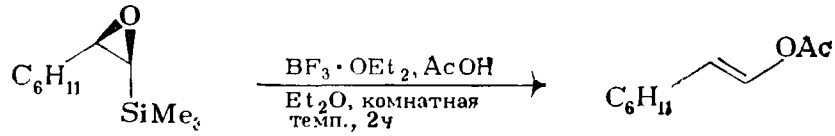
(516)



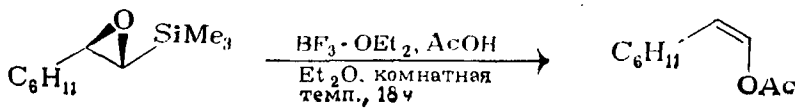
(517)

(518)

Предположение, что превращение эпоксисилана в кетон начинается с атаки α-положения, подтверждается тем фактом, что другие нуклеофилы (помимо воды) вызывают аналогичное расщепление {схемы (516) — (518), соответственно по [451, 221, 454]}. В результате всех этих реакций кремний оказывается в β-положении по отношению к гидроксильной группе и создаются условия для стереоспецифического элиминирования (см. разд. 13.7.8.2) силильной и гидроксильной групп {схемы (519) и (520)} [455].



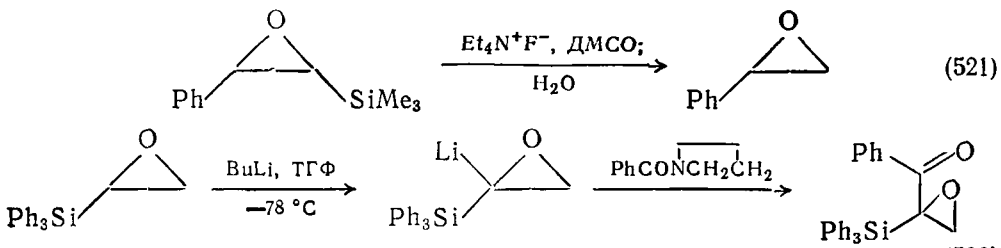
(519)



(520)

Если реакцию (517) проводить в более жестких условиях, то бромгидрин (209) перегруппировывается с образованием α-силилкетона {см. схему (713) в разд. 13.7.9.3} или соответствующего силилового эфира енола {см. схему (214) в разд. 13.4.5.1}. Поскольку эти соединения легко отщепляют силильную группу, давая кетоны, данную реакцию следует рассматривать как метод превращения винилсиланов в кетоны, причем в последних кетогруппа возникает у атома углерода, первоначально *не связанного* с кремнием. Следовательно, этот метод синтеза кетонов дополняет реакцию Сторка и Колвина {схемы (509) и (510)}.

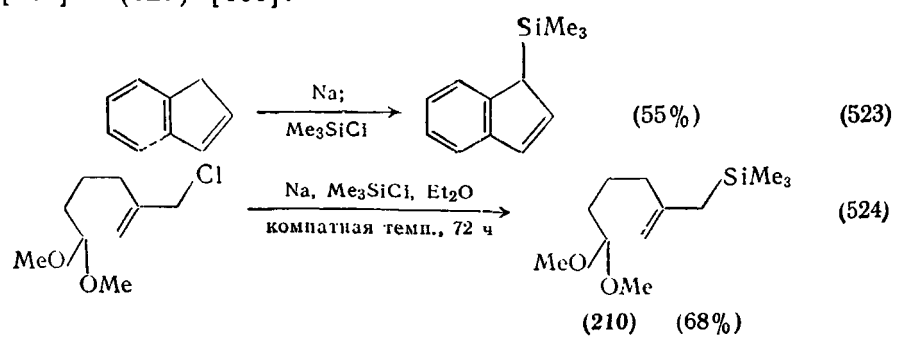
Фторид-ион отличается от других нуклеофилов тем, что он атакует атом кремния, а не α-углеродный атом {схема (521)} [456]. В отличие от медьорганических реагентов {реакция (518)}, при действии алкиллития происходит замещение *протона* в α-положении к кремнию {схема (522)} [457]. Эти данные находятся в соответствии с обобщениями 3 и 6.

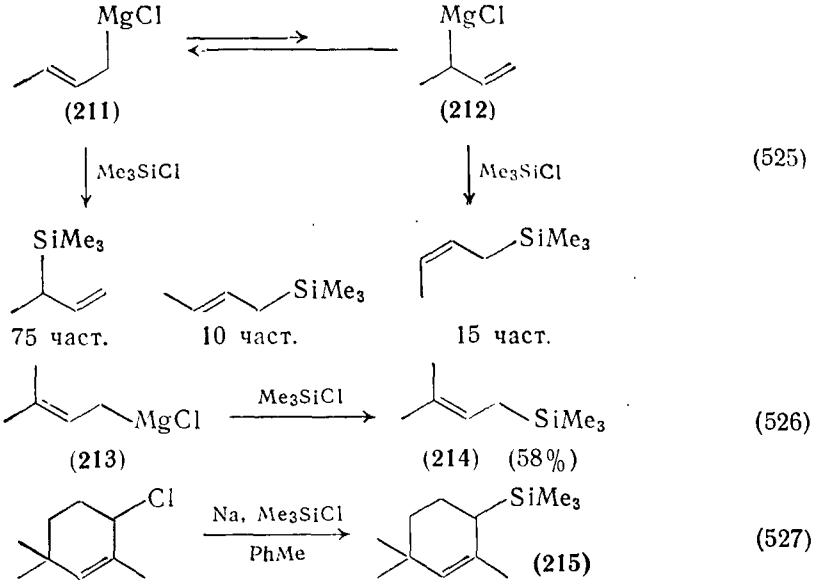


13.7.6. АЛЛИЛСИЛАНЫ

13.7.6.1. Методы получения аллилсиланов

Аллилсиланы можно легко получать силилированием аллилметаллических соединений, например по схемам (523) [458] и (524) [17, 445]. С симметричными аллилсиланами реакция идет гладко. При использовании кротильных производных (211) обычно образуется смесь аллилсиланов вследствие аллильной изомеризации (211) ⇄ (212) {схема (525) [459]}. В тех случаях, когда стерические факторы двух концов аллильной системы сильно различны, в основном получается один изомер, например по схемам (526) [460] и (527) [461].



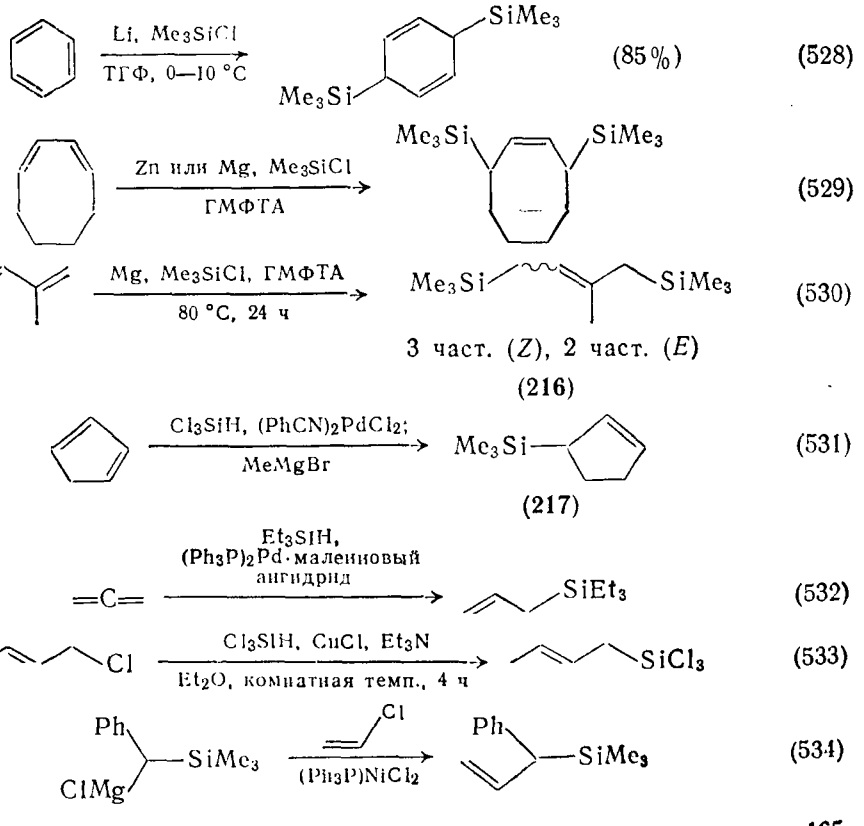


(525)

(526)

(527)

Менее общие методы получения аллилсиланов иллюстрируют схемы (528)—(534) {соответственно по [462—468]}, схемы (535) [411] и (536) [469]. Ряд других примеров приведен в разд. 13.3.3.2 и 13.8.2.2.



(528)

(529)

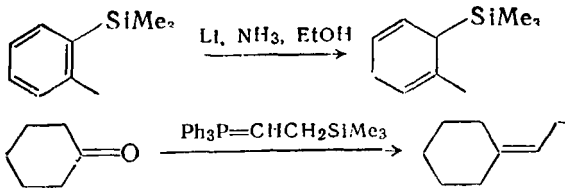
(530)

(531)

(532)

(533)

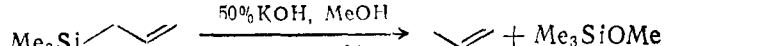
(534)

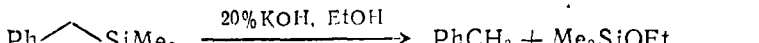


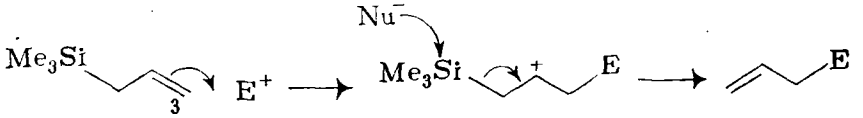
13.7.6.2. Реакции аллилсиланов

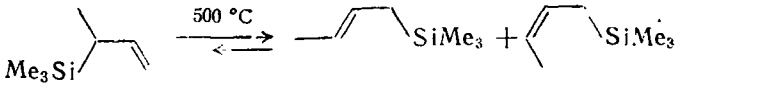
Аллил- и бензилсиланы довольно легко расщепляются основаниями, поскольку аллильный и бензильный анионы гораздо устойчивее алкильного аниона {схемы (537) [470] и (538) [471]}. Действительно, когда уходящая группа — стабилизованный карбанион, реакция протекает очень легко {схема (539)} [205].

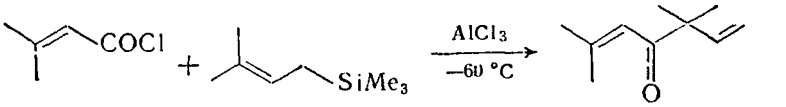
С электрофилами аллилсиланы реагируют по схеме (540); в результате атаки на С-3 аллильной системы генерируется катион, стабилизуемый соседней связью С—Si (обобщение 5), что облегчает замещение.

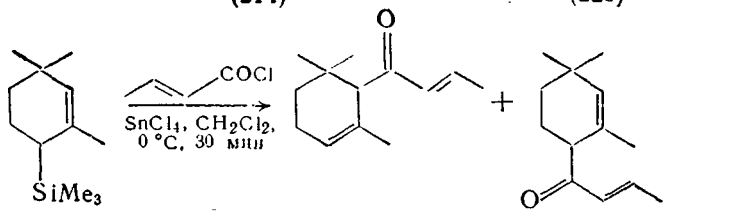










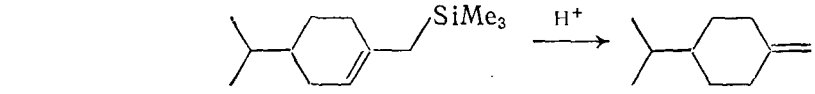


Такая направленность замещения типична для реакций аллилметаллических соединений с электрофилами, например по схеме

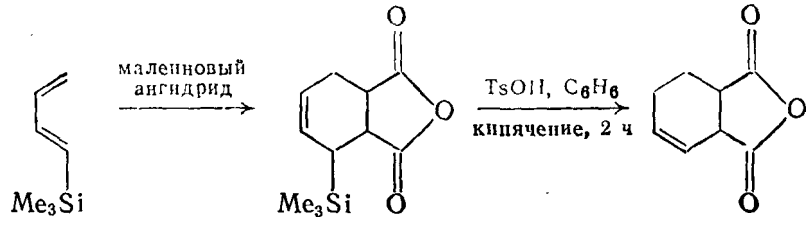
(525). Однако в отличие от других аллильных производных металлов аллилсиланы претерпевают аллильную перегруппировку (218) ⇄ (219) {схема (541)} [459] только при высоких температурах (с обращением конфигурации у атома кремния). Поэтому реакция аллилсилана с электрофилом обычно приводит к одному продукту, в то время как в случае несимметричных аллилмагнийгалогенидов, например с кротильным соединением (211), обычно получают смесь веществ. Так, аллилсилан (214) селективно ацилируется в наиболее пространственно затрудненное положение, в результате чего с высоким выходом получают артемизиакетон (220) {схема (542)} [460]. В то же время соответствующий реагент Гриньяра силилируется по пространственно менее затрудненному углеродному атому аллильной системы {схема (526)}, что без сомнения обусловлено быстрой аллильной перегруппировкой, предшествующей силилированию. Однако более сложный аллилсилан (215) реагирует не столь селективно {схема (543)} [462]; содержание дамаскона (221) в смеси продуктов выше, чем в том случае, когда используется не силилированное исходное соединение [472], но он все же не является основным продуктом. Изодамаскон (222) в данном случае получается, по-видимому, не в результате аллильной перегруппировки, а за счет протодесилилирования или какого-либо другого эквивалентного процесса.

Аллилсиланы реагируют с самыми различными типами электрофильных реагентов; некоторые характерные примеры приведены на схемах (544)—(558).

Протонирование

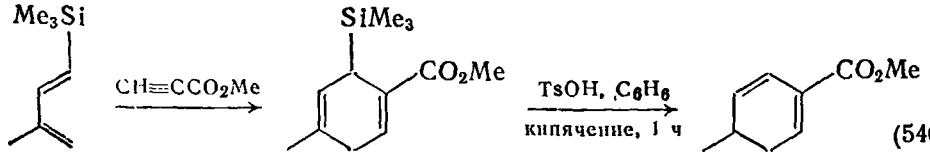


(544) [473]



(545) [474]

(223)

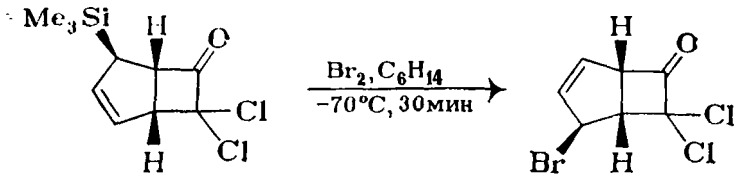


(546) [475a]

(547) [464]

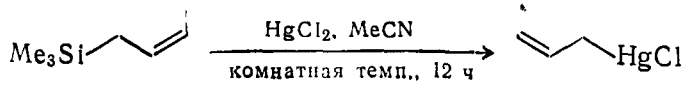
(216)

Галогенирование



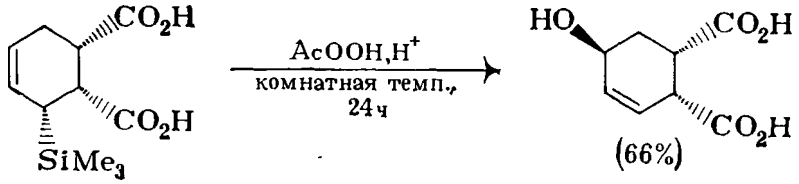
(548)[476]

Реакции с ионами металла



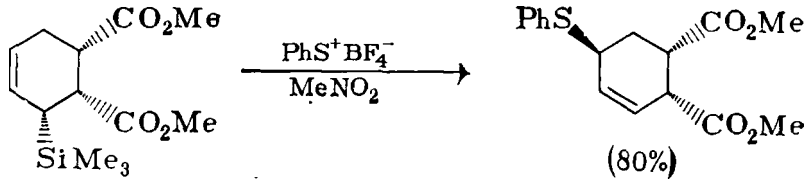
(549) [477]

Реакции с О-электрофилами



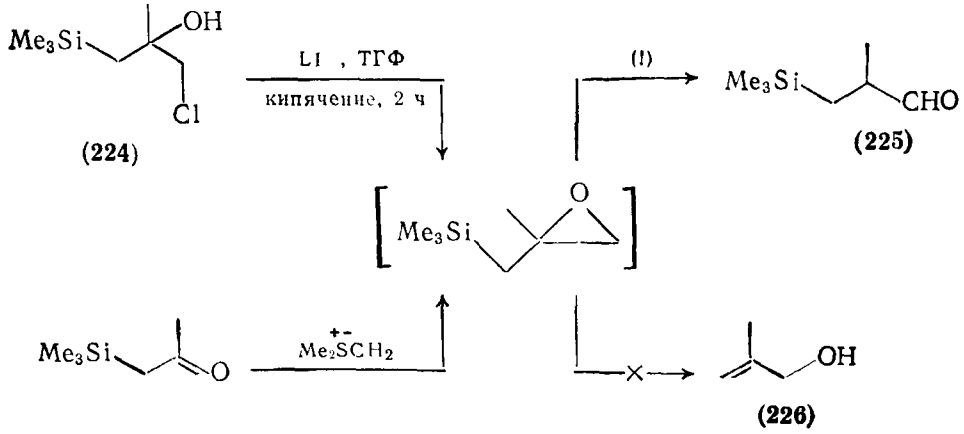
(550)
[474]

Реакции с S-электрофилами

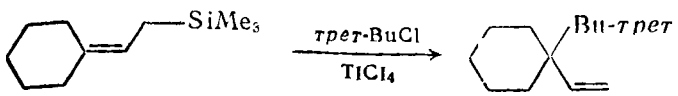


(551)
[474]

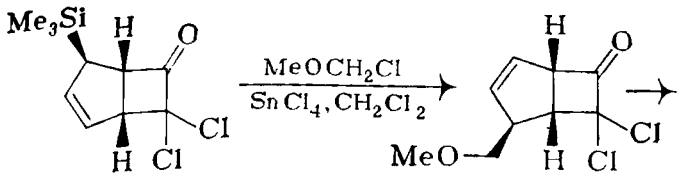
Реакции (550) и (551), вероятно, протекают через эпоксидные или эписульфониевые интермедиаты. Однако попытки осуществить, на первый взгляд простое, превращение эпоксида аллилсилана в аллиловый спирт оказались безуспешными. Найдено [478], что хлоргидрин (**224**) при обработке основанием дает альдегид (**225**) вместо ожидаемого аллилового спирта (**226**).



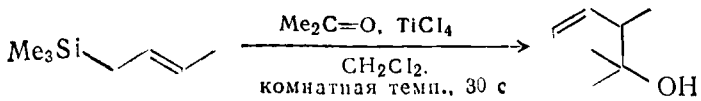
(552)



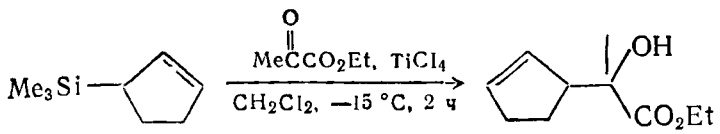
(553) [469б]



(554) [476]

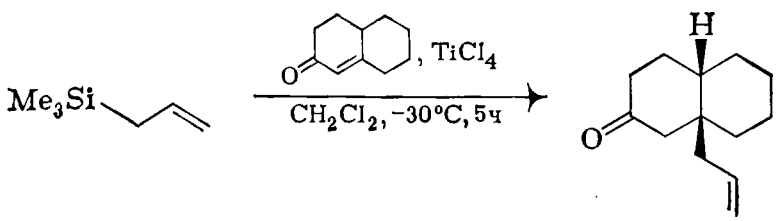


(555) [468]

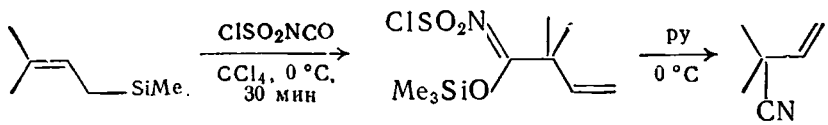


(556) [465]

(217)



(557) [479]

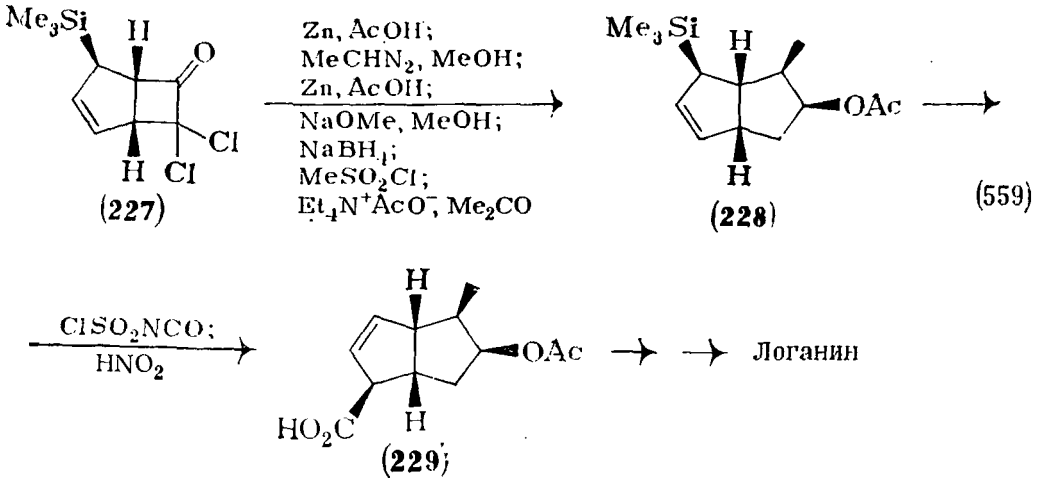


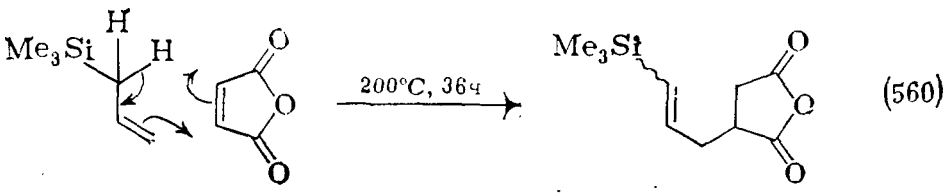
(558) [480]

(214)

Другое преимущество применения аллилсиланов по сравнению с аллильными производными металлов состоит в том, что они инертны по отношению ко многим реагентам, но довольно легко вступают в реакцию с электрофилами, способными атаковать двойную связь. Наиболее ярко это продемонстрировано на примере синтеза логанина {схема (559)}, когда аллилсилан остается неизменным в серии превращений из 7 стадий, (227) → (228)

[481], но гладко реагирует с электрофилом — хлорсульфонилизоцианатом, (228) → (229).

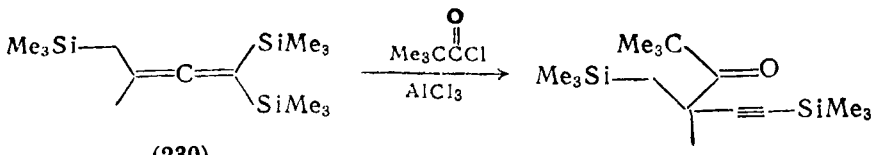




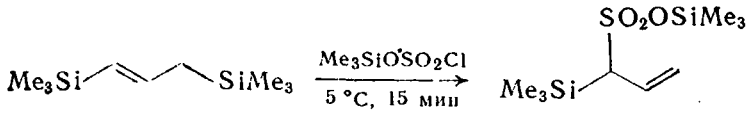
Еще один тип реакций аллилсиланов — еновая реакция Альдера {схема (560)} с участием связи C—H, а не C—Si [482].

13.7.6.3. Сопоставление реакционной способности аллил- и винилсиланов

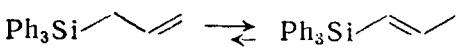
По-видимому, аллилсиланы гораздо менее нуклеофильны, чем аллильные производные металлов, но несколько более нуклеофильны, чем соответствующие углеводороды. В то же время винилсиланы по своей реакционной способности обычно ближе к соответствующим непредельным углеводородам. Несмотря на то, что имеется мало количественных данных, можно отметить следующие факты: аллилтриметилсилан реагирует с тетрацианэтиленом в ацетонитриле при 50 °C (пропилен не вступает в эту реакцию) [483]; такой электрофильный карбен, как дихлоркарбен, быстрее реагирует с аллил-, чем с винилсиланами, а несилилированные олефины по своей реакционной способности занимают промежуточное положение [484]. Аллен (230) и силан (231) являются одновременно винил- и аллилсиланами; они реагируют с электрофилами как аллилсиланы {схемы (561) [485] и (562) [486]}.



(230) (561)

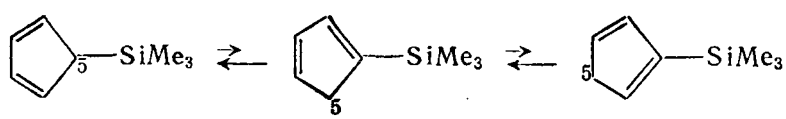


(231) (562)



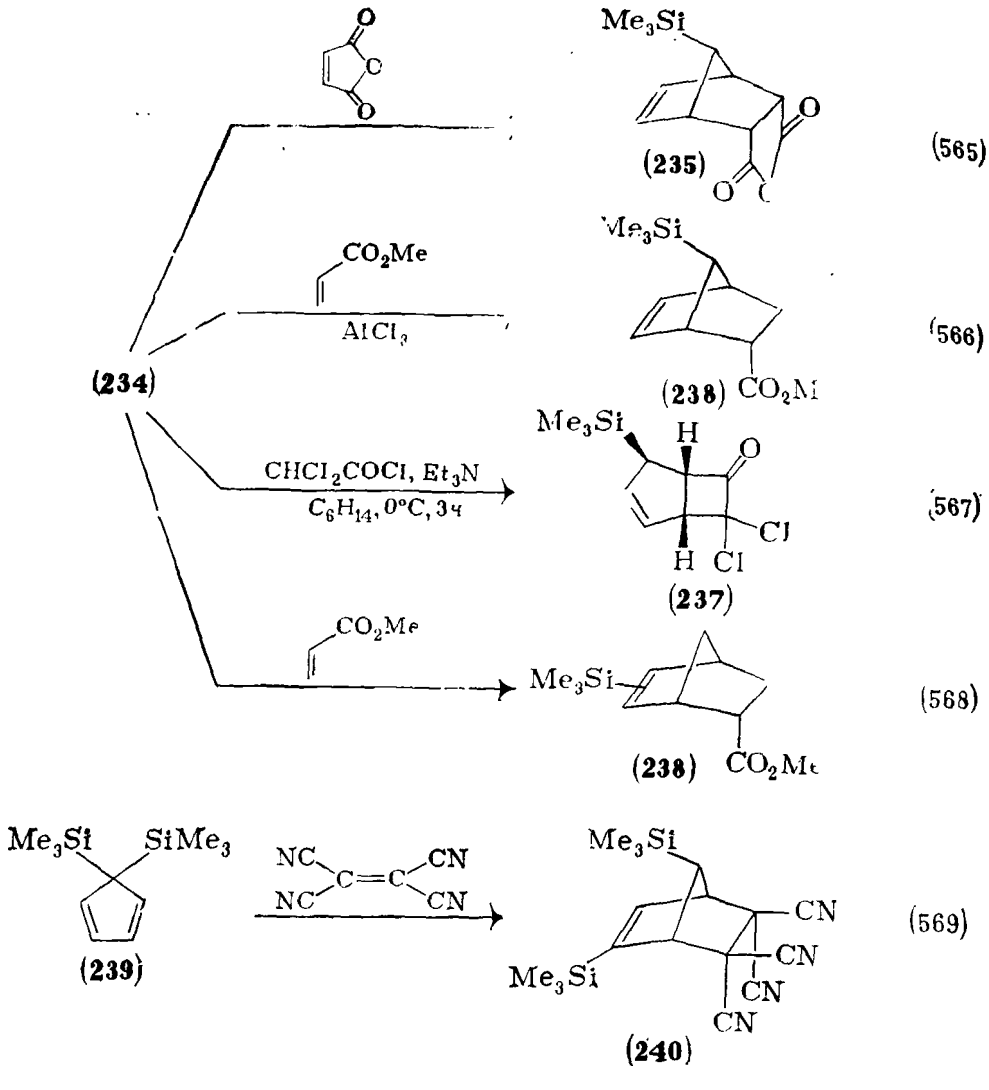
(232) (233) (563)

В условиях равновесия (563) винилсилан (233) является основным компонентом смеси; его энергия примерно на 8 кДж·моль$^{-1}$ ниже, чем для соответствующего аллилсилана (232) [459]. В то же время в случае триметилсилилциклопентадиена основным компонентом в условиях равновесия (564) при 30 °С является изомер (234а), в котором кремний связан с тетраэдрическим атомом углерода [487]. Это объясняют металлическим характером кремния, что делает перекрывание орбиталей связи Si—C-5 с π-системой более эффективным (т. е. ближе к структуре циклопентадениланиона), чем соответствующее перекрывание орбиталей H—C-5 в (234б) и (234в). Очень активные диенофилы и кетены быстро связывают преобладающий в смеси изомер (234а) по схемам (565)—(567) {соответственно по [490, 491, 476]} с образованием аддуктов типа (235), (236) и (237), тогда как менее реакционноспособные диенофилы реагируют, очевидно, с наиболее активным изомером (234в), давая смесь винилсиланов (238) {схема (568)} [492]; региоселективность последней реакции не высока. В данном случае [1,5]-сдвиг водорода, ответственный за взаимные превращения изомеров, фактически протекает медленнее, чем [1,5]-сдвиг силильной группы [489], однако



(234а) (90%) (234б) (7%) (234в) (3%) (564)

последнее не влияет на строение продуктов. Бис(триметилсилил)циклопентадиен также существует преимущественно в форме (239) {схема (569)} [493], но в этом случае даже такие активные диенофилы, как тетрацианоэтилен, дают только аддукты типа (240) — из 2,5-изомера.



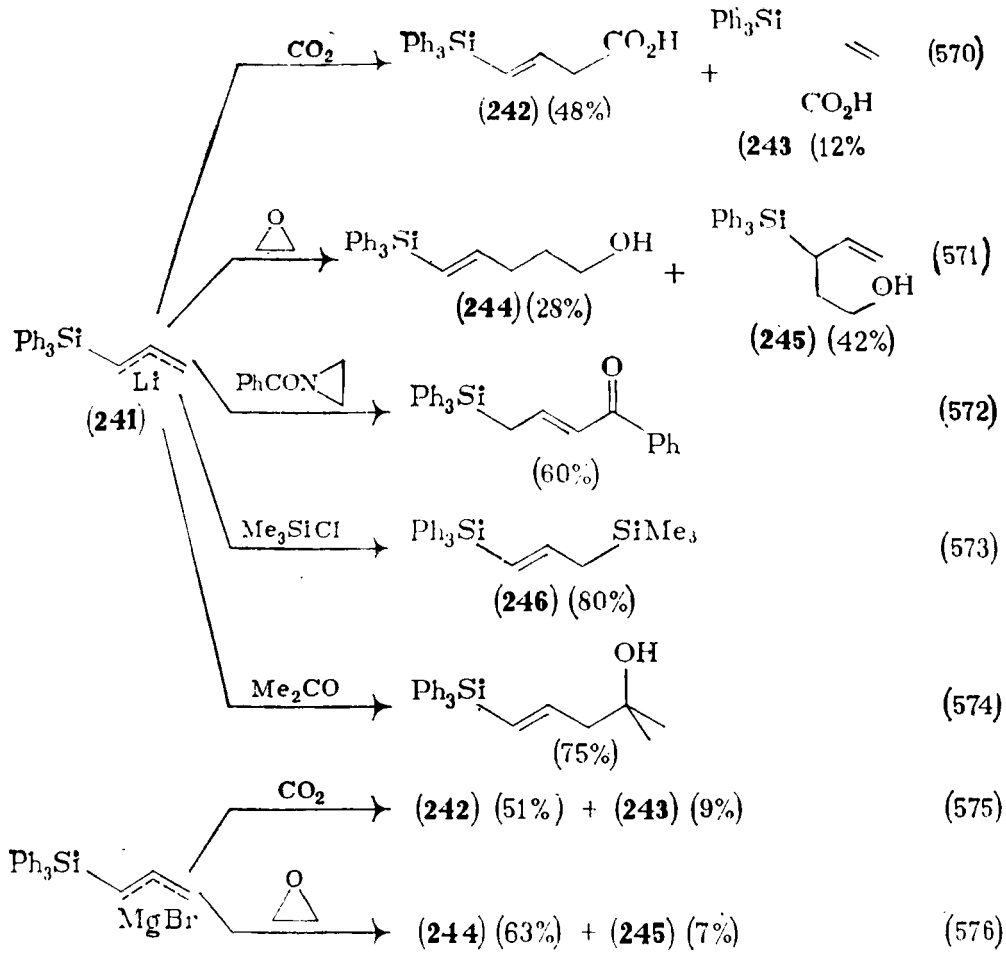
13.7.6.4. Анионы из аллилсиланов

Аллилсиланы легко металлируются, (232) → (241), поскольку продукт стабилизуется атомом кремния (обобщение 6), а также сопряжением. Направление электрофильной атаки определяется природой электрофила и металла {схемы (570)—(576)} [494].

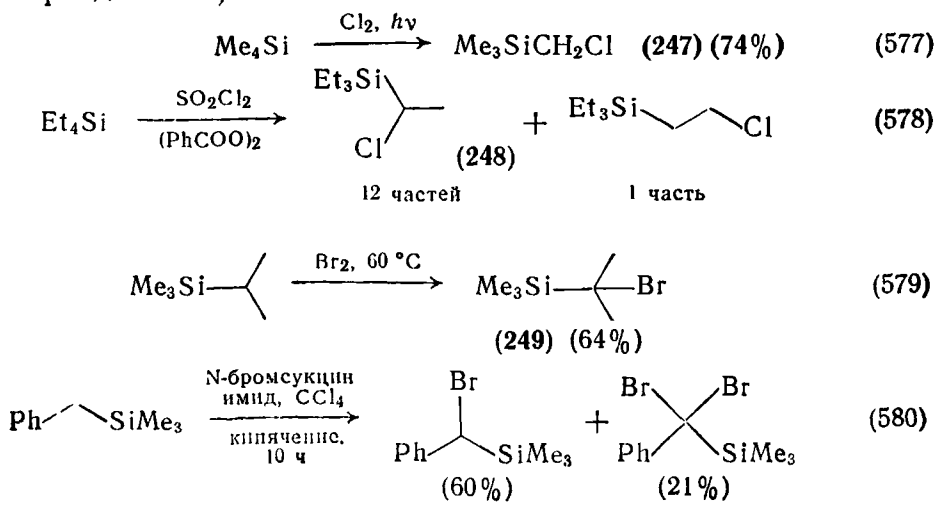
13.7.7. ГАЛОГЕНАЛКИЛСИЛАНЫ

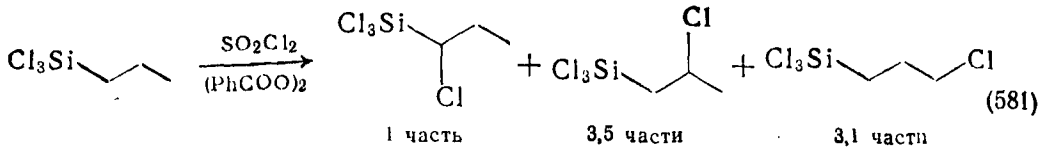
13.7.7.1. α-Галогеналкилсиланы

Галогенирование простых алкилсиланов в отдельных случаях идет довольно избирательно в α-положение, но чаще реакция неселективна и потому используется редко. Примеры реакций приведены на схемах (577)—(579) {соответственно по [495—497]}, схемах (580) [387] и (581) [498]. α-Галогеналкилсиланы полу-



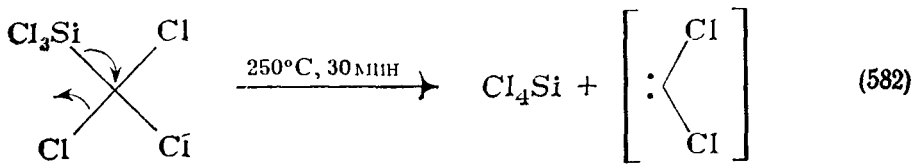
чают также силилированием α-галогеналкилметаллических соединений (см. разд. 13.7.1), внедрением галогенкарбенов по связям Si—H (см. разд. 13.3.2.3) и реакцией диазометана с галогенсиланами (см. разд. 13.7.1).



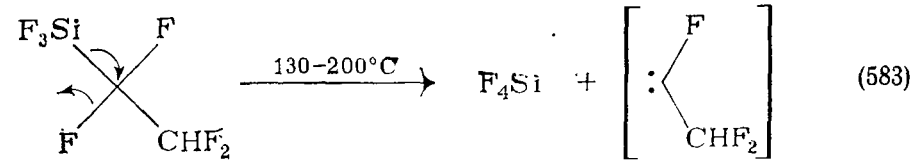


(581)

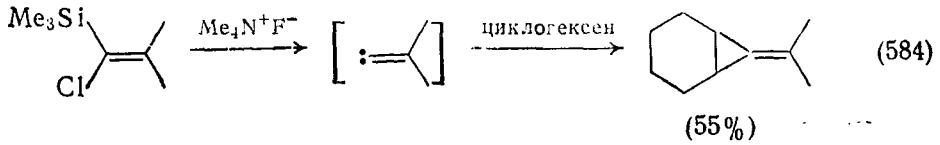
При нагревании α-галогеналкилсиланы по реакции α-элиминирования могут давать карбены, если последние относительно стабильны {схемы (582) [371] и (583) [499]}; фторид-ион также вызывает α-элиминирование {схема (584)} [500].



(582)



(583)



(584)

(55%)

Кислородсодержащие основания атакуют атом кремния, вызывая расщепление связи Si—C. Эта реакция протекает особенно легко, когда исходная молекула содержит более одного атома галогена в α-положении {схемы (585)—(587)} [371]. Если она содержит только один α-галоген, то наблюдается замещение у атома углерода {схема (588)} [371] или элиминирование {схема (589)} [496].

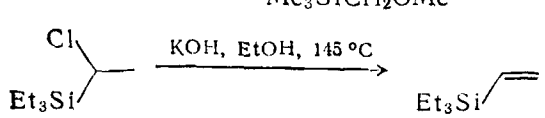
$$Me_3SiCCl_3 \xrightarrow{H_2O,\ 0\,^\circ C} CHCl_3 \qquad (585)$$

$$Me_3SiCHCl_2 \xrightarrow{KOAc,\ AcOH} CH_2Cl_2 \qquad (586)$$

$$Me_3SiCH_2Cl \xrightarrow{NaOBu\text{-}n} CH_3Cl \qquad (587)$$

(247)

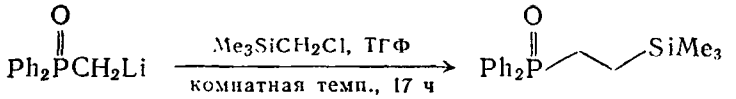
$$\xrightarrow{NaOMe} Me_3SiCH_2OMe \qquad (588)$$



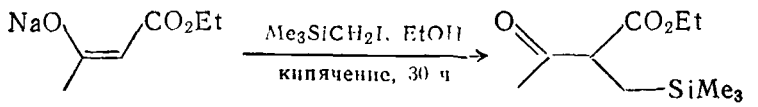
(589)

(248)

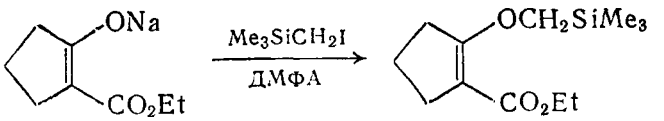
Некоторые С-нуклеофилы быстро реагируют с триметилсилилметилгалогенидами {схема (590)} [501]. Енолят-анионы могут давать продукты С-алкилирования {схема (591)} [502], хотя реакция идет довольно медленно, вероятно в силу стерических препятствий. Вместе с тем, иногда получаются только продукты О-алкилирования {схема (592)} [503а].



(68%) (590)

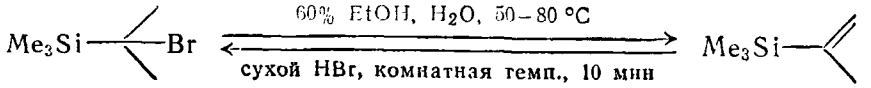


(250) (48%) (591)



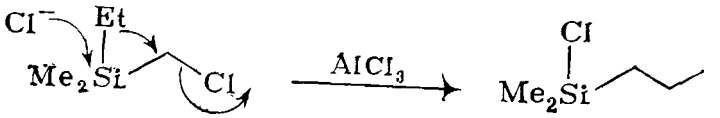
(592)

При наличии заместителей у α-углеродного атома α-галогеналкилсилана реакции S_N2 приводят к элиминированию. Реакция (593) протекает медленнее, чем соответствующая реакция изопропилбромида, и гораздо медленнее, чем элиминирование в случае *трет*-бутилбромида [497, 504]. Хотя из этих данных нельзя сделать однозначного вывода, по-видимому, триметилсилильная группа существенно хуже, чем метильная, стабилизует карбениевый ион в растворе, причем ее стабилизующий эффект, возможно, даже меньше, чем у водорода. Так как стабилизация должна быть связана, по меньшей мере, с индуктивным эффектом [23], то кажется вероятным, что силильная группа влияет на способность карбокатиона к сольватации.

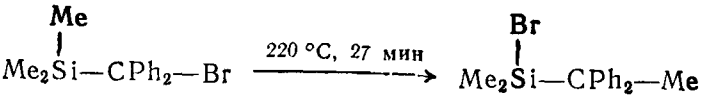


(249) (593)

Вместо замещения или элиминирования часто наблюдается перегруппировка, в особенности при использовании кислот Льюиса {схема (594)} [505]. В благоприятных случаях она протекает без катализатора при нагревании {схема (595)} [506].



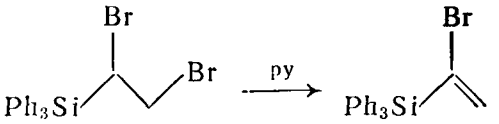
(594)



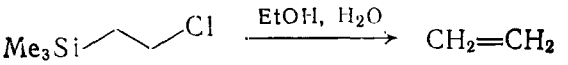
(595)

13.7.7.2. β-Галогеналкилсиланы

Эти соединения легко претерпевают β-элиминирование, но это их свойство редко используется в синтезе. Применяя азотистые основания, возможно провести дегидробромирование, например по схеме (596) [508], но обычно быстрее идет десилилгалогенирование (обобщение 4), например по схеме (597) [508]. В полярных растворителях десилилгалогенирование даже первичных галогенидов (**251**), вероятно, протекает мономолекулярно [507] вследствие способности связи Si—C стабилизовать промежуточный катион (обобщение 5). Десилилгалогенирование идет стереоспецифично (*анти*) {схемы (598) [439] и (599) [438]}.

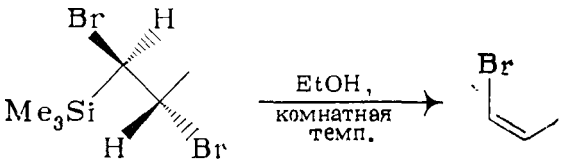


(596)



(597)

(**251**)



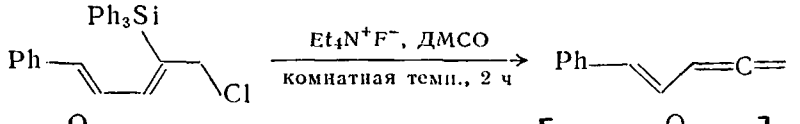
(598)

(**193**)

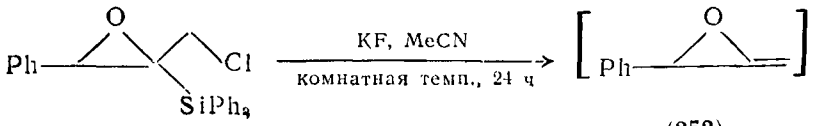
(599)

(**192**)

Отщепление кремния облегчается в присутствии фторид-иона, поскольку последний — хороший нуклеофил по отношению к кремнию, но плохой для других органических групп. Подобная селективность использована для синтеза алленов {схема (600)} [509] и лабильных олефинов (**252**), (**253**), (**254**) {схемы (601)—(603), соответственно по [510, 511, 434]}; образование указанных продуктов зафиксировано циклоприсоединением подходящих партнеров (диенов).

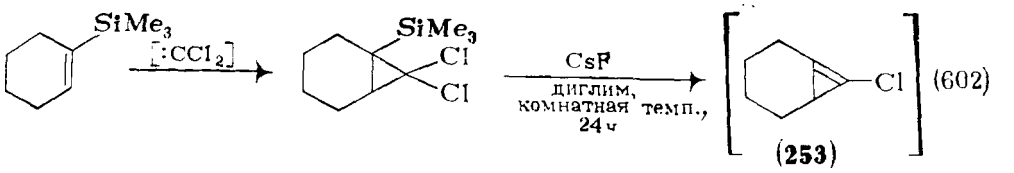


(600)

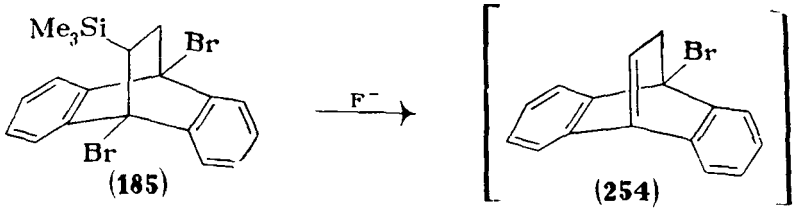


(601)

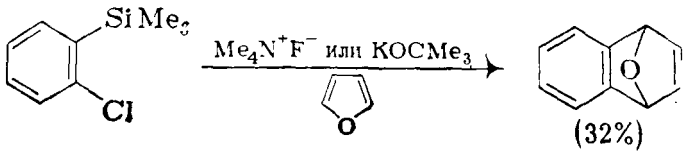
(**252**)



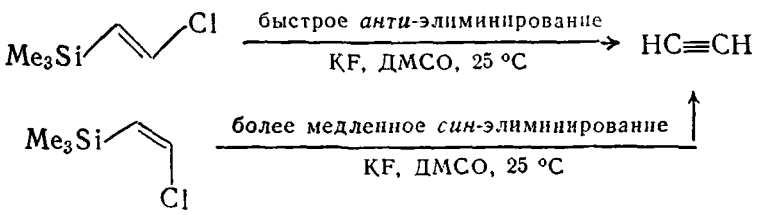
(602)



(603)



(604)

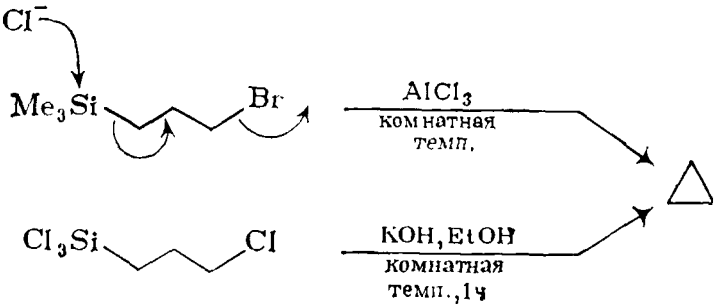


(605)

Тот же метод использован для генерации дегидробензола {схема (604)} [512] и синтеза некоторых простых ацетиленов {схема (605)} [513].

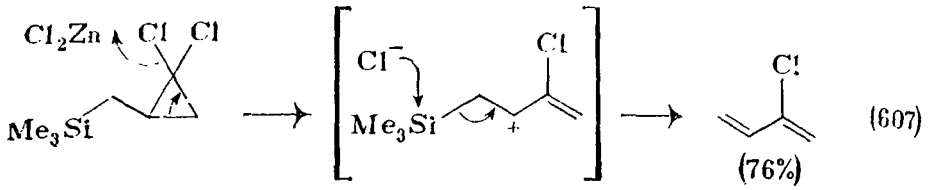
13.7.7.3. γ-Галогеналкилсиланы

Простейшие γ-галогеналкилсиланы дают циклопропаны при действии оснований или кислот Льюиса {схема (606)} [371]; в случае более сложных систем эта реакция не используется.



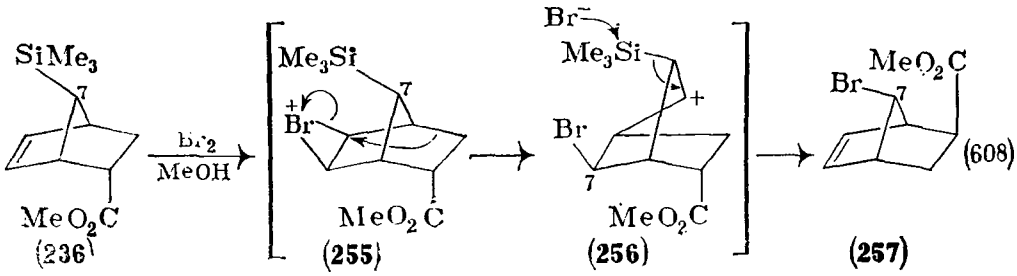
(606)

При действии дихлоркарбена на аллилтриметилсилан образуется γ-галогеналкилсилан, который реагирует с кислотой Льюиса, давая хлоропрен {схема (607)} [514]. Реакцию можно использовать для синтеза других замещенных диенов.



(607)

Аддукт Дильса-Альдера (236) реагирует с бромом, давая, по-видимому, эпибромониевый интермедиат (255), который также можно рассматривать как γ-галогеналкилсилан. Наличие кремния в положении С-7 вызывает перегруппировку (255)→(256) с образованием стабилизованного карбокатионного интермедиата (256) (обобщение 5). Более того, направленность реакции контролируется легким отщеплением кремния. Окончательный результат этой реакции — перемещение метоксикарбонильной группы из *эндо-* в *экзо*-положение с одновременным введением функционального заместителя в положение С-7 {схема (608)} [491].



(608)

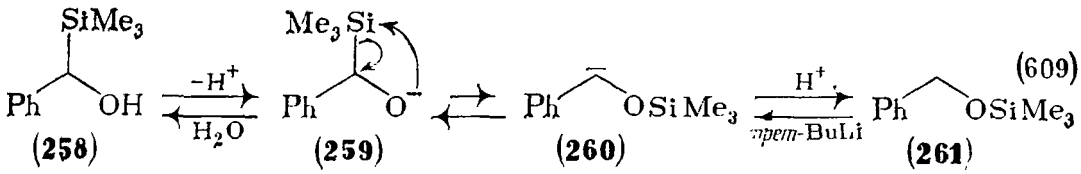
13.7.8. ГИДРОКСИАЛКИЛСИЛАНЫ

13.7.8.1. α-Гидроксиалкилсиланы

α-Гидроксиалкилсиланы получают взаимодействием соединений со связью кремний-металл с несопряженными альдегидами или кетонами (см. разд. 13.8.2.2), восстановлением ацилсиланов (см. разд. 13.7.9.1), восстановлением кетонов металлами в присутствии хлортриметилсилана с последующим гидролизом образующихся силиловых эфиров (см. разд. 13.7.1), а также гидроборированием винилсиланов (см. разд. 13.7.4.2).

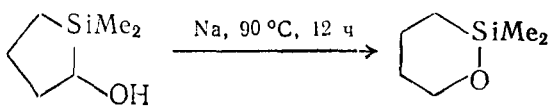
α-Гидроксиалкилсиланы могут быть окислены до ацилсиланов (см. разд. 13.7.9.1), но наиболее интересное свойство — способность к перегруппировке в присутствии оснований [515, 516]. Под действием *каталитических* количеств основания (Et_2NH или Na/K) α-(триметилсилил)бензиловый спирт (**258**) перегруппировывается в силиловый эфир (**261**) по схеме (609). При взаимодействии с основанием образуется алкоксид-ион (**259**), который перегруппировывается в карбанион (**260**) с сохранением конфигурации атома кремния. Равновесие (**259**) ⇌ (**260**) сильно смещено влево, так как окси-анион обладает меньшей энергией, чем карб-

анион, что компенсирует различие в энергиях связей Si—C и Si—O. Однако суммарное равновесие (258) ⇄ (261) сильно смещено вправо, так как прочность связи Si—O значительно выше, чем связи Si—C, причем разница в энергиях этих связей не компенсируется разницей в энергиях связей O—H и C—H. Применяя *избыток* достаточно сильного основания, реакцию можно провести в обратном направлении: эфир (261) при обработке *трет*-бутиллитием образует анион (260), а последний превращается в анион (259); протонирование этого аниона водой происходит быстрее, чем перегруппировка, и в результате образуется спирт (258). Трифенилсилильная группа мигрирует приблизительно в 200 раз быстрее, чем триметилсилильная.



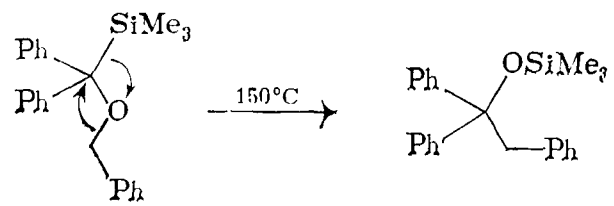
(609)

Значительно медленнее перегруппировка протекает в отсутствие групп, стабилизующих анионы (например, фенильной), но тем не менее она иногда наблюдается {например, реакция (610)} [517].

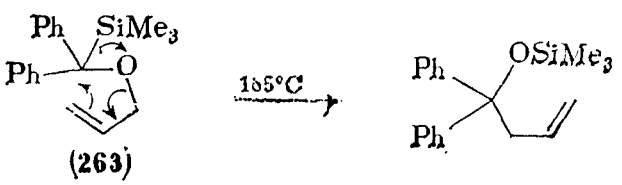


(610)

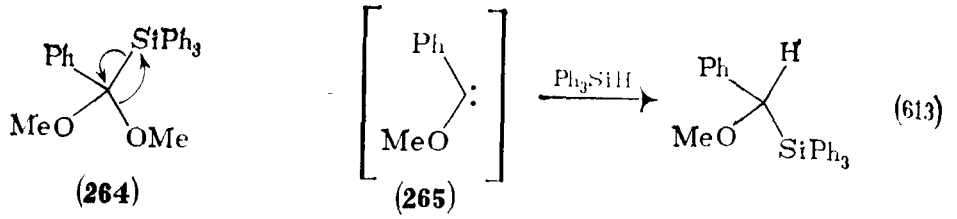
Бензиловый (262) и аллиловый (263) эфиры α-гидроксиалкилсиланов при нагревании также претерпевают перегруппировку с миграцией двух групп {схемы (611) и (612)}. Эти перегруппировки могут протекать с участием свободных радикалов, но в случае аллильных производных наиболее вероятен синхронный механизм {(263), показано стрелками}. При нагревании простого алкилового эфира (264) промежуточно образуется карбен (265) {схема (613)} [515].



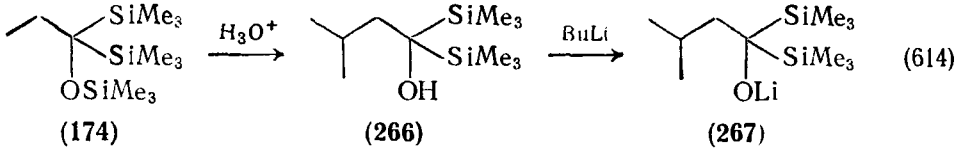
(611)

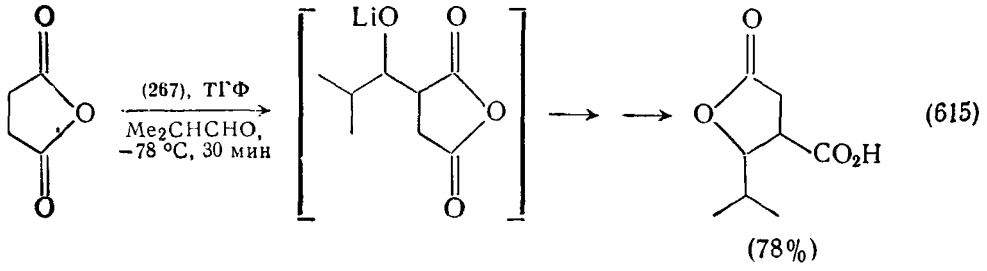


(612)



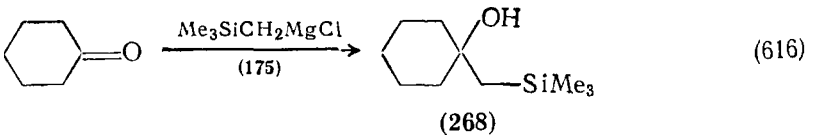
Спирт (266) является α-гидроксиалкилсиланом; его литиевая соль (267) {схема (614)} рекомендована для использования в качестве пространственно сильно затрудненного основания при генерации енолятов, например по схеме, подобной (615) [520].

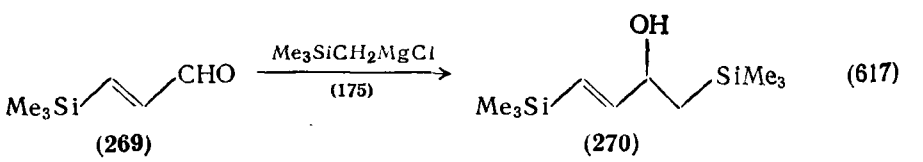


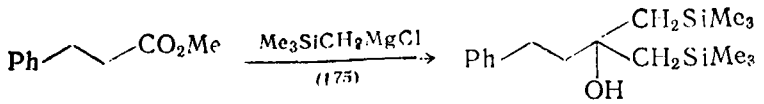


13.7.8.2. β-Гидроксиалкилсиланы

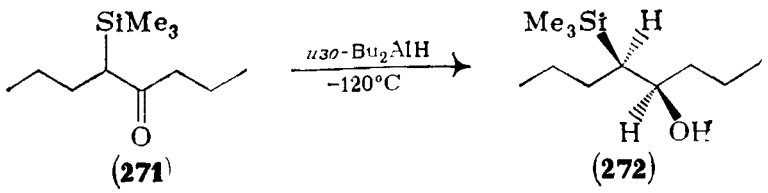
Эти соединения получают: (а) реакцией силилметилмагнийгалогенидов с альдегидами, кетонами и сложными эфирами {схемы (616)—(618), соответственно по [521, 474, 445]}; (б) восстановлением α-силилкетонов и α-эпоксисиланов {см. разд. 13.7.9.2 и 13.7.5, а также схему (619) [522]}; (в) взаимодействием реагентов Гриньяра с α-силилкетонами {схема (620)} [523]. Использование литиевых реагентов для получения β-гидроксиалкилсиланов по методам (а) и (в) обсуждается далее.



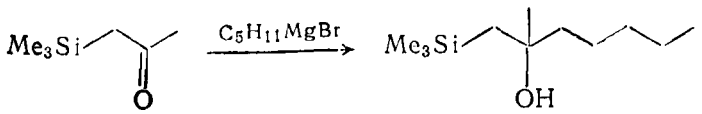




(618)

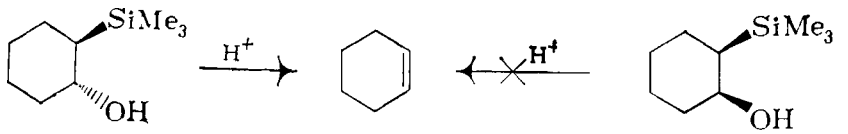


(271) (272) (619)

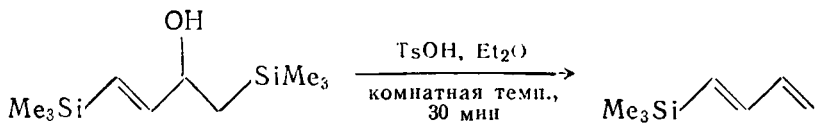


(620)

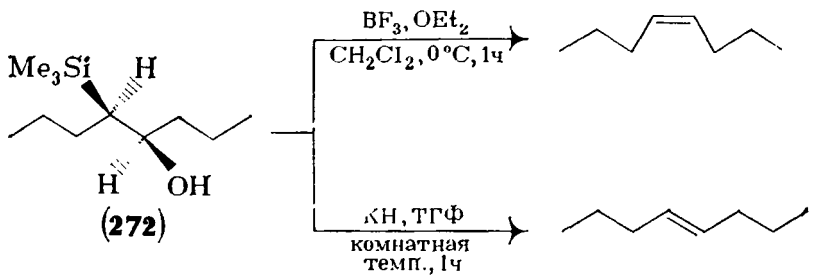
В кислой среде β-гидроксиалкилсиланы быстро претерпевают стереоспецифичное *анти*-элиминирование с образованием олефинов {схемы (621)—(623), соответственно по [524, 474, 454]}. Более примечательно, что при использовании гидридов лития, натрия или калия имеет место стереоспецифичное *син*-элиминирование {схемы (624) [454] и (625) [591]}.



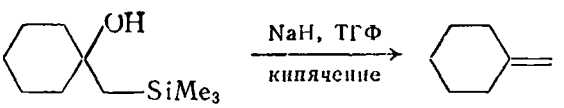
(621)



(270) (223) (622)



(272) (623) (624)

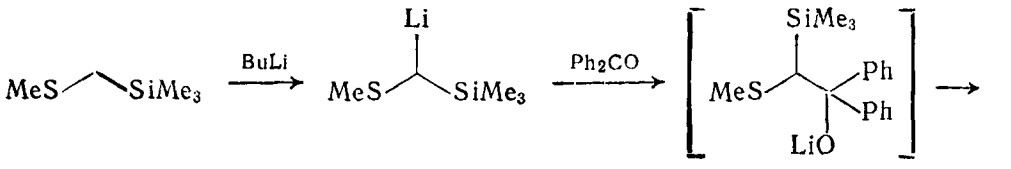


(268) (625)

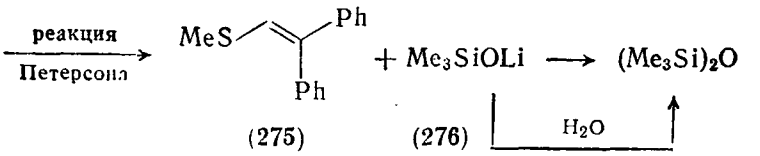
В силу легкости катализируемого основаниями элиминирования реакция триметилсилилметиллитиевых производных, например (273), с альдегидами и кетонами приводит непосредственно к олефинам {схема (626)} [21]. Преимущество этой реакции, называемой реакцией Петерсона, по сравнению с традиционным

методом Виттига состоит в том, что выделяющийся летучий гексаметилдисилоксан легче удалить, чем трифенилфосфиноксид. Эта реакция (в кислотно-катализируемом варианте) использована в синтезе β-горгонена {схема (627)} [525], где реакция Виттига не дает положительного результата.

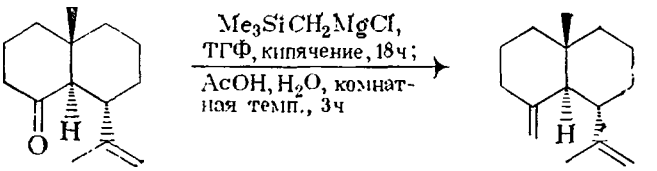
Направленность катализируемой основанием реакции (274) → → (275) определяется образованием прочной связи Si—O в (276) вместо более слабой связи Si—C в (274), что с избытком компенсирует разницу в энергиях при переходе от прочной σ-связи C—O в (274) к более слабой π-связи C=C в (275).



(273) (274) (626)

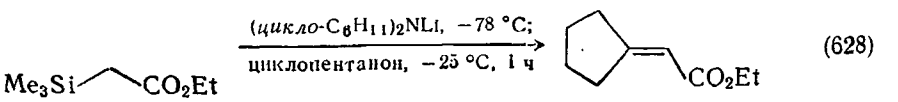


(275) (276)

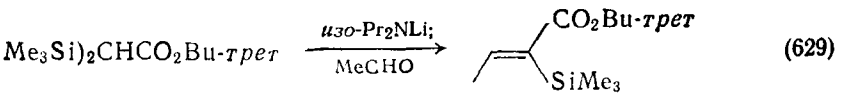


(627)

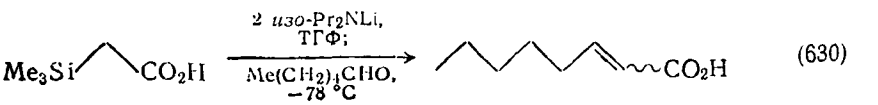
Реакцию Петерсона широко применяют в синтезе самых разнообразных олефинов. Некоторые примеры приведены на схемах (628)—(634) {соответственно по [526—532]}. Сюда следует добавить один из методов получения винилсиланов {схемы (457), (458) и (460)}. Весьма ценно и то, что R_2NLi и BuLi отщепляют водород (а не кремний) от карбонильных, фосфорных и сернистых соединений с силильной группой в α-положении.



(628)

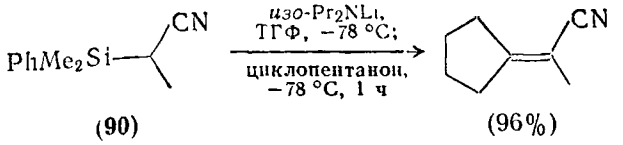


(629)



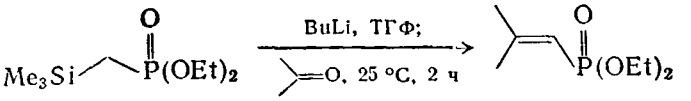
(630)

(*E* : *Z* = 3 : 2)



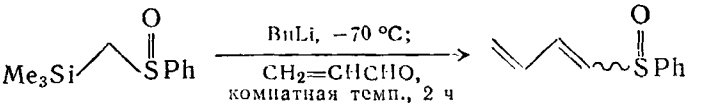
(631)

(90) (96%)



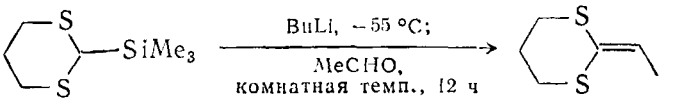
(632)

(55%)



(633)

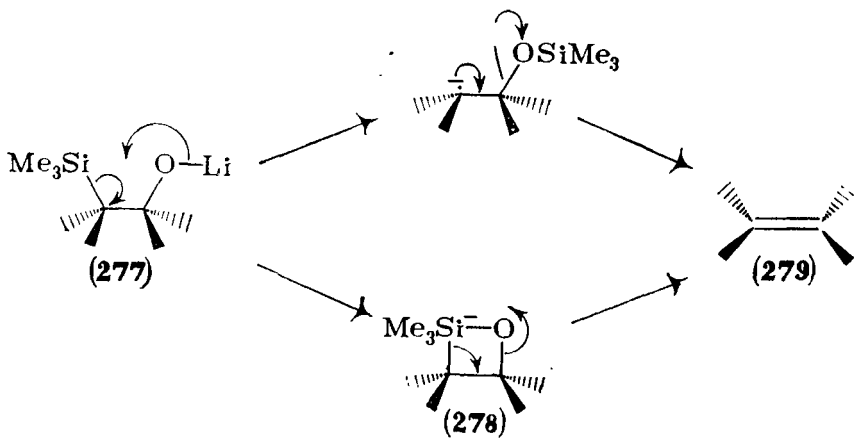
(*E* : *Z*, 1 : 1) (67%)



(634)

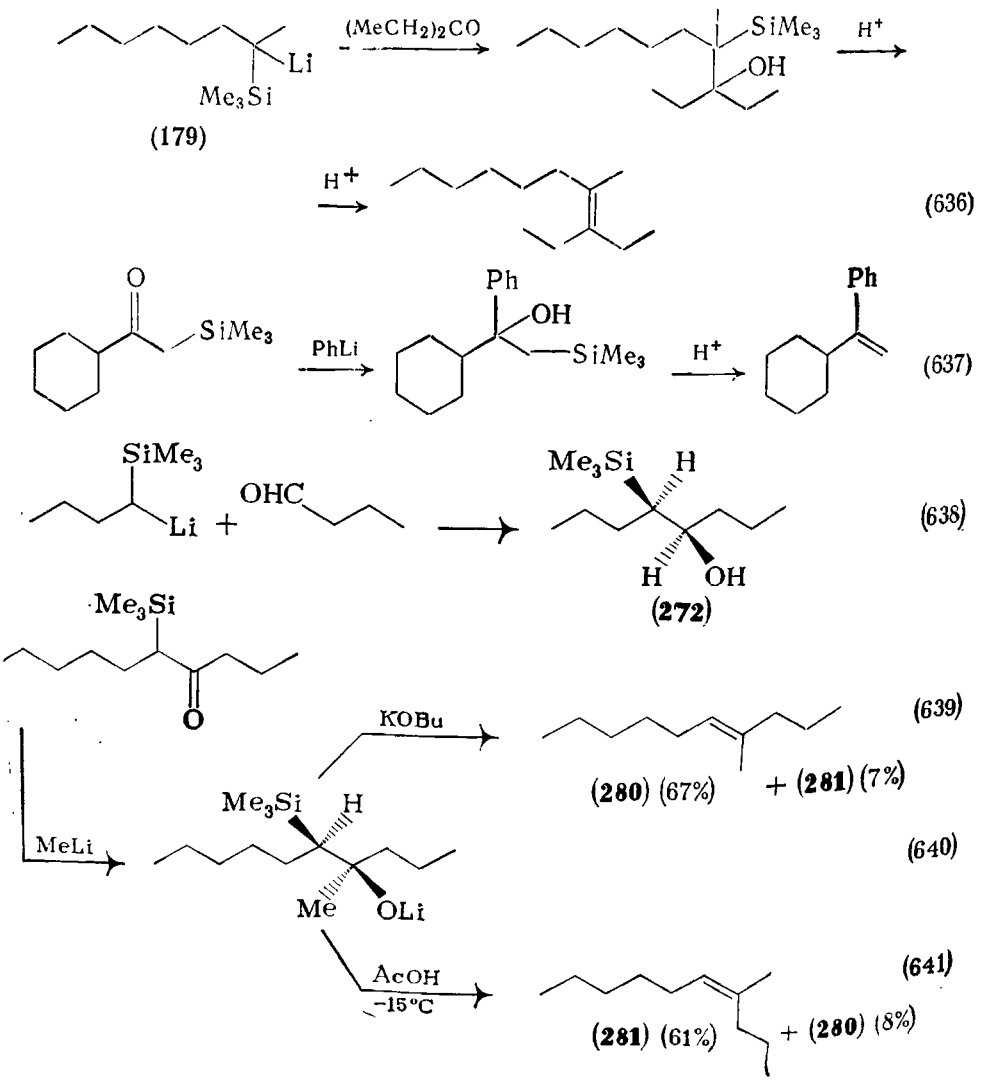
(69%)

Детальный механизм реакции, катализируемой основанием, неизвестен. В приведенных реакциях литиевых производных стадия элиминирования, по-видимому, протекает легче в тех случаях, когда атом углерода, связанный с силильной группой, содержит стабилизующие анион заместители. Когда такие заместители отсутствуют, обычно используют натриевые или калиевые производные, так как литиевые производные распадаются относительно медленно. Это, быть может, связано с тем, что на первой стадии (**277**, показано стрелками) кремний мигрирует от углерода к кислороду (аналогично перегруппировываются соли α-гидроксиалкилсиланов), а затем протекает быстрое элиминирование с образованием олефина (**279**) {схема (635)}. Однако более вероятно, что кислород связывается с кремнием уже на первой стадии с образованием интермедиата (**278**), который затем фрагментирует с выделением олефина, т. е. процесс идет аналогично соответствующей стадии реакции Виттига.



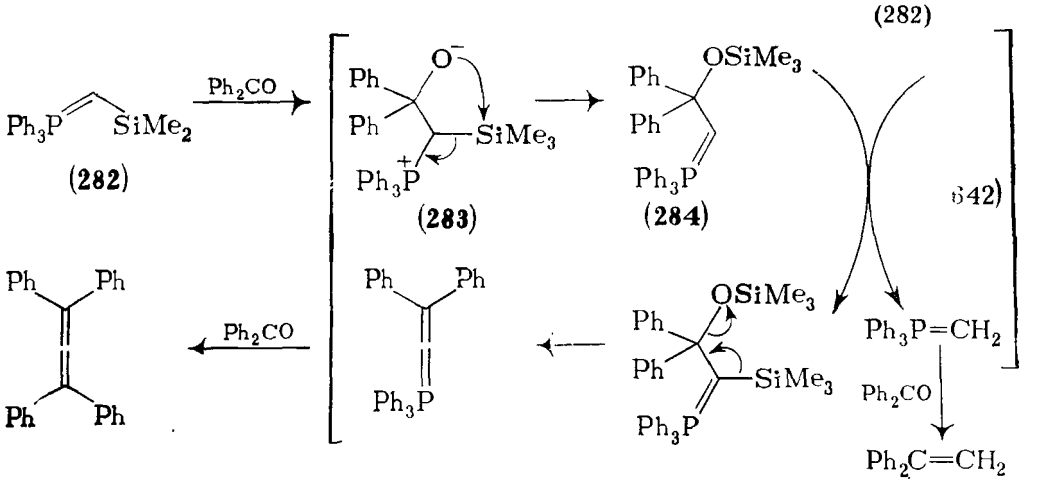
(635)

Для получения β-гидроксиалкилсиланов {схемы (616)—(618) и (620)} применяют реагенты Гриньяра, так как с магниевыми производными реакция Петерсона не идет. Литиевые производные, как отмечалось выше, быстро распадаются только тогда, когда кремний связан с атомом углерода, несущим стабилизующую анион группу. Если соседний атом углерода не содержит функциональных групп, то почти всегда можно изолировать промежуточный спирт, а затем разложить его действием гидрида натрия (калия) или кислоты {схемы (636) [491] и (637) [533]}. Обычно на стадии присоединения получается только один диастереомер, например по схемам (638) [534] и (640) [535], но поскольку кислота и основание вызывают элиминирование с противоположной стереоселективностью {схемы (623), (624), (639), (641)}, то образующийся диастереомер может быть использован



как предшественник олефинов с различной конфигурацией. Поэтому ступенчатый вариант реакции Петерсона является еще одним ее преимуществом по сравнению с реакцией Виттига.

Илид (282) интересен тем, что может участвовать как в реакции Виттига, так и в реакции Петерсона. Хотя картина в действительности оказалась более сложной [536], чем можно было ожидать, если бы илид реагировал только по одному из этих направлений, однако первая стадия, (283)→(284), подобна реакции Петерсона {схема (642)}.

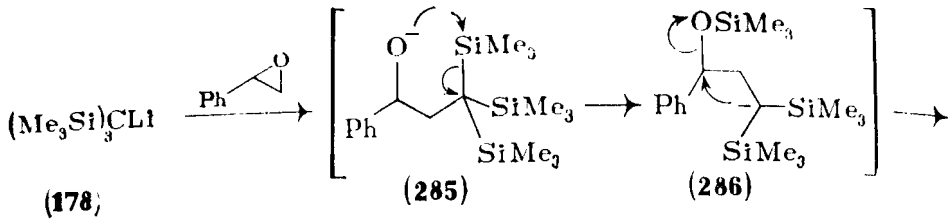


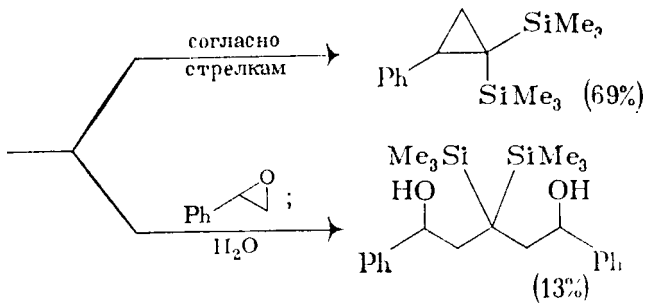
13.7.8.3. γ-Гидроксиалкилсиланы

Эти соединения используют в синтезе сравнительно редко, так как силильная и гидроксильная группы слишком удалены друг от друга, чтобы оказывать заметное взаимное влияние [537]. Вместе с тем известен один пример «гомореакции Петерсона» {схема (643)} [538]. Эта реакция, вероятно, протекает с миграцией кремния (285)→(286) по аналогии с соответствующими перегруппировками солей α- и β-гидроксиалкилсиланов и перегруппировкой соединений, где фосфор- и серусодержащие группы стабилизуют промежуточный карбанион {схемы (644) [538] и (645)}. Этот механизм подтверждается также тем, что при замене фенильной группы на водород или алкил процесс останавливается на промежуточной стадии {см., например, схемы (646)—(648) [538]} в силу замедления стадии замещения {показано стрелками в (286)}.

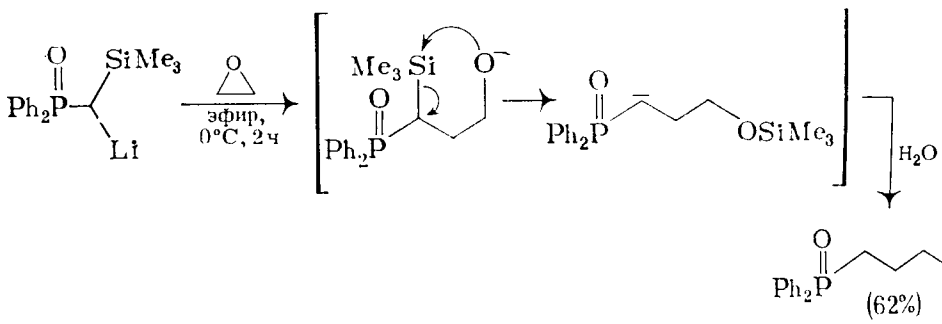
Окисление спиртов дает β-силилкислоты или альдегиды {схема (649)} [538]; в некоторых случаях наблюдается фрагментация {схема (650)} [539].

На схемах (651)—(654) приведены некоторые специфические катализируемые кислотой перегруппировки γ-гидроксиалкилсиланов, содержащих фосфорную (288) или сульфидную группы (291) и (292) [501, 540]. Во всех случаях строение образующе-

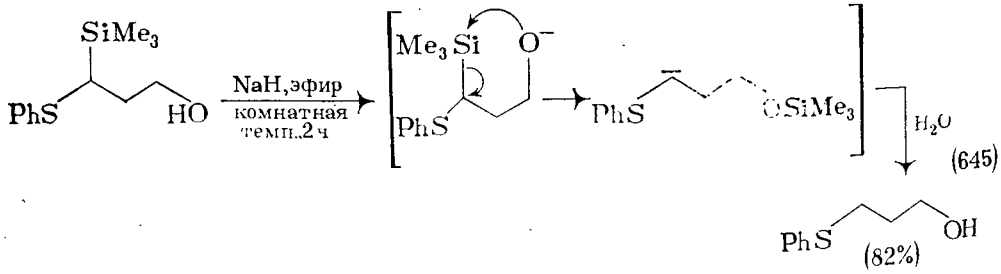




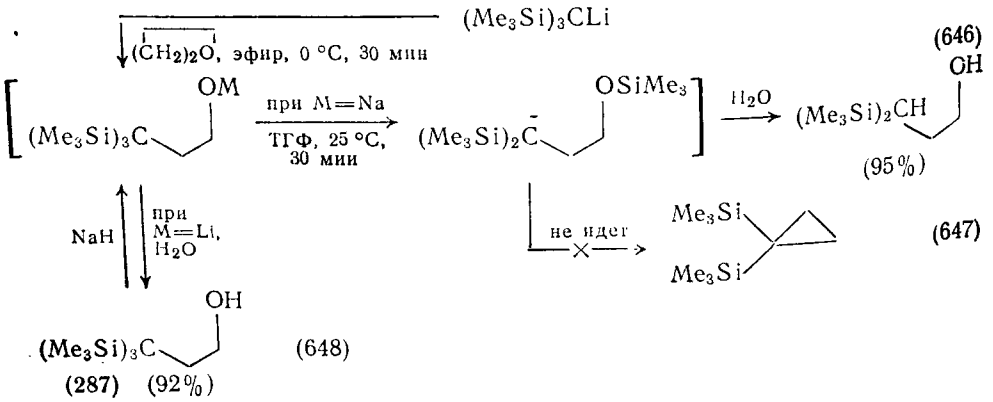
(643)



(644)



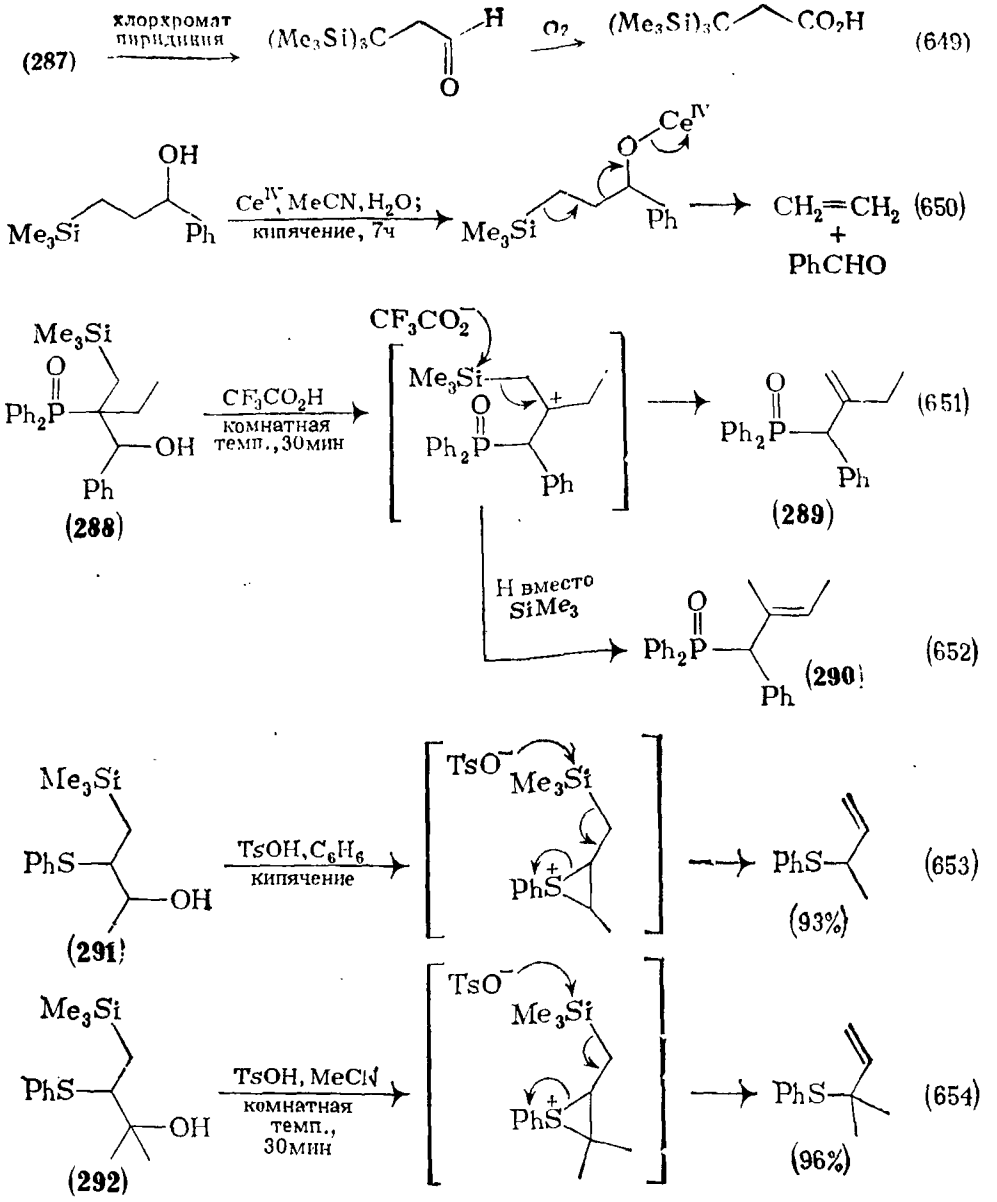
(645)



(646)

(647)

(648)

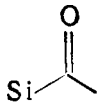


гося олефина определяется наличием в исходном соединении силильной группы, которая отщепляется на последней стадии. Так, из фосфиноксида (288) получается оксид аллилфосфина (289) с концевой, т. е. *наименее* замещенной двойной связью, тогда как продуктом аналогичной реакции фосфиноксида, не содержащего силильной группы, является олефин (290) с *наиболее* замещенной двойной связью [501].

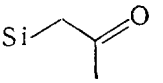
В случае кремнийсодержащих фенилсульфидов (291) и (292) перегруппировка протекает легко [541], тогда как в отсутствие силильных групп она не идет. Эти реакции полезны для синтеза аллилфосфиноксидов и аллилсульфидов.

13.7.9. СИЛИЛЗАМЕЩЕННЫЕ КЕТОНЫ, СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И НИТРИЛЫ

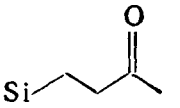
Имеются определенные затруднения в названии этих соединений. Поскольку основное внимание в этой главе уделяется *органической* химии кремния, далее они будут именоваться кетонами, сложными эфирами или нитрилами, а не силанами. Положение кремния в таком случае можно обозначить традиционным путем — как α или β. Исключение составляют соединения, в которых кремний непосредственно связан с ацильной группой; они будут именоваться ацилсиланами. Это связано с тем, что вещества типа (293) иногда ошибочно называют α-силилкетонами, а соединения типа (294) — β-силилкетонами. Соединения типа (293), (294) и (295) можно называть соответственно α-, β- и γ-кетосиланами, но эта номенклатура здесь не применяется. Такую систематику нелегко распространить на эфиры и нитрилы.



ацилсилан
(293)



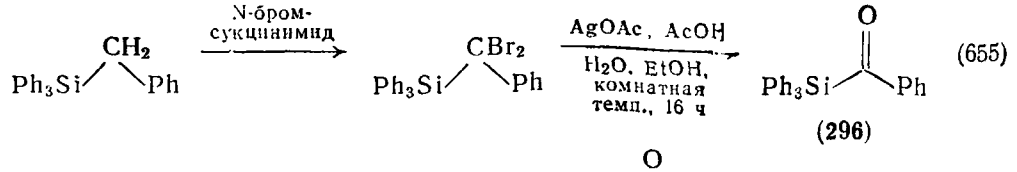
α-силилкетон
(294)



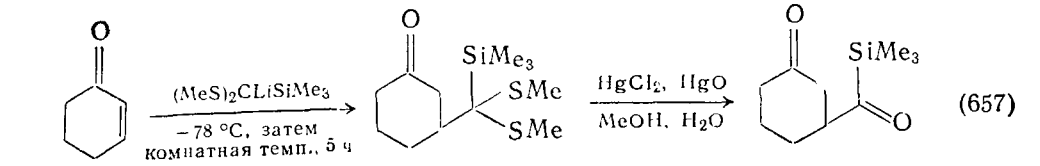
β-силилкетон
(295)

13.7.9.1. Ацилсиланы *

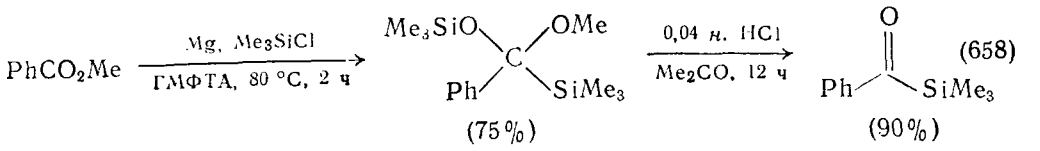
Эти соединения обладают довольно высокой реакционной способностью, и синтезировать их, в общем, не так легко. Они могут быть получены следующими способами: (а) ацилированием металл-силильных соединений (см. разд. 13.8.2.2), но выход обычно довольно низок; (б) гидролизом активных дигалогенметилсиланов {схема (655) [542]}; (в) гидролизом силилированных 1,3-дитианов {схемы (656) [543] и (657) [544]}; (г) восстановительным силилированием сложных эфиров и амидов с последующим гидролизом {схемы (658) [545] и (659) [546]}; (д) силилированием иминометаллических производных с последующим гидролизом {схемы (660) [547] и (661) [548]}; (е) перегруппировкой силилоксикарбенов {схема (662)} [549]; (ж) гидроборированием-окислением этинилсиланов {схема (663)} [550].



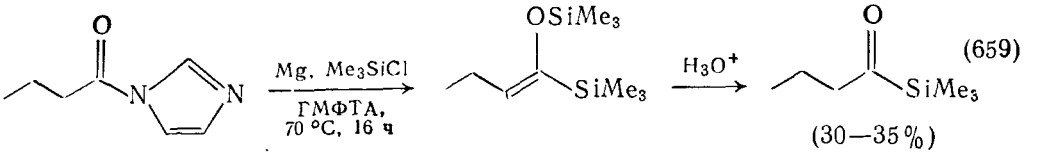
* См. [542].



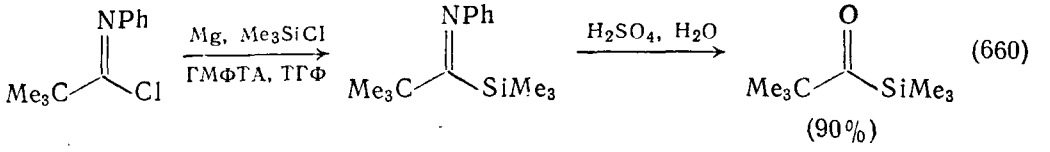
(657)



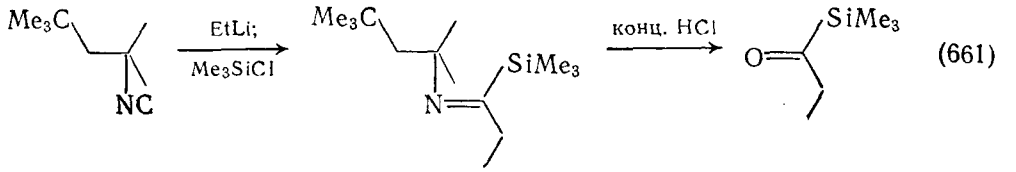
(658)



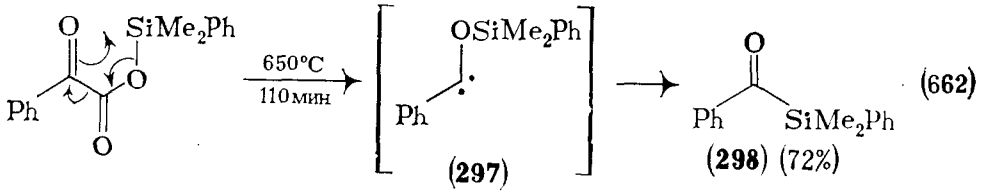
(659)



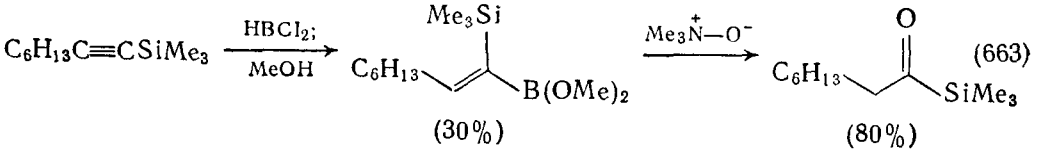
(660)



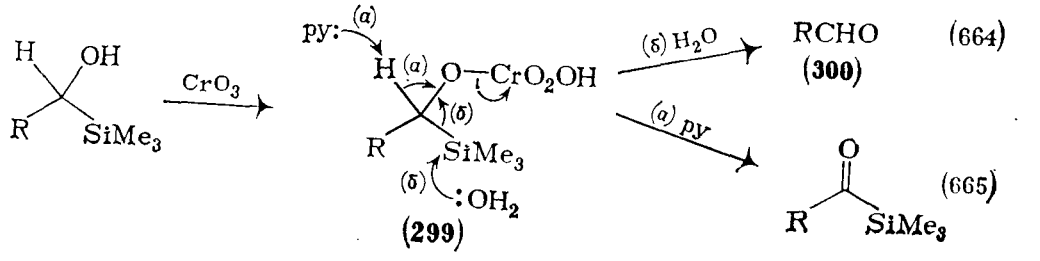
(661)



(662)



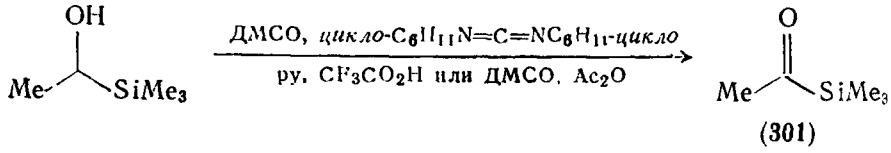
(663)



(664)

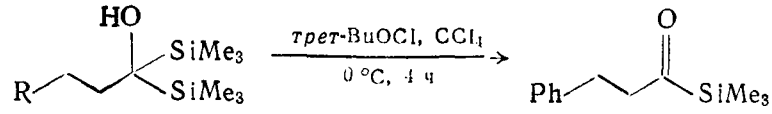
(665)

Другой метод получения ацилсиланов состоит в окислении α-гидроксиалкилсиланов, однако выходы при использовании большинства окислителей невысоки, так как кремний очень легко отщепляется, (299)→(300) {схемы (664), (665)} [542]. Окисление в среде пиридина дает лучшие результаты, чем в протонных растворителях; при этом наиболее эффективными, как сообщалось [542], являются различные реагенты Моффата, основанные на использовании ДМСО {схема (666)}. Вполне естественно, что окисление протекает легко, когда углерод связан с двумя атомами кремния и не содержит водорода {схема (667)} [551].



(666)

(301)

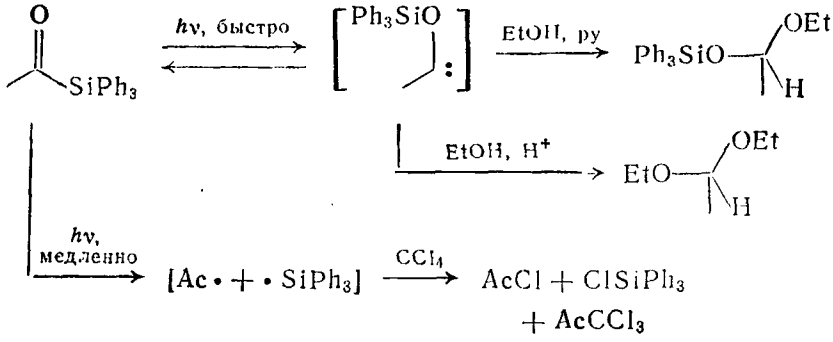


(667)

Ацилсиланы показывают аномальные спектральные характеристики, например насыщенный кетон (**301**) имеет $\nu_{макс}$ 1645 $см^{-1}$ и $\lambda_{макс}$ ($n \rightarrow \pi^*$) 388 нм (ε 93), а сопряженный кетон (**296**) имеет $\nu_{макс}$ 1618 $см^{-1}$ и $\lambda_{макс}$ 413 нм (ε 118). Смещение полосы поглощения карбонильной группы в инфракрасную область обычно объясняют индуктивным эффектом кремния (что противоположно индуктивному эффекту электроотрицательного элемента, например хлора). Сдвиг полосы $n \rightarrow \pi^*$-поглощения приблизительно на 100 нм в длинноволновую область объясняют перекрыванием вакантных *d*-орбиталей кремния с π^*-орбиталью карбонильной группы; это *снижает* энергию π-орбитали. Здесь указанные орбитали ближе друг к другу по энергии, чем в большинстве случаев, когда для объяснения особенностей поведения кремнийорганических соединений привлекают взаимодействие с *d*-орбиталями. Другим существенным фактором может быть перекрывание орбиталей связи карбонил-кремний с неподеленной парой кислорода; это *повышает* энергию *n*-орбитали и уменьшает разницу в уровнях энергии орбиталей *n* и π^* [552].

Поскольку ацилсиланы поглощают в длинноволновой области, они очень чувствительны к действию дневного света и работать с ними следует по возможности в темноте. В спиртовом растворе ацилсиланы превращаются в смешанные ацетали {схема (668)} через промежуточный силилоксикарбен [553]. Аналогичная фотохимическая реакция известна для простых кетонов; не удивительно, что она легко протекает и при фотолизе ацилсиланов, учитывая к тому же, что образуется прочная связь Si—O. В нейтральном или кислом спиртовом растворе получаются простые ацетали {схема (669)}. В растворителях, не содержащих гидроксильных

групп, когда внедрение силоксикарбена по связи OH исключено, он вновь превращается в исходный ацилсилан. В этом случае образуются продукты более медленно протекающего фоторасщепления ацилсилана по типу I Норриша {схема (670)} [554].



(668)

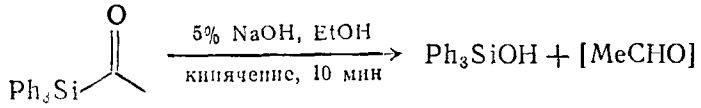
(669)

$$[Ac\bullet + \bullet SiPh_3] \xrightarrow{CCl_4} AcCl + ClSiPh_3 + AcCCl_3 \qquad (670)$$

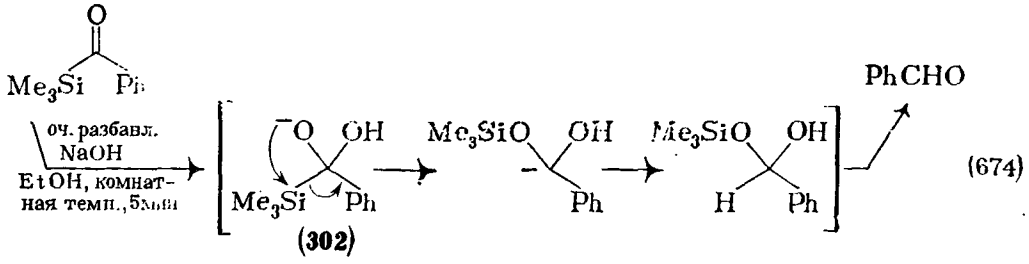
Ацилсиланы легко атакуются нуклеофилами. Так, кислота и сложный эфир {схемы (671) и (672)} [542] гидролизуются под действием оснований, но в случае кетонов легкость расщепления зависит от строения исходного соединения (является ли оно насыщенным ацилсиланом или бензоилсиланом) {схемы (673) и (674)} [542].

$$Ph_3SiCO_2H \xrightarrow[EtOH,\ 20\ ^\circ C]{0{,}1\%\ NaOH} Ph_3SiOH + CO \qquad (671)$$

$$Me_3SiCO_2Me \xrightarrow[MeOH,\ 20\ ^\circ C]{0{,}0001\%\ NaOMe} Me_3SiOMe + CO \qquad (672)$$

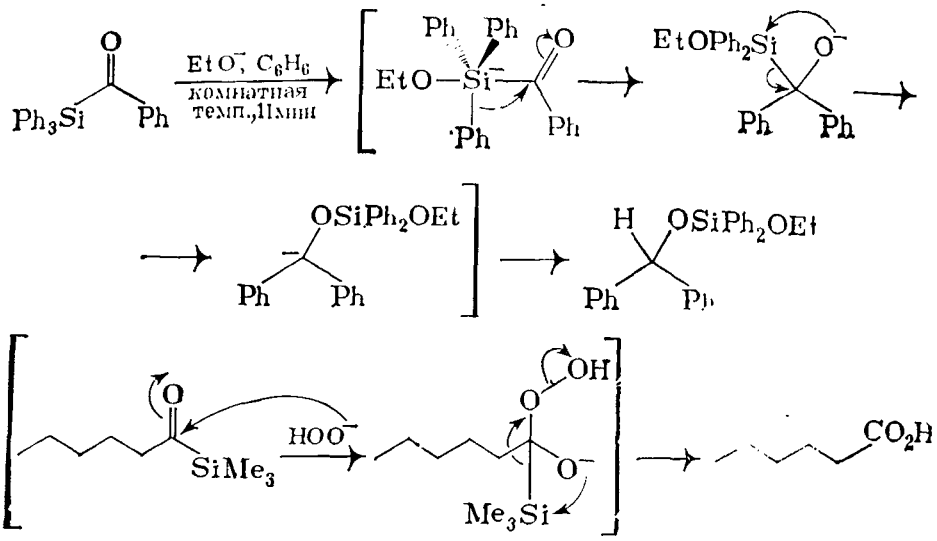


(673)



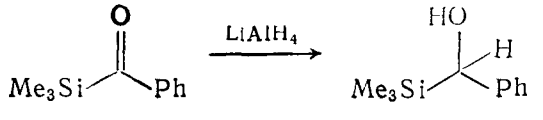
(674)

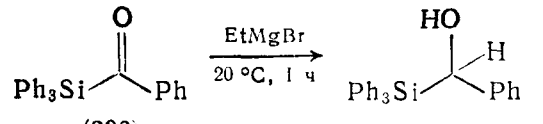
Ацилсилан сравнительно устойчив к действию щелочи на холоду, тогда как бензоилсилан образует интермедиат (302), который легко перегруппировывается при комнатной температуре с отщеплением силильной группы (см. разд. 13.7.8.1). Перегруппировка иного рода протекает при действии алкоксидов {схема (675)} [542]; пероксид водорода в щелочной среде окисляет ацилсилан в соответствующую карбоновую кислоту по схеме (676) [443].



Склонность бензоилсиланов к перегруппировке проявляется и в некоторых других реакциях с нуклеофилами, тогда как насыщенные ацилсиланы больше напоминают обычные кетоны. Ниже приведены некоторые примеры. Ацилсиланы обоих типов ведут себя одинаково по отношению к гидридным восстановителям, например к литийалюминийгидриду {схема (677)} [555], этилмагнийбромиду {схема (678)} [542], а также гидразину и его производным {схемы (679) [556] и (680) [557]}. Вместе с тем они по-разному реагируют с С-нуклеофилами, как это иллюстрируют схемы (681)—(689) {все по [542], кроме схем (685). (686) — по [558]}.

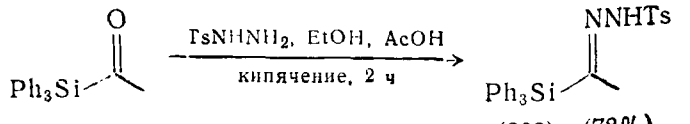
Восстановление гидридными агентами

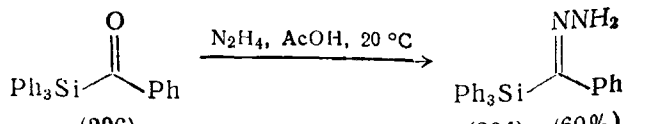


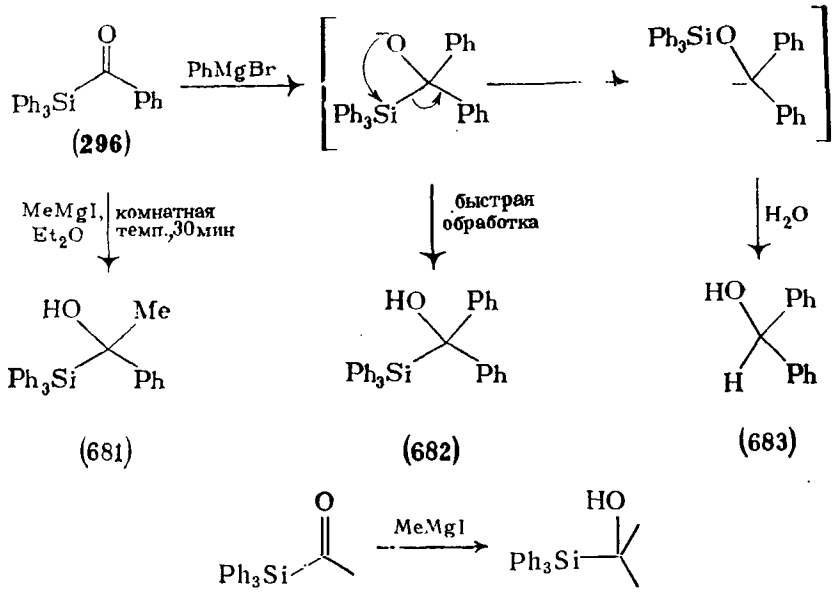


(296)

Реакции с гидразином и его производными

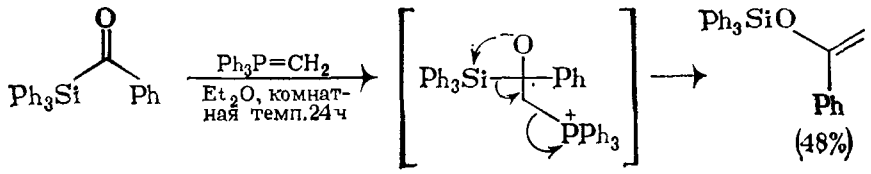




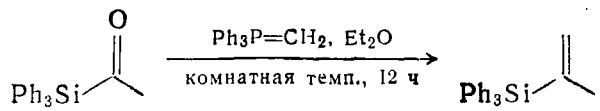


(684)

Взаимодействие с реагентами Виттига

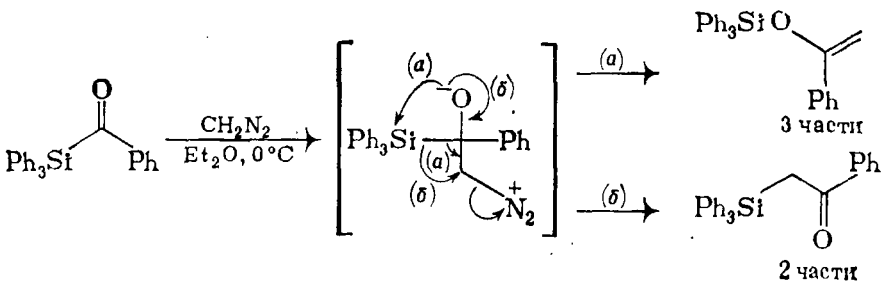


(685)



(686)

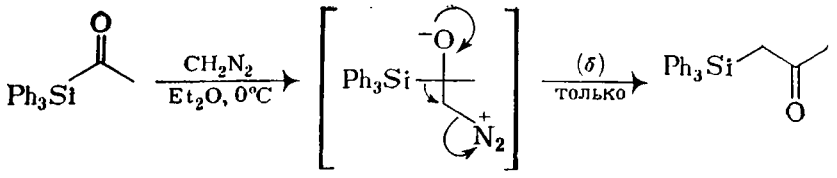
Реакции с диазометаном

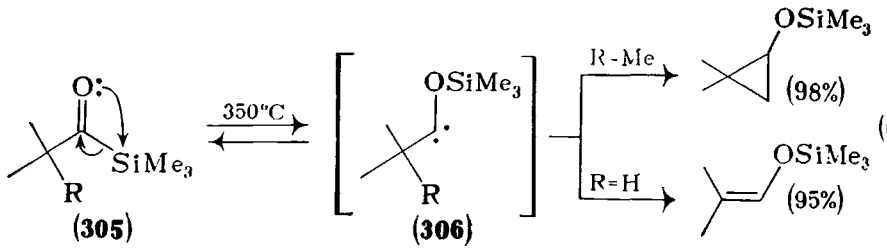


(687)

(688)

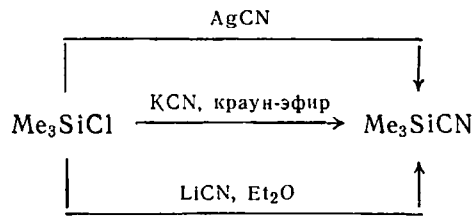
При нагревании ацилсиланы дают силоксикарбены, **(305)** → → **(306)**. Эта реакция — обратная одному из путей получения ацилсиланов, (297)→(298) {см. схему (662)}. Однако если имеется другая возможность превращения карбена, то образуются иные продукты, например по схеме (690).



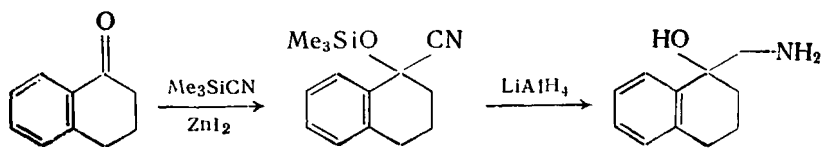


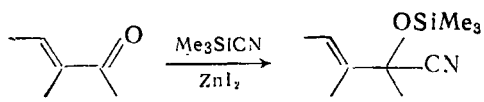
13.7.9.2. Триметилсилилцианид

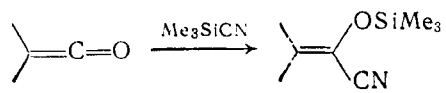
Это соединение легко получают по путям, указанным на схеме (691) [31, 560, 561]. Вначале предполагали, что образующееся соединение является изоцианидом, но теперь известно, что

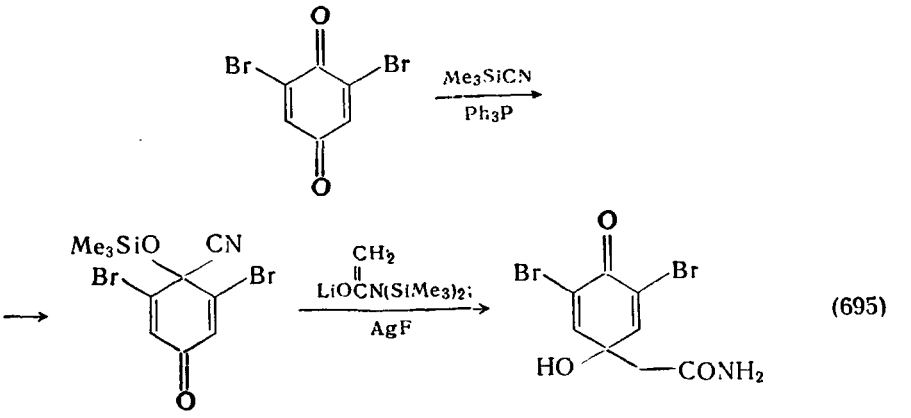


в равновесной смеси преобладает изомер со связью кремний-углерод {см. схему (283) в разд. 13.5.1}. Триметилсилилцианид реагирует с альдегидами, кетонами, кетенами и хинонами в присутствии нуклеофильных катализаторов или кислот Льюиса с образованием силиловых эфиров соответствующих цианогидринов. Реакция легко протекает даже в тех случаях, когда обычным путем цианогидрины не могут быть получены {схема (692)} [561]. Сопряженное присоединение Me_3SiCN к α,β-ненасыщенным кетонам и хинонам не идет {схемы (693) [561] и (695)



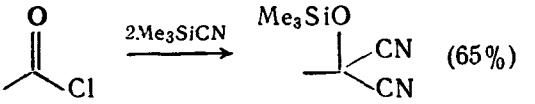




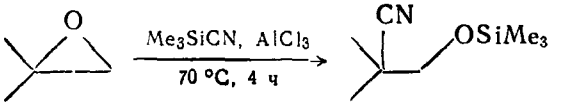


(695)

[562]}. Получаемые таким путем простые силиловые эфиры служат предшественниками β-аминоспиртов, например по схеме (692) [561]. Кроме того, они используются в качестве защитных групп, в частности для хинонов {схема (695)} [563]. Триметилсилилцианид реагирует также с кетенами {схема (694)} [562], с ацилхлоридами и эпоксидами {схемы (696), (697)} [564].



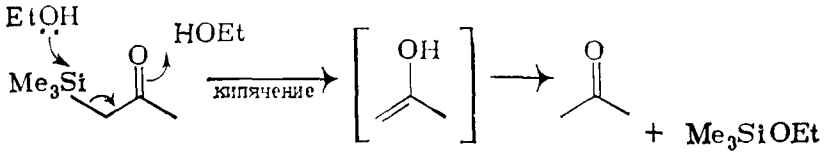
(696)



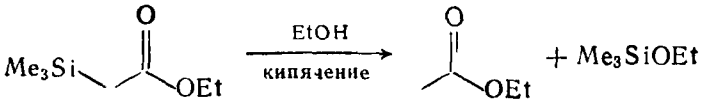
(697)

13.7.9.3. α-Силилкетоны, сложные эфиры и нитрилы

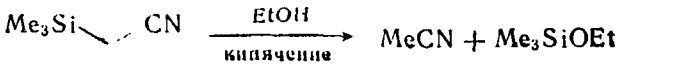
Силильная группа, находящаяся в α-положении к кето-, сложноэфирной или нитрильной функции, легко отщепляется при действии нуклеофильных реагентов {схемы (698)—(700)} [371]. α-Силилкетоны и -альдегиды при нагревании легко изомеризуются в простые силиловые эфиры енолов {схема (701)}. В отсутствие катализаторов реакция имеет первый порядок и включает



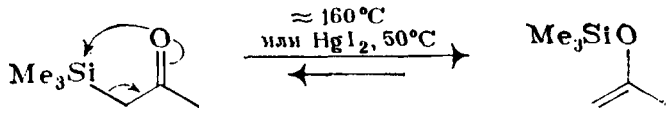
(698)



(699)



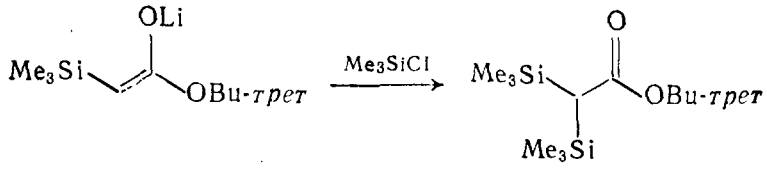
(700)



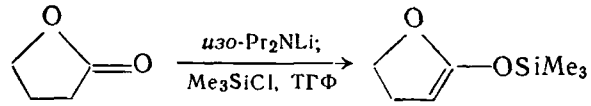
(701)

внутримолекулярную 1,3-миграцию кремния, протекающую с сохранением конфигурации [515, 542]. Таутомерное превращение ускоряется катализаторами. Для сложных эфиров и нитрилов *равновесие* обычно смещено в сторону С-силилпроизводных.

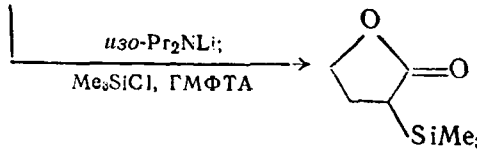
Большинство енолятов кетонов и сложных эфиров силилируется по кислороду {см. разд. 13.4.5.1 и схему (703)} [528], независимо от степени енолизации исходного карбонильного соединения. Потому эта реакция лишь в редких случаях применима для синтеза α-силилкетонов и сложных эфиров. Три таких примера представлены на схемах (702) [527] и (704), (705) {оба по [565]}. Следует отметить, что синтез α-силилкарбонильных соединений не всегда легко осуществим; это обусловлено рядом причин, в том числе легкостью отщепления силильной группы в процессе обработки.



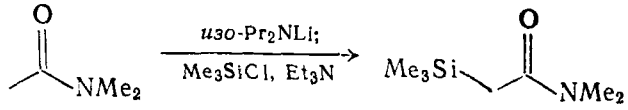
(702)



(703)

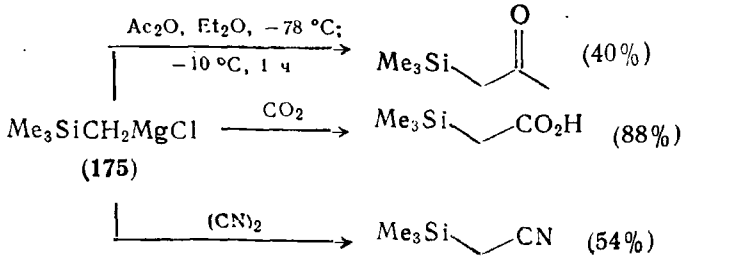


(704)



(78%) (705)

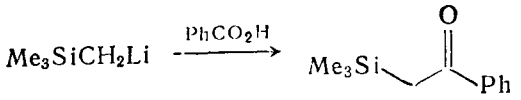
Помимо отмеченных выше, некоторые другие методы, применяемые для синтеза этих соединений, приведены на схемах (706)—(716). (С более замещенными эпоксисиланами реакция



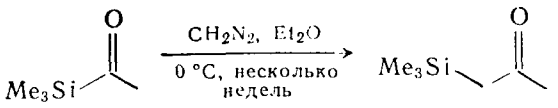
(40%) (706) [587]

(88%) (707) [566]

(54%) (708) [567]

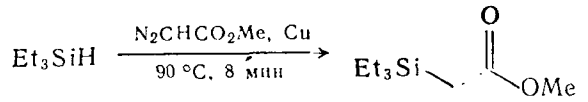


(41%) (709) [533]

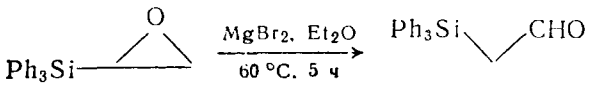


(301)

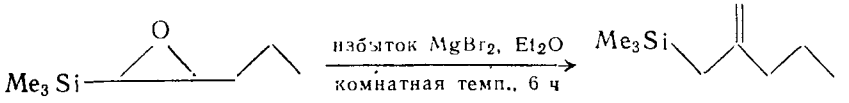
(82%) (710) [542]



(57%) (711) [568]



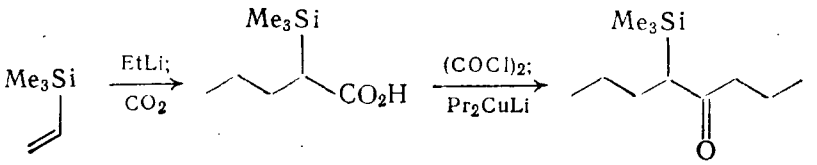
(73%) (712) [569]



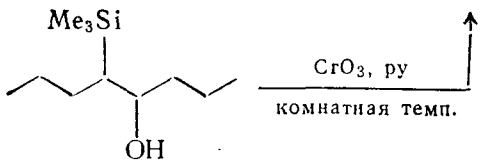
(208)

(713) [221]
(93%)

идет дальше и приводит к соответствующему силиловому эфиру енола, см. разд. 13.4.5.1.)

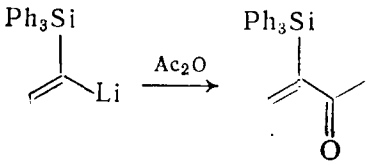


(271)



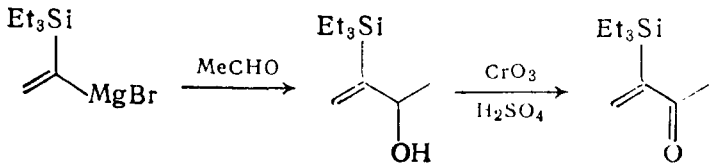
(714) [532 — 534]

(272)



(82%) (715) [570]

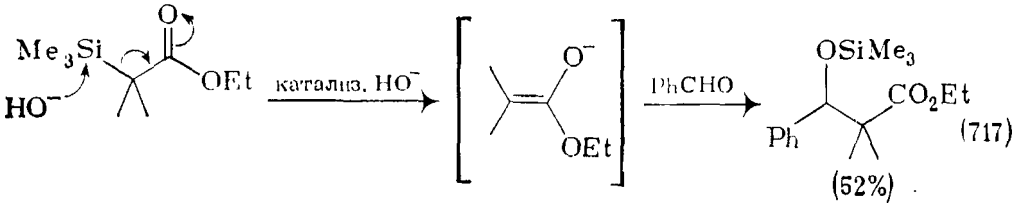
(307)



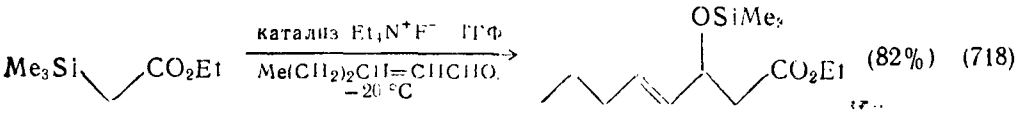
(716) [571]

(308)

α-Силилкетоны, сложные эфиры и нитрилы реагируют с нуклеофильными реагентами по одному из трех направлений: (а) по атому кремния, как в реакциях этанолиза {см. схемы (698)—(700)}; (б) по α-водородным атомам; (в) по углероду карбонильной группы. Галоген- и О-нуклеофилы (иными словами, обычные кислоты и основания) предпочтительно атакуют атом *кремния* (обобщение 4), и эта реакция используется как мягкий метод генерации енолят-ионов для альдольной конденсации {схемы (717) и (718)} [572].

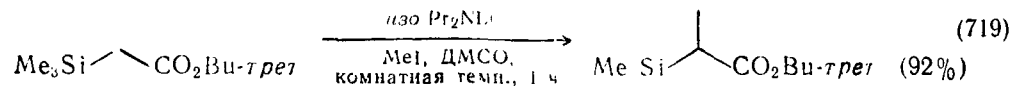


(717)

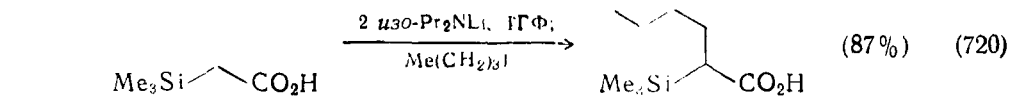


(718)

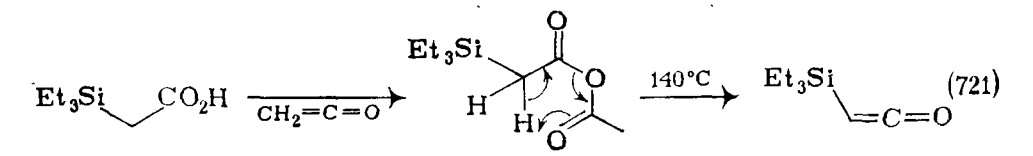
В то же время N-основания, такие как диизопропиламид лития, атакуют α-водородные атомы с образованием кремнийзамещенных енолятов. Последние можно использовать в реакции Петерсона {см. схемы (628)—631) в разд. 13.7.8.2}, а также алкилировать {схемы (719) [565] и (720) [528]}. Однако в пиролитических реакциях элиминирования, протекающих через циклическое переходное состояние {см., например, схему (721) [573]}, происходит миграция *водорода*, а не кремния, несмотря на то, что акцептирующим атомом является кислород. Миграция водорода, а не кремния, наблюдается также в еновой реакции Альдера с участием аллилсиланов {см. схему (560) в разд. 13.7.6.2}



(719)



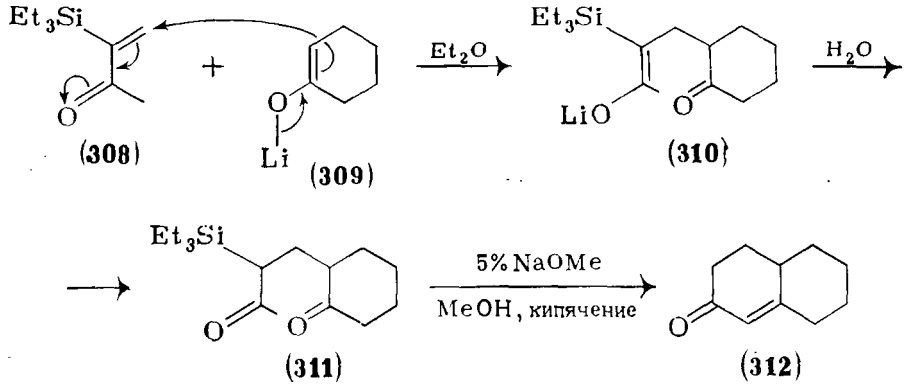
(720)



(721)

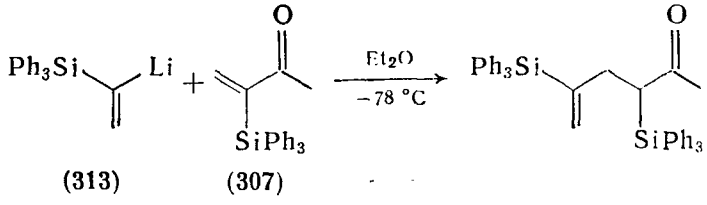
Металлорганические С-нуклеофилы и гидридные восстановители обычно реагируют по *углероду* карбонильной группы {см. схемы (619) и (620) в разд. 13.7.8.2}, тогда как реагент Виттига атакует атом кремния [558].

α-Силил-α,β-ненасыщенные кетоны особенно полезны в качестве реагентов в реакции Михаэля {схема (722)}, проводимой в *апротонных* растворителях [571, 574]. В то время как винилметилкетон в этих условиях полимеризуется, его α-силилированное производное (**308**) устойчиво к полимеризации. Это обусловлено тем, что первоначально образующийся интермедиат (**310**) *менее* активен, чем исходный енолят (**309**), в силу влияния как электронных (обобщение 6), так и стерических факторов. Поэтому возможно региоселективное присоединение по Михаэлю (и, следовательно, аннелирование по Робинсону) специфических енолятов [575]. Кремнийсодержащая группа отщепляется на одной из стадий альдольной конденсации, (**311**)→(**312**).



(722)

Второй пример использования α-силил-α,β-ненасыщенных кетонов в реакции Михаэля приведен на схеме (723) [570]. Литийорганические реагенты обычно атакуют α,β-ненасыщенные кетоны по карбонильной группе. Чтобы направить эту реакцию в сторону сопряженного присоединения, обычно добавляют соединения меди {см., например, схемы (514) и (515) в разд. 13.7.5}. В то же время виниллитиевый реагент (**313**) легко реагирует с α-силил-α,β-ненасыщенным кетоном (**307**) по Михаэлю в отсутствие катализатора [570].

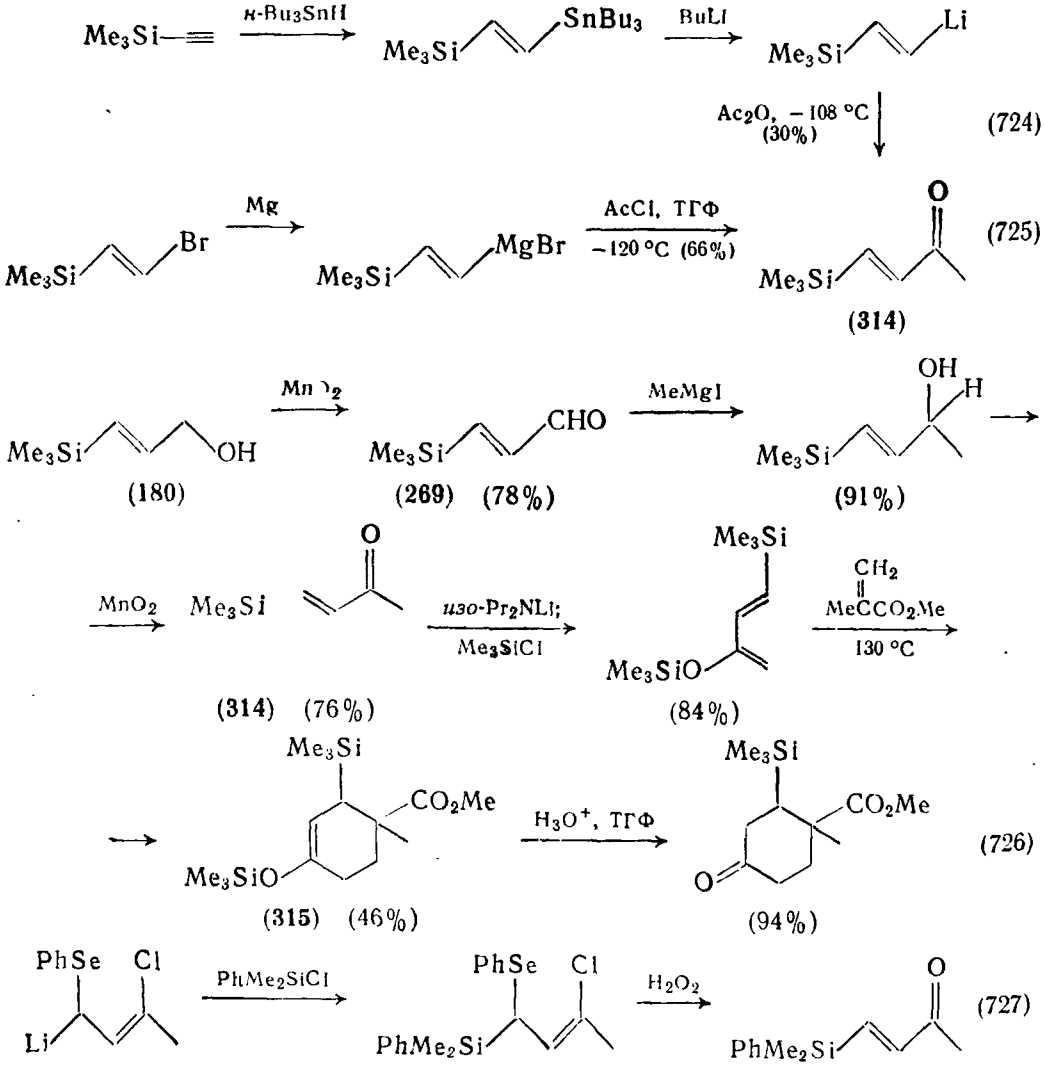


(723)

13.7.9.4. β-Силилкетоны, сложные эфиры и нитрилы

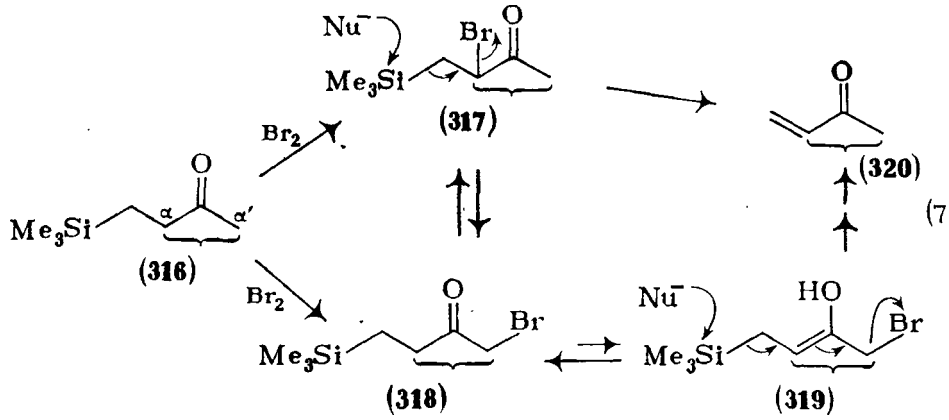
В этих соединениях силильная группа отделена от функциональной группы, и потому они сравнительно стабильны в обычных условиях. Их можно получать окислением γ-гидроксисиланов (см. разд. 13.7.8.3), алкилированием енолятов триметилсилилметилиодидом (см. разд. 13.7.7.1), сопряженным присоединением

силиллитиевых или силилмедных реагентов к α,β-ненасыщенным кетонам (см. разд. 13.8.2.2), восстановительным силилированием α,β-ненасыщенных кетонов и сложных эфиров (см. разд. 13.7.1), перегруппировкой γ-галоген-β-гидроксиалкилсиланов (см. разд. 13.7.6.2) и ацилированием триметилсилилвинилметаллпроизводных {схемы (724) [576] и (725) [570]} и бис(триметилсилил)этилена (см. разд. 13.7.4.2). Они могут быть также получены из непредельного спирта {например, схема (726) [475а] включает последовательность превращений нескольких β-силилкарбонильных соединений}, а также из селенсодержащих соединений по схеме (727) [577].

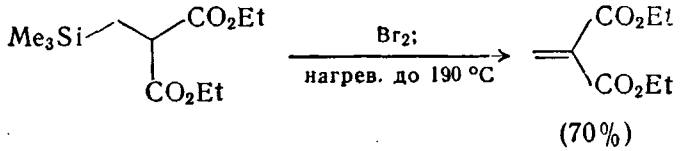


Наиболее важная реакция этих соединений — легкое отщепление кремния при галогенировании. Введение галогена в α-положение к карбонильной группе, (316)→(317), облегчает отщепление силильной группы по схеме (317)→(320). Галоген способст-

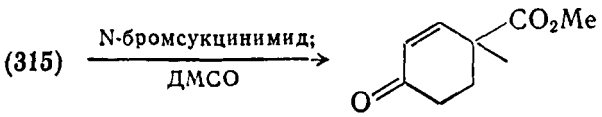
вует отщеплению даже в том случае, когда он находится в положении α′ вследствие енолизации (318)→(319) или равновесия (317) ⇄ (318).



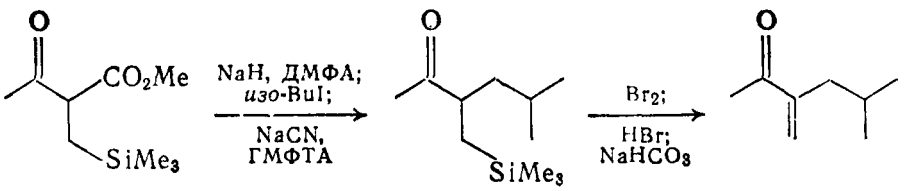
Еще три примера этой реакции приведены на схемах (729)—(731) {соответственно по [578, 475а, 503б]}, см. также разд. 13.8.2.2.



(729)



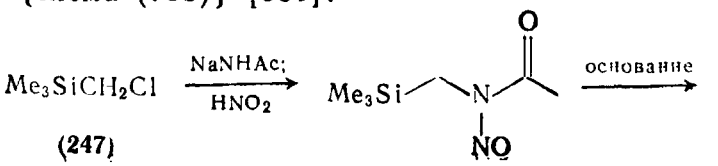
(730)



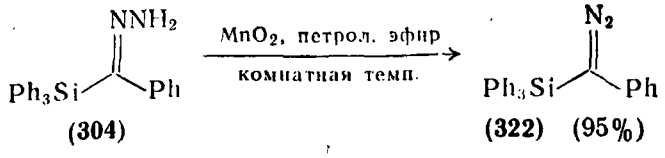
(731)

13.7.10. СИЛИЛДИАЗОАЛКАНЫ

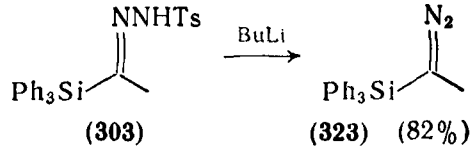
Триметилсилилдиазометан (321) получают из соответствующей нитрозомочевины [579] или амида [580] стандартным методом {схема (732)}; другие замещенные силилдиазоалканы получают окислением гидразонов или обработкой основанием тозилгидразонов {схемы (733) [557] и (734) [556]}; этилтриметилсилилдиазоацетат (325) может быть приготовлен из ртутного производного (324) {схема (735)} [581].



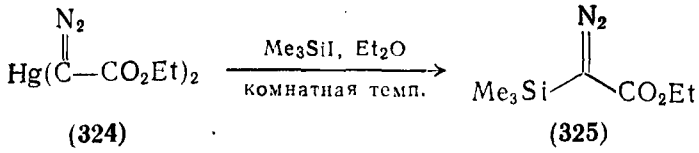
(732)



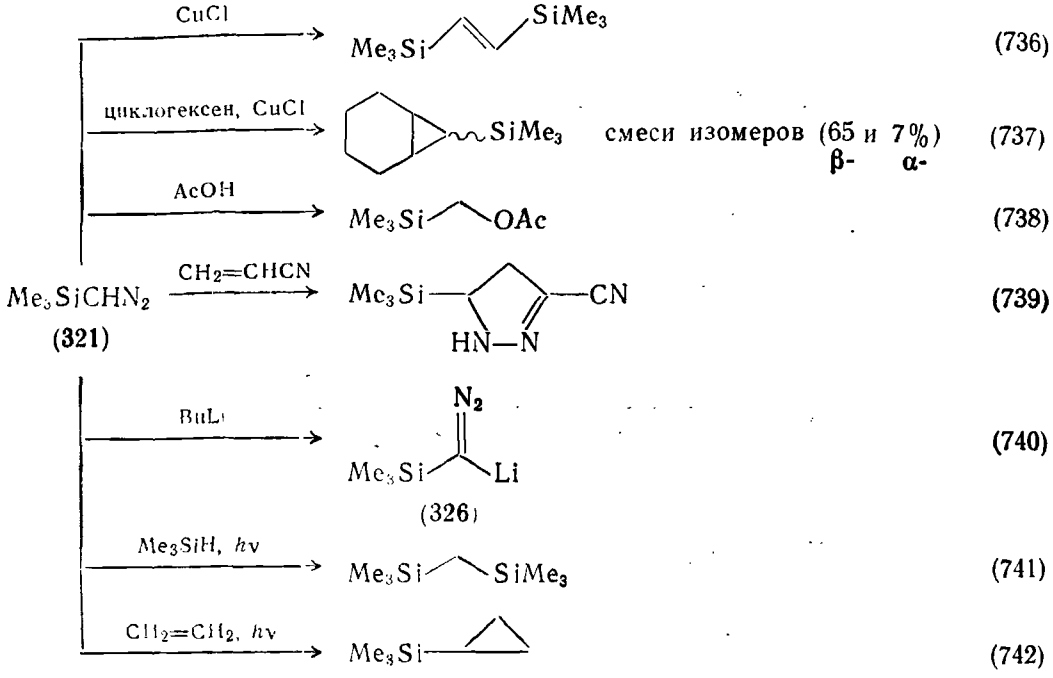
(304) (322) (95%) (733)



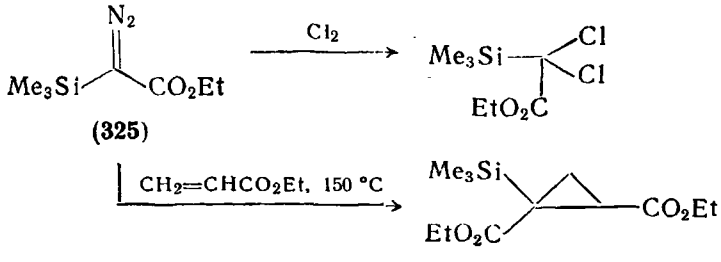
(303) (323) (82%) (734)



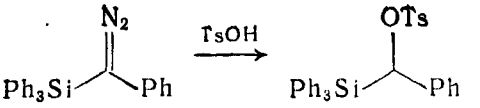
(324) (325) (735)



В большинстве реакций эти соединения ведут себя как обычные диазоалканы, но они мало активны. Некоторые примеры использования их в синтезе представлены на схемах (736)—(742) [579, 580] и (743)—(745) [581, 582].

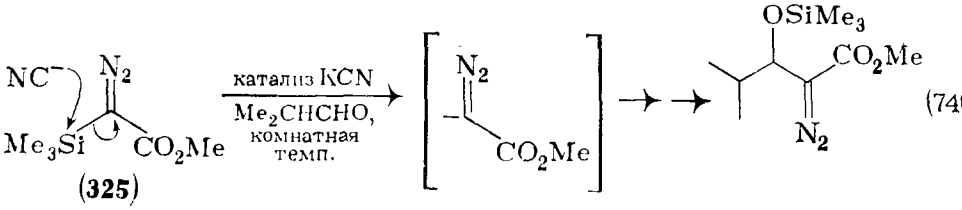


(325) (743) (744)

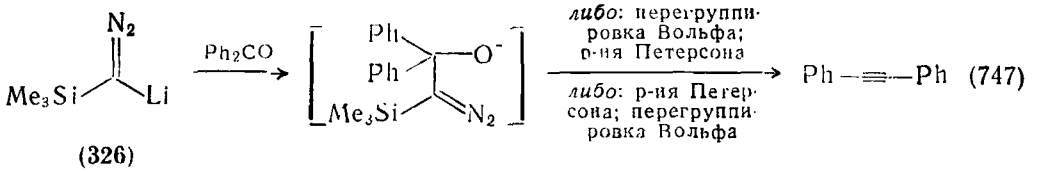


(322) (745)

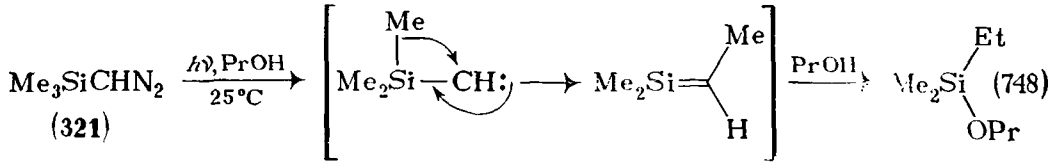
Присутствие кремния, однако, в некоторых случаях вносит особенности в ход этих реакций {схемы (746)—(749), соответственно по [583—586], см. также разд. 13.10}.



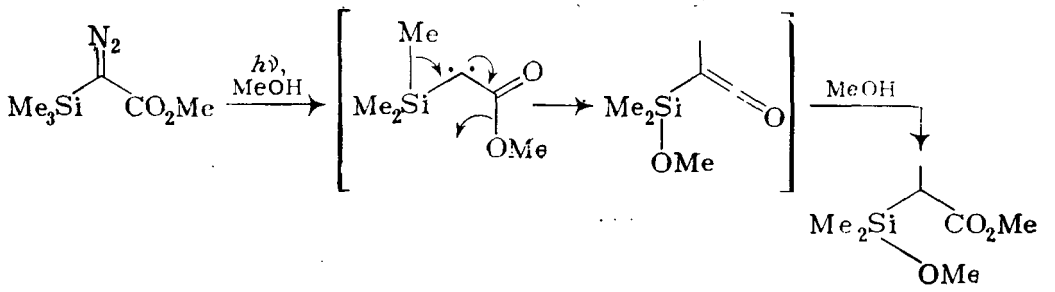
(746)



(747)



(748)



13.8. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ КРЕМНИЙ-КРЕМНИЙ И КРЕМНИЙ-МЕТАЛЛ

13.8.1. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ КРЕМНИЙ-КРЕМНИЙ*

Длинные цепи из атомов кремния не столь стабильны и не так легко получаются, как цепи из атомов углерода. Были синтезированы перметилированные цепи из 24 атомов кремния, но теперь веществам такого типа уделяется сравнительно мало внимания. Более интересна химия легко доступных дисиланов и трисиланов, находящих применение в синтезе.

* См. [587].

13.8.1.1. Методы получения

«Прямой» синтез (см. разд. 13.2.1.1) позволяет получить некоторые соединения, содержащие связи Si—Si. Эти соединения, например $MeCl_2SiSiCl_2Me$, могут, в свою очередь, служить исходным материалом в последующих синтезах. Так, при взаимодействии кремния с хлором получают до 35% гексахлордисилана наряду с основным продуктом — тетрахлорсиланом. Наиболее общий метод синтеза соединений со связью Si—Si — реакции типа Вюрца {схемы (750), 751)}. Подобные реакции можно вести постадийно, например по схеме (752), если необходимо получать несимметричные дисиланы. Для образования связей Si—Si используют также пиролиз или фотолиз ртутных производных {схема (753)}, а также электролиз галогенсиланов {схема (754)} [588].

$$Me_3SiCl \xrightarrow{Na} Me_3SiSiMe_3 \quad (750)$$

(327)

$$Ph_3SiCl + Ph_2SiCl_2 \xrightarrow{Na} Ph_3SiSiPh_2SiPh_3 \quad (751)$$

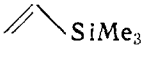
$$Ph_3SiK + Et_3SiCl \longrightarrow Ph_3SiSiEt_3 + KCl \quad (752)$$

$$(Me_3Si)_2Hg \xrightarrow{\text{нагревание или } h\nu} Me_3SiSiMe_3 + Hg \quad (753)$$

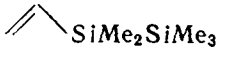
$$Me_3SiCl \xrightarrow{\text{электролиз}} Me_3SiSiMe_3 \quad (754)$$

13.8.1.2. Свойства и реакции

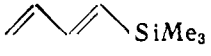
Насыщенные перметилированные полисиланы реагируют с тетрацианэтиленом с образованием комплексов с переносом заряда [589]. Они явились первыми насыщенными соединениями, на примере которых обнаружено это свойство, связанное, как и необычно низкий потенциал ионизации этих соединений [590], с относительно высокой энергией связывающих орбиталей Si—Si. Из-за малого различия в энергии σ-связь Si—Si может существенно перекрываться с соседней π-связью C=C, на что указывает различие спектров поглощения винилсиланов (328) и (329). Однако такое перекрывание слишком мало, чтобы вызвать заметное изменение химических свойств: по своей реакционной способности в реакциях Дильса — Альдера дисилан (330) и триметилсилилбутадиен (223) близки друг к другу [475б]. В обоих случаях наблюдается также сходная региоселективность.



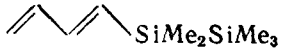
(328) $\lambda_{макс}$ 202 нм (ε 1470)



(329) $\lambda_{макс}$ 223 нм (ε 5200)

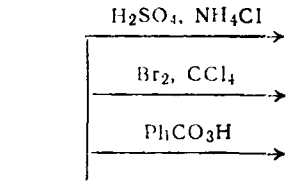


(223)



(330)

Связи кремний-кремний довольно стабильны к гидролитическому расщеплению. Примечательно, что концентрированная серная кислота расщепляет связь Si—C гексаметилдисилана (327), тогда как бром атакует связь Si—Si. По связи Si—Si протекают реакции с окислителями, щелочными металлами и некоторыми нуклеофилами {схемы (755)—(760)} [591, 592].



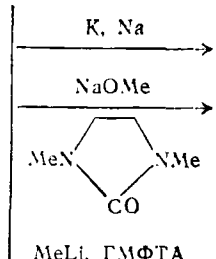
$$Me_3SiSiMe_2Cl \quad (755)$$

$$2Me_3SiBr \quad (756)$$

$$Me_3SiOSiMe_3 \quad (757)$$

$Me_3SiSiMe_3$

(327)



$$2Me_3SiK \quad (758)$$

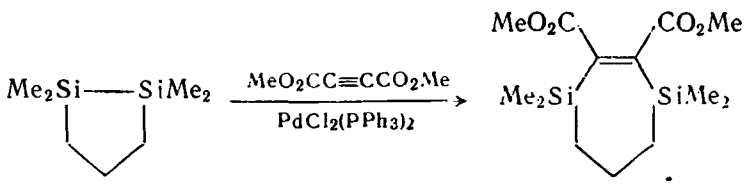
$$Me_3SiNa + Me_3SiOMe \quad (759)$$

$$Me_3SiLi + Me_4Si \quad (760)$$

Карбены не внедряются по связи Si—Si {схемы (761), (762)}; в то же время ацетилены в присутствии палладиевого катализатора внедряются по связи кремний-кремний {схема (763)}, но эта реакция сложна и включает, по-видимому, несколько стадий [593].

$$Cl_3SiSiCl_3 \xrightarrow{:CCl_2} Cl_3SiSiCl_2CCl_3 \quad (761)$$

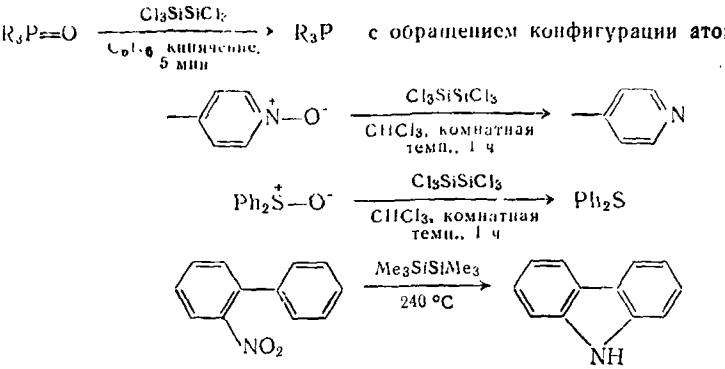
$$Me_3SiSiMe_3 \xrightarrow{:CD_2} Me_3SiSiMe_2CH_2CHD_2 \quad (762)$$



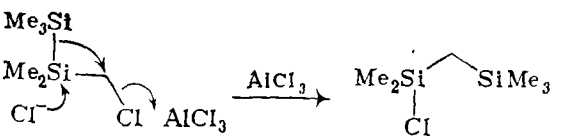
(763)

Так как переход от связи Si—Si к системе связей Si—O—Si связан с большим выделением тепла, дисиланы, в частности гексахлордисилан, являются мощными восстановителями и обладают большим сродством к кислороду. Некоторые примеры восстановительных реакций представлены на схемах (764)—(766) {все

три схемы по [594]) и схеме (767) [595]



Связь кремний-кремний легко разрывается, если возможны перегруппировки, например по схеме (768) [596]. Эта реакция напоминает перегруппировки, приведенные на схемах (594) и (595), в разд. 13.7.7.1.

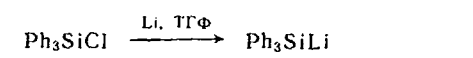


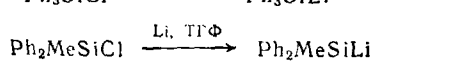
13.8.2. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ КРЕМНИЙ-МЕТАЛЛ*

Кремний не является типичным электроположительным элементом, и потому не возникает больших затруднений при получении соединений со связями кремний-металл. Хотя многие металлы способны образовывать связь с кремнием, здесь мы ограничимся кратким рассмотрением трех наиболее важных групп соединений: производных щелочных металлов [597], ртутных производных [598] и комплексов переходных металлов [599].

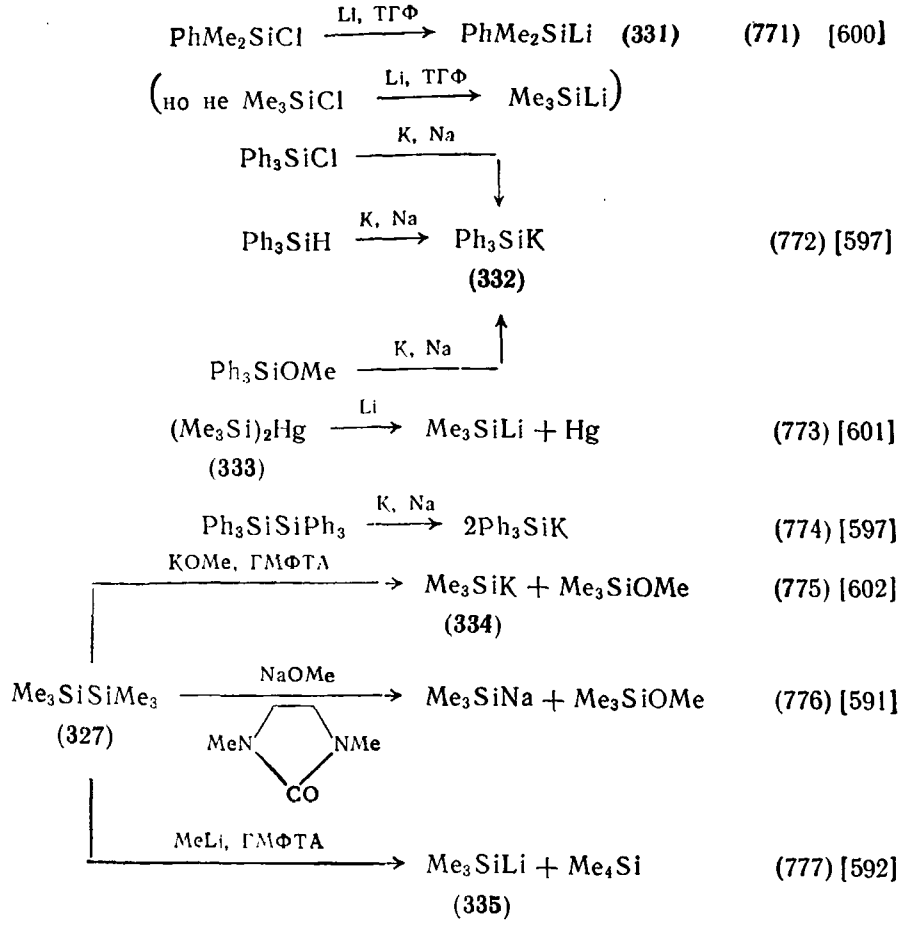
13.8.2.1. Методы получения

Некоторые из методов образования связей кремний-щелочной металл сходны с методами образования связей углерод-металл {схемы (769)—773)}. Другой обычно применяемый метод основан на расщеплении связи кремний-кремний {схемы (774)—(777)}.

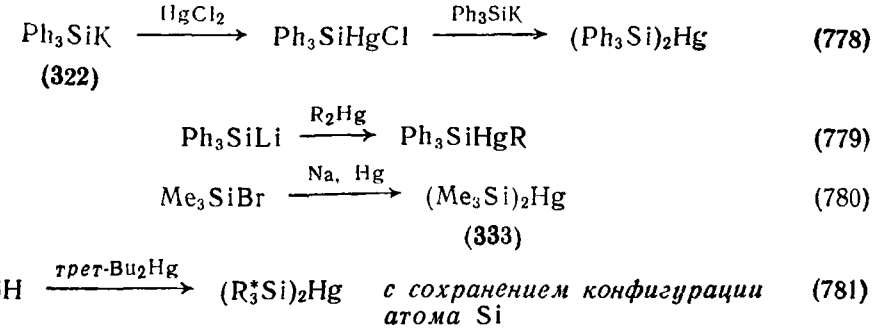




* См. [597—599].



Довольно легко получить соединения со связью кремний-ртуть {схемы (778)—(781)} [598, 603].



Соединения со связями кремний-переходный металл получают из силильных производных, в которых кремний имеет электрофильный характер {например, по схеме (782) [604]}, из силильных производных, содержащих нуклеофильный кремний {например, по схеме (783) [599]} или окислительным присоединением соединений со связью Si—H к металлу (с последующим элимини-

рованием) {например, по схеме (784) [605]} (см. также разд. 13.3.3.1 и 13.3.3.2). Выбор метода зависит от природы металла и связанных с ним лигандов.

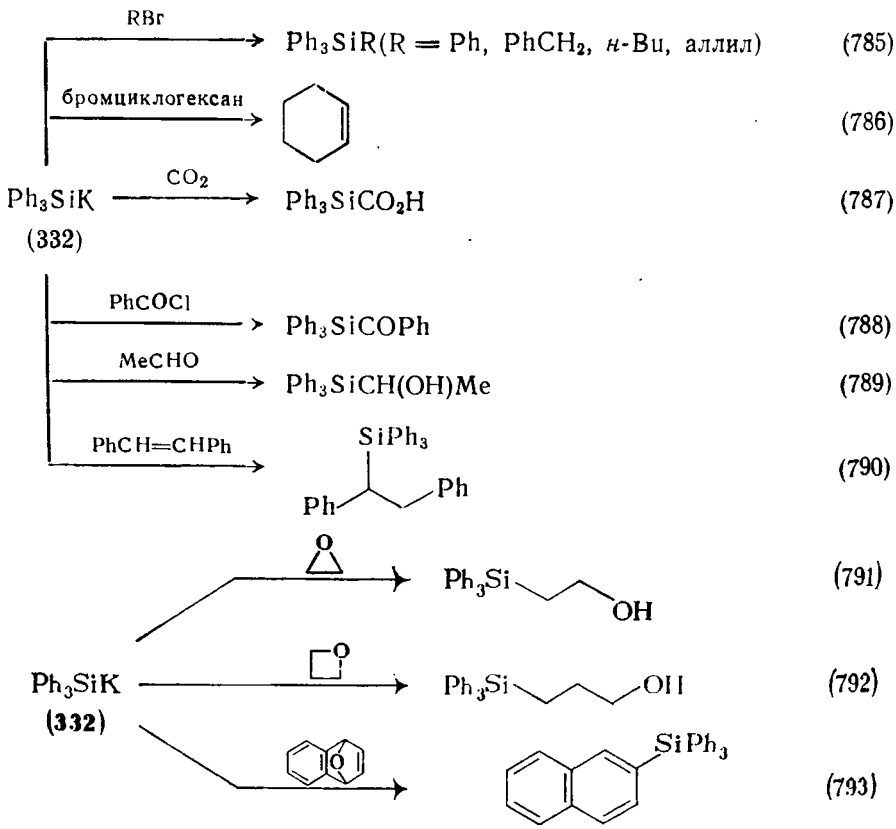
$$Me_3SiBr \xrightarrow{NaMn(CO)_5} Me_3SiMn(CO)_5 \quad (782)$$

$$Ph_3SiK \xrightarrow{Ni(CO)_4} Ph_3SiNi(CO)_3Li \quad (783)$$

$$Me_3SiH \xrightarrow[HCo(CO)_4]{Co_2(CO)_8\ или} Me_3SiCo(CO)_4 + H_2 \quad (784)$$

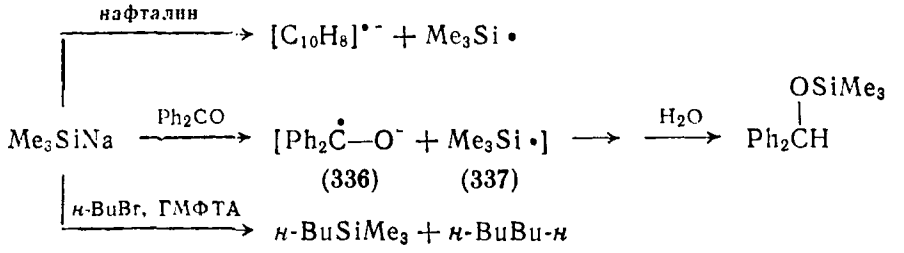
13.8.2.2. Реакции

Соединения со связями кремний-щелочной металл служат Si-нуклеофильными реагентами; они очень легко гидролизуются, силилируются и реагируют с широким кругом С-электрофилов {схемы (785)—(793)}. По своей реакционной способности они располагаются в следующий ряд: $Et_3SiLi \gg Me_2PhSiLi > > MePh_2SiLi > Ph_3SiLi$.

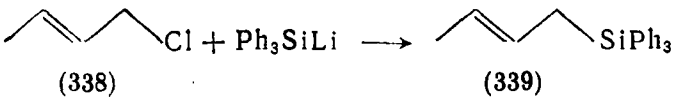


Механизм этих реакций не обязательно включает в каждом случае нуклеофильную атаку «силил-аниона» на углерод. Известна, например, способность триметилсилилнатрия выступать в качестве донора электрона по отношению к некоторым субстратам,

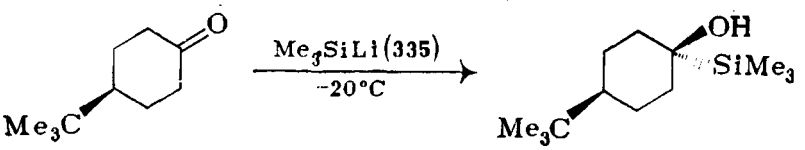
таким как нафталин или бензофенон {схемы (794), (795)}; при взаимодействии с алкилгалогенидами одной из побочных реакций является сдваивание алкильных групп {схема (796)} [606]. Наиболее вероятный механизм для многих указанных реакций — перенос электрона с последующей рекомбинацией радикалов.



Вместе с тем реакция с бромбензолом {схема (785)} может включать нуклеофильную атаку кремния по атому брома с последующей рекомбинацией фенилкалия и силилбромида. Имеются определенные доказательства в пользу того, что реакция с аллилгалогенидами протекает по механизму, отличному от приведенных выше: чистый *транс*-кротилхлорид (**338**) реагирует с трифенилсилиллитием с образованием только *транс*-кротилсилана (**339**) {схема (797)}; аллильные изомеры при этом не получаются [607], что свидетельствует в пользу обычного нуклеофильного замещения хлора силильной группой.

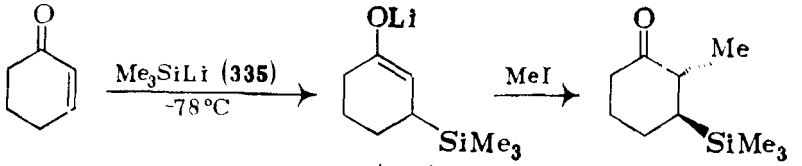


Реакция с бензофеноном {см. схему (795)} может включать рекомбинацию силильного радикала (**337**) и бензгидрильного радикала (**336**) с последующей миграцией кремния от углерода к кислороду (см. разд. 13.7.8.1). Бензальдегид реагирует аналогично, но реакция с насыщенными альдегидами и кетонами протекает так же, как и с обычными металлорганическими реагентами {схемы (789) и (798) [592]}.

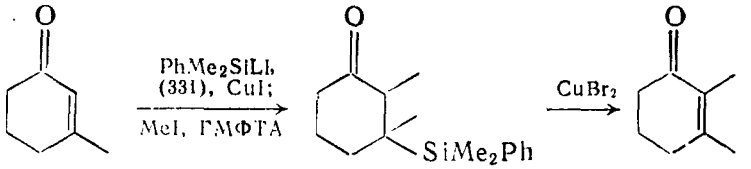


α,β-Ненасыщенные кетоны при низких температурах реагируют с триметилсилиллитием путем 1,4-присоединения {схема (799)} [592]. При более высоких температурах реакция идет в присутствии ионов одновалентной меди {схема (800)} [608]. Промежуточный енолят (**340**) алкилируется региоселективно, и поскольку продукт содержит кремний в β-положении по отношению к карбонильной группе (см. разд. 13.7.9.4), то посредством галогенирования можно снова ввести (реставрировать) двойную связь.

Следовательно, сопряженное присоединение силильной группы представляет удобный способ защиты двойной связи α,β-ненасыщенного кетона.

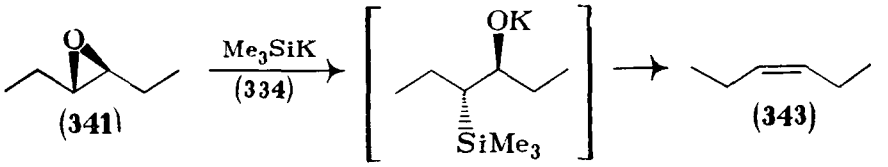


(340) (799)



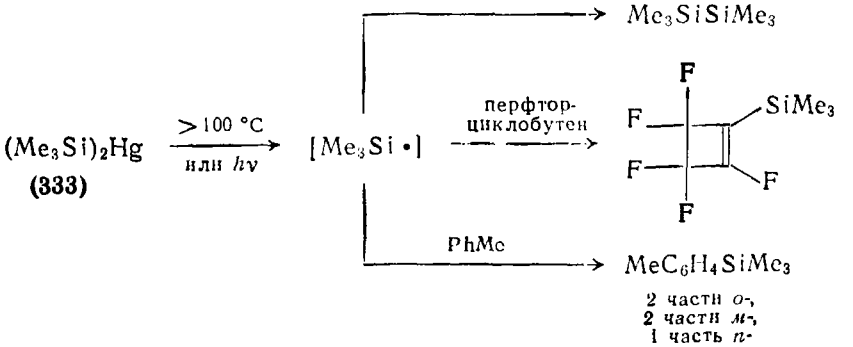
(800)

Реакция силиллитиевого реагента с этиленоксидом {см. схему (791)} останавливается на стадии образования β-силилэтанола, однако промежуточный алкоксид может распадаться с образованием олефина по типу реакции Петерсона (см. разд. 13.7.8.2). Так, калиевый интермедиат (**342**) претерпевает стереоспецифическое *син*-элиминирование (с обращением конфигурации), и потому эпоксид (**341**) можно превратить в «одной колбе» в олефин (**343**) [602].



(**341**) (**342**) (**343**) (801)

Связь кремний-ртуть прочнее связи кремний-щелочной металл, например бистриметилсилилртуть — довольно стабильное соединение. Его используют для получения других силилметаллических соединений {схема (773)}, но чаще всего его применяют для генерации триметилсилильных радикалов, что достигается нагреванием (**333**) выше 100 °C или фотолизом {схемы (802)—(804), соответственно по [609, 611, 612]}.



(802) (803) (804)

Генерированные таким путем хиральные силильные радикалы частично сохраняют свою конфигурацию, прежде чем они рекомбинируют или отщепляют атом хлора [603]. Точно так же хиральные дисиланы расщепляются литием преимущественно с сохранением конфигурации, давая силиллитиевые соединения с заметной конфигурационной устойчивостью [610].

Соединения со связью кремний-переходный металл иногда даже более стабильны и в отдельных случаях выдерживают условия мягкого гидролиза. Связь кремний-переходный металл может разрываться двояким образом: кремний может вести себя как нуклеофил {схема (805)} [613] или, что встречается чаще, как электрофил {схема (806)}. Большинство реагентов в первую очередь разрывают связь кремний-металл, но в некоторых случаях вначале атакуется другая связь {см., например, схему (807)}.

$$Cl_3SiNi(PPh_3)(C_5H_5) \xrightarrow{MeI} Cl_3SiMe + INi(PPh_3)(C_5H_5) \qquad (805)$$

$$Me_3SiFe(CO)_2(C_5H_5) \xrightarrow{HCl} Me_3SiCl + HFe(CO)_2(C_5H_5) \qquad (806)$$

$$Me_3SiRu(CO)_4 \xrightarrow{Ph_3P} Me_3SiRu(CO)_3(PPh_3) \qquad (807)$$

Химия этих соединений в значительной степени определяется природой металла, степенью его окисления и природой лигандов. Область возможных модификаций указанных реакций весьма обширна, но мы ограничимся здесь только рассмотрением приведенных выше примеров.

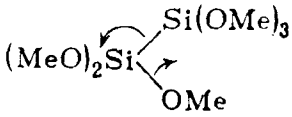
13.9. СИЛИЛЕНЫ*

Кремниевый аналог карбена называют силиленом. Силилены — нестабильные промежуточные частицы, образующиеся в ходе многих термических реакций α-элиминирования. Так, элиминирование по схемам (808) и (809) — энергетически более выгодно, чем гомолитическое расщепление одной из связей с кремнием. Реакции α-элиминирования по схемам (810) и (811), в которых разрываются связи кремний-кремний, протекают быстрее и более удобны для препаративных целей. Наиболее хорошо охарактеризованным силиленом является SiF_2 [615].

$$SiCl_4 \xrightarrow{>900\ ^\circ C} [:SiCl_2] + Cl_2 \qquad (808)$$

$$SiH_4 \xrightarrow{400\ ^\circ C} [:SiH_2] + H_2 \qquad (809)$$

$$\xrightarrow{225\,^\circ C} [:SiMe_2] + Me_2Si(OMe)_2 \qquad (810)$$



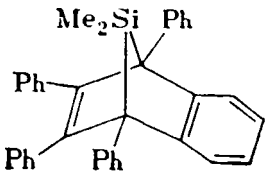
$$\xrightarrow{175\,^\circ C} [:Si(OMe)_2] + (MeO)_4Si \qquad (811)$$

* См. [614].

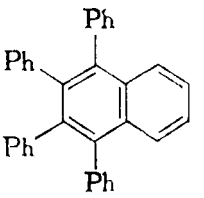
$$H_2SiCl_2 \xrightarrow{Li} [:SiH_2] \quad (812)$$

$$SiF_4 \xrightarrow{Si} [:SiF_2] \quad (813)$$

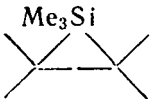
Из других методов генерации силиленов следует отметить термический распад циклических силанов {схемы (814), (815) [616], процесс, обратный присоединению силиленов} и фотолиз три- и полисиланов {схемы (816), (817)} [617].



$$\xrightarrow{\text{нагревание}} [:SiMe_2] +$$



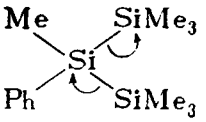
(814)



$$\xrightarrow{60-80\ ^\circ C} [:SiMe_2] +$$

(815)

$$(Me_2Si)_6 \xrightarrow{h\nu} [:SiMe_2] \quad (816)$$

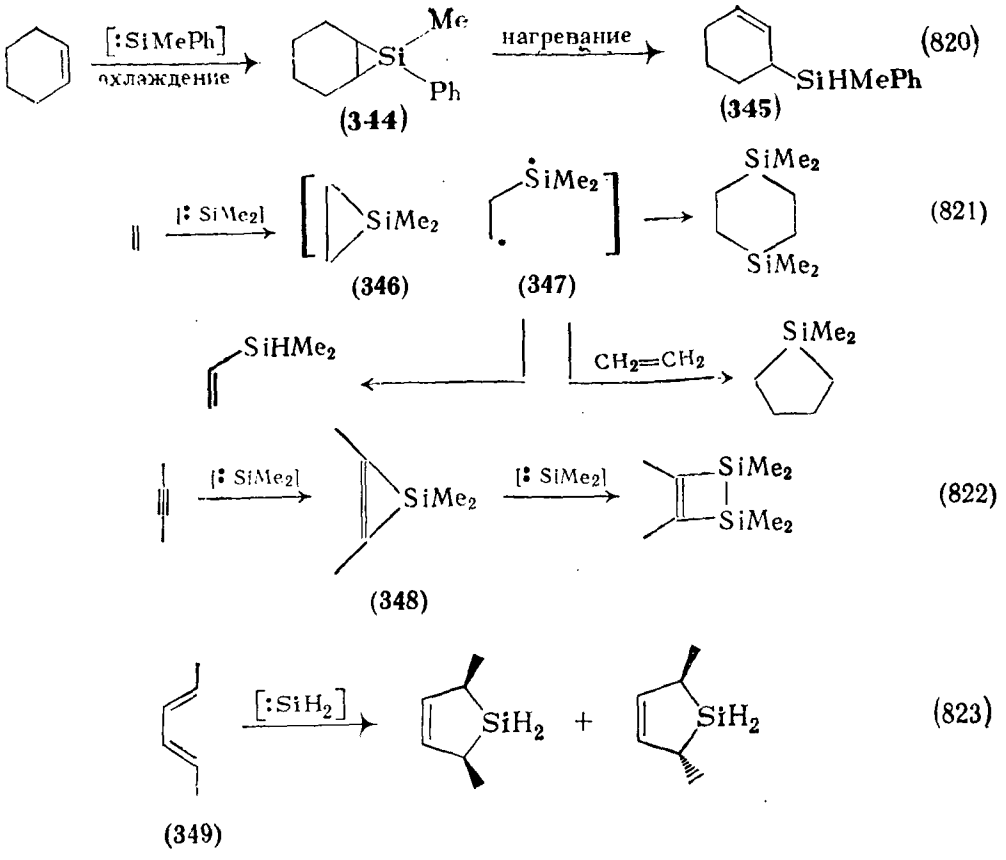


$$\xrightarrow{h\nu} [:SiMePh] + (Me_3Si)_2 \quad (817)$$

По своим химическим свойствам силилены сходны с карбенами. Основное отличие состоит в том, что внедрение по α-связи C—H, которое должно было бы давать частицы со связью Si=C, не наблюдалось в случае алкилсилиленов. Вместе с тем, силилены внедряются по связям Si—H и O—H {схемы (818) и (819)}, а также по двойным и тройным связям с образованием очень нестабильных силациклопропанов и силациклопропенов {схемы (820)—(822)}. Так, циклогексен дает изолируемый силациклопропан (**344**), но он довольно легко перегруппировывается в аллилсилан (345) [617]. Из этилена получается несколько продуктов {схема (821)}, причем все они являются производными силациклопропана (**346**) и образуются, вероятно, в результате последующих превращений бирадикала (**347**). Диметилацетилен дает изолируемый силациклопропен (**348**), который легко вступает в дальнейшую реакцию с силиленом, внедряясь по связи Si—C {схема (822)} [618]. Присоединение к диену (**349**) по схеме (823) [619] протекает нестереоспецифично; реакция имеет общий характер и начинается с образования силациклопропана, который быстро перегруппировывается.

$$[:SiMe_2] \xrightarrow{Et_3SiH} Et_3SiSiHMe_2 \quad (818)$$

$$[:Si(OMe)_2 \xrightarrow{MeOH} (MeO)_3SiH \quad (819)$$



13.10. СОЕДИНЕНИЯ С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ У АТОМА КРЕМНИЯ*

Стабильные соединения, имеющие формально двойную связь кремния с такими элементами, как углерод, кислород, азот или кремний, неизвестны, хотя их долгое время пытались синтезировать (обобщение 2). Однако известно много реакций, в которых такие частицы являются вероятными или реально зафиксированными.

Интермедиаты с двойной связью Si=C обычно образуются при пиролизе или фотолизе силациклобутанов (350) или (357). Пиролиз в жидкой фазе (без растворителя) приводит к полимеру {схема (824)}, но в паровой фазе или в растворе интермедиат (352) удается зафиксировать в виде продуктов его дальнейших превращений. По-видимому, на первой стадии всех этих реакций образуется бирадикал (351). В связи с особенностями химии кремния, отмеченными в предыдущих разделах, не удивительно, что реакция циклоприсоединения {схемы (825), (827) и (828)

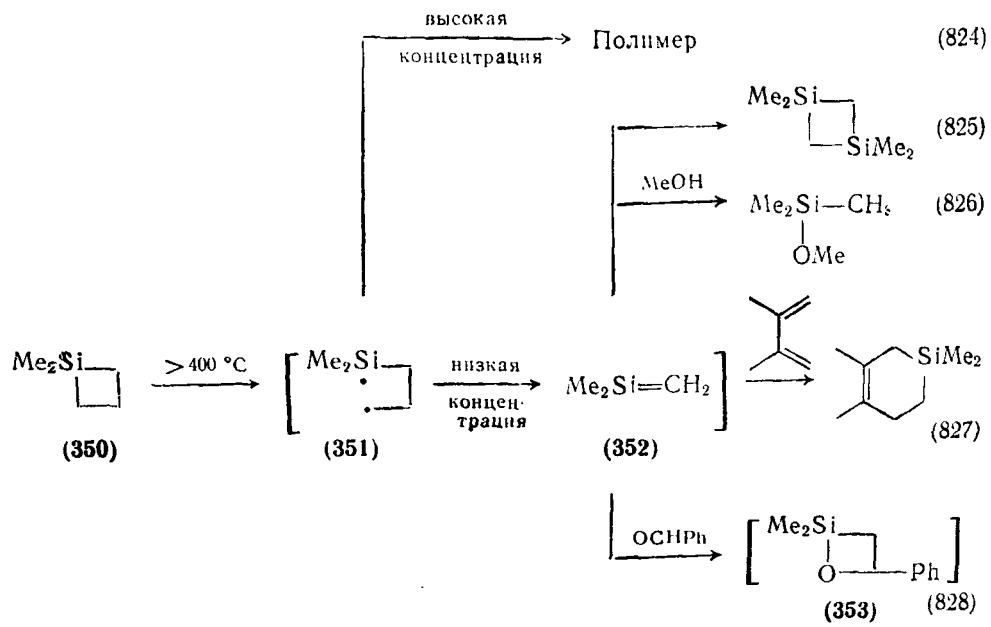
* См. [620].

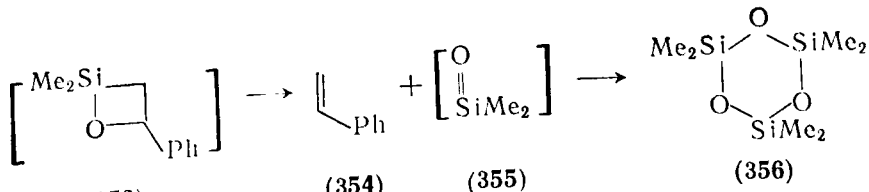
[621, 622]} и ионного присоединения {схемы (826) и (830) [623]} идут региоселективно (во всех случаях кремний связывается с более электроотрицательным элементом).

Перициклические реакции (831)—(835) {соответственно по [624—628]} также приводят к образованию интермедиатов с двойной связью Si=C, фиксируемых в виде продуктов ионного присоединения или циклоприсоединения.

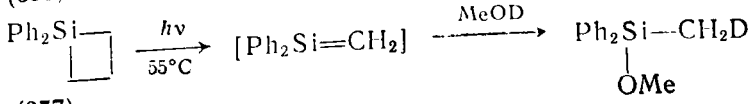
При фотолизе диазоалкана (321) по схеме (836) генерируется интермедиат (359), который можно стабилизовать при низких температурах в матрице; зафиксирован его спектр [629]. В настоящее время почти нет сомнений в том, что двойная связь Si=C существует реально.

При генерации интермедиата (352) в присутствии карбонильного соединения протекает циклоприсоединение по схемам (828) и (837) [621]. Продукты циклоприсоединения способны распадаться с образованием олефинов и интермедиатов с двойной связью Si=O, например по схеме (829). Последние обычно подвергаются циклоолигомеризации, давая тример (356). Образование олефинов (354) и (360) {схемы (829) и (837) [621, 622]} указывает на то, что интермедиат (352) является илидом, который может вступать в реакции типа реакции Виттига. Подобные реакции, однако, не удобны в препаративном отношении, а тот факт, что в случае енолизуемых карбонильных соединений основным направлением становится образование силиловых эфиров енолов (например, 361), еще больше ограничивает синтетические возможности этих реакций

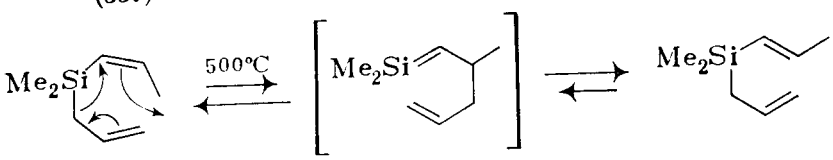




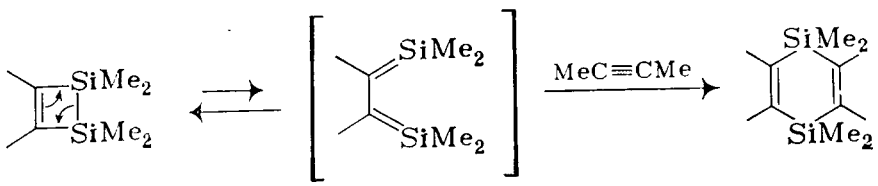
(353) (354) (355) (356) (829)



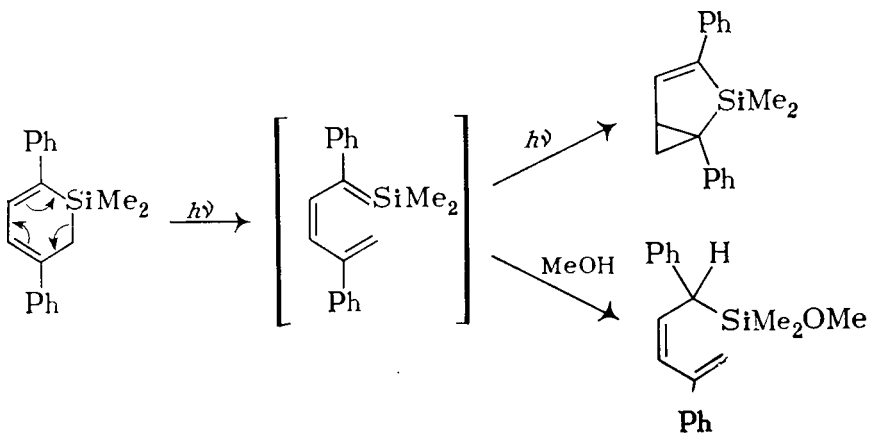
(357) (830)



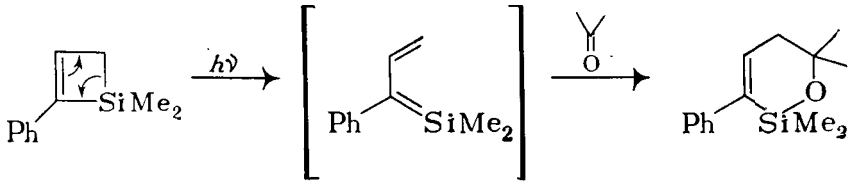
(831)



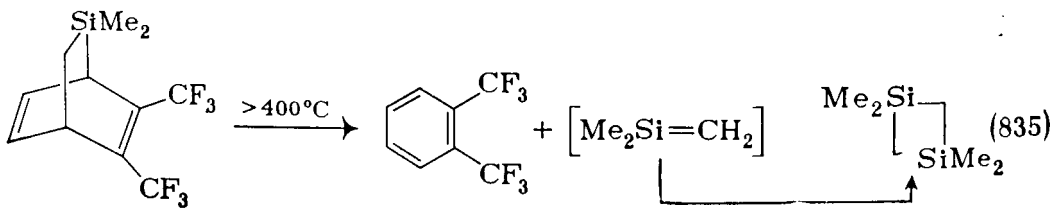
(832)



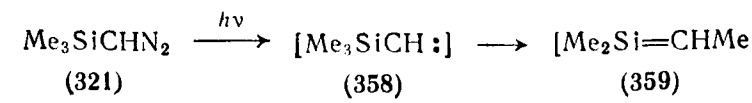
(833)



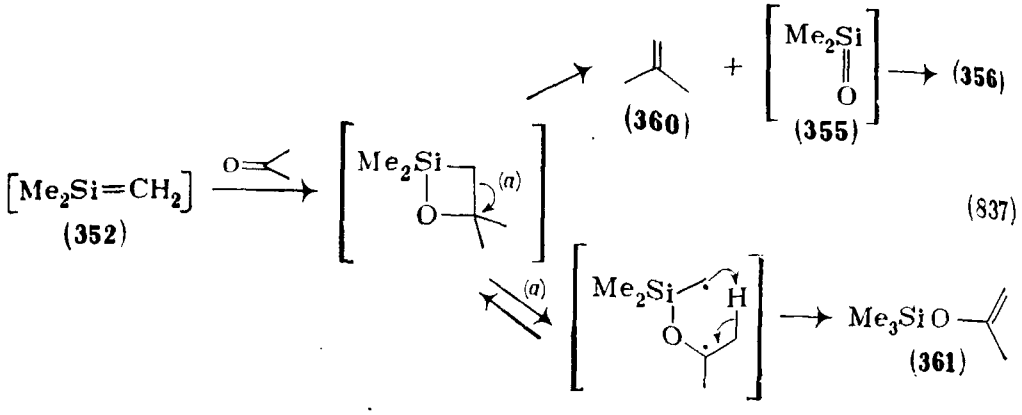
(834)



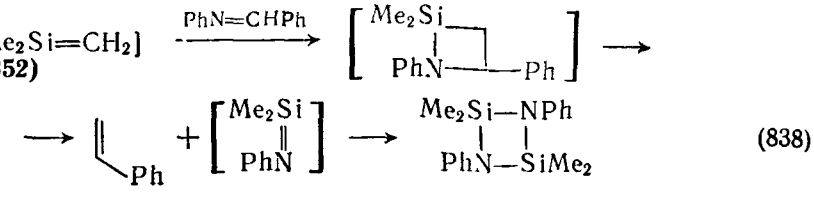
(835)

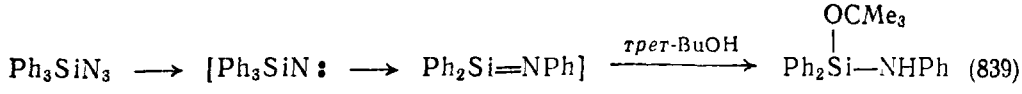


(321) (358) (359) (836)

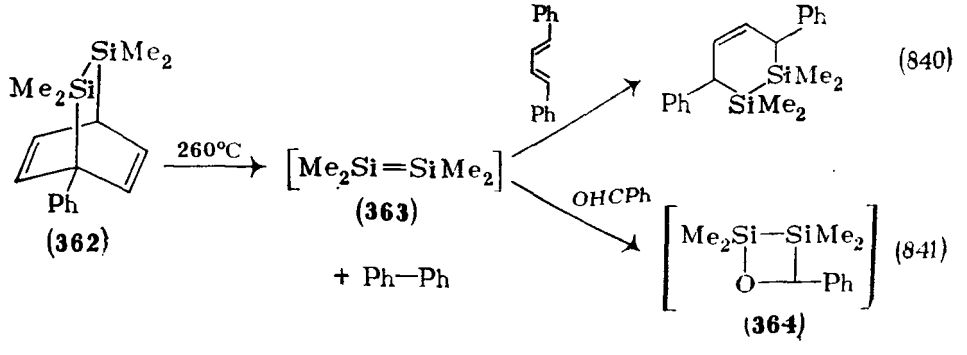


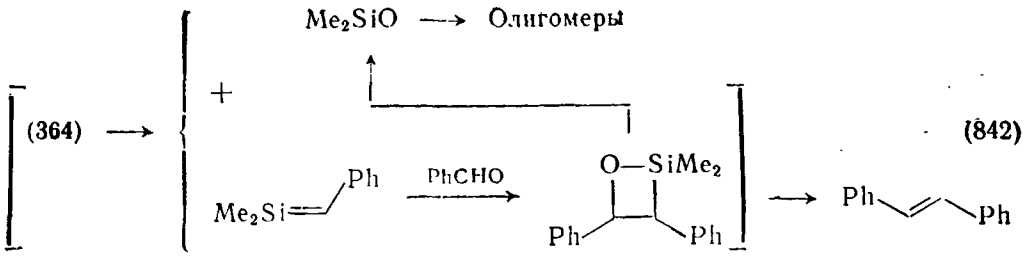
Аналогично протекают реакции с иминами, приводящие к образованию промежуточных продуктов со связями Si=N {схема (838)} [630]. Последние образуются также из нитренов {схема (839)} [631], аналогично изомеризации силилкарбена (358) {см. схему (836)}.





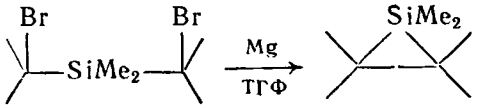
В ретро-реакции Дильса — Альдера, (362)→(363), образуется интермедиат с двойной связью Si=Si [632]. Если этот интермедиат связывается бензальдегидом [633], то ряд последовательных реакций циклоприсоединения и отщепления приводит к образованию интермедиатов со связями Si=O и Si=C, т. е. в одном процессе образуются все три типа двойных связей у атома кремния {схемы (841), (842)}.





(842)

Соединения, в которых кремний входит в трехчленный цикл, обнаруживают большое сходство с соединениями, имеющими двойную связь у атома кремния. Неустойчивость тех и других обусловлена сходными причинами. Тем не менее силациклопропаны удалось синтезировать и выделить, например по схемам (820) и (843) [616]; они очень активны по отношению к нуклеофилам (см. разд. 13.7.2) и легко дециклизуются до силиленов (см. разд. 13.9).



(843)

ЛИТЕРАТУРА

1. *C. Eaborn*, «Organosilicon Compounds», Butterworths, London, 1960.
2. *V. Bazant, V. Chvalovsky, and J. Rathousky*, «Organosilicon Compounds», Academic Press, New York, 1965, vol. 1.
3. *R. W. Bott and C. Eaborn*, in «Organometallic Compounds of the Group IV Elements», ed. A. G. MacDiarmid, Dekker, New York, 1968, vol. I, part 1, chapter 2.
4. *K. Rühlmann*, Z. Chem., 1965, **5**, 130.
5. *L. Birkofer and A. Ritter*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1965, **4**, 417.
6. *L. H. Sommer*, «Stereochemistry, Mechanism, and Silicon», McGraw-Hill, New York, 1965.
7. *J. F. Klebe*, Adv. Org. Chem., 1972, **8**, 97.
8. *E. A. V. Ebsworth*, in «Organometallic Compounds of the Group IV Elements», ed. A. G. McDiarmid, Dekker, New York, 1968, vol. I, part 1, chapter 1.
9. *V. Bazant, V. Chvalovsky, and J. Rathousky*, «Organosilicon Compounds», Academic Press, New York, 1973, vol. 3
10. Ежегодные обзоры: 1964, *D. Seyferth*, Ann. Surveys Organometallic Chem., 1965, **1**, 89; 1965, *D. Seyfert*, ibid., 1966, **2**, 113, 1966; *R. W. Bott*, ibid., 1967, **3**, 144, 1967; *R. W. Bott*, Organometallic Chem. Rev., (B), 1968, **4**, 427; 1968, *R. W. Bott*, ibid., 1971, **7**, 1; 1969, *M. J. Newlands*, ibid., 1971, **7**, 175; 1971 and 1972, V. Chvalovsky, «International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series 2», ed. B. J. Aylett, Butterworth, London, 1975, vol. 4, chapter 5, and H. Bürger, ibid., chapter 6; 1973 R. F. Cunico, J. Organometallic Chem., 1974, **83**, 65, and S. S. Washburne, ibid., 155; 1974, R. F. Cunico, ibid., 1976, **109**, 1, and S. S Washburne ibid., 1976, **123**, 1.
11. Annual surveys for: 1971—1975, *D. A. Armitage*, in «Specialist Periodical Reports, Organometallic Chemistry», 1972, vol 1, p. 117; 1973, vol. 2, p. 137; 1974, vol. 3, p. 103; 1975, vol. 4, p. 102; 1976, vol. 5, p. 111.
12. *J. D. Smith and D. R. M. Walton*, Adv Organometallic Chem., 1975, **13**, 454.
13. *V. Bazant, V. Chvalovsky, and J. Rathousky*, «Organosilicon Compounds», Academic Press, New York, 1965, vol. 2, and 1973, vol. 4.

14. *I. Fleming*, Chem. and Ind. (London), 1975, 449.
15. *A. G. Brook and D. G. Anderson*, Canad. J. Chem., 1968, **46**, 2115.
16. *K. Sachdev and H. S. Sachdev*, Tetrahedron Letters, 1976, 4223.
17. *I. Fleming, A. Pearce, and R. L. Snowden*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 182.
18. *C. Eaborn, T. A. Emokpae, V. I. Sidorov and R. Taylor*, J. C. S. Perkin II, 1974, 1454.
19. *W. Hanstein, H. J. Berwin, and T. G. Traylor*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 829.
20. *W. Hanstein, H. J. Berwin, and T. G. Traylor*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 7476.
21. *D. J. Peterson*, J. Org. Chem., 1968, **33**, 780.
22. *G. A. Gornowicz and R. West*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 4478; об условиях, при которых происходит подобное элиминирование см.: *P. R. Jones and T. F. O. Lim.*, ibid., 1977, **99**, 8447.
23. *Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, and J. A. Pople*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 1291.
24. *R. West and R. H. Baney*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 6145.
25. *R. M. Salinger and West*, J. Organometallic Chem., 1968, **11**, 631.
26. *S. Sujishi and S. Witz*, J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 4631; *G. D. Homer and L. H. Sommer*, J. Organometallic Chem., 1974, **67**, C10.
27. *K. Hedberg*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6491; *C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, and G. M. Sheldrick*, J. Mol. Structure, 1969, **4**, 215; 1970, **6**, 231. Для расчетов с учетом малых вкладов от *d*-орбиталей см.: J. M. Lehn and B. Munsch, Chem. Comm., 1970, 994.
28. *B. Beagley, A. G. Robiette, and G. M. Sheldrick*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 3002.
29. *C. Eaborn and J. C. Jeffrey*, J. Chem. Soc., 1954, 4266.
30. *Y. Sato, Y. Fukami, and H. Shirai*, J. Organometallic Chem., 1974, 78, 75.
31. *C. H. van Dyke*, in «Organometallic Compounds of the Group IV Elements» ed. A. G. MacDiarmid, Dekker, New York, 1972, part 1, vol. 2.
32. *W. F. Gilliam, H. A. Liebhafsky, and A. F. Winslow*, J. Amer. Chem., Soc., 1941, **63**, 801.
33. *L. H. Sommer and L. J. Tyler*, J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 1030.
34. *E. J. Corey and A. Venkateswarlu*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 6190.
35. *E. G. Rochow*, «An Introduction to the Chemistry of the Silicones». Wiley, New York, 1946; *J. J. Zuckerman*, Adv. Inorg., Chem. Radiochem., 1964, **6**, 383; V. Bazant, J. Joklik, and J. Rathousky, Angew. Chem. Internat. Edn., 1968, **7**, 112.
36. *H. H. Anderson*, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2351.
37. *A. Stock and C. Somieski*, Ber., 1919, **52**, 695; *H. Emeleus, M. Onyszchuk, and W. Kuchen*, Z. anorg. Chem., 1956, **283**, 74.
38. *L. H. Sommer and J. D. Citron*, J. Org. Chem., 1967, **32**, 2470.
39. *Y. Nagai, K. Yamazaki, I. Shiojima, N. Kobori, and M. Hayashi*, J. Organometallic Chem., 1967, **9**, P21.
40. Ref. 31, p. 134.
41. *C. Eaborn*, J. Chem. Soc., 1949, 2755; 1950, 3077; and 1953, 494.
42. *O. Ceder and B. Hanson*, Acta Chem. Scand. (B), 1976, **30**, 574.
43. *M. E. Jung and M. A. Lyster*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 968; *C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, and M.-C. McKenna*, Tetrahedron Letters, 1977, 155.
44. *K. Tamao, J. Yoshida, M. Takahashi, H. Yamamoto, T. Kakui, H. Matsumoto, A. Kurita, and M. Kumada*, J. Amer. Chem. Soc., 1978, **100**, 290; *K. Tamao, T. Kakui, and M. Kumada*, ibid., p. 2268; *J. Yoshida, K. Tamao, A. Kurita, and M. Kumada*, Tetrahedron Letters, 1978, 1809.
45. Ref. 31, pp. 127—146.
46. *C. Eaborn*, Pure Appl. Chem., 1969, **19**, 375.
47. *G. Schott and C. Harzdorf*, Z. anorg. Chem., 1960, **306**, 180; *O. W. Steward and O. R. Pierce*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 1916.
48. *G. Schott*, Z. Chem., 1966, **6**, 361.

49 *C. F. Shaw and A. L. Allred*, Organometallic Chem. Rev. (A), 1970, **5**, 95; для сравнения: *E. M. Dexheimer and L. Spialter*, Tetrahedron Letters, 1975, 1771.
50 *C. Eaborn*, J. Chem Soc.. 1950, 3077.
51 *J. R. Chipperfield and R. H. Prince*, J Chem. Soc., 1963, 3567.
52 *A. D. Allen, J. C. Charlton, C. Eaborn and G. Modena*, J. Chem. Soc., 1957, 3668; *A. D. Allen and G. Modena*, ibid., 3671.
53 *G. D. Homer and L. H. Sommer*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 7700.
54. *R. J. P. Corriu and B. J. L. Henner*, J. Organometallic Chem., 1975, 101, C4.
55. *M. Weidenbruch, W. Peter, and C. Pierrard*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1976, **15**, 43.
55а. *C. Eaborn and D. R. M. Walton*, J. Organometallic Chem., 1965, **4**, 217.
56. *M. W. Grant and R. H. Prince*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2305; *F. Carre, R. Corriu, and M. Leard*, J. Organometallic Chem., 1970, **24**, 101; *L. H. Sommer, G. D. Homer, A. W. Messing, J. L. Kutschinski, F. O. Stark, and K. W. Michael*. J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 2093; *S. DiStefano and H. Goldwhite*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 1195.
57. *R. J. P. Corriu, and M. Henner*, J. Organometallic Chem., 1974, **74**, 1; Для критического рассмотрения вопроса о свободных силикониевых ионах, см.: *J. Y. Corey*. J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 3237; *J. Y. Corey, D. Gust, and K. Mislow*, J. Organometallic Chem., 1975, **101**, C7; *and T. J. Barton, A. K. Hovland, and C. R. Tully*, J. Amer. Chem Soc., 1976, **98**, 5695; *J. B. Lambert and H. Sun*, ibid., 1976, **98**, 5611.
58 *J. R. Chipperfield and G. E. Gould*, J. C. S. Perkin II, 1974, 1324.
59. *K. Mislow*, Accounts Chem. Res.. 1970, 3, 321.
59а. *K. Rühlmann, K.-D. Kaufmann, and U Mann*, Z. Chem., 1965, **5**, 107 and 188.
59б *R. Corriu and G. Royo*, J Organometallic Chem., 1972, **40**, 229.
59в. *R. Corriu and G. Royo*, Bull. Soc. chim. France, 1972, 1497.
59г. *R. J. P. Corriu, J. Masse, and G Royo*. Chem. Comm., 1971, 252.
59д. *L. H. Sommer and J. McLick*, J Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 5359.
59е. Acting as a hydride source.
59ж. *L. H. Sommer, J. D. Citron*, J. Amer. Chem Soc., 1967, 89, 5797.
59з. *L. H. Sommer, W. D. Korte, and C. L. Frye*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 3463.
59и. *L. H. Sommer and J. E. Lyons* J. Amer. Chem Soc., 1969, **91**, 7061.
59к. *L. H. Sommer and W. D. Korte*. J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5802.
59л. *L. H. Sommer, J. D. Citron, and C. L. Frye*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 5684.
59м. *D. N. Roark and L. H. Sommer*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 969.
59н. *B. G. McKinnie, N. S. Bhacca, F. K. Cartledge, and J. Fayssoux*, J. Org. Chem., 1976, 41, 1534.
59о. *R. Corriu and J. Masse*, Tetrahedron Letters, 1968, 5197.
59п. *R. Corriu, J. Masse*, Chem. Comm., 1968 1373.
59р. *R. Corriu, C. Guerin, and J. Masse*, J C. S Chem. Comm., 1975, 75.
60. *F. H. Westheimer*, Accounts Chem. Res., 1968, **1**, 70.
61а. *C. G. Swain, K.-R. Pörschke, W. Ahmed, and R. L. Schowen*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 4700.
61б. *C. Eaborn, R. Eidenschink, and D. R. M. Walton*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 388.
62 *L. H. Sommer, J. McLick, and C. M. Golino*, J. Amer. Chem. Soc. 1972, 94, 669.
63. *H. C. Clark and K. R. Dixon*, Chem. Comm., 1967, 717.
64. *C. L. Frye*, J. Amer. Chem. Soc., 1964 **86**, 3170.
65. *M. G. Voronkov*, Pure Appl. Chem., 1966, **13**, 35; *J. W. Turley and F. P. Boer*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 4026.
66 *L. H. Sommer and D. L. Bauman*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 7045.
67. *R. J. P. Corriu and B. J. L. Henner*, J. Organometallic Chem., 1975, 102, 407
68. *D. R. Weyenberg*, Diss. Abs., 1959, **19**, 2776; цитируется в сс. 69.

69. *R. H. Prince*, in «Reaction Mechanisms in Inorganic Chemistry» in «International Review of Science, Inorganic Chemistry Series One», ed. M. L. Tobe, Butterworths, London, 1972, vol. 9.
70. *R. J. P. Corriu and G. F. Lanneau*, J. Organometallic Chem., 1974, 67, 243.
71. *A. G. Brook and H. Gilman*, J. Amer. Chem. Soc, 1954, **76**, 2338.
72. *F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza, and L. H. Sommer*, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2108.
73. *В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 497.
74. *A. G. Brook and S. Wolfe*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 1431.
75. *M. E. Havill, I. Joffe, and H. W. Post*, J. Org. Chem., 1948, **13**, 280.
76. *F. Mares. Z. Plzak, and V. Chvalovsky*, Coll. Czech. Chem. Comm., 1971, **36**, 2166.
77. *R. N. Meals*, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 1880.
78. *W. H. Nebergall*, J. Amer. Chem. Soc. 1950, **72**, 4702.
79. *H. Gilman and E. A. Zuech*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 4560; *H. Gilman and H. W. Melvin*, ibid., 1949, **71**, 4050.
80. *И. С. Ахрем и др.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 932.
81. *R. J. P. Corriu and J. J. E. Moreau*, J. Organometallic Chem., 1976, **114**, 135.
82. *И. И. Лапкин, Т. Я. Зубочева, Т. Н. Романишина*, ЖОХ, 1971, **41**, 1263.
83. *I. Ojima, M. Nihonyanagi, and Y. Nagai*, J. Organometallic Chem., 1973, **50**, C26.
84. *Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков*, ЖОХ, 1954, **24**, 861.
85. *М. Г. Воронков, Я. И. Худобин*, Изв. АН СССР, 1956, 805; **51**, 3440; *W. S. Miller, J. S. Peake, and W. H. Nebergall*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 5604.
86. *Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков*, ЖОХ, 1954, **24**, 678.
87. *F. Mares and V. Chvalovsky*, J. Organometallic Chem., 1966, **6**, 327.
88. A review: *F. W. Stacey and J. F. Harris*, Org. Reactions, 1963, **13**, 209.
89. *J. Curtice, H. Gilman, and G. S. Hammond*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 4754.
90. *H. Sukurai, A. Hosomi, and M. Kumada*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, **40**, 1551.
91. *G. D. Mendenhall, D. Griller, D. Lindsay, T. T. Tidwell, and K. U. Ingold*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 2441.
92. *K. Kramer and A. Wright*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1962, **1**, 402.
93. *W. L. Hase, W. G. Brieland, and J. W. Simons*, J. Phys. Chem., 1969, **73**, 4401.
94. *D. Seyferth and J. M. Burlitch*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 2667; *D. Seyferth, R. Damrauer*, J. Y-P. Mui, and T. F. Jula, ibid., 1968, **90**, 2944.
95. *L. H. Sommer, L. A. Ulland, and G. A. Parker*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 3469.
96. *P. J. Stang, M. G. Mangum, D. P. Fox, and P. Haak*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 4562; *M. S. Newman and C. D. Beard*, ibid., 1970, **92**, 4309.
97. *C. D. Beard and J. C. Craig*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 7950.
98. *T. Saegusa, Y. Ito, S. Kobayashi, and K. Hirota*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 2240.
99. *J. Nishimura, J. Furukawa, and N. Kawabata*, J. Organometallic Chem., 1971, **29**, 327.
100. *J. A. Connor, P. D. Rose, and R. M. Turner*, J. Organometallic Chem., 1973, **55**, 111.
101. *H. Sakurai and M. Murakami*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 5080.
102. *H. Watanabe, T. Nakano, K.-I. Araki, H. Matsumoto, and Y. Nagai*, J. Organometallic Chem., 1974, **69**, 389.
103. *R. J. Ouellette and D. L. Marks*, J. Organometallic Chem., 1968, **11**, 407.
104. *H. Gilman and G. E. Dunn*, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5077.
105. *C. S. Cundy, B. M. Kingston, and M. F. Lappert*, Adv. Organometallic Chem., 1973, **11**, 253.
106. *A. J. Chalk and J. F. Harrod*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 1640.

107. *C. Eaborn, T. N. Metham, and A. Pidcock*, J. Organometallic Chem., 1973, **63**, 107.
108. *Y. Kiso, K. Tamao, and M. Kumada*, J. Organometallic Chem., 1974, **76**, 95.
109. *J. W. Jenkins and H. W. Post*, J. Org. Chem., 1950, **15**, 556; *М. Г. Воронков, Я. И. Худобин*, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 805.
110. *M. P. Doyle and C. T. West*, J. Amer. Chem Soc., 1975, **97**, 3777.
111. *M. Weidenbruch and W. Peter*, Angew. Chem Internat. Edn., 1975, **14**, 642; *M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, and R. Steichen*, J. Organometallic Chem., 1977, **141**, 9.
112. *Р. К. Фрейдлина*, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1333.
113. *E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, and F. C. Whitmore*, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 484.
114. *M. Kanazashi*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, **26**, 493.
115. *S. Kusumi*, Jap Pat., 1961, 14618; Chem. Abs., 1962, **56**, 10190.
116. *T. G. Selin and R. West*, J. Amer. Chem. Soc , 1962, **84**, 1860.
117. *R. A. Benkeser, M. L. Burrous, L. E. Nelson, and J. V. Swisher*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 4385.
118. *J. L. Speir and J. A. Webster*, J. Org. Chem., 1956, **21**, 1044.
119. *D. Seyferth and E. G. Rochow*, J. Org Chem., 1955, **20**, 250.
120. *M. G. Voronkov, N. G. Romanova, and L. S Smirnova*, Coll. Czech. Chem. Comm., 1958, **23**, 1013.
121. *S. Nozakura and S. Konotsune*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, 322; *R. A. Pike, J. E. McMahon, V. B. Jex, W. T. Black, and D. L. Bailey*, J. Org. Chem., 1959, **24**, 1939.
122. *R. A. Benkeser*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 94.
123. *A. J. Chalk and J. F. Harrod*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 16.
124. *А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Я. П. Егоров, Л. А. Лейтес*, ЖОХ, 1960, **30**, 376.
125. *J. L. Speier, J. A. Webster, and G. H. Barnes*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 974.
126. *T. G. Selin and R. West*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 1863.
127. *L. H. Sommer, K. W. Michael, and H. Fujimoto*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 1519.
128. *J. W. Ryan and J. L. Speier*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 2698.
129. *M. S. Wrighton and M. A. Schroeder*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 6235.
130. *J. V. Swisher and C. Zullig.*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 3353.
131. *M. Capka, P. Svoboda, and J. Hetflejs* Coll. Czech. Chem. Comm., 1973, **38**, 3830.
132. *I. Ojima, M. Kumagai, and Y. Nagai*, J. Organometallic Chem. 1976, **111**, 43.
133. *E. Yoshii, Y. Kobayashi, T. Koizumu, and T. Oribe*, Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1974, **22**, 2767.
134. *S. I. Sadykh-Zade and A. D. Petrov*, Zhur. obschchei Khim. 1959, **29**, 3194, Chem. Abs., 1960, **54**, 12978.
135. *N. C. Cook and J. E. Lyons*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 3283; 1966, **88**, 3396.
136. *G. Stork. M. E. Jung, E. Colvin, and Y. Noel*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 3684.
137. *Н. В. Комаров и др.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 839; Chem. Abs., 1968, **69**, 77313.
138. *Л. Л. Чуковская, Р. И. Пальчик, А. Д. Петров*, ДАН СССР, 165, **160**, 621.
139. *H. Gilman and D. Wittenberg*, J. Org. Chem., 1958, **23**, 501.
140. *M. Deneux, I. C. Akhrem, D. V. Avetissian, E. I. Mysso∫, and M. E. Vol'pin*, Bull. Soc. chim. France, 1973, 2638.
141. *M. T. Attar-Bashi, C. Eaborn, J. Vencl, and D. R. M. Walton*, J. Organometallic Chem., 1976, **117**, C87.
142. *M. P. Doyle, D. J. DeBruyn, S. J. Donnelly, D. A. Kooistra, A. A. Odubela, C. T. West, and S. M. Zonnebelt*, J. Org Chem., 1974, **39**, 2740.
143. *M. P. Doyle, C. T. West, S. J. Donnelly, and C. C. McOsker*, J. Organometallic Chem., 1976, **117**, 129; *И. И. Лапкин, Т. Н. Поварницина, Л. А. Ко-*

старева, ЖОХ, 1968, **38**. 1578. *R Calas E. Frainnet, and I. Bonastre*, Compt rend., 1960, **251**, 2987
144. *I. Ojima, M. Nihonyanagi, and Y. Nagai*, J C. S. Chem. Comm., 1972, 938, Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, **45**, 3506, 3722.
145. *M. P. Doyle, D. J. DeBruyn, and D. A. Kooistra*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 3659.
146. *F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza, and L. H. Sommer*, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2108; *M. P. Doyle, C. C. McOsker, and C. T. West*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 1393.
147. *D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, and N. M. Loim*, Synthesis, 1974, 633.
148. *M. G. Adlington, M. Orfanopoulos, and J. L. Fry*, Tetrahedron Letters, 1976, 2955.
149. *D. Seyferth, G. H. Wiliams, P. L. K. Hung, and J. E. Hallgren*, J. Organometallic Chem., 1974, **71**, 97.
150. *М. И. Калинкин*, ДАН СССР, 1968, **80**, 1370.
151. *R. Calas, E. Frainnet, and A. Bazouin*, Compt. rend., 1961, **252**, 420.
152. *J.-P. Llonch and E. Frainnet*, Compt. rend. (C). 1972, **274**, 70.
153. *J. L. Fry*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 45.
154. *Y. Nagata, T. Dohmaru, and J. Tsurugi*, Chem. Letters, 1972, 989.
155. *S. W. Baldwin, R. J. Doll, and S. A. Haut*, J Org. Chem., 1974, 39, 2470
156. *H. Fritsche, U. Hasserodt, and F. Korte*, Chem. Ber., 1965, **98**, 1681.
157. *L. Horner and W. D. Balzer*, Tetrahedron Letters 1965, 1157.
158. *T. H. Chan, A. Melnyk, and D. N. Harpp*, Tetrahedron Letters, 1969, 201.
159. *J. D. Citron, J. E. Lyons, and L. H. Sommer*, J. Org. Chem., 1969, **34**. 638.
160. *J. D. Citron*, J. Org. Chem., 1969, **34**, **1977**.
161. *G. Stork and T. L. Macdonald*. J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 1264.
162. *I. Ojima, T. Kogure, and Y. Nagai*, Tetrahedron Letters, 1972, 5035.
163. *J. Lipowitz and S. A. Bowman*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 162.
164. См сс 1, pp. 227—287.
165. *W. Noll*, «Chemistry and Technology of Silicones», Academic Press, New York, 1968
166. *A. E. Pierce*, «Silylation of Organic Compounds», Pierce Chemical Compagny, Rockford, Illinois, 1968.
167. *R. Müller, C Dathe, and L. Heinrich*, J. prakt. Chem; **[4]**, 1959, **9**, 24; Chem. Abs., 1960, **54**, 4436.
168. *В. С. Чугунов*, ЖОХ, 1957, **27**, 494.
169. *Y. Yamamoto, D. S. Tarbell, J. R. Fehlner, and B. M. Pope*, J. Org. Chem., 1973, 38, 2521; *В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев*, ЖОХ, 1972, **42**, 2118.
170. *J.-C. Pommier, R. Calas, and J. Valade*, Bull. Soc. chim. France, 1968, 1475.
171. *M. Schmidt and H. Schmidbaur*, Angew. Chem., 1958, **70**, 704; *E. W. Abel*. Z. Naturforsch., 1960, **15b**, 57.
172. *U. Wannagat and W. Liehr*, Angew. Chem., 1957. **69**, 783.
173. *H. Vorbrüggen and K. Krolikiewicz*, Angew, Chem, Internat. Edn., 1975, **14**. 818.
174. *A. H. Schmidt, U. Schirmer, and J. M. Conia*, Chem. Ber., 1976, **109**, 2588.
175. *B. Bee*, J. Organometallic Chem., 1976, **107**, 139
176. *L. H. Edwards, C. E. Turner, C. E. Lane, and S. F. Thames*, Tetrahedron Letters, 1969, 4225.
177. *L. H. Sommer, H. D. Blankman, and P. C. Miller*, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3542.
178. *P. Ykman and H. K. Hall*, J. Organometallic Chem., 1976, **116**, 153.
179. *M. E. Jung*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 1479.
180. *R. Bloch and J. M. Denis*, J. Organometallic Chem., 1975, **90**, C9.
181. *J. P. Barnier, B. Garnier, C. Girard, J. M. Denis, J. Salaun, and J. M. Conia*, Tetrahedron Letters, 1973, 1747.
182. *E. Buncel and A. G. Davies*, J. Chem. Soc., 1958, 1550.
183. *В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Л. Я. Исаева, Н. И. Костина*, ЖОХ, 1973, **43**, 1305.

184. *D. Brandes and A. Blaschette*, J. Organometallic Chem., 1973, **49**, C6.
185. *F. A. Davis and A. J. Friedman*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 897.
186. *C. G. Chavdarian and C. H. Heathcock*, Synt. Comm., 1976, **6**, 277.
187. *E.-I. Negishi, G. Lew, and T. Yoshida*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 874.
188. *J. D. Richardson, T. C. Bruice, S. M. Waraszkiewicz, and G. A. Berchtold*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 2088.
189. *R. W. Thies and J. E. Biligneier*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 200.
190. *B. M. Trost and M. J. Bogdanowicz*, J. Amer. Chem., Soc., 1973, **95**, 289.
191. *W. C. Still and T. L. MacDonald*, J Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 5561.
192. *W. C. Stil and T. L. MacDonald*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3620.
193. *W. Oppolzer and R. L. Snowden*, Tetrahedron Letters, 1976, 4187.
194. *A. Holt, A. W. P. Jarvie, and J. J. Mallabar*, J. Organometallic Chem., **1973, 59**, 141.
195. *E. J. Corey and H. E. Ensley*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 3187.
196. *K. K. Ogilvie, K. L. Sadana, E. A. Thompson, M. A. Quiliam, and J. B. Westmore*, Tetrahedron Letters, 1974, 2861.
197. *G. Stork and P. F. Hudrlik*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 4462 and 4464.
198. *E. Akerman*, Acta Chem. Scand., 1957 **11**, 373.
199. *J. A. Marshall and R. D. Peveler*, Synth. Comm., 1973, **3**, 167.
200. *K. K. Ogilvie*, Canad. J. Chem., 1973, **51**, 3799.
201. *H. Hosoda and J. Fishman*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 7325.
202. *G. D. Prestwich and J. N. Labovitz*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 7103.
203. *M. J. Robins and E. M. Trip*, Tetrahedron Letters, 1974, 3369.
204. *E. J. Corey and J. Mann*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6832.
205. *D. J. Ager and I. Fleming*, J. Chem. Res. (S), 1977, 6.
206. *S. Hanessian and P. Lavallee*, Canad. J. Chem., 1975, **53**, 2975.
207. *K. Rühlmann*, Synthesis, 1971, 236.
208. *J. J. Bloomfield*, Tetrahedron Letters, 1968, 587.
209. *T. H. Chan and E. Vinokur*, Tetrahedron Letters, 1972, 75.
210. *J. K. Rasmussen*, Synthesis, 1977, 91.
211. *G. Simchen and W. Kober*, Synthesis 1976, 259.
212. *H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, and H. D. Olmstead*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 2324.
213. *T. Mukaiyama, K. Saigo, and O. Takazawa*, Chem. Letters, 1976, 1033.
214. *G. C. Joshi and L. M. Pande*, Synthesis, 1975, 450.
215. *S. Torkelson and C. Ainsworth*, Synthesis, 1975, 722.
216. *J. F. Klebe, H. Finkbeiner, and D. M. White*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 3390.
217. *Y. N. Kuo, F. Chen, C. Ainsworth, and J. J. Bloomfield*, Chem. Comm., 1971, 136.
218. *C. Ainsworth and Y.-N. Kuo*, J. Organometallic Chem., 1972, **46**, 73; *W. Adam and O. Cueto*, J. Org. Chem., 1977, **42**, 38.
219. *R. M. Coates, L. O. Sandefur, and R. D. Smillie*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 1619.
220. *P. F. Hudrlik, C.-N. Wang, G. P. Withers*, Tetrahedron Letters, 1976, 1449.
221. *P. F. Hudrlik, R. N. Misra, G. P. Withers, A. M. Hudrlik, R. J. Rona, and J. P. Arcoleo*, Tetrahedron Letters, 1976, 1453.
222. *R. A. Benkeser and W. E. Smith*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 5307.
223. *R. D. Clark and C. H. Heathcock*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 1396.
224. *J. M. Denis and J. M. Conia*, Tetrahedron Letters, 1972, 4593.
225. *M. E. Jung and C. A. McCombs*, Tetrahedron Letters, 1976, 2935.
226. *R. E. Ireland, R. H. Mueller, and A. K. Willard*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 2868.
227. *J. A. Katzenellenbogen and K. J. Christy*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 3315.
228. *I. Kuwajima and Nakamura*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 3257.
229. *G. Stork and J. d'Angelo*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 7114.
230. *J. W. Patterson and J. H. Fried*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 2506.
231. *L. Blanco, P. Amice, and J. M. Conia*, Synthesis, 1976, 194.
232. *H.-G. Heine*, Chem. Ber., 1971, **104**, 2869
233. *A. G. Brook and D. M. Macrae*, J. Organometallic Chem., 1974, **77**, C19.

234. *G. M. Rubottom, J. M. Gruber, and G. M. Mong*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 1673.
235. *A. Hassner, R. H. Reuss, and H. W Pinnick*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 3427.
236. *G. M. Rubottom and R. Marrero*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 3783.
237. *J. K. Rasmussen and A. Hassner*, J. Org. Chem. 1974, **39**, 2558.
238. *S. Murai, Y. Kuroki, K. Hasegawa, and S. Tsutsumi*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 946.
239. *Y. Kuroki, S. Murai, N. Sonoda, and S. Tsutsumi*, Organometallios Chem. Syntb., 1972, **1**, 465.
240. *G. L. Larson, D. Hernandez, and A. Hernandez*, J. Organometallic Chem., 1974, **76**, 9; *G. L. Larson, E. Hernandez, C. Alonso, and I. Nieves*, Tetrahedron Letters, 1975, 4005.
241. *K. Banno and T. Mukaiyama*, Bull. Chem. Soc. Japan., 1976, **49**, 1453.
242. *T. Mukaiyama, K. Banno, and K. Narasaka*, J Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 7503.
243. *E. Nakamura and I. Kuwajima*. J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 961.
244. *S. Danishefsky, T. Kitahara, R. McKee, and P. F. Schuda*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 6715.
245. *M. Miyashita, Y. Yanami, and A. Yoshikoshi*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 4679.
246. *K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa, and T. Mukaiyama*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, **49**, 779.
247. T. H. Chan, I. Peterson, and J. Pinsonnault, Tetrahedron Letters. 1977, 4183; *M. T. Reetz and W. F. Maier*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1978 **17**, 48.
248 *P. Amice, L. Blanco, and J. M. Conia*, Synthesis, 1976, 196; см. также сс. 161.
249. *R. Fessenden and J. S. Fessenden*, Chem. Rev., 1961, **61**, 361.
250. *R. E. Highsmith, J. R. Bergerud, and A. G. MacDiarmid*, Chem. Comm., 1971, 48.
251. *N. Wiberg, and W. Uhlenbrock*, Chem. Ber., 1971, **104**, 2643.
252. *I. Schumann-Ruidisch, W. Kalk, and R. Brüning*, Z. Naturforsch., 1968, **23b**, 307.
253. *K. Seppelt and W. Sundermeyer*, Chem. Ber., 1969, **102**, 1247.
254. *U. Wannagat and O. Smrekar*, Monatsh., 1969, **100**, 750; *R. West and P. Boudjouk*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3987; *K. Witke, P. Reich, and H. Kriegsmann*, J. Organometallic Chem., 1968, **15**, 37
255. *Birkofer and A. Ritter*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1965, **4**, 417.
256. См. сс. 31, pp. 147—159.
257. *S. V. Rogozhin, Y. A. Davidovich, and A. I. Yurtanov*, Synthesis, 1975, 113.
258. See for example, Ref. 10 and B. J. Aylett, Organometallic Chem. Rev. (A), 1968, **3**, 151.
259. *C. Eaborn, B. N. Ghose, and D. R. M. Walton*, J. Organometallic Chem., 1969, 18, 371.
260. *L. Birkofer, A. Ritter, and H. Dickopp*, Chem. Ber., 1963, **96**, 1473.
261. *G. Schirawski and U. Wannagat*, Monatsh., 1969, **100**, 1901.
262. *L. Birkofer and H. Dickopp*, Tetrahedron Letters, 1965, 4007.
263. *J.-P. Llonch and E. Frainnet*, Compt. rend. (C), 1973, 276, 1803.
264. *G. A. Gornowicz and R. West*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1714.
265. *И. Я. Белавин, Н. А. Федосеева, Я. И. Бауков, И. Ф. Луценко*, ЖОХ, 1974, 44, 569.
266. *N. Wiberg and H. J. Pracht*, Chem. Ber., 1972, **105**, 1377, 1388, 1392, 1399.
267. *H. Kono, I. Ojima, M. Matsumoto, and Y. Nagai*, Org Prep. Proced. Internat., 1973, **5**, 135.
268. *K.-H. Linke and H. J. Göhausen*, Chem. Ber., 1973, **106**, 3438.
269. *N. Wiberg*. Angew. Chem. Internat. Edn., 1971, 10, 374.
270. *H. Watanabe, N. Arai, N. Ohsawa, N. Kobayashi, T. Kitahara, and Y. Nagai*, Chem. Letters, 1976, 1173.
271. *J. C. Pommier and D. Lucas*, J. Organometallic Chem., 1973, 57, 139.
272. *D. Seyferth and T. C. Flood*, J. Organometallic Chem., 1971, 29, C25.
273. *J. Jappy and P. N. Preston*, J. Organometallic Chem., 1969, **19**, 196.

274. *J. R. Durig, W. O. George*, Y. S Li, and R. O. Carter, J. Mol. Structure, 1973, 16, 47.
275. *J. J. McBride and H. C. Beachell*, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5247.
276. *J. S. Thayer*, Inorg. Chem., 1968, **7**, 2599.
277. *A. R. Bassindale, C. Eaborn, and D. R. M. Walton*, J. Organometallic Chem., 1970, **25**, 57; 1972, 43, 265.
278. *D. R. M. Walton*, J. Chem. Soc. (C), 1966, 1706.
279. *K. Rühlmann and G. Kuhrt*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1968, **7**, 809.
280. *P. S. Anderson, M. E. Christy, G. F. Lundell and G. S. Ponticello*, Tetrahedron Letters, 1975, 2553.
281. *F. D. King and D. R. M. Walton*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 256.
282. *L. Birkofer, A. Ritter, and P. Richter*, Chem. Ber., 1963, **96**, 2750.
283. *E. Ettenhuber and K. Rühlmann*, Chem. Ber., 1968, **101**, 743.
284. *E. Zbiral*, Synthesis, 1972, 285.
285. *H. Gilman, B. Hofferth, and H. W. Melvin*, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3045.
286. *J. Goubeau and E. Heubach*, Chem. Ber., 1960, **93**, 1117; *J. Goubeau and D. Paulin*, Chem. Ber., 1960, 93, 1111
287. *O. J. Scherer and J. Wokulat*, Z. anorg. Chem., 1968, **357**, 92.
288. *U. Wannagat, J. Pump, and H. Bürger*, Monatsh., 1963, **94**, 1013.
289. *C. Krüger, E. G. Rochow, and U. Wannagat*, Chem. Ber., 1963, **96**, 2132; G. Tuchtenhagen and K. Rühlmann, Annalen, 1968, 711, 174.
290. *U. Wannagat and H. Niederprüm*, Chem. Ber., 1961, **94**, 1540.
291. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, G. Tarzia, and M. M. Pechet*, Chem. Comm., 1969, 1497; *M. Tanabe and D. F. Crow*, ibid., 1498.
292. *M. W. Rathke*, J. Amer. Chem. Soc., 1970 **92**, 3222.
293. *S. Kamata, S. Uyeo, N. Haga, and W. Nagata*, Synth. Comm., 1973, **3**, 39.
294. *G. Stork and R. K. Boekman*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 2016.
295. *D. A. Armitage and A. W. Sinden*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1974, **36**, 993.
296. *K. Seppelt and W. Sundermeyer*, Z. Naturforsch., 1969, **24b**, 774.
297. *L. Birkofer, P. Richter, and A. Ritter*, Chem. Ber., 1960, **93**, 2804.
298. *J. D. Citron*, J. Organometallic Chem., 1971, **30**, 21.
299. *K. Itoh, S. Sakai, and Ishii*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 3948.
300. *I. F. Lutsenko, Y. I. Baukov, A. S. Kostyuk, N. I. Savalyeva, and V. K. Krysina*, J. Organometallic Chem., 1969, **17**, 241.
301. *L. Birkofer and K. Krebs*, Tetrahedron Letters, 1968, 885.
302. *J. F. Klebe, J. B. Bush, and J. E. Lyons*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 4400.
303. *K. Itoh, M. Fukui, and Y. Ishii*, Tetrahedron Letters, 1968, 3867.
304. *T. A. George and M. F. Lappert*, J. Organometallic Chem., 168, **14**, 327.
305. *J. F. Klebe*, J. Polymer Sci. (A), 1964, **2**, 2673.
306. *K. Rühlmann*, Chem. Ber., 1961, **94**, 2311.
307. См. сс. 255, а также *H. R. Kricheldorf*, Annalen, 1972, **763**, 17.
308. *S. Hoffmann and E. Mühle*, Z. Chem., 1968, **8**, 222.
309. *M. Sakakibara and M. Matsui*, Agic. and Biol. Chem. (Japan), 1973, **37**, 1139; Chem. Abs., 1973, **79**, 53121.
310. *L. Birkofer and H. Dickopp*, Chem. Ber., 1968, **101**, 3579.
311. *L. Birkofer and H. Dickopp*, Chem. Ber., 1969, **102**, 14.
312. *L. Birkofer and W. Kaiser*, Annalen, 1975, 266.
313. *J. H. MacMillan and S. S. Washburne*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 2982; *S. S. Washburne and W. R. Peterson*, Synth. Comm., 1972, **2**, 227.
314. *H. R. Kricheldorf*, Chem. Ber., 1972, **105**, 3958.
315. *U. Niedballa and H. Vorbrüggen*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 3654 et seq.
316. *L. Birkofer, A. Ritter, and H. P. Kühlthau*, Chem. Ber., 1964, **97**, 934.
317. *R. Comi, R. W. Franck, M. Reitano, and S. M. Weinreb*, Tetrahedron Letters, 1973, 3107.
318. *L. Hellberg and A. Juarez*, Tetrahedron Letters, 1974, 3553.
319. *G. Greber and H. R. Kricheldorf*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1968, **7**, 941.
320. *В. Ф. Миронов, В. Ф. Шелудяков, В. П. Козюков*, ЖОХ, 1969, **39**, 2598.
321. *F. P. Tsui, Y. H. Chang, T. M. Vogel, and G. Zon*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3381.

322. *F. D. King, S. Pike, and D. R. M. Walton*, J. C. S. Chem. Comm., 1978, 351.
323. *G. Pirazzini, R. Danieli, A. Ricci, and C. A. Boicelli*, J. C. S. Perkin II, 1974, 853.
324. *D. A. Armitage, M. J. Clark, A. W. Sinden, J. N. Wingfield, E. W. Abel, and E. J. Louis*, Inorg. Synth., 1974, **15**, 207.
325. *M. Y. Etienne*, Bul. Soc. chim. France, 1953, 791.
326. *K. A. Hooton and A. L. Allred*, Inorg., Chem., 1965, **4**, 671.
327. *T. Nomura, M. Yokoi, and K. Yamazaki*, Proc. Japan Acad., 1954, **29**, 342; Chem. Abs., 1955, **49**, 12274.
328. *I. Ojima, M. Nihonyanagi, and Y. Nagai*, J. Organometallic Chem., 1973, 50, C26.
329. *R. S. Glass*, J. Organometallic Chem, 1973, **61**, 83.
330. *S. Kato, M. Mizuta, and Y. Ishii*, J. Organometallic Chem., 1973, **55**, 121.
331. *E. W. Abel and D. A. Armitage*, Adv. Organometallic Chem., 1967, **5**, 1.
332. *Н. С. Вязанкин, М. Н. Бочкарев, Л. П. Санина*, ЖОХ, 1967, **37**, 1037.
333. *J. Dubac and P. Mazerolles*, Compt. rend. (C), 1968, **267**, 411.
334. *W. Kuchen and H. Buchwald*, Chem. Ber., 1959, **92**, 227; *R. Goldsberry and K. Cohn*, Inorg. Synth., 1972, **13**, 26.
335. *G. Fritz*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1966, **5**, 53.
336. *M. Baudler and A. Zarkadas*, Chem. Ber., 1973, **106**, 3970.
337. *H. Schumann and L. Rösch*, J. Organometallic Chem., 1973, **55**, 257.
338. *E. W. Abel*, J. Chem. Soc., 1961, 4933; *N. Viswanathan and C. H. van Dyke*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 487.
339. *W. Wojnowski and B. Becker*, Z. anorg. Chem., 1973, **397**, 91.
340. *I. Ojima and Y. Nagai*, J. Organometallic Chem., 1973, **57**, C42.
341. For example, see *L. Birkofer, W. Konkol, and A. Ritter*, Chem. Ber., 1961, **94**, 1263; *R. G. Denkewalter, H. Schwam, R. G. Strachan, T. E. Beesley, D. F. Veber, E. F. Schoenwaldt, H. Barkemeyer, W. J. Paleveda, T. A. Jacob, and R. Hirschmann*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 3163.
342. *L. Wolinski, H. Tieckelmann, and H. W. Post*, J. Org. Chem., 1951, **16**, 1134.
343. *K. Itoh, K. Matsuzaki, and Y. Ishii*, J. Chem. Soc. (C), 1968, 2709.
344. *E. W. Abel and D. J. Walker*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2338.
345. *T. Mukaiyama, T. Takeda, and K. Atsumi*, Chem., Letters, 1974, 1013.
346. *D. A. Evans, L. K. Truesdale, K. G. Grimm, and S. L. Nesbitt*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 5009.
347. *H. Kuzek, M. Braun, E. Nesener, and K. Rühlmann*, J. Organometallic Chem., 1973, **49**, 149; *H. J. Becher, D. Fenske, and E. Langer*, Chem. Ber., 1973, **106**, 177.
348. *E. W. Abel and I. H. Sabherwal*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 1105.
349. *O. Dahl*, Acta Chem. Scand., 1976, **30B**, 799.
350. *D. Fenske and H. J. Becher*, Chem. Ber., 1974, **107**, 117.
351. *C. Couret, J. Satgé, J. Escudié and F. Couret*, J. Organometallic Chem., **1973**, **47**, 67; 1973, 57, 287.
352. *C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, N. T. Anh, and G. Soussan*, J. Organometallic Chem., 1975, **91**, 11.
353. См. сс. 3, pp. 106—350.
354. *C. Fiedel and J. M. Crafts*, Annalen, 1863, **127**, 28.
355. *M. J. Carter and I. Fleming* (неопубликованные данные).
356. *А. Д. Петров, В. Д. Вдовин, Р. Султанов*, ДАН СССР, 1962, **143**, 606.
357. *R. L. Merker and M. J. Scott*, J. Organometallic Chem., 1965, **4**, 98.
358. *D. R. Dimmel, C. A. Wilkie, and F. Ramon*, J. Org. Chem., 1972, **37**, 2662.
359. *D. Seyferth and R. L. Lambert*, J. Organometallic Chem., 1973, **54**, 123.
360. *W. Priester, R. West, and T. L. Chwang*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 8413.
361. *L. H. Sommer and G. A. Baum*, J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 5002.
362. *R. A. Benkeser and R. B. Currie*, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1780.
363. *R. N. Lewis*, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 717
364. *R. Calas, J. Dunoguès, C. Biran and N. Duffaut*, J. Organometallic Chem., 1969, **20**, P22; Compt. rend. (C), 1969, **269**, 412.
365. *H. Sakurai and F. Kondo*, J. Organometallic Chem., 1976, **117**, 149.
366. *I. Kuwajima, T. Sato, N. Minami, and T. Abe*, Tetrahedron Letters, 1976, **1591**.

367. *J. Dunoguès, A. Ekouya, N. Duffaut, and R. Calas*, J. Organometallic Chem., 1974, **66**, C36.
368. *J. Dunoguès, R. Calas, M. Bolourtchian, C. Biran, and N. Duffaut*, J. Organometallic Chem., 1973, **57**, 55.
369. *D. Seyferth and E. G. Rochow*, Inorg. Synth., 1960, **6**, 37.
370. Ref. 3, pp. 285—292 and 315—318.
371. Обзор реакций расщепления связи C—Si: *V. Chvalovsky*, Organometallic Reactions, 1972, **3**, 191.
372. *R. E. Reavill*, J. Chem. Soc., 1964, 519.
373. *L. H. Sommer, R. P. Pioch, N. S. Marans, G. M. Goldberg, J. Rockett, and J. Kerlin*, J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 2932.
374. Обзор реакций перераспределения: *D. H. O'Brien*, Organometallic Chem. Rev. (A), 1971, **7**, 95.
375. *E. Frainnet, R. Calas, P. Gerval, Y. Dentone, and J. Bonastre*, Bull. Soc. chim. France, 1965, 1259.
376. *H. Schmidbaur and W. Findeiss*, Chem. Ber., 1966, **99**, 2187.
377. *G. Calingaert, H. Soroos, and V. Hnizda*, J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 1107.
378. *G. Meier and W. May*, Z. Chem., 1968, **8**, 261.
379. *C. Eaborn, R. Eidenschink, S. J. Harris, and D. R. M. Walton*, J. Organometallic Chem., 1977, **124**, C27.
380. *C. C. Price and J. R. Sowa*, J. Org. Chem., 1967, **32**, 4126.
381. *Н. С. Наметкин, Е. Д. Бабич, В. Н. Карельский, В. М. Вдовин*, ДАН СССР, 1969, **189**, 334.
382. *D. Seyferth and D. C. Annatelli*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 2273.
383. *D. Seyferth and S. S. Washburne*, J. Organometallic Chem., 1966, **5**, 389.
384. *S. S. Washburne and J. B. Simolike*, J. Organometallic Chem., 1974, **81**, 41.
385. *D. J. Peterson*, J. Organometallic Chem., 1967, **9**, 373.
386. *J. Hartmann and M. Schlosser*, Helv. Chim. Acta., 1976, **59**, 453; *A. J. Hart, D. H. O'Brien and C. R. Russel*, J. Organometallic Chem., 1974, **72**, C19.
387. *C. R. Hauser and C. R. Hance*, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5091.
388. *B.-T. Gröbel and D. Seebach*, Chem. Ber., 1977, **110**, 852 and 867.
389. *H. Sakurai, K. Nishiwaki, and M. Kira*, Tetrahedron Letters, 1973, 4193.
390. *M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes, and D. R. M. Walton*, J. Organometallic Chem., 1970, **24**, 529.
391. *W. Dumont and A. Krief*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1976, **15**, 161.
392. *О. Н. Флоренцова и др.*, ЖОХ, 1973, **43**, 1992.
393. *H. M. Schmidt and J. F. Arens*, Rec. Trav. chim., 1967, **86**, 1138.
394. *C. S. Kraihanzel and J. E. Poist*, J. Organometallic Chem., 1967, **8**, 239.
395. *C. Eaborn, A. R. Thompson, and D. R. M. Walton*, J. Chem. Soc. (C), 1967, 1364.,
396. *E. J. Corey and H. A. Kirst*, Tetrahedron Letters, 1968, 5041.
397. *E. J. Corey and R. A. Ruden*, Tetrahedron Letters, 1973, 1495.
398. *A. B. Holmes, R. A. Raphael, and N. K. Wellard*, Tetrahedron Leters, 1976, 1539.
399. *R. Eastmond, T. R. Johnson, and D. R. M. Walton*, Tetrahedron Letters, 1972, 28, 4601.
400. *L. Birkofer, A. Ritter, and H. Uhlenbrauck*, Chem. Ber., 1963, **96**, 3280.
401. *P. Bourgeois and R. Calas*, J. Organometallic Chem., 1970, **22**, 89.
402. *D. R. M. Walton and M. J. Webb*, J. Organometallic Chem., 1972, 37, 41.
403. *Л. Л. Чуковская, А. Д. Петров*, Изв. АН СССР, 1958, 1011.
404. *R. K. Boeckman and D. M. Blum*, J. Organ. Chem., 1974, **39**, 3307.
405. *G. Zweifel and S. J. Backlund*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 3184.
406. *E. Nakamura and I. Kuwajima*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1976, **15**, 498.
407. *L. Birkofer and N. Ramadan*, J. Organometallic Chem., 1972, **44**, C41.
408. *H. Matsumoto, K. Yoshihiro, S. Nagashima, H. Watanabe, and Y. Nagai*, J. Organometallic Chem., 1977, **128**, 409.
409. *T. H. Chan, A. Baldassarre, and D. Massuda*, Synthesis, 1976, 801.
410. *R. T. Taylor, C. R. Degenhardt, W. P. Melega, and L. A. Paquette*, Tetrahedron Letters, 1977, 159.
411. *C. Eaborn, R. A. Jackson, and R. Pearce*, J. C. S. Perkin I, 1975, 470.

412. *P. Blinger and R. Köster*, Synthesis, 1973, 309.
413. *G. Stork, M. E. Jung, E. Colvin and Y. Noel*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 3684.
414. *G. Stork and E. Colvin*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 2080.
415. *R. B. Miller and T. Reichenbach* Tetrahedron Letters, 1974, 543.
416. *K. Uchida, K. Utimoto, and H. Nozaki*, Tetrahedron, 1977, **33**, 2987.
417. *J. J. Eisch and G. A. Damasevitz*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2214; *K. Uchida, K. Utimoto, and H. Nozaki*, ibid., 2215.
418. *M. Obayashi, K. Utimoto, and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1977, 1805.
419. *W. Mychajlowskij and T. H. Chan*, Tetrahedron Letters, 1976, 4439.
420. *B. Martel and M. Varache*, J. Organometallic Chem., 1972, **40**, C53.
421. *K. Sachdev*, Tetrahedron Letters, 1976, 4041.
422. *K. P. C. Vollhardt*, Accounts Chem. Res., 1977, **10**, 1.
423. *J. Cretney and G. J. Wright*, J. Organometallic Chem., 1971, **28**, 49.
424. *M. Kanazashi*, Bull. Chem. Soc. Japan 1955, **28**, 44.
425. *T. H. Chan and W. Mychajlowskij*, Tetrahedron Letters, 1974, 3479.
426. *K. Kuroda and N. Ishikawa*, Kogyo Kagaku Zasshi, 1971, **74**, 495; Chem. Abs., 1971, **75**, 21164.
427. *А. А. Петров, В. А. Кормер, М. Д. Стадничук*, ЖОХ, 1960, **30**, 2243.
428. *R. F. Cunico*, J. Organometallic Chem., 1973, **60**, 219.
429. *J. Grobe and U. Möller*, J. Organometallic Chem., 1969, **17**, 263.
430. *W. K. Musker and G. L. Larson*, Tetrahedron Letters, 1968, 3481.
431. *J. J. Eisch and G. R. Husk*, J. Organometallic Chem., 1974, **64**, 41.
432. *L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. E. Buck, T. S. Bye, F. J. Evans, and F. C. Whitmore*, J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 1613.
433. *R. F. Cunico*, J. Org. Chem., 1971, **36**, 929.
434. *T. H. Chan and D. Massuda*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 936.
435. См. cc. 3, pp. 407—431.
436. *E. Eaborn*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 1255.
437. *C. Eaborn, A. A. Najam, and D. R. M. Walton*, J. C. S. Perkin I, 1972, 2481.
438. *A. G. Brook, J. M. Duff, P. Hitchcock, and R. Mason*, J. Organometallic Chem., 1976, **113**, C11.
439. *A. W. P. Jarvie, A. Holt, and J. Thompson*, J. Chem. Soc. (B), 1969, 852.
440. *H. Jolibois, A. Doucet, and R. Perrot*, Helv. Chim. Acta, 1975, **58**, 1801.
441. *T. H. Chan, W. Mychajlowskij, B. S. Ong, and D. N. Harpp*, J. Organometallic Chem., 1976, **107**, C1.
442. *J.-P. Pillot, J. Dunoguès, and R. Calas*, Bull. Soc. chim. France, 1975 2143.
443. *T. J. Barton and R. J. Rogido*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 582.
444. *I. Fleming and A. Pearce*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 633.
445. *A. Pearce, Ph. D. Thesis*, Cambridge, 1976.
446. *K. E. Koenig and W. P. Weber* J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3416; Tetrahedron Letters, 1973, 2533.
447. *T. H. Chan, P. W. K. Lau, and W. Mychajlowskij*, Tetrahedron Letters, 1977, 3317.
448. *U. Schöllkopf and H.-U. Scholz, Synthesis*, 1976, 271.
449. *C. Burford, F. Cooke, E. Ehlinger, and P. Magnus*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 4536.
450. *P. F. Hudrlik, J. P. Arcoleo, R. H. Schwartz, R. N. Misra, and R. J. Rona*, Tetrahedron Letters, 1977, 591.
451. *C. M. Robbins and G. H. Whitham*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 697.
452. *G. Stork and M. E. Jung*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 3682.
453. *R. K. Boeckman and K. J. Bruza*, Tetrahedron Letters, 1974, 3365.
454. *P. F. Hudrlik, D. Peterson, and R. J. Rona*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 2263.
455. *P. F. Hudrlik, A. M. Hudrlik, R. J. Rona, R. N. Misra, and G. P. Withers*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 1993.
456. *T. H. Chan, P. W. K. Lau, and M. P. Li*, Tetrahedron Letters, 1976, 2667: *J. J. Eisch and J. E. Galle*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2615.
457. *J. J. Eisch and J. E. Galle*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 4646.
458. *L. H. Sommer and N. S. Marans*, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5135.
459. *J. Slutsky and H. Kwart*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 8678.

460. *J.-P. Pillot, J. Dunoguès, and R. Calas*, Tetrahedron Letters, 1976, 1871.
461. *I. Fleming and F. Gianni* (неопубликованные данные).
462. *M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas and N. Duffaut*, J. Organometallic Chem., 1976, **112**, 49.
463. *R. Calas, J. Dunogués, J.-P. Pillot, C. Biran, F. Pisciotti, and B. Arreguy*, J. Organometallic Chem., 1975, **85**, 149.
464. *J. Dunoguès, B. Arréguy, C. Biran, R. Calas, and F. Pisciotti*, J. Organometallic Chem., 1973, **63**, 119.
465. *I. Ojima, M. Kumagai, and Y. Miyazawa*, Tetrahedron Letters, 1977, 1385.
466. *D. R. Coulson*, J. Org. Chem., 1973, 38, 1483.
467. *N. Furuya and T. Sukawa*, J. Organometallic Chem., 1975, **96**, C1.
468. *A. Hosomi and H. Sakurai*, Tetrahedron Letters, 1976, 1295.
469. (a) *D. Seyferth, K. R. Wursthorn, and Mammarella*, J. Org. Chem., 1977, **42**, 3104; (b) I. Fleming and I. Paterson (неопубликованные данные).
470. *L. H. Sommer, et al*, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2872.
471. *C. Eaborn and S. H. Parker*, J. Chem. Soc., 1955 126.
472. *E. Klein and W. Rojahn*, Tetrahedron Letters, 1971, 3607.
473. *E. Frainnet*, Bull. Soc. chim. France, 1959, 1441.
474. *M. J. Carter and I. Fleming*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 679.
475a. *I. Fleming and A. Percival*, J. C. S. Chem. Comm., 1978, 178.
475б. *I. Fleming and A. Percival* (неопубликованные данные).
476. *B.-W. Au-Yeung and I. Fleming*, J. C. S. Chem. Comm., 1977, 79.
477. *R. M. G. Roberts*, J. Organometallic. Chem. 1968, **12**, 89.
478. *P. F. Hudrlik and G. P. Withers*, Tetrahedron Letters, 1976, 29.
479. *A. Hosomi and H. Sakurai*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 1673.
480. *G. Deleris, J. Dunoguès, and R. Calas*, J Organometallic Chem., 1976, **116**, C45.
481. *B.-W. Au-Yeung and I. Fleming*, J. C. S. Chem. Comm., 1977, 81.
482. *A. Laporterie, J. Dubac, and M. Lesbre*, J. Organometallic Chem., 1975, **101**, 187.
483. *G. D. Hartmann and T. G. Traylor*, Tetrahedron Letters, 1975, 939.
484. *Н. А. Дьяконов, И. Б. Репинская, Т. Д. Маринина*, ЖОХ, 1969, 39, 717.
485. *P. Bourgeois*, Compt. rend. (C), 1974, **278**, 969.
486. *M. Grignon-Dubois, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, N. Duffaut, R. Calas, and B. Henner*, J. Organometallic Chem., 1977, **124**, 135.
487. *A. J. Ashe*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 1233.
489. *R. B. Larrabee*, J. Organometallic Chem., 1974, **74**, 313.
490. *K. C. Frisch*, J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 6050.
491. *I. Fleming and J. Michael*, J. C. S. Chem. Comm, 1978, 245.
492. B.-W. Au-Yeung and I. Fleming (неопубликованные данные).
493. *Y. A. Ustynyuk, A. V. Kisin, I. M. Pribytkova, A. A. Zenkin, and N. D. Antonova*, J. Organometallic Chem., 1972, **42**, 47.
494. *R. J. P. Corriu, J. Masse, and D. Samate*, J. Organometallic Chem., 1975, **93**, 71; see also *D. Ayalon-Chass, E. Ehlinger, and P. Magnus*, J. C. S. Chem. Comm., 1977, 772; *P. W. K. Lau and T. H. Chan*, Tetrahedron Letters, 1978, 2383.
495. *J. D. Roberts and S. Dev*, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1879.
496. *С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг*, ЖОХ, 1937, **7**, 2495.
497. *F. K. Cartledge and J. P. Jones*, J. Organometallic Chem., 1974, **67**, 379.
498. *L. H. Sommer, E. Dorfman, G. M. Goldberg, and F. C. Whitmore*, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 488.
499. *G. Fishwick, R. N. Haszeldine, C. Parkinson, P. J. Robinson, and R. F. Simmons*, Chem. Comm., 1965, 382.
500. *R. F. Cunico and Y.-K. Han*, J. Organometallic Chem., 1976, **105**, C29.
501. *A. H. Davidson, I. Fleming, J. I. Grayson, A. Pearce, R. L. Snowden, and S. Warren*, J. C. S. Perkin I, 1977, 550.
502. *L. H. Sommer and N. S. Marans*, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1935.
503. (a) *I. Fleming and J. Goldhill* (неопубликованные данные); (b) *I. Fleming and J. Goldhill*, J. C. S. Chem. Comm., 1978, 176.
504. *M. A. Cook, C. Eaborn, and D. R. M. Walton*, J. Organometallic Chem., 1971, **29**, 389.

505. *F. C. Whitmore, L. H. Sommer, and J. Gold*, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1976.
506. *A. R. Bassindale, A. G. Brook, P. F Jones, and J. M. Leannon*, Canad. J. Chem., 1975, **53**, 332.
507. *L. H. Sommer and G. A. Baughman*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 3346.
508. *A. G. Brook, J. M. Duff, and D. G. Anderson*, Canad. J. Chem., 1970, **48**, 561.
509. *T. H. Chan and W. Mychajlowskij*, Tetrahedron Letters, 1974, 171.
510. *T. H. Chan, M. P. Li, W. Mychajlowskij, and D N. Harpp*, Tetrahedron Letters, 1974, 3511.
511. *T. H. Chan and D. Massuda*, Tetrahedron Letters 1975, 3383.
512. *R. F. Cunico and E. M. Dexheimer*, J. Organometallic Chem., 1973, **59**, 153.
513. *R. F. Cunico and E. M. Dexheimer*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 2868.
514. *D. Seyferth and T. F. Jula*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 2938.
515. *A. G. Brook*, Accounts Chem Res., 1974, **7**, 77.
516. *A. Wright and R. West*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 3214, 3222, and 3227.
517. *G. Manuel, P. Mazerolles, and J. Gril*, J. Organometallic Chem., 1976, **122**, 335.
518. *M. T. Reetz and M. Kliment*, Tetrahedron Letters. 1975, 797.
519. *M. T. Reetz*, Chem. Ber., 1977, **110**, 954. 956.
520. *N. Minami and I. Kuwajima*, Tetrahedron Letters, 1977, 1423.
521. *T. H. Chan, E. Chang, and E. Vinokur*, Tetrahedron Letters, 1970, 1137.
522. *P. F. Hudrlik and D. Peterson*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, 1464.
523. *D. Petrson, Ph. D. Thesis*, Rutgers University, 1974.
524. *G. L. Larson, and W. K. Musker*, Abstracts of the 156th Meeting of the American Chemical Society, 1968, Orgn. 133.
525. *R. K. Boeckman and S. M. Silver*, Tetrahedron Letters, 1973, 3497.
526. *K. Shimoji, H. Taguchi, K. Oshima, H. Yamamoto, and N. Nozaki*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 1620.
527. *S. L. Hartzell and M. W. Rathke*, Tetrahedron Letters, 1976, 2737.
528. *P. A. Grieco, C.-L. J. Wang, and S. D. Burke*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 537.
529. *I. Ojima and M. Kumagai*, Tetrahedron Letters, 1974, 4005.
530. *F. A. Carey and A. S. Court*, J. Org. Chem. 1972, 37, 939.
531. *F. A. Carey and O. Hernandez*, J. Org. Chem., 1973, 38, 2670.
532. *D. Seebach, M. Kolb, and B.-T. Gröbel*, Chem. Ber., 1973, **106**, 2277.
533. *R. A. Ruden and B. L. Gaffney*, Synth. Comm., 1975, 5, 15.
534. *P. F. Hudrilk and D. Peterson*, Tetrahedron Letters, 1974, 1133.
535. *K. Utimoto, M. Obayashi, and H. Nozaki*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2940.
536. *H. Schmidbaur and H. Stühler*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1973, **12**, 321.
537. *J. Pola, V. Bazant, and V. Chalovsky*, Coll. Czech. Chem. Comm., 1972, 37, 3885.
538. *I. Fleming and C. D. Floyd* (неопубликованные данные).
539. *W. S. Trahanovsky and A. L. Himstedt*. J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 7974.
540. *P. Brownbridge and S. Warren*, J. C. S. Perkin I, 1977, 1131.
541. *P. Brownbridge, I. Fleming*, A. Pearce, and S. Warren, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 751.
542. *A. G. Brook*, Adv. Organometallic Chem., 1968, **7**, 95.
543. *A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones, and N. R. Davis*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 431; *E. J. Corey, D. Seebach, and R. Freedman*, ibid., 434.
544. *A. Burstinghaus and D. Seebach*, Chem. Ber., 1977, **110**, 841.
546. *P. Bourgeois, J. Dunoguès, N. Duffaut, and P. Lapouyade*, J. Organometallic Chem., 1974, 80, C25.
547. *P. Bourgeois*, J. Organometallic Chem., 1974, **76**, C1.
548. *G. E. Niznik, W. H. Morrison, and H. M. Walborsky*, J. Org. Chem., 1974, 39, 600.
549. *A. G. Brook, J. M. Harris, and A. R. Bassindale*, J. Organometallic Chem., 1975, **99**, 379.
550. *A. Hassner and J. A. Soderquist*, J. Organometallic Chem., 1977, **131**, C1.
551. *I. Kuwajima, T. Abe, and N. Minami*, Chem. Letters, 1976, 993.
552. *B. G. Ramsey, A. G. Brook, A. R. Bassindale, and H. Sock*, J. Organometallic Chem., 1974, **74**, C41.

553. *J. M. Duff and A. G. Brook*, Canad. J. Chem., 1973, **51**, 2869.
554. *A. G. Brook and J. M. Duff*, Canad. J. Chem., 1973, **51**, 352, и цитированные там работы.
555. *A. G. Brook, M. A. Quigley, G. J. D. Peddle, N. V. Schwartz, and C. M. Warner*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 5102.
556. *A. G. Brook and P. F. Jones*, Canad. J. Chem., 1969, **47**, 4353.
557. *K.-D. Kaufmann, B. Auräth, P. Träger, and K. Rühlmann*, Tetrahedron Letters, 1968, 4973.
558. *A. G. Brook and S. A. Fieldhouse*, J. Organometallic Chem., 1967, **10**, 235.
559. *A. R. Bassindale, A. G. Brook, and J. Harris*, J. Organometallic Chem., 1975, **90**, C6.
560. *J. W. Zubrick, B. I. Dunbar, and H. D. Durst*, Tetrahedron Letters, 1975, 71.
561. *D. A. Evans, G. L. Carroll, and L. K. Truesdale*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 914.
562. *U. Hertenstein and S. Hünig*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1975, **14**, 179.
563. *D. A. Evans and R. Y. Wong*, J. Org. Chem., 1977, **42**, 350.
564. *W. Lidy and W. Sundermeyer*, Tetrahedron Letters, 1973, 1449.
565. *P. F. Hudrlik, D. Peterson, and D. Chou*, Synth. Comm., 1975, **5**, 350.
566. *L. H. Sommer, J. R. Gold, G. M. Goldberg, and N. S. Marans*, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1509.
567. *M. Prober*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 3224.
568. *H. Watanabe, T. Nakano, K.-I. Araki, H. Matsumoto, and Y. Nagai*, J. Organometallic Chem., 1974, **69**, 389.
569. *J. J. Eisch and J. T. Trainor*, J. Org. Chem., 1963 **28**, 2870.
570. *A. G. Brook, and J. M. Duff*, Canad. J. Chem., 1973, **51**, 2024.
571. *G. Stork and B. Ganem*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6152.
572. *E. Nakamura, M. Shimizu, and I. Kuwajima*, Tetrahedron Letters, 1976, 1699.
573. *Ю. И. Бауков, Г. С. Бурлаченко, А. С. Кострюк, И. Ф. Луценко*, Доклады Всесоюзной конференции по химии ацетилена, 1972, 130.
574. *R. K. Boeckmann*, J. Amer. Chem. Soc. 1973, **95**, 6867.
575. *R. K. Boeckman*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 6179; *G. Stock and J. Singt*, ibid., 6181.
576. *R. F. Cunico and F. J. Clayton*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 1480.
577. *H. J. Reich*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 2570.
578. *L. Eberson*, Acta Chem. Scand., 1956, **10**, 633.
579. *D. Seyferth, A. W. Dow, H. Menzel, and T. C. Flood*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 1080.
580. *U. Schöllkopf and H. U. Scholz*, Synthesis, 1976, 271.
581. *K.-D. Kaufmann and K. Rühlmann*, Z. Chem., 1968, **8**, 262.
582. *A. G. Brook and P. F. Jones*, Chem. Comm., 1969, 1324.
583. *D. A. Evans, L. K. Truesdale, and K. G. Grimm*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3335.
584. *E. W. Colvin and B. J. Hamill*, J. C. S Perkin I, 1977, 869.
585. *R. L. Kreeger and H. Shechter*, Tetrahedron Letters, 1975, 2061.
586. *W. Ando, A. Sekiguchi, T. Migita, S. Kammula, M. Green, and M. Jones*. J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 3818.
587. *K. M. MacKay and R. Watt*, Organometallic Chem. Rev. (A), 1969, **4**, 137; *M. Kumada and K. Tamao*, Adv. Organometallic Chem., 1968, **6**, 19.
588. *E. Hengge and G. Litscher*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1976, **15**, 370.
589. *H. Sakurai, M. Kira, and T. Uchida*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6826.
590. *H. Bock and W. Ensslin*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1971, **10**, 404.
591. *H. Sakurai and F. Kondo*, J. Organometallic Chem., 1975, **92**, C46.
592. *W. C. Still*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3063.
593. *H. Sakurai, Y. Kamiyami, and Y. Nakadaira*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 931.
594. *K. Naumann, G. Zon, and K. Mislow*, J. Amer Chem. Soc., 1969, **91**, 7012.
595. *F.-P. Tsui, T. M. Vogel, and G. Zon*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 761.
596. *M. Kumada, J. Nakajima, M. Ishikawa, and Y. Yamamoto*, J. Org. Chem., 1958, **23**, 292.
597. *D. Wittenberg and H. Gilman*, Quart., Rev., 1959, **13**, 116; *D. D. Davis and C. E. Gray*, Organometallic Chem., Rev. (A), 1970, **6**, 283.

598. *F. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andrascheck, L. Kreuzbichler, and E. Staude,* Angew. Chem. Internat. Edn., 1963, 2, 507.
599. *H. G. Ang and P. T. Lau,* Organometallic Chem. Rev. (A), 1972, 8, 235.
600. *M. V. George, D. J. Peterson, and H. Gilman* J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 403.
601. *E. Hengge and N. Holtschmidt,* Monatsh., 1968, 99, 340.
602. *P. B. Dervan and M. A. Shippey,* J. Amer. Chem., Soc., 1976, 98, 1265.
603. *C. Eaborn, R. A. Jackson, D. J. Tune, and D. R. M. Walton,* J. Organometallic Chem., 1973, 63, 85.
604. *W. Malisch and M. Kunh,* Chem. Ber., 1974, 107, 979.
605. *Y. L. Baay and A. G. MacDiarmid,* Inorg. Chem., 1969, 8, 986.
606. *H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, and K. Yonezawa,* Tetrahedron Letters, 1971, 1511; *H. Sakurai, A. Okada, H. Umino, and M. Kira,* J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 955.
607. *E. Matarosso-Tchiroukhine and P. Cadiot,* J. Organometallic Chem., 1976, 121, 155.
608. *D. J. Ager and I. Fleming,* J. C. S. Chem. Comm., 1978, 177.
609. *N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, and O. A. Kruglaya,* Organometallic Chem. Syn., 1971, 1, 205; Chem. Abs., 1972, 76, 72573.
610. *J. B. Lambert, M. Urdaneta-Perez, and H.-N. Sun,* J. C. S. Chem. Comm., 1976, 806.
611. *R. Fields, R. N. Hazeldine, and A. F. Hubbard,* J. Chem. Soc. (C), 1971, 3838.
612. *S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson, and R. Pearce,* J. Organometallic Chem., 1971, 28, 59.
613. *Y. Kiso, K. Tamao, and M. Kumada,* J. Organometallic Chem., 1974, 76, 95.
614. *W. H. Atwell and D. R. Weyenberg,* Angew. Chem. Internat. Edn., 1969, 8, 469; P. P. Gaspar and B. J. Herold, in «Carbene Chemistry», ed. W. Kirmse, Academic, New York, 2nd edn., 1971, pp. 504—537.
615. *J. L. Margrave and P. W. Wilson,* Accounts Chem. Res., 1971, 4, 145.
616. *D. Seyferth and D. C. Annarelli,* J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, 7162.
617. *M. Ishikawa and M. Kumada,* J. Organometallic Chem., 1974, 81, C3.
618. *R. S. Conlin and P. P. Gaspar,* J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 3715.
619. *P. P. Gaspar and R.-J. Hwang,* J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 6198.
620. *L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, and V. M. Vdovin,* Accounts Chem. Res., 1975, 8, 18.
620a. *A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury,* J. C. S. Chem. Commun., 1981, 191.
620б. *A. G. Brook, F. Abdesaken, S. C. Nyburg,* 6-th Internat. Symposium on Organosilicon Chemistry, August 23—29, 1981, Budapest, Hungary, Abstracts, p. 123.
621. *C. M. Golino, R. D. Bush, D. N. Roark, and L. H. Sommer,* J. Organometallic Chem., 1974, 66, 29.
622. *W. Ando, A. Sekiguchi, and T. Migita,* J. Amer Chem. Soc., 1975, 97, 7159.
623. *P. Boudjouk and L. H. Sommer,* J. C. S. Chem. Comm., 1973, 54.
624. *J. Slutsky and H. Kwart,* J. Org. Chem., 1973, 38, 3658.
625. *T. J. Barton and J. A. Kilgour,* J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 7746.
626. *Y. Nakadaira, S. Kanouchi, and H. Sakurai,* J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 5621.
627. *P. B. Valkovitch and W. P. Weber,* Tetrahedron Letters, 1975, 2153.
628. *T. J. Barton and F. Kline,* J. Organometallic Chem., 1972, 42, C21.
629. *O. L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kolc, M. E. Jung, J. A. Lowe, T. J. Barton, and M. L. Tumey,* J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 7844; *M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger, and H. Shechter,* J. Amer. Chem. Soc., 1978, 98, 7846.
630. *C. M. Golino, R. D. Bush, and L. H. Sommer,* J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 614.
631. *D. R. Parker and L. H. Sommer,* J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 618.
632. *D. N. Roark and G. J. D. Peddle,* J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 5837.
633. *T. J. Barton and J. A. Kilgour,* J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 7231.,
634. *R. West, M. J. Fink and J. Michl,* Science, 214, 1343 (1981).

Часть 14

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА

14.1. ВВЕДЕНИЕ

А. ПЕЛТЕР, К. СМИТ (UNIVERSITY COLLEGE OF SWANSEA)

14.1.1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Первое сообщение об органических соединениях бора * появилось в 1846 г. и было посвящено получению триалкоксиборанов из соответствующих спиртов и трихлорида бора [1]. Несколько позже ряд новых методов синтеза триалкоксиборанов предложил Шифф [2], который установил, что эти соединения способны этерифицировать карбоновые кислоты и серную кислоту. Все дальнейшее развитие химии бороорганических соединений базировалось на легко доступных алкоксиборанах. Органобораны впервые были получены Франкландом и Дуппа [3, 4] в 1859 г. при проведении обширных исследований, посвященных изучению условий существования и природы органических радикалов. По этому вопросу у Франкланда возникли разногласия с Кекуле. Первые органобораны были синтезированы реакцией диалкилцинка с триалкоксиборанами. Это типичная реакция трансметаллирования, когда органическая группа переходит от менее электроотрицательного металла к более электроотрицательному (Zn = 1,5; B = 2,0) [5]. Впоследствии было изучено множество реакций такого типа, наиболее важными из которых являются реакции с применением реактивов Гриньяра и органических производных лития, ртути, алюминия и олова.

На протяжении многих лет развитие химии органоборанов шло очень медленно по многим причинам, в том числе и потому, что для синтеза этих соединений было необходимо получать другие металлоорганические соединения. Хотя еще Франкланд исследовал окисление органоборанов, лишь в 1938 г. Джонсон и Ван Кампен [6] показали, что такое окисление различными реагентами

* Следует различать бороорганические соединения (органобораны, органобораты и др.), содержащие *ковалентную связь* B—C, и органические производные бора, включающие органобораны, а также различные вещества, в которых бор и органическая группа разделены гетероатомами, например $(RO)_3B$, $(RS)_3B$, R_2NBH_2 и т. д. — *Прим. ред.*

приводит с высоким выходом к спиртам. До начала 50-х годов нашего столетия эта реакция оставалась единственной представлявшей интерес для химиков-органиков.

В результате исследований, проведенных в 1939—1945 гг. с целью получения летучих соединений урана, Шлезингер и Браун предложили различные простые методы получения тетрагидробората (борогидрида) натрия и диборана из триметоксиборана [7]. Применение этих соединений и их производных в качестве селективных восстановителей оказало неоценимую помощь химикам-органикам. Эти реагенты широко использованы также в неорганической химии, что привело к открытию совершенно новых областей химии бора [8].

Реакции диборана с алкенами и алкинами протекают медленно и требуют повышенных температур. В 1950-х годах было установлено, что эти реакции сильно ускоряются в эфире. Это стимулировало обширные исследования, в результате которых было показано, что присоединение комплекса боран—ТГФ к алкенам протекает быстро, региоселективно и стереоспецифично [9]. В это же время было проведено изучение химических свойств ат-комплексов [10], включавшее первые исследования тетраорганилборатов. Открытие новых способов образования связей С—С через органобораны, а также способность триорганилборанов катализировать полимеризацию многих олефинов явилось дополнительным стимулом исследования этих соединений. Химия органоборанов так бурно развивалась в течение последних двадцати лет, что в настоящее время они являются, по-видимому, наиболее универсальными металлоорганическими реагентами, доступными химикам-органикам. Следует особо отметить существование и устойчивость органоборанов, содержащих разнообразные функциональные группы в радикале, связанном с бором. Основополагающими исследованиями органоборанов явились работы Брауна [11], Михайлова и Кёстера; в настоящее время в этой области работает множество групп в разных странах. Таким образом, исследования триорганоборанов — это новое направление в химии. Несмотря на то, что написано много обзоров, касающихся различных аспектов данной проблемы, все они очень ограничены и быстро устаревают. Систематическое исследование тетраорганилборатов как реагентов для синтеза — еще более новое направление, существующее около десяти лет.

Алкоксибораны и их производные использовали для потребностей органического синтеза спорадически, главным образом в качестве защитных групп и агентов для этерификации [12], но у большинства химиков-органиков они вызывали лишь любопытство. То же самое можно сказать и об аминоборанах и тиоборанах. Галогениды бора [8] в течение многих лет играли важную роль в реакциях, где требуется катализ кислотами Льюиса. Однако лишь в последние годы эти соединения в виде галоорганилборанов стали применяться как реагенты в органическом синтезе.

14.1.2. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Химическая литература тщательно просмотрена вплоть до декабря 1976 г. Поскольку такие реагенты, как тетрагидроборат натрия и диборан, используются очень широко, в книге даны лишь избранные литературные ссылки и сделана попытка проиллюстрировать типичные реакции, обратив особое внимание на их современное применение и потенциальные возможности в органической химии. Изучение механизмов в этой области лишь только начато, а предположения и обобщения часто опережают факты. Вообще, в книге приведены механизмы только тех реакций, которые достаточно хорошо выяснены или настолько важны, что ими нельзя пренебречь.

Поскольку недавно опубликован всеобъемлющий обзор по неорганической химии бора [8], авторы сосредоточили свое внимание исключительно на вопросах органической химии бора. Так, карбораны полностью исключены вследствие незначительного их использования в органической химии. Кроме того, свойства этих соединений достаточно хорошо описаны в книге [8]. В то же время химии диборана и гидроборатов посвящена одна из самых больших глав в соответствии с их ролью в органическом синтезе. Несмотря на то, что неорганическая химия соединений, содержащих связи B—N, B—O и B—галоген, и в меньшей степени соединений, содержащих связи B—S, широко исследована, большинство этих веществ играет незначительную роль в органическом синтезе. Свойства этих соединений описаны в работах [8, 12, 13] и здесь не рассмотрены. В частности, большая часть многочисленных обменных реакций, приводящих к смешанным боранам BXYZ, обсуждается лишь в том случае, если представляет особый интерес для рассматриваемого вопроса, и такие интересные соединения, как боразолы и бороксины, описаны очень поверхностно.

В каждой главе есть ссылки на обзоры по соответствующим проблемам. Некоторые книги и обзоры более подробно освещают материал, приводимый в отдельных главах данной монографии, и потому могут быть рекомендованы для получения более полной информации [7—9, 11—28]. Список обзоров по органической химии элементов главных групп периодической системы содержится в работе [29] (см. также [33])*.

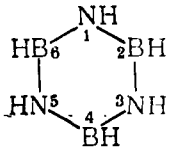
14.1.3. ТЕРМИНОЛОГИЯ (НОМЕНКЛАТУРА)

В книге [12] приведена несколько беспорядочная номенклатура бороорганических соединений. В этой главе использована номенклатура Chemical Abstracts [30]. Исходный гидрид бора BH_3 называют бораном, точнее бораном(3), а соединения трехвалент-

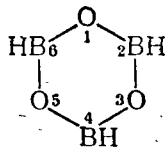
* В СССР выпущен сборник, включающий все опубликованные по 1979 г. включительно обзорные работы по химии соединений бора (список литературы 790 наименований) [32]. — *Прим. ред.*

ного бора, являющиеся его производными, называют так же, как производные других простых гидридов [31], например $ClB(OMe)_2$ — диметокси(хлор)боран. Аналогично, B_2H_4 называют дибораном(4), а его производные — соответствующим образом. Иногда при рассмотрении групп соединений (например, аминоборанов), когда желательно подчеркнуть сходство типов реакций, точный алфавитный порядок старшинства заместителей при боре не соблюдается. Бинарные соединения можно также называть с использованием общепринятых правил [31б], например BCl_3 можно называть трихлоридом бора, но для сохранения единообразия в данной книге принято название трихлорборан.

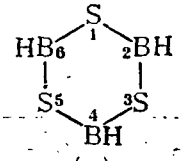
Четырехкоординационный борный анион называют боратом, его производные имеют соответствующие названия. Так BH_4^- — это тетрагидроборат-анион (а не борогидрид-анион), а $^-BR_3CN$ — это триалкилцианоборат-анион. От приводящей к неразберихе эфирной номенклатуры полностью отказались, так что $B(OMe)_3$ называют триметоксибораном, а не триметилборатом. Термины боронаты $[RB(OR)_2]$ и боринаты (R_2BOR) также больше не употребляются; эти соединения называют как производные борана. Радикал BH_2 называют борил, а его производные — соответствующим образом, например (MeO)B — это диметоксиборил. Пятичленные циклы, содержащие по крайней мере один атом бора и полностью гидрированные, называют «бороланы», шестичленные циклы — «боринаны», а семичленные циклы — «борепаны». Однако шестичленные и бóльшие циклы можно называть, используя заместительную номенклатуру для насыщенных углеводородов, например *B*-метилборинан — то же самое, что 1-метил-1-борациклогексан. Заместительная номенклатура особенно удобна для сложных полициклических соединений или соединений с большими циклами. Соединения (1), (2) и (3) называют соответственно боразином (в прежней терминологии: боразол), бороксином (бороксол) и бортиином (борсульфол).



(1)



(2)



(3)

Некоторые группы обычно используют для изменения активности боранов, при этом постоянное повторение их систематических названий громоздко и утомительно. Поэтому были введены тривиальные названия, которые приняты в большинстве журналов Вот некоторые из них: (а) бис(3-метилбутил-2)боран называют дисиамилбораном, (б) (2,3-диметилбутил-2)боран называют тексилбораном, (в) бис(пинанил-3α)боран называют дипзопинокамфеилбораном, (г) 9-борабицикло[3.3.1]нонан обозначают сокращенно 9-ББН, (д) бензо-1,3,2-диоксаборол называют катехолбораном. Для

краткости иногда используют названия мономеров для обозначения димеров, например диалкилборан вместо тетраалкилдиборана. В таком случае в соответствующем разделе содержится специальное пояснение. Торговые названия выпускаемых промышленностью реагентов здесь не будут употребляться.

Мы будем также пользоваться обычными аббревиатурами для обозначения растворителей, например тетрагидрофуран — ТГФ, диметилформамид — ДМФА; 1,2-диметоксиэтан назван моноглимом, а иногда ДМЭ (не путать с диметиловым эфиром); 2,5,8-триоксанонан, или диметиловый эфир диэтиленгликоля назван диглимом, а иногда сокращенно ДГ. Диэтиловый эфир в его комплексах иногда сокращенно обозначают ЭЭ. Тетрагидроалюминат лития (алюмогидрид лития) сокращенно обозначен ЛАГ, это сокращение принято во многих журналах.

Везде использована система единиц СИ, включая размерность нм при обозначении длин связей (1 Å = 0,1 нм). Путаница может возникнуть лишь в случае обозначения химических сдвигов ^{11}B в сторону сильных и слабых полей, поскольку в последнее время были приняты различные соглашения по этому вопросу. Во время симпозиума по химии бора в Эттале (ФРГ) в августе 1976 г. было принято соглашение о том, что химические сдвиги ^{11}B в сторону слабых полей от стандарта должны считаться положительными, а в сторону сильных полей — отрицательными. Это соблюдается в данной части; сделаны необходимые изменения знаков $\delta(^{11}B)$ для приводимых данных. Добавим, что в качестве стандарта в большинстве случаев использован $BF_3 \cdot Et_2O$ ($\delta = 0{,}0$ млн$^{-1}$) и данные, указанные относительно триметоксиборана, соответствующим образом пересчитаны $[\delta(^{11}B(OMe)_3) + 18{,}3 = \delta(^{11}BF_3 \cdot Et_2O)]$.

14.1.4. ПРИРОДА РАССМАТРИВАЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В каждой главе данной части дана детальная характеристика обсуждаемого класса соединений, однако здесь уместно сделать некоторые замечания общего характера.

Большинство соединений бора, о которых говорится в части 14, требует осторожного обращения [14]. Галогениды бора, алкокси-, алкилтио- и алкиламинобораны чувствительны к действию влаги, соединения с алкильными группами у бора чувствительны к атмосферному кислороду. Летучие органобораны пирофорны. Поэтому работать с ними следует в атмосфере сухого азота или аргона, используя шприц или применяя технику работы в сухом боксе [11].

Гидриды трехвалентного бора в индивидуальном состоянии обычно представляют собой димеры, однако в эфирных растворителях, особенно в ТГФ, сам диборан существует в виде мономерного комплекса $BH_3 \cdot$ТГФ. Алкилдибораны существуют в эфирах либо в виде мономерных комплексов, либо в виде димеров или

представляют равновесные смеси мономера и димера. Большинство соединений, обычно используемых в качестве восстановителей (например, тексилборан, дисиамилборан, 9-ББН), существует в виде димеров. Другие производные трехвалентного бора, как правило, являются мономерами. Это, в частности, отличает триорганобораны от органических производных других металлов, используемых в органическом синтезе, таких как Al, Mg и Li.

Представляет интерес также обратное связывание гетероатома с бором. Для соединений R_2BX π-связывание уменьшается в ряду: $NR_2 > F \approx OMe > SMe > Cl$. В то же время по легкости разрыва связи B—X можно составить ряд: H, $Cl > SMe > > NR_2 > OR$. Бораны, галогенбораны и алкилтиобораны образуют донорно-акцепторные комплексы с азотсодержащими лигандами. Алкокси- и аминобораны не образуют таких комплексов.

О токсичности соединений бора см. [8, pp. 693—694]. Борорганические соединения, за небольшим исключением, лишь умеренно или слабо токсичны, причем токсичность, по-видимому, зависит от структуры углеводородной цепи. Гидриды бора высоко токсичны, однако пострадавшие легко излечиваются, и не известно ни одного смертельного случая при отравлении людей этими соединениями. Диборан имеет неприятный запах, который ощутим в концентрациях 0,0003 %. В органической химии чистый диборан используют очень редко, обычно применяют его растворы в ТГФ, комплексы борана с аминами или диметилсульфидом. С ними нужно обращаться осторожно. При различных манипуляциях азот и аргон не следует пропускать через растворы, содержащие диборан или органоборан, а нужно создавать постоянное давление азота над раствором (азотную «подушку»).

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. J. Ebelmen and M. Bouquet*, Ann. chim. phys., 1846, **17**, 54; Annalen, 1846, **60**, 251.
2. *H. Schiff*, Annalen Suppl., 1867, 5, 154.
3. *E. Frankland and B. F. Duppa*, Proc. Roy. Soc., 1859, **10**, 568; Annalen, 1860, **115**, 319.
4. *E. Frankland*, J. Chem. Soc., 1862, **15**, 363; Proc. Roy. Soc., 1863, **12**, 123.
5. *H. O. Pritchard and H. A. Skinner*, Chem. Rev., 1955, **55**, 745.
6. *J. R. Johnson, H. R. Snyder, and M. G. van Campen, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 115, 121.
7. *H. I. Schlesinger, H. C. Brown*, et al., J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 186.
8. *N. N. Greenwood*, in «Comprehensive Inorganic Chemistry», ed. J. C. Bailar et al., Pergamon, Oxford, 1973, vol. 1, pp. 665—991.
9. *H. C. Brown*, «Hydroboration», Benjamin, New York, 1962.
10. *G. Wittig*, Quart. Rev., 1966, **20**, 191.
11. *H. C. Brown*, «Boranes in Organic Chemistry», Cornell University Press, Ithaca, 1972.
12. *H. Steinberg*, «Organoboron Chemistry», Wiley-Interscience, New York, 1964, vol. 1.
13. *H. Steinberg and R. J. Brotherton*, «Organoboron Chemistry», Wiley-Interscience, New York, 1966, vol. 2.

14. *H. C. Brown*, «Organic Syntheses via Boranes», Wiley-Interscience, New York, 1975.
15. *T. Onak*, «Organoborane Chemistry», Academic, New York, 1975.
16. *G. M. L. Cragg*, «Organoboranes in Organic Synthesis», Dekker, New York, 1973.
17. *M. Grassberger*, «Organische Borverbindungen», Verlag Chemie, Wien, 1971.
18. *B. D. James and M. G. H. Wallbridge*, Prog. Inorg. Chem., 1970, **11**, 99.
19. *A. N. Nesmeyanov and R. A. Sokolik*, «Methods of Elemento — Organic Chemistry» North Holland, Amsterdam, 1967, vol. 1; *А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик.* Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., Наука, 1964.
20. «Chemistry of Boron and its Compounds», ed. E. L. Muetterties, Wiley, New York, 1967.
21. *G. E. Coates, M. L. H. Green, and K. Wade*, «Organometallic Compounds», Methuen, London, 1967, vol. 1.
22. Intra-Sci. Chem. Reports, 1973, **7**, 1.
23. *W. Gerrard*, «Organic Chemistry of Boron», Academic, London, 1961. (*В. Джерард.* Химия органических соединений бора. М., Химия, 1966).
24. *T. D. Coyle and J. J. Ritter*, Adv. Organometallic Chem., 1972, **10**, 237.
25. *M. F. Lappert*, Chem. Rev., 1956, **56**, 959.
26. «Progress in Boron Chemistry» ed. H. Steinberg and A. L. McCloskey, Pergamon, Oxford, 1964, vol. 1.
27. *K. Niedenzu and J. W. Dawson*, «Boron-Nitrogen Compounds», Springer-Verlag, 1965, (*К. Ниденцу, Дж. Доусон.* Химия боразотных соединений. М., Мир, 1968).
28. *H. Nöth*, in «Progress in Boron Chemistry», ed. R. J. Brotherton and H. Steinberg, Pergamon, Oxford, 1964, vol. 3, p 211.
29. *J. D. Smith and D. R. M. Walton*, Adv. Organometallic Chem., 1975, **13**, 453.
30. Council of the American Chemical Society, Inorg. Chem., 1968, **7**, 1945.
31. IUPAC, «Nomenclature of Inorganic Chemistry», Butterworths, London, 1959: (a) Rule 2.3; (b) Rule 2.25.
32. *А. Ф. Галкин, Н. Я. Полякова.* Библиографический указатель обзорной литературы по соединениям бора. М., ГНИИХТЭОС, 1980.
33. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов.* Борорганические соединения в органическом синтезе. М., Наука, 1977.

14.2. БОРОВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

А. ПЕЛТЕР, К. СМИТ (UNIVERSITY COLLEGE OF SWANSEA)

Соединения со связями бор-водород играют важную роль во всех областях химии; им посвящена обширная литература. В этом разделе авторы сосредоточили внимание лишь на соединениях, представляющих интерес для современной органической химии, причем отсылки даны преимущественно на легко доступные обзоры [1—14], а также на недавние работы, содержащие основные ссылки на конкретные темы.

14.2.1. СВОЙСТВА

14.2.1.1. Диборан и его алкилпроизводные

Физические константы диборана и некоторых его производных приведены в табл. 14.2.1. Диборан легко гидролизуется и окисляется. Он дает комплексы борана с большинством простых эфиров, тогда как почти все его алкильные производные частично

Таблица 14.2.1. Физические константы диборана и некоторых его производных

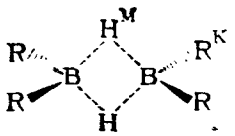
Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ν (B—H), $см^{-1}$	Литература
Диборан	—165,5	—92,5		[18а]
1,2-Диметилдиборан	—124,9	4,9 (экстраполировано)		[18б]
1,2-Дитексилдиборан *	от —34,7 до —32,3		1580, 2500	[18в]
Тетраметилдиборан	—72,5			[18б]
Тетрасиамилдиборан	от —40,9 до —43,3		1565 (1551 ТГФ)	[18в]
Тетрациклогексилдиборан	103—105		1550 (ТГФ или Et_2O)	[18в]
Тетра(2-метилциклогексил)диборан	116—119		1540 (ТГФ)	[18в]
Димер 9-ББН	152—155	195 (12 мм рт. ст.)	1565 (чистый или ТГФ)	[3, 15а]
Диборинан	51—52		1560	[18г]
Ди-3,5-диметилборинан		79—82 (1 мм рт. ст.)	1565	[3]
Димер диизопинокампеилборана **	74,5—79		1552	[18в]
Катехолборан	Затвердевает при 0	76—77 (100 мм рт. ст.)	2680	[3]
Дитексилборан			2470	[17]

* 1,2-Дитексилдиборан отщепляет тетраметилэтен с образованием некоторого количества тексилдиборана, с которым связано появление полосы при 2500 $см^{-1}$.

** Измерения проводились с димером диизопинокампеилборана (эксп. $\alpha_D = 37{,}1°$). присутствии избытка α-пинена для предотвращения диспропорционирования.

сохраняют мостиковые связи в этих растворителях [16]. Единственным известным исключением является имеющий объемистые заместители дитексилборан [17], существующий в ТГФ в виде мономера.

Диборан представляет собой димер борана (BH_3), имеющий две трехцентровые двухэлектронные связи [18]. Как простейший электронодефицитный гидрид бора он явился объектом многочисленных теоретических исследований [12, 19], достаточно хорошо рассмотренных в [10]. Различие в современных объяснениях природы связи в диборане главным образом семантическое. Фотоэлектронный спектр [20] соответствует модели Питцера [21], согласно которой диборан рассматривается как дипротонированная форма гипотетического аниона $B_2H_4^{2-}$. Геометрия диборана (**1а**) установлена с помощью дифракции электронов [22а], рентгенографического анализа и ИК-спектроскопии [10]. Первый метод использован также для установления структуры тетраметилдиборана (**1б**) [22б]; различие в геометрии (**1а**) и (**1б**) объяснено сверхсопряжением метильных групп.



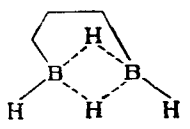
(1а) R = H
(1б) R = Me

	Для (1а)		Для (1б)	
B—B	0,1770 нм		B—B	0,1840 нм
$B-H^K$	0,1192 нм		B—C	0,1590 нм
$B-H^M$	0,1329 нм		$B-H^M$	0,1364 нм
H^KBH^K	121,8°		CBC	120°
H^MBH^M	96,5°		HBH^M	95°

В ИК-спектрах диборана и его производных наблюдается интенсивное поглощение [$\nu(BH_2^MB)$, симметричные валентные колебания] при 1500—1600 $см^{-1}$ и менее интенсивная полоса асимметричных валентных колебаний примерно при 1850 $см^{-1}$ [10, 23]. Эти полосы обычно используют для установления отсутствия или наличия мостиковых структур в гидридах бора. Валентные колебания концевой связи $B—H^K$ наблюдаются при 2500—2600 $см^{-1}$.

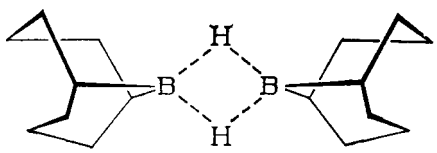
Химические сдвиги ^1H и ^{11}B и константы спин-спинового взаимодействия диборана и алкилдибораном приведены в табл. 14.2.2. Сигналы концевых протонов расщепляются ядрами ^{11}B; при этом наблюдается квартет (1 : 1 : 1 : 1, δ от 0.3 до 8.3). Мостиковые протоны дают септеты (1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1, δ от 2,5 до —2,5). Получен ЯМР-спектр на ядрах ^{11}B высокого разрешения для диборана; константы взаимодействия $^{11}B — {}^{11}B$ определены с точностью $< 1{,}1$ Гц [24].

Таблица 14.2.2. Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия диборана и алкилдибораном [5, 17, 23а, 23б, 23в]

	B_2H_6	MeB_2H_5	1,1-$Me_2B_2H_4$	1,2-$Me_2B_2H_4$	1,1,2-$Me_3B_2H_3$	$Me_4B_2H_2$	
δ (^{11}B), $млн^{-1}$ (а)	17,5	26,7 (1) 8,8 (2)	36,4 (1) 3,4 (2)	20,5	29,2 (1) 13,6 (2)	24,8	18,6
J ($^{11}B—H^K$), Гц	135	127	125,5	131,2	133,7	—	119
J ($^{11}B—H^M$), Гц	46	41 (1) **48 (2)**	36,4 (1) **49,7 (2)**	47,5	38,9 (1) 45,2 (2)	39,7	**39**
δ (H^M), $млн^{-1}$ (б)	—0,49	—0,09	0.45	0,27	0,73	1,1	**0,5**
δ (H^K), $млн^{-1}$ (б)	4,01	4,40 (1) 3,60 (2)	3,26	3,98	3,76	—	**4,45**
($H^K—{}^{11}B$), Гц	133	129	128	129	126	—	—
J ($H^M—{}^{11}B$), Гц	46,2	≈ 45	?	44,0	40—45	?	
J ($H^K—H^M$), Гц	7,5	?	8,7	?	8,0	—	

(а) Измерено относительно $BF_3 \cdot Et_2O = 0$ $млн^{-1}$. Сдвиги в сторону слабых полей положительны, в соответствии с новыми требованиями, принятыми IUPAC IMEboron-3 (см. гл. 14.1).
(б) Измерено относительно $SiMe_4 = 0$ $млн^{-1}$.

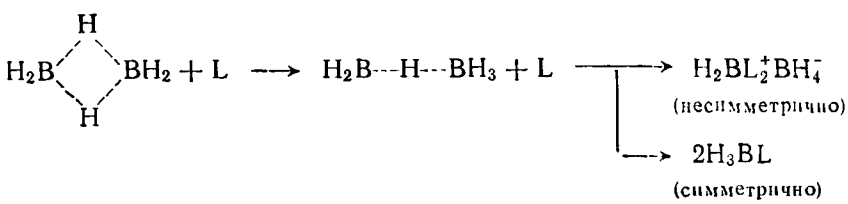
Подобно диборану, димеры диалкил- и моноалкилбораноп легко окисляются и гидролизуются, они термически неустойчивы. Единственным исключением является тетраалкилдиборан — димер 9-борабицикло[3.3.1]нонана(9-ББН) (2) [15, 25]. Это соединение имеет необычно высокую температуру кипения (195 °С при 12 мм рт. ст.) по сравнению с ди-*н*-бутилбораном (98 °С при 12 мм рт. ст.) и, вероятно, перегоняется в виде димера. Простые тетраалкилдибораны диссоциируют при перегонке на мономеры; при этом происходит увеличение угла связи (С—В—С) с 111,8° до 120 °. Такая диссоциация легко осуществима в случае ациклических диалкилбораноп, но затруднена в жесткой бициклической структуре (2). Поэтому при нагревании 9-ББН в атмосфере азота (200 °С, 24 ч) наблюдается лишь незначительная потеря гидридной активности. При работе с твердым образцом необходимо применять те же предосторожности, что и при использовании алюмогидрида лития. Твердое вещество можно хранить длительное время в атмосфере азота, однако в растворе, несмотря на устойчивость димерной структуры, вещество легко окисляется.



(2)

14.2.1.2. Комплексы диборана

С газообразным дибораном трудно работать; кроме того, он сравнительно инертен по отношению к олефинам [26]. Поэтому химики-органики обычно используют его в виде комплексов, чаще всего с простыми эфирами. Обычно диборан диссоциирует преимущественно симметрично с образованием комплекса $R_2O \cdot BH_3$, а не асимметричным путем {схема (1)} [27]. При низких температурах диборан реагирует с водой и этанолом, давая дигидраты и диэтанолаты, которые, как полагают на основании их ИК-спектров, образуются несимметричным путем [28]. Аммиак расщепляет диборан аналогичным образом.



(1)

Известно очень много комплексов между донорными молекулами и бораном. Определены их теплоты образования. Прочность таких комплексов (а также комплексов с триалкилборанами и

Таблица 14.2.3. Константы спин-спинового взаимодействия и частоты валентных колебаний комплексов борана

Комплекс	J (^{11}B—H), Гц	ν(B—H), $см^{-1}$	Комплекс	J (^{11}B—H), Гц	ν(B—H) $см^{-1}$
BH_4^-	80	2245	$BH_3 \cdot ТГФ$	103	2360
BH_3CN^-	90	2293	$BH_3 \cdot SMe_2$	104	2385
$BH_3 \cdot NC_5H_5$	96	2339	$BH_3 \cdot OMe_2$	106	2365
$BH_3 \cdot NMe_3$	97	2337			

тригалогенборанами) зависит от электронной и стерической природы лиганда [30]. Это было использовано для определения стерических эффектов и объяснения многих типов реакций (данные и результаты суммированы в [2, pp. 55—128]; сравни гл. 14.3).

Исследования эвтектик [31а], Раман-, ИК- [31б] и ^{11}B-ЯМР-спектров показали, что диборан полностью диссоциирует в ТГФ, образуя комплекс $ТГФ \cdot BH_3$. Однако измерения электропроводности указывают, что этот комплекс может находиться в равновесии с небольшим количеством асимметричного комплекса [32]. Исследования эвтектик дают следующий ряд стабильности комплексов с простыми эфирами: $ТГФ \cdot BH_3 > Me_2O \cdot BH_3 > Et_2O \cdot BH_3$. Для большого числа комплексов была найдена прямая корреляция между ν(B—H) и J(^{11}B—H) (табл. 14.2.3) [33]. Любое из этих свойств можно использовать как меру устойчивости комплекса, а также для грубой оценки относительной активности комплексов как электрофилов.

Практическое применение нашел комплекс диметилсульфидборан, т. пл. от —42 до —41 °C, d^{25} 0,80; 0,1 моль этого соединения занимает объем 9,6 мл. Чистый комплекс гидролизуется медленно (в отличие от его растворов в эфире) и может длительно храниться при 0 °C. Он смешивается со многими апротонными растворителями, такими как петролейный эфир, бензол, дихлорметан и этилацетат [35]. Расчеты силовых констант и по методу CNDO/2 указывают на то, что этот комплекс прочнее комплексов борана с ТГФ или эфиром [31б].

Многие комплексы борана с аминами выпускаются промышленностью, ряд их характеристик приведен в табл. 14.2.4. Все эти комплексы растворимы в эфире, ТГФ, диглиме, бензоле, толуоле и дихлорметане, некоторые комплексы растворимы в воде или циклогексане (см. табл. 14.2.4). Время полного гидролиза характеризует в первом приближении реакционную способность таких комплексов [36]. Исследованы ИК- и Раман-спектры комплексов борана с триметиламином и триэтиламином, определены силовые константы и обсуждены предшествующие литературные данные [37].

Таблица 14.2.4. Свойства комплексов амин-боран [36]

Амин	Мол. масса	Т. пл., °С	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Растворимость в воде *	Растворимость в циклогексане *	Время полного гидролиза **, мин
N,N-Диэтиланилин	163,07	От —30 до —27	Разл.	Разл.	Р.	2
N-Фенилморфолин	177,06	97—99		Разл.	Р.	2
Пиридин	92,94	10—11	Разл.	М. р.	М. р.	4
трет-Бутиламин	86,97	96		Р.	М. р.	4
2,6-Лутидин	120,99	110—112		М. р.	М. р.	6
Диметиламин	58,92	36	49 (0,01)	Х. р.	Н. р.	9
Морфолин	100,96	93—95		Х. р.	М. р.	120
Триэтиламин	115,03	—4	97 (12)	М. р.	Х. р.	390
Триметиламин	72,95	94—94,5	172	М. р.	М. р.	1000

* Принятые сокращения: Н. р. — нерастворим, М. р. — малорастворим (0,1–1,0 г/100 мл), Р. — растворим (1–3 г/100 мл), Х. р. — хорошо растворим (3–25 г/100 мл растворителя).

** Гидролиз боранов под действием 1 *М* HCl в смеси этиленгликоль-вода (50% : 50%) при 25 °С.

14.2.1.3. Замещенные бораны

Хлорборан и дихлорборан существуют в ТГФ соответственно в виде $ClBH_2 \cdot$ТГФ и $Cl_2BH \cdot$ТГФ [34а]. Комплекс хлорборана имеет $\delta(^{11}B)$ 4,3 млн$^{-1}$ (смещение в сторону слабых полей относительно $BF_3 \cdot OEt_2$), триплет, J(B—H) 162 Гц; комплекс дихлорборана имеет δ 7,0, дублет, J(B—H) 131 Гц.

Исследована прочность этих комплексов хлорборанов относительно друг друга, а также относительно комплексов других боранов ($PhSBH_2$, BH_3, *н*-$BuBCl_2$, BCl_3) с ТГФ, путем измерения сдвигов α-протонов ТГФ, входящего в комплекс, относительно обычного ТГФ. Наблюдается удовлетворительная корреляция между этими сдвигами и кислотностью боранов, рассчитанной по методу Хюккеля [34а]. Расчетные величины распределения зарядов в различных боранах приведены в табл. 14.2.5 [34а]. Можно приготовить чистый комплекс дихлорборана с эфиром (т. пл. от —25 до —30 °С) [3], комплекс хлорборана с эфиром неустойчив в концентрированном растворе.

Таблица 14.2.5. Плотности заряда в боране и некоторых его замещенных

Соединение	Заряд на B	Заряд на H	Заряд на атоме заместителя у бора
BH_3	+0,4949	—0,1649	—
BH_2Cl	+0,7242	—0,2088	—0,3067
$PhSBH_2$	+0,6183	—0,2004	—0,2381
$BHCl_2$	+0,9687	—0,2492	—0,3597

Катехолборан представляет собой стабильное вещество, т. кип. 76—77 °С при 100 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5070, ν_{max} 2680 $см^{-1}$ [3].

14.2.1.4. Гидроборaты

В работах [11, 11а, 14] суммированы свойства тетрагидроборатов, а в книге [14] — свойства триметоксигидробората натрия. Известны тетрагидроборaты примерно 30 элементов [11]; получено очень большое число тетрагидроборатов комплексных катионов. Поляризуемость аниона тетрагидробората (329 $пм^3$) почти равна поляризуемости бромид-иона (416 $пм^3$), поэтому тетрагидроборaты имеют самые различные свойства: от стабильных ионных солеобразных соединений для производных щелочных металлов до типично ковалентных летучих производных алюминия и циркония. Последние соединения легко гидролизуются и реагируют с воздухом со взрывом. Элементы, более электроотрицательные, чем бор, не образуют устойчивых тетрагидроборатов.

В настоящее время для химиков-органиков представляют интерес следующие соединения: тетрагидроборат натрия (наиболее дешевый и легко доступный тетрагидроборат), тетрагидроборaты лития и калия и некоторые алкокси-, алкил- и цианогидроборaты. Физические свойства некоторых тетрагидроборатов приведены в табл. 14.2.6. [11].

Тетрагидроборaты натрия и калия представляют собой белые кристаллические твердые вещества, очень медленно гидролизующиеся на воздухе, в водном растворе медленно разлагаются. Тетрагидроборат натрия быстро разлагается в метаноле, но относительно устойчив в этаноле, который поэтому является более подходящим растворителем для проведения реакций. Тетрагидроборат лития устойчив в сухом воздухе, но гидролизуется значительно быстрее, чем натриевая и калиевая соли. Однако он растворим в ТГФ и в меньшей степени в других простых эфирах, и поэтому большинство реакций с его участием проводят в этих растворителях. Цианотригидроборат натрия (т. пл. 240—243 °С) очень

Таблица 14.2.6. Физические свойства некоторых тетрагидроборатов

	Т. пл., °С	Т. разл., °С	Плотность, г/$см^3$	Энергия решетки, кДж/моль	Расстояние М—В, нм	Растворимость в ТГФ, г/100 мл	Растворимость в воде г/100 мл
Li	268	380	0,68	791,3	0,247	28 (25 °С)	Разл.
Na	505 (?)	315 (?)	1,08	696,8	0,308	0,1 (20 °С); в диглиме 5,5 (25 °С)	55 (25 °С)
K	585	584	1,17	656,3	0,336		19 (25 °С)

устойчив к гидролизу, но чрезвычайно гигроскопичен. Даже при pH 3—4 соль гидролизуется медленно. Она растворима в воде (212 г/100 г H_2O при 29 °С), ТГФ (37,7 г/100 г ТГФ при 28 °С) и диглиме (17,6 г/100 г при 25 °С); утверждается, что «очень растворима» в метаноле [38]. Алкоксигидроборагы обычно очень легко гидролизуются и нестабильны на воздухе. Физические свойства некоторых простых и комплексных триалкоксигидроборатов приведены в [39]. Триметоксигидроборат натрия — микрокристаллическое белое твердое вещество (т. пл. 230 °С с разл.), лишь медленно гидролизующееся. Его обычно используют в эфирных растворах, хотя растворимость в диизопропиламине (9,0 г/100 мл амина при 25 °С) дает возможность применять и этот растворитель [14].

При изучении тетрагидробората калия методом дифракции нейтронов установлено, что он содержит тетраэдрические ионы тетрагидробората с длиной связи B—H 0,126 нм [40]. Из параметров низкотемпературных ^{1}H-ЯМР-спектров тетрагидроборатов натрия, калия и рубидия вычислено, что анионы имеют длину связи B—H около $0{,}1255 \pm 0{,}002$ нм и представляют собой симметричные тетраэдры [41]. Данные рентгеноструктурного анализа борогидрида лития указывают на тетраэдрическое расположение водородных атомов вокруг атома бора, а каждый атом лития окружен четырьмя атомами водорода в форме неправильного тетраэдра [11]. Каждый из этих четырех водородных атомов связан с отдельной гидроборатной группой. Соль не изоморфна другим литиевым солям, содержащим большие анионы, что предполагает существование сильного взаимодействия между атомами лития и водорода.

Изучение ИК-спектров тетрагидроборатов щелочных металлов в твердом состоянии подтвердило тетраэдрическую структуру тетрагидроборатного иона [11]. В ИК-спектре полосы валентных и деформационных колебаний связи B—H наблюдаются в области приблизительно 2290 и 1100 $см^{-1}$ соответственно. В Раман-спектре полоса ν_1 (поляризованная) наблюдается в области ≈ 2260 $см^{-1}$ и ν_2 — в области ≈ 1210 $см^{-1}$.

Исследованы ИК-спектры борогидридов лития и натрия в большом числе растворителей [42]. В эфирном растворе борогидрида лития имеет место сильное взаимодействие между литием и тетрагидроборатом через гидридные мостики. Во всех других случаях наблюдались более слабые катион-анионные взаимодействия; водородная связь между анионом тетрагидробората и водой не существует. Кондуктометрические и эбулиоскопические исследования тетрагидроалюминатов и тетрагидроборатов показали [43], что степень ассоциации литиевых солей в эфире очень близка. Предполагается, что в случае тетрагидробората лития в эфире ионы находятся в состоянии «близкой ассоциации», в то время как та же соль в ТГФ образует контактные ионные пары. Триметоксигидроборат лития очень сильно ассоциирован в ТГФ. При кон-

центрациях $LiBH_4$, обычно применяемых в лабораторной практике, в растворе содержится очень мало свободных ионов. Более того, кетоны специфически координируются с ионом лития в эфирных растворителях [43].

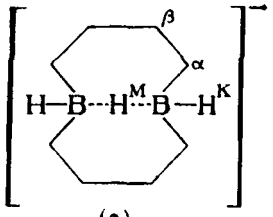
^1H-ЯМР-спектры тетрагидроборатов представляют квартет (1 : 1 : 1 : 1) за счет взаимодействия с ^{11}B (в природном боре содержится 81,17 % ^{11}B, $I = 3/2$), перекрывающийся с септетом (^{10}B, 18,83 %, $I = 3$). Спектр ^{11}B представляет квинтет (1 : 4 : 6 : : 4 : 1) за счет взаимодействия ядра B с четырьмя эквивалентными протонами. Сигнал ^{11}B для тетрагидробората натрия в водном растворе наблюдается при δ —42,9 млн$^{-1}$ [J(B—H) 82 Гц]; для тетрабората лития в эфире — при δ —38,2 млн$^{-1}$ [J(B—H) 75 Гц] (при использовании $BF_3 \cdot Et_2O$ в качестве стандарта). В ^{11}B-спектре цианогидробората лития в ТГФ наблюдается квартет при δ —62,2 млн$^{-1}$ (относительно триметоксиборана), $\delta(^{11}B)$ [$B(OMe)_3$] = $\delta(^{11}B)$ ($BF_3 \cdot Et_2O$) + 18,3 млн$^{-1}$, J(B—H) 90 Гц [38].

Вследствие тетраэдрической (то есть сферической) симметрии ион тетрагидробората используют в качестве модели для теоретических расчетов [11]. Определенные экспериментально и теоретически рассчитанные (по методу FSGO) силовые константы иона хорошо согласуются между собой в случае аниона тетрагидробората, но в случае иона аммония совпадение неудовлетворительно. Одноцентровые волновые функции сферической симметрии были использованы для оценки диамагнитной восприимчивости, поляризуемости, нормальных вибрационных частот и полной энергии молекулы. Согласно расчетам, в анионе имеет место следующее распределение зарядов: +0,044 на атоме бора и —0,261 на каждом атоме водорода [11].

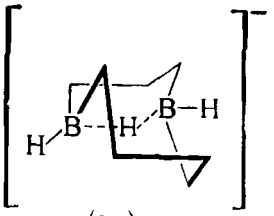
Рентгеноструктурный анализ цианотригидробората лития показал, что это димер, в котором наблюдается сильное взаимодействие между ионами лития и атомами азота [44]. Полосы валентных колебаний цианогруппы в случае натриевой и калиевой солей наблюдаются при 2179 см$^{-1}$, для литиевой соли — при 2198 см$^{-1}$. Эти величины являются промежуточными между полосой 2080 см$^{-1}$, характерной для иона CN^-, и полосой ацетонитрила (2267 см$^{-1}$); не обнаружено полос поглощения, обусловленных присутствием изоцианида.

С помощью рентгеноструктурного метода установлено строение двух диорганодигидроборатов [45, 46]. Один из них, (3), имеет мостиковый гидроборатный анион [45] и приближенно C_2-симметрию (**3а**). В ИК- и ЯМР-спектрах отчетливо проявляются два различных типа водородных атомов. В исходном боране с двумя мостиковыми связями наблюдаются сигнал ^{11}B при δ + 28,5 млн$^{-1}$ без взаимодействия с мостиковыми водородными атомами и два сигнала в протонном спектре при δ 0,9 и 1,5.

Другим диорганодигидроборатом с установленным строением является комплекс литийдимезитилдигидробората с $(MeOCH_2)_2$.



(3)

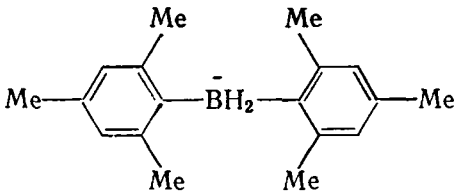


(3а)

^{11}B, δ 4,9, дублет $J(B-H^K)$ 70 Гц ($BF_3 \cdot Et_2O$)
$^1H, H^K$, δ 2,8, H^β, δ 1,6
H^α, δ 0,9, H^M, δ 2,4 ($SiMe_4$, δ 0)
$J(H^K-H^M)$ 9,0 Гц
$J(H^K-H^\alpha)$ 4,2 Гц
$J(H^M-H^\alpha)$ 4,0 Гц

$\nu(B-H^K)$ 2230 $см^{-1}$
$\nu(B-H^M)$ 2045 $см^{-1}$

(4) (ЛДМВ$H_2 \cdot$2ДМЭ), т. пл. 164—166 °C, ν_{max} 2180; 2200; 2280 $см^{-1}$ (некомплексованная соль имеет т. пл. 269—270 °C, ν_{max} 2140 $см^{-1}$) [46]. Димезитилборан имеет ν_{B-H} 1515 $см^{-1}$, и следовательно, соль не содержит мостиковых связей. Последнее подтверждено рентгеноструктурным анализом, показавшим, что угол СВС равен 116,8°; это значительно больше нормального тетраэдрического угла и обусловлено стерическими взаимодействиями. Все это объясняет различие в частотах валентных колебаний ЛДМВH_2 и ЛМДВ$H_2 \cdot$2ДМЭ.



(4) $Li^+ \cdot$2ДМЭ

14.2.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

14.2.2.1. Тетрагидроборaты (борогидриды)

Тетрагидроборaты натрия, калия и лития выпускаются промышленностью в достаточно чистом виде. В продаже имеется также щелочной раствор тетрагидробората натрия. Тетрагидроборат натрия производится в крупном масштабе; его можно использовать для получения других тетрагидроборатов, а также диборана и многих его производных.

Методы лабораторного и промышленного получения тетрагидроборатов описаны достаточно подробно [1, 2, 11, 11а, 47, 48]. Лабораторные методы, представленные схемами (2) — (4) [48],

основаны главным образом на классических работах Шлезингера и Брауна [49], а также Виттига [50].

$$3MX + 2B_2H_6 \longrightarrow 3MBH_4 + BX_3 \quad (X = H, OR, NH_2, R) \quad (2)$$

$$4MH + BX_3 \longrightarrow MBH_4 + 3MX \quad (X = H, F, Cl, OR) \quad (3)$$

$$M'X + M''BH_4 \longrightarrow M'BH_4 + M''X \quad (X = HSO_4, Cl, OH, OR) \quad (4)$$

Для промышленного применения реакции (2) — (4) необходимо модифицировать. В некоторых случаях рекомендуется использовать нативный металл и генерировать гидрид металла *in situ*. Диборан и его производные можно получать действием водорода на производное борной кислоты, а также на галоген- или алкоксиборан. Схема (5) описывает способ получения тетрагидробората натрия из легко доступных исходных веществ. Предполагается, что реакция протекает с участием образующихся *in situ* метоксиборанов, вступающих в реакцию сразу же после их образования.

$$8NaH + 2H_3BO_3 + 3CO_2 \longrightarrow 2NaBH_4 + 3Na_2CO_3 + 6H_2O \quad (5)$$

Прямое использование металлов в промышленном процессе представлено схемами (6) и (7) [47].

$$Na_2B_4O_7 + 16Na + 8H_2 + 7SiO_2 \longrightarrow 4NaBH_4 + 7Na_2SiO_3 \quad (6)$$

$$3NaBO_2 + 4Al + 6H_2 \longrightarrow 3NaBH_4 + 2Al_2O_3 \quad (7)$$

Другой процесс, протекающий с высоким выходом продукта, состоит в нагревании буры с предварительно нагретой смесью гидроксида металла, алюминия и водорода [11].

Тетрагидроборат лития можно получить прямым методом, но лучше готовить его из тетрагидробората натрия и хлорида лития в диизопропиламине, при этом хлорид натрия выпадает в осадок [11]. В патентах описано использование ДМФА, этанола и эфира в качестве растворителей в подобных реакциях [11].

Тетрагидроборат калия также можно получать прямым методом, но более простой способ заключается в обработке водного раствора тетрагидробората натрия гидроксидом калия; при охлаждении тетрагидроборат калия выпадает в осадок [11].

Общий метод получения тетрагидроборатов [11] состоит во взаимодействии боридов с соответствующими гидроксидами {схема (8)}

$$MgB_2 + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow KBH_4 + KBO_2 + Mg(OH)_2 \quad (8)$$

Тетрагидроборат цинка легко приготовить из тетрагидробората натрия и хлорида цинка в ДМЭ [51].

Тетрагидробораты тетраалкиламмония можно получать смешением водных растворов бисульфата или хлорида тетраалкиламмония с тетрагидроборатом натрия. Образовавшуюся соль извлекают экстракцией дихлорметаном или используют непосредственно в растворе [52].

14.2.2.2. Производные тетрагидроборатов

Получение чистого цианотригидробората натрия действием синильной кислоты на тетрагидроборат натрия подробно описано в [38, 53]. Аналогично готовят литиевую и калиевую соли. Последние [33], а также тетраалкиламмониевую соль [54] можно получать обменом катионов. К сожалению, реакция цианида натрия с дибораном дает только комплексную соль $Na^+BH_3CNBH_3^-$, а не цианотригидроборат натрия.

Детально исследована реакция гидрида натрия с триметоксибораном, приводящая к триметоксигидроборату {схема (9)}; она легла в основу одного из первых синтезов тетрагидробората натрия [1]. В ТГФ реакция заканчивается за несколько минут. Аналогичным образом получают трибутоксигидроборат лития [50]. Триметоксигидроборат натрия при нагревании разлагается по схеме (10) [1, 2].

$$NaH + B(OMe)_3 \longrightarrow NaHB(OMe)_3 \qquad (9)$$

$$4NaHB(OMe)_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3NaB(OMe)_4 \qquad (10)$$

Триизопропоксигидроборат натрия получают взаимодействием гидрида натрия с триизопропоксибораном (кипячением в ТГФ в течение 7—10 дней или нагреванием компонентов в диглиме при 130 °С в течение 1 ч) [55]. Последний способ непригоден в том случае, если соль выделяют, а не используют в растворе. Гидрид калия реагирует с триизопропоксибораном значительно легче, давая соответствующую калиевую соль [56]. Триизопропоксигидроборат не подвергаются диспропорционированию при нагревании.

Реакция фтордимезитилборана с одним эквивалентом гидрида лития в ДМЭ дает устойчивый кристаллический димезитилборан. Реакция со вторым эквивалентом гидрида лития приводит к димезитилдигидроборату лития — устойчивому диарилгидроборату, который легко кристаллизуется в виде комплекса с ДМЭ {схема (11)} [46].

$$Mes_2BF \xrightarrow[-LiF]{LiH} Mes_2BH \xrightarrow{LiH} [Mes_2BH_2]^-Li^+ \qquad (11)$$

Триалкилгидроборат можно получить реакцией гидрида металла с триалкилбораном в эфире. Этим способом синтезированы циклические и ациклические соли [39]. Следует отметить, что особенно легко реагирует гидрид калия; его можно использовать для получения три-*втор*-бутилгидробората [56]. Гидриды лития и натрия реагируют со стерически затрудненными триалкилборанами медленно и дают низкие выходы гидроборатов.

Реакция триметоксигидроалюмината лития с триалкилборанами {схема (12)} легко идет даже со стерически затрудненными триалкилборанами. При R = *втор*-бутил реакция завершается при 25 °С в ТГФ за 15 мин и приводит с количественным выходом к три-*втор*-бутилгидроборату лития. Для сравнения отметим, что

реакция гидрида лития с тем же бораном после кипячения в ТГФ в течение 24 ч дает гидроборат с выходом 10 % [57а]

$$LiAlH(OMe)_3 + R_3B \longrightarrow LiR_3BH + Al(OMe)_3 \qquad (12)$$

Недостатком реакции является трудность отделения триметоксида алюминия, выпадающего в осадок. Однако для многих реакций восстановления можно использовать реакционную смесь как таковую [57а]. Для получения чистого гидробората применяют реакцию стерически затрудненного триалкилборана с *трет*-бутиллитием; при этом гидроборат получают с очень высоким выходом, вероятно в результате β-гидридного переноса (твердый побочный продукт не образуется) [58]. Этот метод использован для получения ряда стерически сильно затрудненных триалкилгидроборатов лития, среди которых отметим трис(*транс*-2-метилциклопентил)-гидроборат лития и трисамилгидроборат [трис(3-метилбутил-2)-гидроборат] лития [57б]. Некоторые триалкилгидроборaты (супергидрид, селектриды) выпускаются промышленностью и являются доступными препаратами.

Тетрагидроборат натрия легко реагирует с серой, растворенной в ТГФ, с выделением 1 моль водорода на 1 моль тетрагидробората {схема (13)}. Продукт содержит связи B—H (а не S—H) и, по данным анализа, имеет состав $NaBH_2S_3$. Точно так же идут реакции с тетрагидроборатами лития, калия и тетраэтиламмония в ТГФ, диглиме или ГМФТА. Аналогичным образом и так же быстро реагирует селен. Хотя структура продуктов реакций еще не установлена, они уже нашли некоторое применение для селективного восстановления [59].

$$NaBH_4 + 3S \longrightarrow NaBH_2S_3 + H_2 \qquad (13)$$

14.2.2.3. Диборан и комплексы борана

Диборан обычно получают действием протонных кислот или кислот Льюиса на тетрагидроборат натрия. Раствор комплекса $BH_3 \cdot$ТГФ в ТГФ является продажным реагентом. Утверждается, что раствор «стабилизован» борогидридом натрия, однако его нельзя хранить долго, поскольку при этом происходит расщепление эфира. Получение $BH_3 \cdot$ТГФ по схеме (14) подробно описано в [3]. Можно приготовить раствор, не содержащий эфирата трифторида бора.

$$3NaBH_4 + 4Et_2O \cdot BF_3 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3NaBF_4 + 4Et_2O \qquad (14)$$

Другой метод получения диборана — реакция иода с борогидридом в диглиме {схема (15)}. Образующийся диборан плохо растворим в диглиме и может быть связан в комплекс с любой нужной электронодонорной молекулой [60].

$$2NaBH_4 + I_2 \longrightarrow 2NaI + B_2H_6 + H_2 \qquad (15)$$

Добавление диметилсульфата к суспензии тетрагидробората натрия представляет еще один метод генерации диборана [61] {схема (16)}. Реакция протекает аналогично реакции тетрагидроборатов тетраалкиламмония с подметаном, рекомендуемой для получения растворов диборана в дихлорметане [52].

$$2NaBH_4 + Me_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2CH_4 + B_2H_6 \qquad (16)$$

Комплексы борана с аминами можно получать взаимодействием диборана с соответствующим амином в подходящем растворителе [1].

Принципиально иной способ получения, по-видимому наиболее удобный для промышленной реализации, представлен на схемах (17) — (19) [62].

$$Et_3Al + B(OMe)_3 \longrightarrow BEt_3 + Al(OMe)_3 \qquad (17)$$

$$Et_3B + Et_3N \longrightarrow Et_3B \cdot NEt_3 \qquad (18)$$

$$Et_3B \cdot NEt_3 + 3H_2 \longrightarrow Et_3N \cdot BH_3 + 3C_2H_6 \qquad (19)$$

Восстановление гидрохлоридов аминов борогидридом натрия [4] или восстановление триалкоксиборанов алюмогидридом лития в присутствии амина [4] также применяют для получения аддуктов амин-боран. Подробно описана реакция иода с борогидридом натрия в присутствии диметиламина, приводящая к образованию аддукта диметиламин-боран [63]. Многие из подобных аддуктов (см. табл. 14.2.4) выпускаются промышленностью.

Аддукт диметилсульфид-боран легко получить взаимодействием диметилсульфида и диборана [64]. Он также является продажным реагентом.

14.2.2.4. Алкилдибораны

Существуют три общих метода получения этих соединений: (а) обменные реакции; (б) контролируемое гидроборирование; (в) восстановление соединений R_2BX (X = OR, Hal, SR). Почти все алкилбораны — димеры (т. е. являются производными диборана). За исключением тех случаев, где требуется точное название, эти соединения удобнее называть алкилборанами, что и сделано здесь и в последующих разделах.

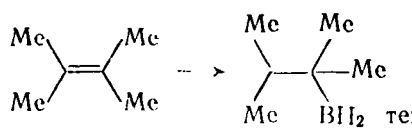
За редким исключением (димеры боролана и 9-ББН), эти соединения находятся в равновесии с мономерами [75]. Для них характерен быстрый обмен алкильных групп и водорода, связанных с различными атомами бора. Поэтому «алкилдибораны» в большинстве случаев представляют собой смеси боранов, алкилированных в различной степени, за исключением тех случаев, когда объем или структура алкильной группы неблагоприятны для обмена. Таким образом, термин «тетраалкилдибораны» для соединений, содержащих первичные алкильные группы, относится к смесям алкилдиборанов и триалкилборанов, средний состав которых соответствует тетраалкилированному диборану. Гидроборирование

концевых олефинов трудно остановить на промежуточных стадиях (обычно протекает полное гидроборирование), и поэтому для получения «тетраалкилдибораноов» используют обменные реакции. Полный обзор таких реакций читатель найдет в [5, 6], перечень всех известных к 1975 г. алкилбораноов приведен в [5]. Протеканию обменных реакций способствует добавление небольшого количества предварительно приготовленного алкилдиборана и небольшого количества эфирного растворителя. Диборан и триалкилбораны не комплексуются, тогда как алкилдиборан способствует образованию мостиковых комплексов, в которых происходит быстрый обмен группами. Подробное описание получения и свойств «тетраэтилдиборана» и «тетрапропилдиборана» дано в [15б].

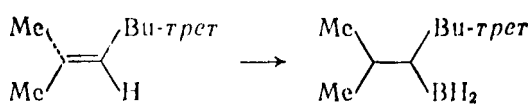
Полнота гидроборирования алкенов в значительной степени определяется их строением [1, 2, 4], что наглядно иллюстрируют схемы (20) — (25). В книге [3] подробно описано получение разнообразных алкилбораноов и приведены принятые названия. Необходимо отметить, что тексилборан следует получать и использовать при низких температурах, а 1,1,2,2-тетраизопинокамфенилдиборан довольно легко отщепляет α-пинен с образованием 1,1,2-триизопинокамфенилдиборана, если в растворе нет избытка α-пинена. Для получения всех этих веществ можно использовать аддукт боран-ТГФ, а боран-диметилсульфид — по крайней мере для получения дициклогексилборана.

Гидроборирование циклооктадиена-1,5 комплексом боран-ТГФ дает смесь диалкилбораноов, образующихся в результате 1,4- и 1,5-внутримолекулярного гидроборирования. Однако кипячение смеси с обратным холодильником в течение 1 ч в ТГФ приводит к полному превращению в 1,5-аддукт — 9-борабицикло[3.3.1]нонан (2), или, как его кратко называют, 9-ББН {(схема (26)}. Подробное описание получения как твердого 9-ББН, так и его стандартного раствора, приведено в [3]. 9-ББН можно также получать (с выходом 94 %) реакцией «тетраэтилдиборана» с циклооктадиеном-1,5 [15а].

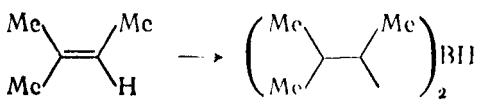
Гидроборированием диенов можно получать циклические диалкилбораны. Так, гидроборирование 2,4-диметилпентадиена-1,4 приводит к 3,5-диметилборинану [3]; гидроборирование 2,5-диметилгексадиена-1,4 дает 3,6-диметилборепан [65].



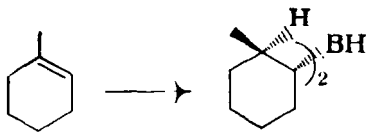
тексилборан (20)



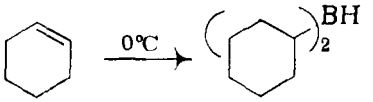
(21)



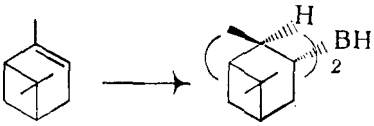
дисиамилборан (22)



бис(2-метилциклогексил)боран (23)

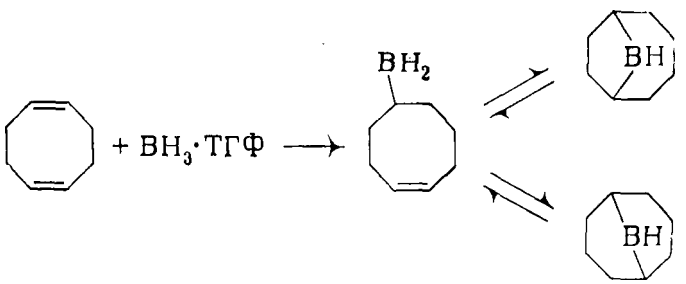


дициклогексилборан (24)

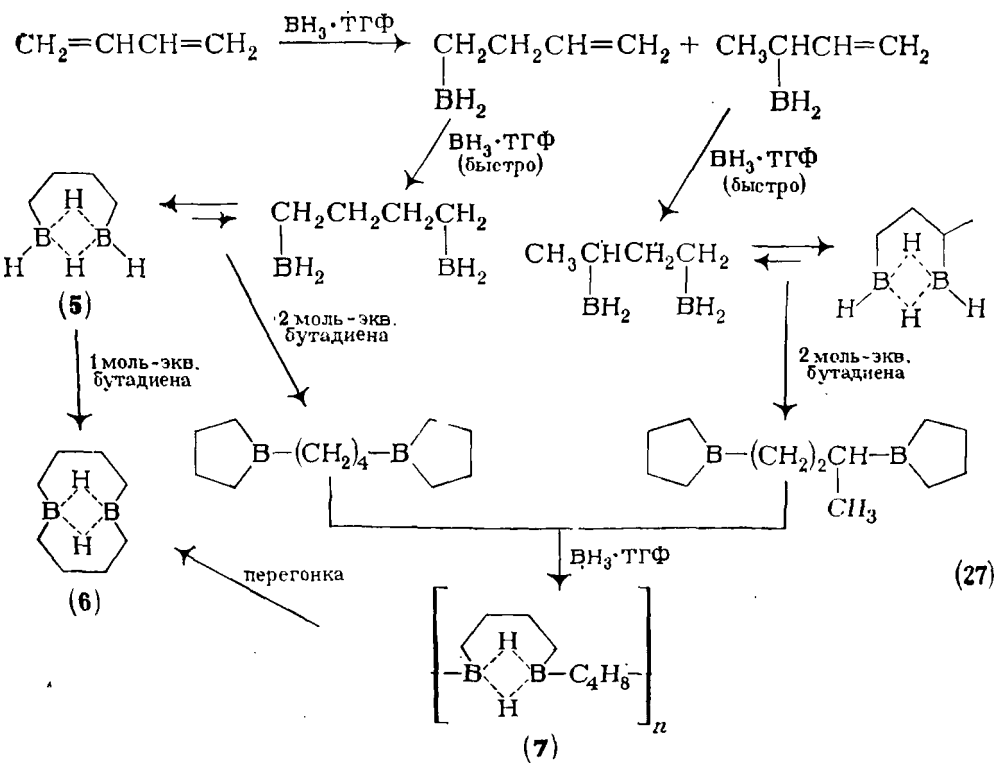


ди(изопинокамфеил)боран (25)

все соединения являются *сим*-ди- или тетра-алкилдиборанами



(26)



(27)

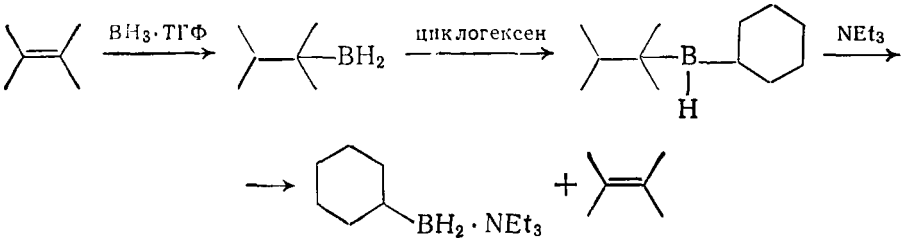
Контролируемым гидроборированием бутадиена-1,3 [4, р. 200 и далее] можно приготовить [27] 1,2-тетраметилендиборан (5)

{схема (27)}. При нагревании его с бутадиеном получен 1,6-диборациклодекан (6). Последний можно также получить с высоким выходом перегонкой полимера (7) — продукта реакции бутадиена с комплексом боран-ТГФ при 0 °С [66].

Диалкилбораны можно получать восстановлением R_2BX.

Диалкилхлорбораны [67], алкоксидиалкилбораны [68] и диалкил(алкилтио)бораны [69] легко восстанавливаются алюмогидридом лития. Образующиеся диалкилбораны можно стабилизовать пиридином, добавляя его в реакционную смесь во время восстановления. Из пиридинового комплекса диалкилборан можно выделить обработкой эфиратом трифторида бора. Диалкилбораны следует использовать сразу после получения. Удобный метод получения диалкилбораноов представляет реакция гидрида натрия с бромдиалкилбораном [70]. (Существенно, что при восстановлении гидридом натрия сохраняются многие функциональные группы, чего не наблюдается при использовании $LiAlH_4$.) Аналогичным способом получен димезитилборан [46].

Удобный метод синтеза аддуктов моноалкилборанов с триэтиламином представляет последовательность реакций, приведенная на схеме (28) [71]. Тексилалкилбораны при действии амина элиминируют 2,3-диметилбутен-2 и дают комплекс алкилборана



(28)

Еще один метод синтеза — восстановление *B*-алкилкатехолборанов гидридом алюминия или $LiAlH_4$ [68б]. В некоторых растворителях (например, в пентене) алюминиевые соли выпадают в осадок, а алкилборан остается в растворе.

14.2.2.5. Бораны с другими (не алкильными) группами

Эфирные комплексы хлорборана и дихлорборана легко получить смешением комплексов трихлорборана и борана в соответствующем соотношении, действием хлорида водорода на эфирный комплекс борана или реакцией тетрагидробората лития с трихлоридом бора в подходящем растворителе [3].

Катехолборан получают реакцией пирокатехина с бораном в ТГФ.

Фенилтиоборан готовят взаимодействием борана с бензолтиолом (тиофенолом). Обменная реакция трис(фенилтио)борана с бораном приводит в зависимости от соотношения реагентов, к фенилтиоборану или к бис(фенилтио)борану [34б].

14.2.3. РЕАКЦИИ ЭФИРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРАНА

14.2.3.1. Общее рассмотрение реакций гидридов бора

В данном разделе и далее рассматриваются только те реакции, которые представляют интерес для химиков-органиков, главным образом селективное восстановление соединений, содержащих функциональные группы. Гидролиз и реакции борана и его производных со спиртами, тиолами и т. д. обсуждаются только в тех случаях, когда они имеют отношение к конкретной проблеме или соединению. Применение производных диборана и тетрагидроборатов щелочных металлов в неорганической химии [11а] здесь не рассматривается, за исключением случаев, имеющих отношение к органическим реакциям.

Каким бы ни был истинный механизм конкретной реакции, как правило, гидробораты щелочных металлов действуют как нуклеофильные восстанавливающие агенты, тогда как в эфирных растворах боран, моно- или диалкилбораны реагируют как электрофильные реагенты [3,8]. Такие соединения, как альдегиды и кетоны, которые способны реагировать с нуклеофильными реагентами или образовывать комплексы с кислотами Льюиса, легко вступают в реакцию с обоими типами соединений. В табл. 14.2.7 приведены некоторые наиболее часто используемые борсодержащие восстановители функциональных групп. Эта таблица дает только общее представление о восстановительной способности реагентов, каждый из которых будет подробно рассмотрен в следующих разделах, однако приведенные в ней данные подтверждают сделанные выше обобщения.

При восстановлении гидроборатами происходит перенос гидрид-иона от аниона гидробората к электронодефицитному центру функциональной группы. Функциональные группы с избытком электронов, такие как карбоксилат-анион или алкены, не атакуются (табл. 14.2.7). Однако тетрагидроборат натрия восстанавливает кетоны (реакция имеет первый порядок как по кетону, так и по тетрагидроборату). Чем более электронодефицитна функциональная группа, тем быстрее идет восстановление, причем трихлорацетальдегид и ацетилхлорид восстанавливаются быстрее других альдегидов или кетонов. Нуклеофильность гидроборатов зависит от природы растворителя, катиона и заместителей при боре; в первом приближении эту зависимость можно объяснить на основе гидридодонорной способности (см. ниже).

Различие в легкости восстановления бораном и его производными ацилхлоридов и алкенов ясно показывает, что бораны ведут себя как электрофильные восстановители. Моно- и диалкилбораны существуют в эфирных растворах в виде димеров. Эти димеры могут непосредственно реагировать с электрононзбыточным субстратом (дисиамилборан) или диссоциируют до мономеров

Таблица 14.2.7. Восстановительная способность некоторых гидридов бора

Условные обозначения восстановителей: (*А*)—BH_3·ТГФ [32]; (*Б*)—9-ББН [72]; (*В*)—дисиамилборан [73]; (*Г*)—тексилборан [74]; (*Д*)—$NaBH_4$ в протонном растворителе [2, 8]; (*Е*)—$LiBH_4$ [2, 8]; (*Ж*)—$LiBEt_3H$ [73а]; (*З*)—$NaBH_3CN$ [53]; (*И*)—$NaBH_2S_3$ [59]

v—означает: реакция идет (хорошо); x—реакция не идет

Восстанавливаемые соединения	Используемые восстановители								
	(*А*)	(*Б*)	(*В*)	(*Г*)	(*Д*)	(*Е*)	(*Ж*)	(*З*)	(*И*)
Алкены	v	v	v	v	x	x	x	x	x
Альдегиды	v	v	v	v	v	v	v	v	v
Кетоны	v	v	v	v	v	v	v	v	v
Кислоты	v	оч. медл.	x	оч. медл.	x	x	x	x	v
Сложные эфиры	медл.	умерен.	x	оч. медл.	оч. медл.	v		x	v
Лактоны	v	умерен.	v	медл.	оч. медл.	v		x	v
Ацилхлориды	x	v	x	x	v	v		v	x
Амиды	медл. (*)	медл. (*)	медл. (*)	медл.	x	x		x	v
Ангидриды	v	оч. медл.	оч. медл.	v	v				
Нитрилы	v	оч. медл.	оч. медл.	оч. медл.	x	x		x	v
Нитросоединения	x	x	x	x	x	x		x	
Алкилгалогениды	x	x			v		v (**)	v	v
Эпоксиды	медл. (△)	оч. медл. (△)	медл. (△)	медл.	оч. медл.	v		x	v

(*) Третичные амиды реагируют значительно быстрее. (**) Не реагирует с ArCl. (△) Катализ BH_4^- или BF_3.

(возможно, с помощью субстрата) перед восстановлением (9-ББН).

Сам боран обычно применяют в виде комплексов, при этом легкость восстановления зависит от природы донора и прочности комплекса (см. разд. 14.2.1.2). Большинство реакций восстановления с участием диборана проводят в ТГФ, в котором восстановитель существует исключительно в виде комплекса боран-ТГФ; свойства последнего хорошо известны. В этом комплексе бор несет отрицательный заряд, хотя комплекс в целом нейтрален. Несмотря на это, такие растворы ведут себя как электрофильные восстановители, действующие подобно алкилборанам. Пока невозможно установить, в какой форме реагирует это соединение. При взаимодействии алкена и комплекса боран-ТГФ (гидроборирование) молекула ТГФ только частично освобождается от борана на ранней стадии переходного состояния. В других реакциях, например катализируемых трифторидом бора, участвует свободный боран, хотя в некоторых случаях субстрат может заместить ТГФ без освобождения борана на любой стадии процесса.

14.2.3.2. Реакции эфирных комплексов борана с алкенами и алкинами

В табл. 14.2.8 приведены более подробные сведения о реакциях комплекса боран-ТГФ с различными функциональными группами [1—4, 32]. Наиболее важной реакцией гидридов трехвалентного бора является гидроборирование — присоединение борана по кратной связи алкенов и алкинов. Это прямой и универсальный метод синтеза органоборанов, поэтому химик-органик должен иметь представление о его области применения, селективности, стереохимии и механизме.

Свободный диборан неудобно использовать в качестве гидроборирующего агента. В то же время его эфирные комплексы легко реагируют с алкенами при комнатной температуре, давая алкилбораны. Чаще всего в качестве реагента используется комплекс боран-ТГФ.

Полнота реакции зависит от природы и степени замещения алкена. Обычно моно- и дизамещенные алкены реагируют с образованием триалкилборанов, в то время как три- и тетразамещенные алкены дают соответственно ди- и моноалкилбораны.

Алкены-1 типа $R^1CH{=}CH_2$ и $R^1R^2C{=}CH_2$ (включая соединения с экзоциклической метиленовой группой) легко образуют триалкилбораны при действии комплекса боран-ТГФ. В продуктах реакции $R^1CH{=}CH_2$ бор на 93—94% связан с концевым углеродным

Таблица 14.2.8. Реакции комплекса боран-ТГФ с соединениями, содержащими функциональные группы [75]

Соединение	Продукт (после гидролиза)	Относительная реакционная способность	Литература
$RCH{=}CHR$	RCH_2CH_2R	Очень быстро	
$RCHO$	RCH_2OH	Очень быстро	
R^1R^2CO	R^1CHOHR^2	Быстро	
RCO_2H	RCH_2OH	Очень быстро	
$R^1CO_2R^2$	R^1CH_2OH, R^2OH	Умеренно-медленно	
Лактоны	Диолы	Умеренно	
$RCOCl$	RCH_2OH	Очень медленно	
Эпоксиды	Сложная смесь	Медленно	[32]
$\overline{RCHCH_2O}$, $\overline{ArCHCH_2O}$	$RCH(OH)CH_3$, $ArCH(OH)CH_3$	Быстро	[116а] (*)
$\overline{ArCHCH_2O}$	$ArCH_2CH_2OH$	Быстро	[116б] (**)
$R^1CONR^2_2$	$R^1CH_2NR^2_2$	Умеренно-быстро	
RCN	RCH_2NH_2	Умеренно-быстро	
$R_2C{=}NOH$	$R_2CHNHOH$	Медленно	
RCH_2NO_2	—	Реакция не идет	
$RCH{=}NO_2^-Na^+$	RCH_2NHOH	Быстро	[76]
R_2SO	R_2S	Медленно	

(*) Добавление $NaBH_4$. (**) Добавление BF_3.

Таблица 14.2.9. Реакции некоторых алкенов с комплексом боран-ТГФ, приводящие к моно-, ди- и триалкилборанам

Алкены, образующие R_3B:	MeCH=CHMe(*транс*) PhCH=CHPh(*транс*)
Алкены, образующие R_2BH:	MeCH=CHCMe$_3$ Me$_2$C=CHMe Ph$_2$C=CHPh
Алкены, образующие RBH_2:	Me$_3$CCH=CHCMe$_3$ Me$_2$CH=CHCMe$_3$ Me$_2$C=CMe$_2$
Циклоалкены, образующие R_3B:	циклопентен, циклооктен (циклогексен — медленно)
Циклоалкены, образующие R_2BH:	1-метилциклогексен, β-пинен
Циклоалкены, образующие RBH_2:	1,2-диметилциклопентен, 1,3-диметилциклогексен

атомом (R^1 = *н*-гексил и т. д.) [1, 4]. Это среднее значение, получающееся в результате трех реакций присоединения. Реакции с $R^1R^2C=CH_2$ приводят почти исключительно ($\geqslant$99 %) к соединениям с бором у концевого углеродного атома. Эти результаты согласуются как с пространственной, так и с электростатической моделями ($>B^{\delta+}—H^{\delta-}$) подхода борана к π-системе.

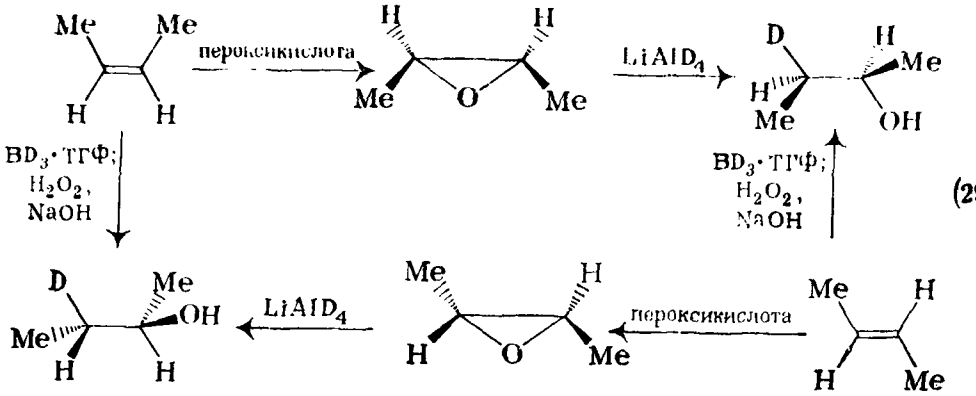
1,2-Диалкилэтилены обычно легко реагируют с образованием соответствующих триалкилборанов. Однако реакции некоторых пространственно затрудненных 1,2-диалкилэтиленов (табл. 14.2.9) и циклогексена можно остановить на стадии образования диалкилборана. При гидроборировании несимметричных ациклических 1,2-диалкилэтиленов комплексом боран-ТГФ наблюдается лишь небольшое различие в присоединении бора к С-1 и С-2. Различия в ориентации присоединения бора к изомерным *цис*- и *транс*-алкенам также незначительны [4].

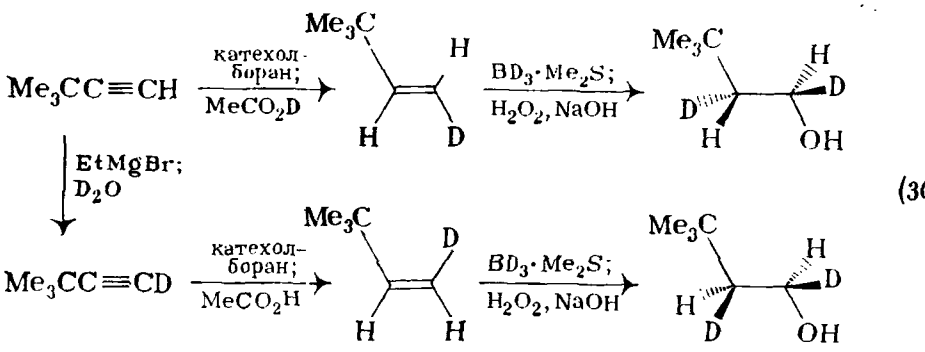
Тризамещенные этилены, включая 1-алкилциклоалкены, дают органоборан, в котором бор почти исключительно связан с наименее пространственно затрудненным углеродным атомом. Образование триалкилборана происходит медленно и обычно получается диалкилборан. Сильно пространственно затрудненные триалкилэтилены могут давать моноалкилбораны (см. табл. 14.2.9). Тетраалкилэтилены образуют моноалкилбораны, дальнейшее гидроборирование идет медленно.

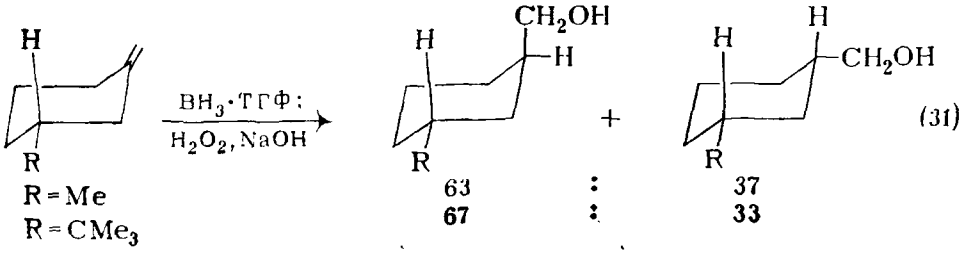
В некоторых случаях при гидроборировании даже в мягких условиях протекает изомеризация органоборана. Реакция, вероятно, включает ретро-гидроборирование первоначально образующегося органоборана с образованием другого (изомерного) алкена, который затем подвергается гидроборированию, давая другой органоборан. Так, гидроборирование-окисление 1-метилциклооктена приводит не к 2-метилциклооктанолу только, но к смеси изомеров [77a]; 17-(*Z*)-пропилиденовые производные стероидов дают смесь, содержащую приблизительно 40% 20 α-спирта и 20% 21-эпимерных спиртов [4].

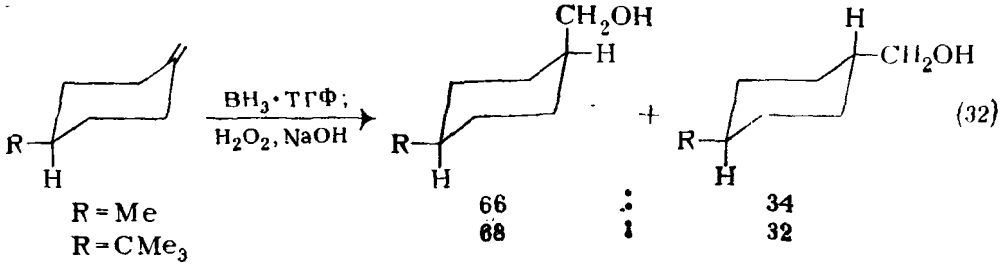
Гидроборирование ациклических и циклических алкенов идет стереоспецифично как *син*-присоединение [1—5]. Довольно странно, но до сих пор не проведено прямое определение структуры

органоборана, полученного из ациклического алкена. Вместо этого установлена стереохимия продуктов гидроборирования-окисления {схемы (29), (30)} [78, 79]. Присоединение борана-ТГФ к экзоциклическим метиленовым группам осуществляется преимущественно как экваториальная атака {схемы (31), (32)} [80].





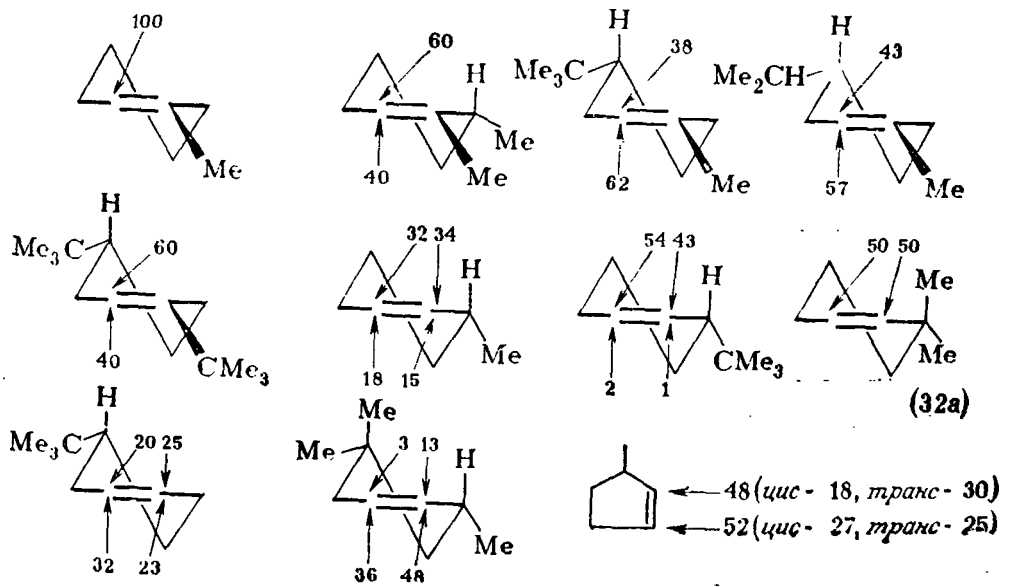


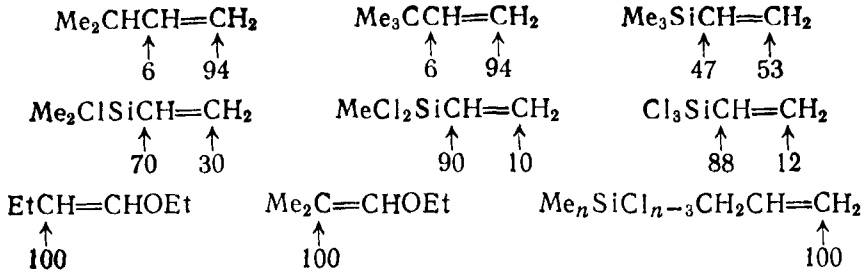


На схеме (32а) показана направленность гидроборирования замещенных циклогексенов, а также 3-метилциклопентена. 1-Заме-

щенные циклогексены реагируют преимущественно с образованием (после окисления) *транс*-2-алкилциклогексанолов, 1,6-дизамещенные циклогексены подвергаются атаке по С-2 с образованием смеси *цис*- и *транс*-изомеров (с преимущественной *транс*-атакой относительно заместителя в положении 6) [4]. 1,4-Дизамещенные циклогексены, за исключением 1,4-ди-*трет*-бутилциклогексена [81], ведут себя так же, обнаруживая некоторую предпочтительность *цис*-атаки по отношению к заместителю в положении 4. Гидроборирование комплексом боран-ТГФ 3- и 4-замещенных циклогексенов мало региоспецифично [77а, 81]. На основании исследования гидроборирования 1,3,5-тризамещенных циклогексенов с учетом различных конформаций кольца сделано заключение, что стереоспецифичность реакции не обусловлена относительной устойчивостью образующихся продуктов [81а]. Выше обсуждалась ориентация гидроборирования непредельных соединений, содержащих в качестве заместителей только алкильные группы. Последние не вызывают значительной поляризации двойной связи, и следовательно, направленность присоединения в основном определяется стерическими факторами. В то же время введение довольно полярных заместителей может привести к существенным изменениям в ориентации присоединения. В таких случаях следует использовать диалкилбораны, поскольку при гидроборировании этими реагентами роль стерических факторов столь велика, что превосходит частично или полностью полярные эффекты.

На схеме (32б) показано влияние некоторых заместителей в этилене на направленность гидроборирования [6, 82]. Степень присоединения бора к С-2 алкенов-1 мало зависит от разветвленности алкильной группы, находящейся при двойной связи. С другой стороны, она заметно зависит от *М*-эффекта заместителя, как



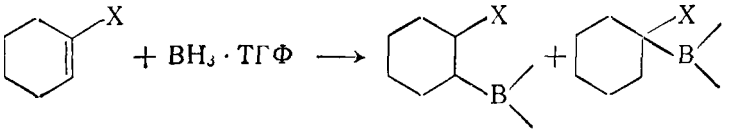


(326)

это видно на примере различных силилированных алкенов {см. схему (32б)}. Присоединение бора к наиболее стерически затрудненному углеродному атому, по-видимому, обусловлено скорее сильным —*M*-эффектом, а не индуктивным эффектом, поскольку в тех случаях, когда между двойной связью алкена и силильной группой находится метиленовая группа ($RCH_2CH=CH_2$; $R = SiMe_3$, $SiCl_2Me$, $SiCl_3$), бор присоединяется только в положение 1, что указывает на слабый +*I*-индуктивный эффект этих групп.

Следует отметить, что группа R, обладающая сильным +*M*-эффектом, может полностью перекрыть стерическое влияние двух метильных групп, связанных с β-углеродным атомом [6]. Естественно, что направленность атаки борана меняется в зависимости от строения алкена в достаточно широком диапазоне [75].

Влияние разнообразных групп на гидроборирование 1-замещенных циклогексенов показано на схеме (33). Заместители с сильным +*M*-эффектом направляют бор в β-положение [6, 83]; заместители с относительно слабым мезомерным (но сильным индуктивным) эффектом, такие как хлор, вызывают существенное изменение направления атаки [6, 83].



(33)

(A) β-атака (B) α-атака

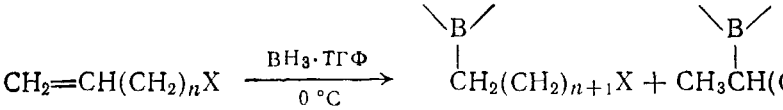
X	$\overline{N(CH_2)_4CH_2}$	$OSiMe_3$	OEt	Me	OAc	Cl	$SiMe_3$
(A)	100	100	100	97	⩾60*	≈40*	10
(B)	0	0	0	1,5	⩽40	≈60*	90

* Продукт нестабилен, значение получено на основании косвенных данных.

Индуктивное влияние различных заместителей четко проявляется при гидроборировании алкенов, в которых этот заместитель не находится непосредственно у двойной связи {схема (34)} [6].

Такое же влияние наблюдается и в случае замещенных циклогексенов, но оно больше по величине, поскольку в этих соединениях оба места возможной атаки стерически почти эквиваленты {схема (35)}.

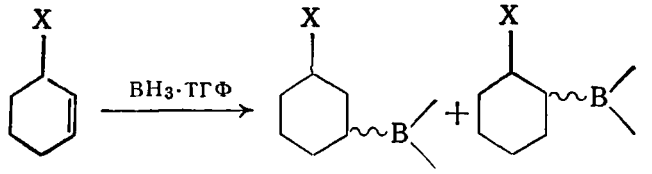
Действие электронных эффектов заместителей на скорость реакции и ее региоселективность особенно сильно проявляется при гидроборировании комплексом боран-ТГФ производных стирола {схема (36)} [84].



(34)

				(A)		(B)	
X	$SiMe_3$	Me	Ph	OEt	OMe	OAc	Cl
%(B), $n=1$	0	6	10	19	—	35*	40*
%(B), $n=2$	—	7	—	—	11	17	18

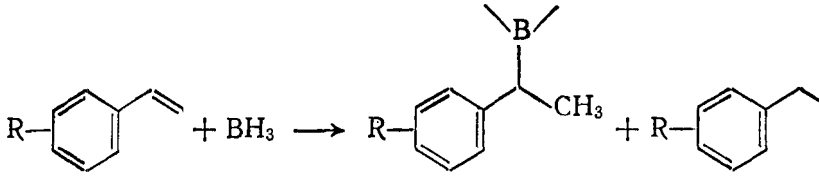
* Нестабилен в условиях реакции.



(35)

(A) (B)

X	Me	OMe	Cl
%(B)	50	86	95



(36)

(A) (B)

При R = H	R		OMe	Cl	CF_3	NO_2
(A) : (B) = 19 : 81	%(A) : (B)	*o*-	14 : 86	26 : 74	38 : 62	—
		м-	19 : 81	30 : 70	32 : 68	37 : 63
		n-	7 : 93	27 : 73	34 : 66	—

14.2.3.3. Механизм гидроборирования комплексом боран-ТГФ

При исследовании и обсуждении механизма гидроборирования необходимо учитывать резкое повышение скорости реакции в электронодонорных растворителях (например, эфирах) по сравнению с реакцией в газовой фазе.

В растворе возможны три реакции присоединения {схемы (37)—(39)}; пять равновесий мономер-димер {схемы (40)—(44)} и три обменные реакции {схемы (45)—(47)} [75, 85].

При этом можно пренебречь равновесными обменными реакциями типа (48) и реакциями присоединения с участием димеров [16]. В приведенных схемах не учитываются роль растворителя (как молекулы-донора) и разнообразные равновесные процессы, включающие образование и диссоциацию комплексов. Наличие такого большого числа равновесных реакций делает почти невозможным детальное исследование кинетики процесса.

На основании изучения стереохимии продуктов гидроборирования замещенных циклогексенов и стиролов было предложено, что реакция протекает через четырехцентровое переходное состояние и что направленность подхода к двойной связи и региоспецифичность присоединения в значительной степени определяется электронными и стерическими факторами [86]. Впоследствии были получены данные, подтвердившие это.

Проведены два исследования по гидроборированию замещенных стиролов бораном в эфирных растворителях [84а, б], результаты которых существенно различаются между собой [75]. Авторы первой работы [84а] проводили гидроборирование в диглиме и установили линейную зависимость $\log(\beta\text{-атака}/\alpha\text{-атака})$ от σ^+ с наклоном —0,7. В другой работе [84б] использовали большой избыток комплекса боран-ТГФ и наблюдали линейную зависимость $\log \kappa/\kappa_0$ от σ со значениями ρ 1,2 и 0,5 для атаки бором α-углеродного атома соответственно в *п*- и *м*-замещенных стиролах. Условия проведения реакций в этих двух исследованиях столь различны, что прямое сопоставление полученных результатов оказывается невозможным.

Реакции дисиамилборана с алкенами имеют первый порядок по димеру борана [87], а реакции комплекса хлорборан-ТГФ — первый порядок по хлорборану [88]. Такой порядок реакций отражает состояние гидроборирующего агента в ТГФ. Удовлетворительная корреляция σ с $\log(\beta\text{-атака}/\alpha\text{-атака})$ с $\rho = -0{,}65$ наблюдалась для реакций комплекса хлорборан-ТГФ с замещенными стиролами [88].

Реакции присоединения

$$\text{Алкен} + BH_3 \xrightarrow{\kappa_1} RBH_2 \qquad (37)$$

$$\text{Алкен} + RBH_2 \xrightarrow{\kappa_2} R_2BH \qquad (38)$$

$$\text{Алкен} + R_2BH \xrightarrow{\kappa_3} R_3B \qquad (39)$$

Равновесие мономер-димер

$$RBH_2 + BH_3 \rightleftarrows RHBH_2BH_2 \qquad (40)$$

$$R_2BH + BH_3 \rightleftarrows R_2BH_2BH_2 \qquad (41)$$

$$2RBH_2 \rightleftarrows RHBH_2BHR \qquad (42)$$

$$RBH_2 + R_2BH \rightleftarrows RHBH_2BR_2 \qquad (43)$$

$$2R_2BH \rightleftarrows R_2BH_2BR_2 \qquad (44)$$

$$BH_3 + R_3B \rightleftarrows RBH_2 + R_2BH \quad (45)$$

$$2RBH_2 \overset{K_{дп}}{\rightleftarrows} R_2BH + BH_3 \quad (46)$$

$$2R_2BH \rightleftarrows R_3B + RBH_2 \quad (47)$$

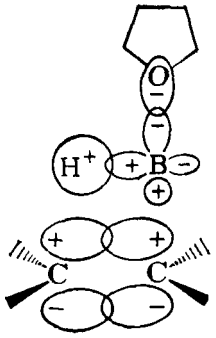
$$3R_2BH_2BR_2 \rightleftarrows 2R_2BH_2BHR + 2BR_3 \quad (48)$$

Первое присоединение борана к тетраметилэтилену в ТГФ протекает быстро, затем гидроборирование замедляется. Поэтому данный процесс изучался подробно для получения однозначной информации о реакции (37) [75, 81а]. Гидроборирование имеет первый порядок по борану и по алкену, с константой скорости второго порядка, равной 1,48 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 25 °С; $\Delta H^{\neq} = 38{,}5 \pm 1{,}7$ кДж·моль$^{-1}$ и $\Delta S^{\neq} = -113 \pm 4$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Результаты изучения кинетических изотопных эффектов $^1H/^3H$ и $^{10}B/^{11}B$, а также стереохимические данные согласуются с несимметричным четырехцентровым переходным состоянием. Образование связей С—Н/С—В и разрыв связей В—Н/С=С должны протекать синхронно.

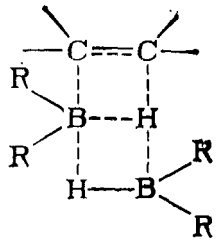
Наблюдаемый порядок реакции позволяет считать, что диборан не является реагирующей частицей, а диссоциация комплекса боран-ТГФ не служит лимитирующей стадией процесса. Активационные параметры исключают участие в реакции свободного борана и приписывают активную роль ТГФ в переходном состоянии, в котором молекула ТГФ лишь частично отошла от борана [85а].

Прямое циклоприсоединение В—Н к двойной углерод-углеродной связи запрещено по симметрии; необходимым требованиям отвечает искаженный треугольный комплекс [85а, 89]. Серьезным возражением против этого аргумента является то, что при этом игнорируется вакантная орбиталь бора, которая может превращать процесс из «запрещенного» в «разрешенный». В любом случае, эти соображения нельзя применить к реакции в ТГФ, где боран существует в виде тетраэдрического комплекса. Поэтому можно считать, что в начале реакции происходит частичное нуклеофильное замещение ТГФ одной из *p*-орбиталей π-электронной системы за счет противоположной доли той sp^3-орбитали атома бора, которая вовлечена в связывание с кислородным атомом ТГФ. Одновременно происходит образование связи между 1*s*-орбиталью водорода и другой *p*-орбиталью π-системы (8). Образованию такого переходного комплекса может предшествовать образование π-комплекса. Молекула ТГФ должна в конце концов либо освободиться от борана, либо мигрировать к орбитали бора, освобожденной атомом водорода.

Используя относительные значения скоростей реакций, можно определить κ_1 {схема (37)} для простых алкенов (например, для гексена-1 $\kappa_1 = 21$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$, для пентена-2 $\kappa_1 = 7{,}5$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$).



(8)



(9)

Ход изменения κ_1 и $^1H/^3H$ изотопных эффектов указывают на то, что переходное состояние становится более упорядоченным по мере уменьшения стерических затруднений ($\kappa_{1(H)}/\kappa_{1(T)}$ для монозамещенных алкенов равно 10,0—11,5, для дизамещенных алкенов 8,7—9,1, для 2-метилбутена-1 4,2, для тетраметилэтилена 3,4) [85а].

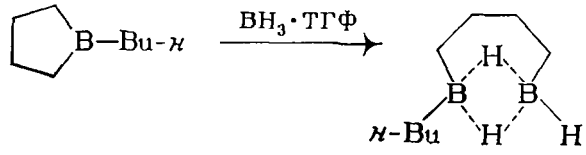
Для ряда алкенов установлено отношение κ_2/κ_1 {см. схемы (37), (38)}; κ_2 всегда больше κ_1 (для изученных случаев κ_2/κ_1 изменяется от 4,3 до 1,4) [85б]. Кроме того, для первичных и вторичных моноалкилборанов определены константы скорости диспропорционирования [$\kappa_{дп}$ прямой реакции (46)]. В случае первичных алкилборанов $\kappa_{дп} \approx 0{,}01\ \kappa_1$, для вторичных алкилборанов $\kappa_{дп} \approx 0{,}1\kappa_1$. Таким образом, преимущественное образование диалкилборанов по реакции комплекса боран-ТГФ с алкеном, когда мольное отношение равно 1 : 1 или меньше, осуществляется через последовательные реакции присоединения, а не путем чередования реакций присоединения-диспропорционирования. Повышение реакционной способности стерически незатрудненных моноалкилборанов может быть обусловлено снижением прочности комплекса с донором за счет стерических взаимодействий, а также увеличением электрофильности бора по сравнению с бораном. На это указывают расчеты по методу Хюккеля [85а].

Дальнейший ход реакции определяется реакционной способностью образующегося диалкилборана. В отличие от борана, моно- и диалкилбораны в эфирах существуют в димерной форме с водородными мостиками. В общем, чем больше алкильная группа и чем больше алкильных групп связано с бором, тем больше образуется димера (хотя дитексилборан существует в виде мономера из-за стерических взаимодействий [17]). Определены константы равновесий (40)—(44) для Pr-*н* и Pr-*изо* при 25 °С в ТГФ. Во всех случаях присутствует значительное количество мономера, вследствие чего диалкилборан может реагировать как в форме димера, так и мономера. Результаты, полученные в газовой фазе, показали, что мономерный боран реагирует с алкенами значительно быстрее, чем диборан, и можно ожидать, что алкилбораны также реагируют в мономерной форме, если таковая вообще при-

сутствует [75]. Многие диалкилбораны, используемые в качестве реагентов, существуют, однако, исключительно в виде димеров и реагируют как таковые, возможно через переходное состояние типа (9). Моноалкилбораны могут реагировать с переносом как мостиковых, так и концевых водородных атомов, однако в настоящее время нет данных, позволяющих определить, какие именно атомы участвуют в реакции.

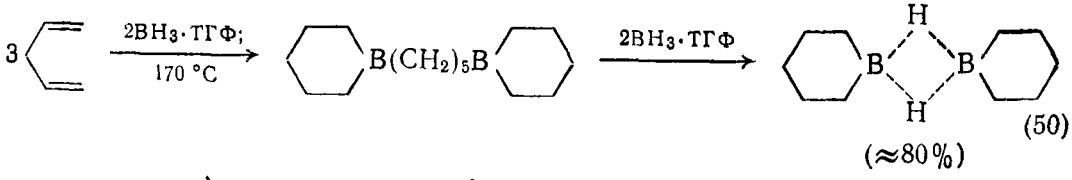
14.2.3.4. Гидроборирование диенов, алкинов и алленов комплексом боран-ТГФ

Реакции комплекса боран-ТГФ с 1,3-, 1,4- и 1,5-диенами рассмотрены в [4, 65]. В силу чрезвычайной легкости раскрытия циклической системы боролана {схема (49)} состав продуктов реакции с бораном в ТГФ сильно зависит от соотношения реагентов, как показано на схеме (27) в разд. 14.2.2.4.

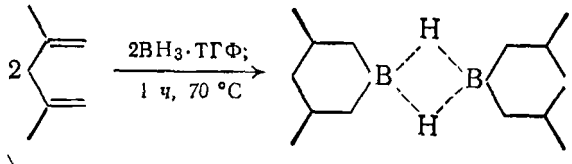


(49)

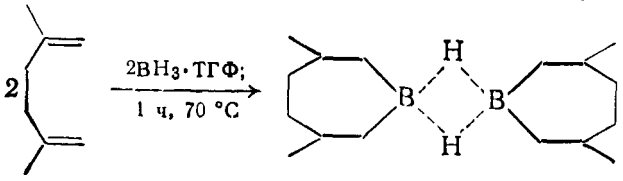
Пентадиен-1,4 реагирует с комплексом боран-ТГФ, давая смесь веществ, при нагревании которых получают гантелевидное диборное соединение {схема (50)}. В отличие от *B*-алкилбороланов последующая обменная реакция с бораном приводит в результате быстрого обмена к бисборинану. Гидроборирование 2,4-диметилпентадиена-1,4 дает исключительно бис(3,5-диметил)боринан, который не изомеризуется {схема (51)} [65, 90]. Аналогичная реакция с 2,5-диметилгексадиеном-1,5 приводит к бис(3,6-диметил)борепану {схема (52)} [90]. Эти циклические диалкилбораны являются удобными селективными гидроборирующими агентами.



(50)
(≈80%)



(94%) (51)



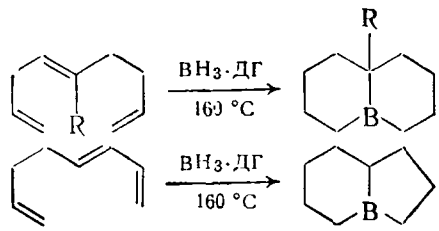
(75%) (52)

Таблица 14.2.10. Гидроборирование-окисление моноциклических диенов комплексом боран-ТГФ

Диен	Температура, °С	Образующиеся *цис*-диолы	Выход, %	Литература
Циклооктадиен-1,3	0	1,3- и 1,4- (23 : 77)	—	[90а]
	70	1,5-	75	[90а]
Циклооктадиен-1,5	0	1,4- и 1,5- (28 : 72)		[90б]
	65	1,5-	99	[90б]
(*Z*,*Z*)-Циклононадиен-1,5	0	1,4- и 1,5- (1 : 4)		[90а]
	70	1,5-	80	[90а]
(*Z*,*Z*)-Циклодекадиен-1,6	70	1,5-	82	[90а]

В разд. 14.2.2.4 описана реакция комплекса боран-ТГФ с циклооктадиеном-1,5, приводящая к 9-ББН. Продукты, полученные в результате гидроборирования-окисления различных диенов, приведены в табл. 14.2.10. Интересно, что (*Z*,*Z*)-циклодекадиен-1,3 дает *транс*,*цис*-декалинол-2, вероятно в результате гидридного переноса [94].

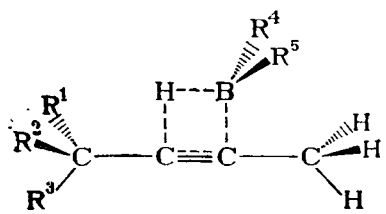
Реакции триенов с бораном обычно дают полимеры, которые при нагревании превращаются в циклические бораны {схемы (53)—(54)}.



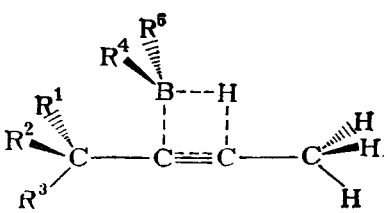
(53)

(54)

Гидроборирование нетерминальных алкинов комплексом боран-ТГФ при стехиометрическом количестве борана приводит в основном к (*Z*)-тривинилборану. В случае гексина-3 дигидроборирование идет примерно на 16% [4, 91а]. Регионаправленность реакции с алкинами сильнее зависит от размеров заместителей, чем в случае алкенов [91б] (табл. 14.2.11). Это обусловлено тем, что в переходном состоянии для линейных алкинов (**10а**) и (**10б**) имеет место большее взаимодействие групп, связанных с бором и углеродом, чем в случае соответствующих алкенов. Переходное состояние (10а) становится более предпочтительным по мере увеличения объема групп.



(10а)



(10б)

Моногидроборирование 1,2-дизамещенных алкинов можно проводить нагреванием с трибутилбораном до 170 °С. Последующий гидролиз образующегося соединения дает с высоким выходом соответствующий (*Z*)-алкен [92]. К сожалению, этот метод нельзя использовать для гидроборирования терминальных алкинов. Последние реагируют с комплексом боран-ТГФ с образованием 1,1-дибориль ных полимеров, последующее окисление которых в щелочной среде приводит к насыщенным спиртам. 1,1-Диборилалканы, являющиеся полезными полупродуктами для синтеза, можно получить с хорошим выходом из диалкилборанов (см. ниже).

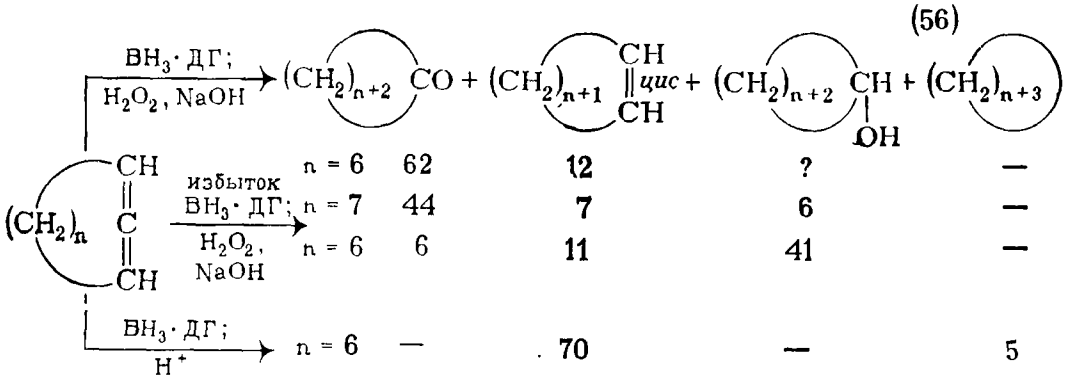
Монозамещенные аллены реагируют с бораном, давая в основном продукты присоединения в 1,3-положения {схема (55)}.

$$RCH{=}C{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O_2,\ NaOH]{BH_3\cdot ТГФ;} \underset{\text{основной продукт}}{RCHCH_2CH_2OH} + \underset{(2—28\%)}{RCH_2CHCH_2OH} \quad (55)$$

$R = H,\ C_4H_9,\ Ph$

В случае циклических алленов со средним размером кольца бор присоединяется главным образом к центральному углеродному атому алленовой системы {схема (56)} [93]. Высокая реакционная способность циклических алленов по отношению к борану

(56)



проявляется в том, что гидроборирование-окисление циклононатриена-1,2,6 дает циклононенон-6 в качестве основного продукта.

Таблица 14.2.11. Сопоставление гидроборирования алкинов и алкенов комплексом BH_3-ТГФ

R	% атаки в α- и β-положениях			
	$RC{\overset{\alpha}{\equiv}}C{\overset{\beta}{}}Me$		$R\overset{\alpha}{C}H{=}\overset{\beta}{C}HMe$	
	(α)	(β)	(α)	(β)
н-Pr	40	60	46	54
изо-Pr	25	75	43	57
трет-Bu	21	79	42	58
Ph	74	26	85	15

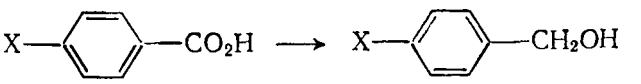
14.2.3.5. Реакции с карбоновыми кислотами и их производными

Боран восстанавливает многие кислородсодержащие функциональные группы. Из этих реакций, по-видимому, наиболее важной является восстановление карбоксильной группы [9, 9а] {схема (57)}. Многие из полученных ранее результатов обобщены в [95].

$$3RCO_2H + 3BH_3 \xrightarrow{0\,^\circ C} 3H_2 + (RCH_2OBO)_3 \xrightarrow{H_2O} 3RCH_2OH \qquad (57)$$

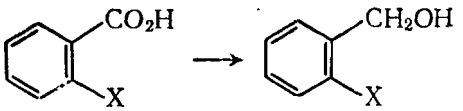
Хотя для восстановления карбоновых кислот широко используются такие сильные восстановители, как алюмогидрид лития или триметоксиалюминийгидрид лития, однако эти реагенты восстанавливают почти все органические функциональные группы. Боран-ТГФ быстро и количественно восстанавливает как ароматические, так и алифатические кислоты (но не их соли) при 25 °С и ниже. Алифатические кислоты восстанавливаются быстрее ароматических; гладко протекает восстановление дикарбоновых кислот, таких как адипиновая, и стерически затрудненных, например адамантан-1-карбоновой кислоты. Наличие в молекуле гидроксильных или аминогрупп не изменяет хода реакции; так, салициловая кислота восстанавливается до *о*-гидроксибензилового спирта с выходом 92%, а *п*-аминобензойная кислота — до *п*-аминобензилового спирта с выходом 80%. Восстановление протекает селективно, некоторые примеры приведены на схемах (58)—(64) (THP — тетрагидропиранильная защита) [9, 9а]. Совершенно очевидно, что восстановление карбоксильной группы комплексом боран-ТГФ можно проводить избирательно, поскольку сложные эфиры, лактоны, амиды, нитрилы, алкил- и арилгалогениды, нитросоединения и даже кетоны не затрагиваются в этих условиях.

Мягкие условия и селективность делают этот реагент незаменимым при восстановлении карбоксильных групп в сложных природных соединениях. Реагент был использован при определении структуры сложного полисахарида — альгиновой кислоты [96]. Успешно проведено специфическое восстановление карбоксильных групп в белках [97].



(58)

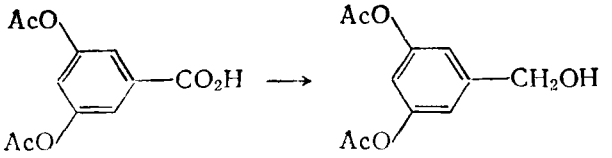
X = NH_2 (80%) [95]; NO_2 (94%) [95]; CN (82%) [95]; COPh (59%) [95a]



(59)

X = OH (92%) [95]; I (92%) [95]; Br (93%) [95]

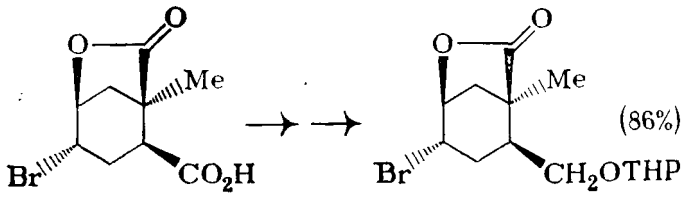
$$EtO_2C(CH_2)_4CO_2H \longrightarrow EtO_2C(CH_2)_5OH\ (88\%)\ [95] \qquad (60)$$



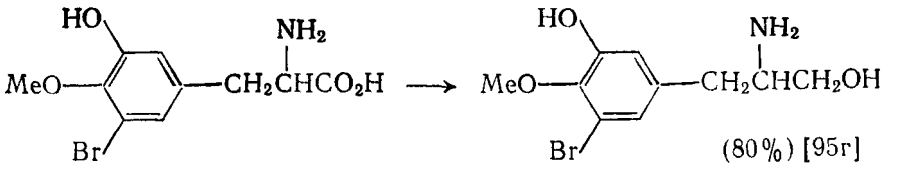
(61)

(66%) [95б]

$MeCO(CH_2)_2CO_2H \longrightarrow MeCO(CH_2)_3OH$ (60%) [95а] (62)

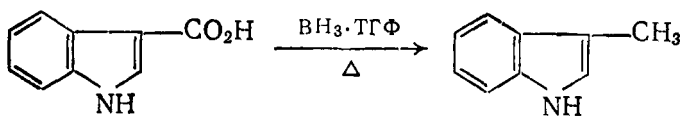


(86%) (63)[95в]

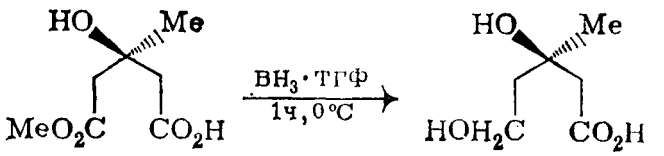


(80%) [95г] (64)

В большинстве случаев, если не во всех, комплекс боран-ТГФ имеет несомненные преимущества перед алюмогидридом лития при восстановлении карбоксильных групп, особенно если в молекуле имеются другие функциональные группы (галогены, силилоксигруппы [9а] и т. д.). Существуют, однако, определенные ограничения. Реакционная способность карбоксильных групп по отношению к комплексу боран-ТГФ приблизительно та же, что и у алкенов [95], и поэтому часто трудно обеспечить селективность при восстановлении веществ, содержащих обе указанные группировки. Вопрос селективности восстановления альдегидной и карбоксильной групп, по-видимому, еще не рассматривался, но маловероятно, что преимущественно будет восстанавливаться карбоксильная группа. Карбоксильную группу можно восстанавливать до метильной, если в соответствующем положении молекулы находится электронодонорная группа {схема (65)} [9а]. Аналогично протекает восстановление кетонов и альдегидов, содержащих электронодонорные группы, которое рассмотрено ниже (см. разд. 14.2.3.6).



(65)



(66)

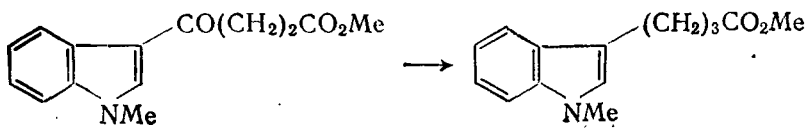
При восстановлении сложных систем иногда получаются необычные и неожиданные результаты. Чрезвычайно удивительный

пример представлен на схеме (66). В этом случае селективно восстанавливается эфирная группа в присутствии карбоксильной группы [98]. Этот результат несомненно обусловлен наличием гидроксильной группы, так как после ее ацетилирования реакция идет по обычному направлению и селективно восстанавливается карбоксильная группа. Можно предположить, что в ходе реакции образуется циклический интермедиат, способный к внутримолекулярному переносу гидрида на эфирную группу, чем и объясняется необычная направленность восстановления. Некоторые другие нетипичные примеры восстановления описаны в [9а].

$$2(RCO_2)_3B \longrightarrow [(RCO_2)_2B]_2O + (RCO)_2O \qquad (67)$$

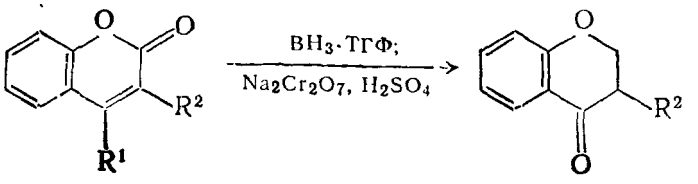
Механизм восстановления не установлен. Кислоты алифатического ряда быстро реагируют с бораном, в результате чего выделяется водород и образуются ацилоксибораны. Алифатические кислоты дают триацилоксибораны, которые легко разлагаются по схеме (67). В то же время бензойная кислота легко реагирует с бораном в ТГФ только до дибензоилоксиборана, довольно стабильного в этом растворителе [99]. Это соединение считается перспективным для использования в качестве селективного восстанавливающего агента. Ацилоксибораны представляют собой смешанные ангидриды, и благодаря дефициту электронов у атома бора, восстановление карбонильной группы должно проходить особенно легко. Ранее полагали, что триацилоксибораны являются восстановленными соединениями, но в настоящее время это предположение представляется сомнительным [99]. Как выяснилось [100], моноацилоксибораны легко претерпевают внутреннее восстановление. Капроновый и бензойный ангидриды быстро восстанавливаются до спиртов; выход последних составляет соответственно 94 и 82% [99], хотя восстановление, по-видимому, протекает медленнее, чем в случае соответствующих кислот [100]. Как алифатические, так и ароматические циклические ангидриды восстанавливаются до диолов бораном, генерируемым *in situ* [101].

Большинство эфиров ароматических кислот и лактонов почти совсем не реагируют с комплексом боран-ТГФ [32], однако при наличии электроноакцепторной группы медленное восстановление может происходить [102]. Эфиры алифатических кислот и лактоны восстанавливаются медленно (за 12—24 ч при 0 °С); применение в синтезе нашло лишь восстановление лактонов. Восстановление сложноэфирной группы можно ингибировать добавлением в реакционную среду этилацетата. Этот способ был применен для очень трудно осуществимого другим путем селективного восстановления, представленного на схеме (68) [103].



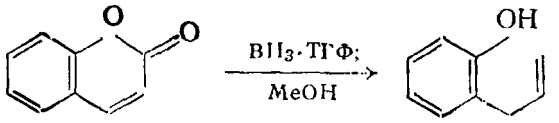
(68)

Восстановление лактонов может давать либо циклические полуацетали [104а], либо (при избытке борана или в присутствии трифторида бора) простые эфиры [104б]. Кумарины и хромоны легко подвергаются дезоксигенированию с образованием необычных и полезных продуктов {схемы (69)—(73)}.

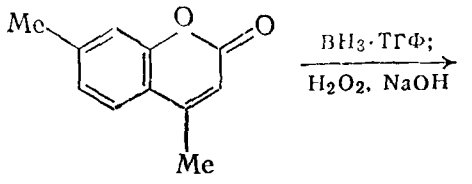


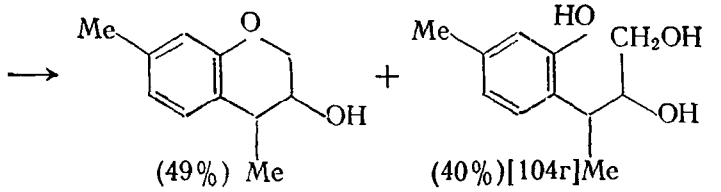
(69)

($R^1 = H$, OH, $R^2 = Ph$, 25%; $R^1 = OH$, $R^2 = CH_2Ph$, 25%) [104в]

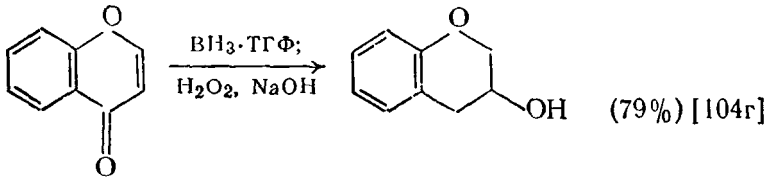


(90%) [102] (70)

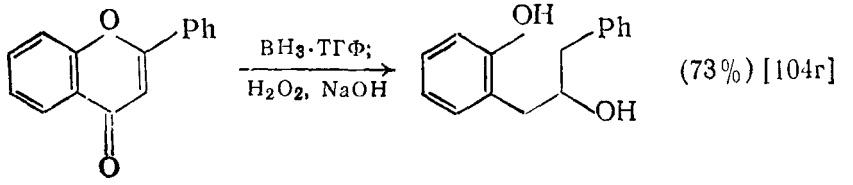




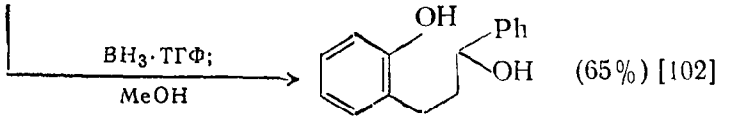
(49%) Me (40%)[104г]Me (71)



(79%) [104г] (72)



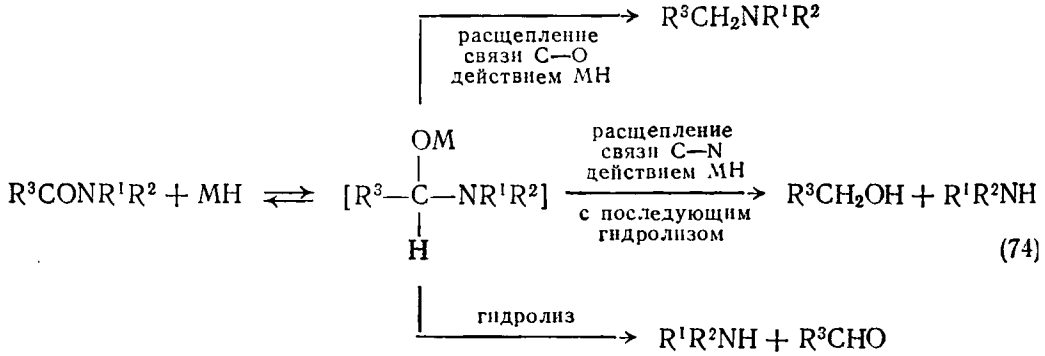
(73%) [104г] (73)



(65%) [102]

Восстановление амидов действием гидридных агентов может приводить к аминам, альдегидам или спиртам {схема (74)}; эти результаты получены с использованием борана, диспамилборана и 9-ББН. Два последних соединения лучше всего применять для третичных амидов (см. ниже).

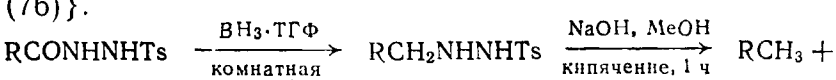
Комплекс боран-ТГФ восстанавливает первичные, вторичные и третичные амиды до аминов с прекрасным выходом (80—85%); реакция идет с расщеплением связи C—O и быстро {схема (74)} [105]. Третичные и вторичные амиды гладко восстанавливаются при комнатной температуре (хотя обычно реакционную смесь кипятят в течение 1 ч). Первичные алифатические амиды кипятят в течение 2 ч, первичные ароматические амиды — в течение 8 ч. Для выделения амина продукт нагревают до кипения с концентрированной HCl с одновременной отгонкой ТГФ.



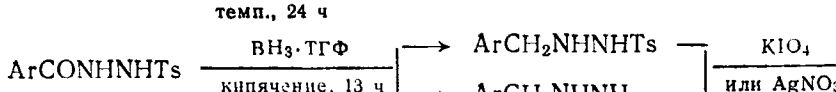
(74)

Реакция с третичными амидами идет при наличии разветвления у α-углеродного атома и замедляется, когда с атомом азота связаны объемистые группы. Восстановление можно проводить в присутствии сложноэфирной, галогенной, сульфонильной, трифторметильной, карбаматной и *N*-бензильной групп. Алюмогидрид лития восстанавливает все эти группы. В обзоре [9а] приведены амиды, восстановленные с помощью комплекса боран-ТГФ. Отметим, что реакцию нельзя использовать для амидов α,β-непредельных кислот из-за конкурирующего присоединения по двойной связи.

К этому же типу реакций относится восстановление бораном *N*-ацил-*N'*-тозилгидразинов, приводящее к *N*-алкил-*N'*-тозилгидразинам с высоким выходом [106]. При обработке продуктов реакции (без очистки) основанием получаются алканы с выходом 60% {схема (75)}. В целом, процесс представляет собой удобный метод восстановления карбоновых кислот до алканов. Реакция борана с *N*-ароил-*N'*-тозилгидразинами протекает в основном иначе и приводит к гидразинам. Однако при окислении смеси продуктов получают около 40% соответствующего алкана {схема (76)}.



(75)



(76)

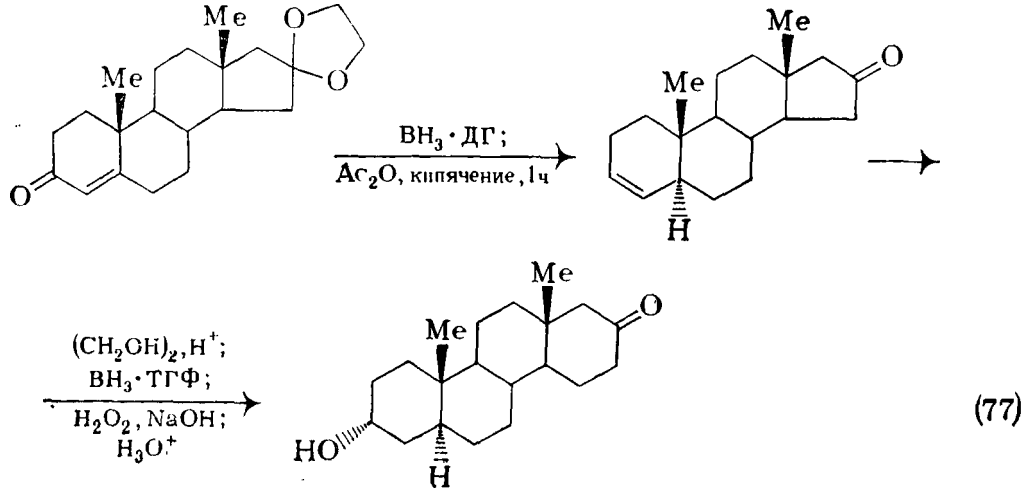
Нитрилы восстанавливают кипячением с избытком комплекса боран-ТГФ до соответствующих аминов (после гидролиза проме-

жуточных боразолов) [32]. Интересно, что цианогидрины, производные ароматических альдегидов, восстанавливаются до соответствующих β-аминоспиртов [107]. Эта реакция представляет общий метод синтеза производных 2-амино-1-фенилэтанола.

14.2.3.6. Реакции с альдегидами, кетонами и их производными

Кетоны и альдегиды легко восстанавливаются комплексом боран-ТГФ до ди- или триалкоксиборанов [1—4, 9, 9а], гидролиз которых дает с высоким выходом спирты. Однако эти соединения легко восстанавливаются и под действием такого мягкого агента, как тетрагидроборат натрия, и потому боран обычно не используется. Стереоспецифичность восстановления циклических кетонов с комплексом боран-ТГФ значительно ниже, чем при действии алкилборанов — прекрасных реагентов для стереоспецифического синтеза циклических спиртов.

Циклические α,β-непредельные кетоны дают с выходом 50—70% 1,2-диолы (*транс*-изомер является преобладающим или единственным компонентом) [9а]. Промежуточными продуктами этой реакции служат борорганические соединения, имеющие кислород в β-положении относительно бора. Поэтому при нагревании образовавшихся интермедиатов с уксусным ангидридом протекает региоспецифическое элиминирование и образуется один алкен [108а]. Реакция использована в синтезе труднодоступных стероидов [108а] {схема (77)}. При действии 1 моль-экв борана и последующем нагревании продукта с уксусным ангидридом получают 1,3-диен [108б].

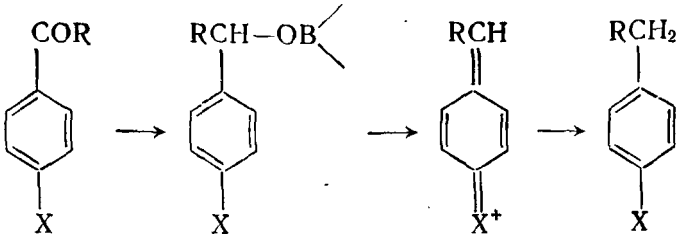


(77)

Альдегиды и кетоны, имеющие определенные электронодонорные заместители, можно восстанавливать комплексом боран-ТГФ не до спиртов, а до соответствующих метиленовых соединений

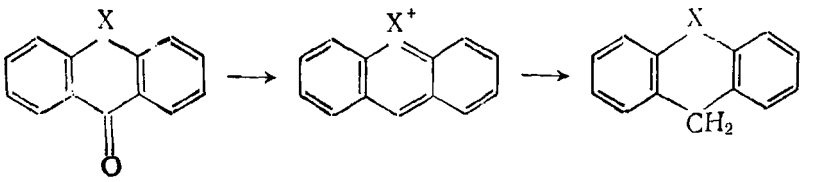
[9a, 109]. Механизм реакции неясен. Предполагают, что при этом происходит разрыв связи C—OB< промежуточного продукта восстановления с образованием положительно заряженных частиц, которые быстро восстанавливаются. Расщепление должно облегчаться кислотами Льюиса, а восстановление — гидридом металла. Действительно, эти реакции ускоряются в присутствии трифторида бора или тетрагидробората натрия. Реакция представляет мягкий метод отщепления кислорода (дезоксигенации). Метод широко применяется в синтезе, в том числе при восстановлении интермедиатов в синтезе порфиринов [110]. На схемах (78)—(81) приведено несколько типичных реакций восстановления и их возможные механизмы.

К этому же типу относится восстановительное расщепление ацеталей [111], имидазолидина и оксазолидинов [112] комплексом боран-ТГФ. Предполагается, что вначале происходит расщепление связи C—O под действием кислоты Льюиса, после чего следует восстановление. На схемах (83)—(89) приведены примеры реакций и возможный механизм этих процессов. Тиазолидины, по-видимому, стабильны в этих условиях.



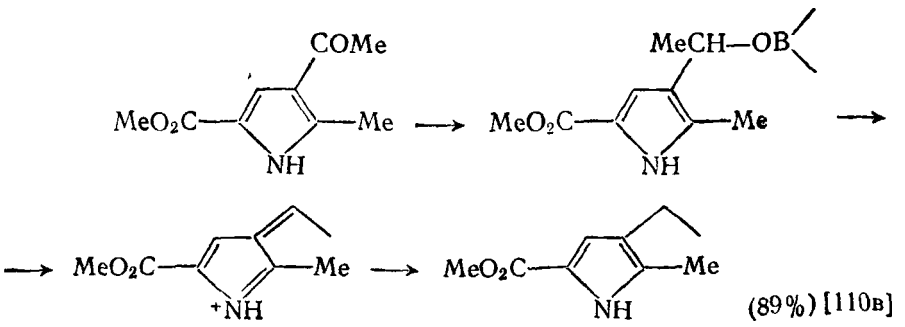
(78)

X = OMe, R = Me (88%) [110a]; X = NMe_2, R = H (95%) [109]



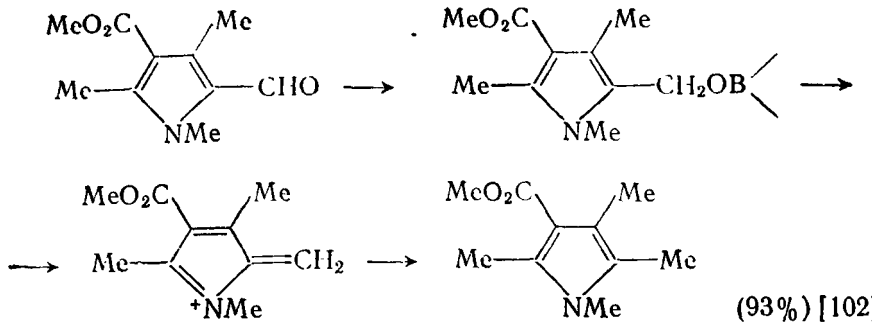
(79)

X = O, S (100%) [110б]



(80)

(89%) [110в]

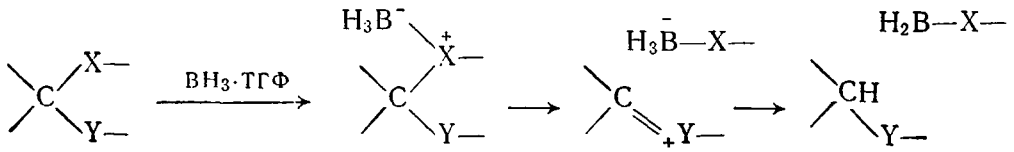


(81)

(93%) [102]

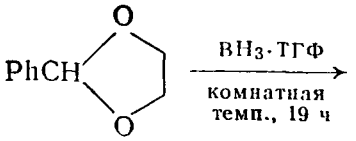
Имины легко восстанавливаются комплексом боран-ТГФ до аминов, однако реакция мало изучена, поскольку для этого обычно используют тетрагидроборат натрия и цианогидроборат натрия — более мягкие и более селективные реагенты. Гидразоны устойчивы к действию борана в диглиме. Однако в растворе, насыщенном безводным хлоридом водорода, с хорошим выходом получаются 1,2-диалкилгидразины (в виде моно- и дигидрохлоридов). Реакцию можно проводить со смесью карбонильного соединения и гидразина; при этом конденсация и восстановление происходят одновременно. Реакция применима для большого числа кетонов и альдегидов, можно использовать метилгидразоны или бензилгидразоны [113]. Механизм реакции {схема (82)} неясен. По-видимому, восстановление осуществляется хлорборанами, которые комплексуются с гидразонами, особенно в растворителе.

$$Me_2CO + PhCH_2NHNH_2 \xrightarrow[HCl]{BH_3\cdot ДГ} Me_2CHNHNHCH_2Ph\cdot HCl \qquad (82)$$

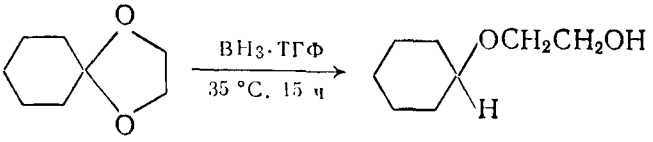


(83)

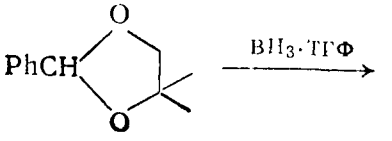
$$PhCH(OMe)_2 \xrightarrow[\text{комнатная темп., 24 ч}]{BH_3\cdot ТГФ} PhCH_2OMe \quad (100\%)\ [111] \qquad (84)$$



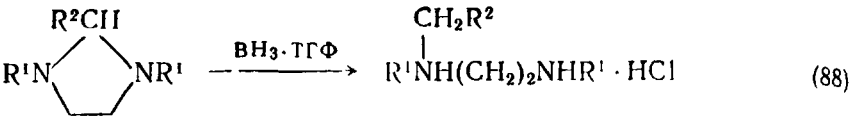
(85)



(90%) [111] (86)

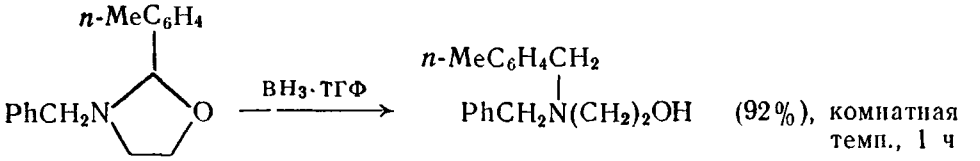


(87)



(88)

$R^1 = R^2 = Ph$ (66%) [112], комнатная темп., 3 ч
$R^1 = CH_2Ph$, $R^2 = Ph$ (81%) [112], комнатная темп., 3 ч
$R^1 = Ph$, $R^2 = CHMePh$ (88%) [112], комнатная темп., 1 ч

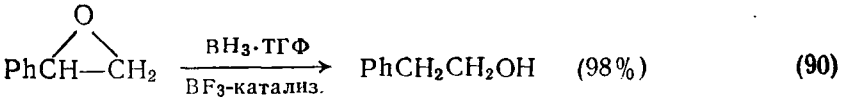


(89)

Восстановление оксимов комплексом боран-ТГФ с последующим кислотным гидролизом служит удобным методом синтеза *N*-монозамещенных гидроксиламинов [32, 114а]. Однако оксимы диарилкетонов инертны в этих условиях. Простые эфиры и ацетаты оксимов легко восстанавливаются при комнатной температуре, давая после гидролиза с прекрасным выходом амины [115].

14.2.3.7. Восстановление эпоксидов комплексом боран-ТГФ

При восстановлении эпоксидов комплексом боран-ТГФ образуется сложная смесь продуктов [32]. Однако при добавлении каталитических количеств борогидрида натрия или трифторида бора реакция протекает гладко и гораздо быстрее. В случае стиролоксида в присутствии трифторида бора в качестве катализатора реакция высоко региоспецифична {схема (90)} [116].



(90)

14.2.3.8. Реакции с солями нитросоединений

Нитрогруппа инертна по отношению к комплексу боран-ТГФ. Однако соли аци-нитросоединений легко восстанавливаются этим реагентом с образованием гидроксиламинов {схема (91)} [76]

$$RCH{=}NO^-M^+ \longrightarrow RCH_2NHOH \qquad (91)$$

14.2.3.9. Реакции боранов с металлорганическими соединениями

Реагенты Гриньяра реагируют с дибораном с образованием неидентифицированных интермедиатов, которые при окислении превращаются в спирты [117]. Реакция идет как с ароматическими, так и с алифатическими производными и, как полагают, с сохранением конфигурации. Этим методом можно получать фенолы

из ароматических ртутьорганических соединений [118]. Для синтеза фенолов (с выходом около 80%) из арилхлоридов можно использовать реакцию с металлическим литием с последующим окислением образовавшегося органоборана {схема (92)} [119]. Описаны реакции борана с арилталлийтрифторацетатами [120].

$$ArCl + Li + B_2H_6 \longrightarrow ArB\!\!\left\langle \right. \xrightarrow{[O]} ArOH \qquad (92)$$

14.2.4. РЕАКЦИИ ДРУГИХ ПРОИЗВОДНЫХ БОРАНА

14.2.4.1. Боран-диметилсульфид

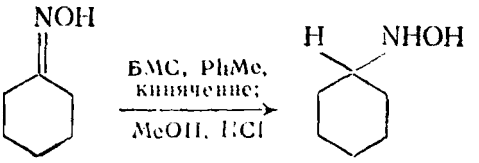
Комплекс боран-диметилсульфид (БМС) выпускается промышленностью. В силу своеобразия химических и физических свойств он имеет определенные преимущества как лабораторный реагент перед комплексом боран-ТГФ [29, 30, 35, 121, 123]. Эти преимущества следующие: (1) мольная концентрация борана в БМС в десять раз выше, чем в растворе комплекса боран-ТГФ; (2) БМС растворим и устойчив в большом числе растворителей, вследствие чего реакции можно проводить в растворителях, обычно непригодных для других борановых реагентов; (3) БМС устойчив на холоду и относительно инертен по отношению к воде.

БМС является весьма удобным гидроборирующим агентом [35, 121]. Реакцию можно проводить в диэтиловом эфире, гексане, толуоле, дихлорметане или этилацетате при температуре 25 °С и выше; для полного завершения гидроборирования циклогексена, норборнена и 1-метилциклопентена требуется кипячение реакционной смеси в гексане в течение 1 ч. Независимо от используемого растворителя, регио- и стереоспецифичность точно такая же, как и в случае гидроборирования алкенов посредством комплекса боран-ТГФ.

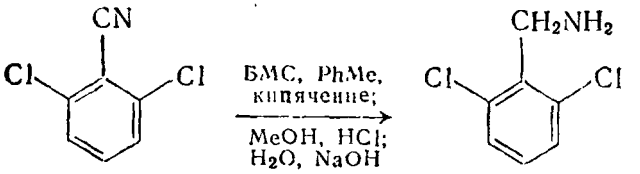
Алифатические карбоновые кислоты легко восстанавливаются под действием БМС (при 25 °С) до соответствующих спиртов с выходом 90—100 %. Кислоты ароматического ряда реагируют с БМС медленно; из бензойной кислоты в ТГФ через 4 ч получено только 40—50 % бензилового спирта [122, 123]. Добавление к реакционной смеси триметоксиборана вызывает резкое ускорение восстановления, и, например, бензойная кислота полностью восстанавливается $\approx$ за 1 ч. Роль триметоксиборана пока не ясна. Вероятно, он препятствует образованию стабильных промежуточных продуктов, возможно дибензоилоксиборана или продуктов его дисмутации. Многие функциональные группы (хлор-, бром-, иод-, гидрокси-, амино-, нитро- и сульфонильная) не затрагиваются БМС в указанных условиях.

БМС использовали [36] для восстановления оксимов до гидроксиламинов, нитрилов и первичных амидов — до соответствующих

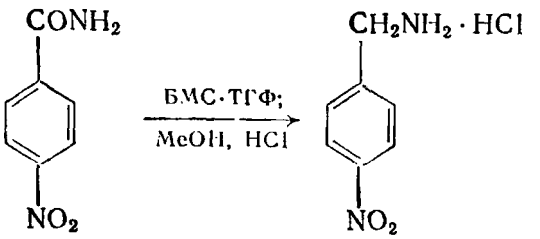
аминов, а сложных эфиров — до спиртов. Эти реакции приведены на схемах (93) — (96).



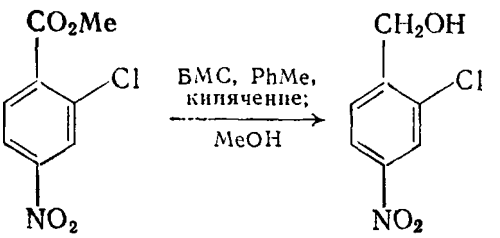
(65%) (94% для сырого продукта) (93)



(64%) (94)



(72%) (95)



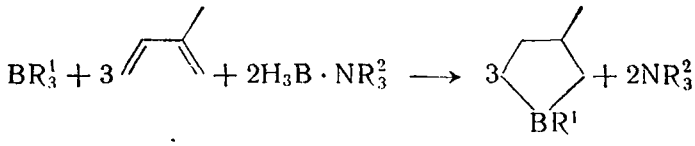
(95%) (96)

14.2.4.2. Комплексы боран-амин

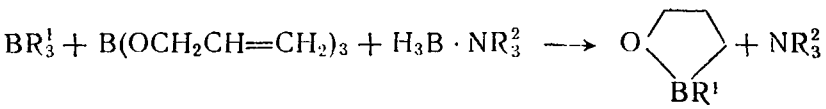
В табл. 14.2.4 (см. разд. 14.2.1.2) приведены некоторые свойства выпускаемых промышленностью комплексных соединений боран-амин. Их стабильность, простота обращения с ними, растворимость в очень большом числе растворителей (см. тот же раздел) дают возможность использовать эти соединения как удобные источники борана. Растворимость в воде — чрезвычайно важное свойство, поскольку дает возможность проводить мягкое восстановление в водных средах. Еще более удивительным свойством является стабильность многих комплексов в водных кислых растворах, благодаря чему открываются новые возможности по сравнению с тетрагидроборатами. Некоторые химические свойства боран-аминов рассмотрены в обзоре [36].

Различные комплексы боран-амин используют для гидроборирования алкенов [124], однако эти реакции протекают при высоких температурах, что может привести к изомеризации образующегося борана. Комплекс боран-пиридин гидроборирует алкены в диглиме при 100 °С [124в]. Проведено специфическое присоединение к диенам и триенам [124а, 125, 126]. В частности, гидроборирование циклодекатриенов-1,5,9 комплексом боран-триэтил-

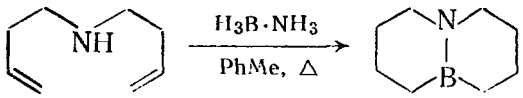
амин приводит к различным пергидроборафеналенам, однако это не самый удачный метод получения этих соединений [126]. Боран-амины реагируют со смесью триалкилборана и диена (аллилбората), давая бороланы {схемы (97), (98)}. Способность боран-амина образовывать циклические органобораны (вероятно, за счет небольших количеств борана, что способствует процессу циклизации, а не полимеризации) использована для получения боразотных гетероциклических соединений {схемы (99), (100)} [127, 128]. Соединение типа пропеллана образуется в результате тройного гидроборирования гидрохлорида триаллиламина {схема 100)} [128].



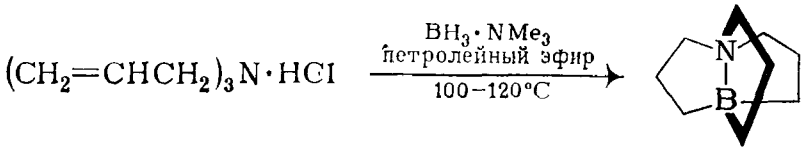
(97)



(98)



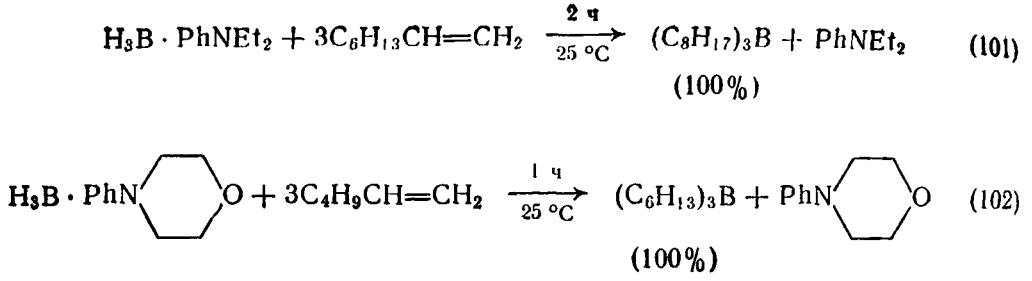
(99)



(100)

Реакции боран-аминных комплексов с тризамещенными алкенами при 120 °С протекают довольно гладко, однако в этих условиях может происходить *цис/транс*-изомеризация алкена. Кроме того (особенно при температуре около 140 °С и выше), протекает миграция бора по углеродной цепи [129].

Реакция комплекса боран-пиридин с алкенами в присутствии трифторида бора протекает за 4 ч лишь на 50 % и за 16 ч на 90 %. Комплекс боран-триметиламин гораздо менее активен [130]. Отмечается [36, 131], что комплексы аминов, имеющих меньшую основность или больший объем, более активны. Так, комплекс боран-2,6-лутидин нацело гидроборирует октен при кипячении в ТГФ за 2 ч. В тех же условиях с комплексом боран-пиридин реакция идет лишь на 25 %. Боран-*трет*-бутиламин реагирует с алкенами, имеющими концевую двойную связь, при 60°С [132]. Важно отметить, что комплексные соединения некоторых производных анилина количественно гидроборируют олефины с концевой двойной связью в течение 1—2 ч при 25 °С как в ТГФ, так и в бензоле. Особенно перспективными оказались стабильные комплексы боран-*N*-фенилморфолин и боран-*N,N*-диэтиланилин {схемы 101), 102)} [36].



Восстановление комплексами боран-амин функциональных групп почти не изучено. Боран-пиридин восстанавливает альдегиды до спиртов в бис(пропил-2-овом) эфире. Энергично протекает реакция между тем же реагентом и ацилхлоридами, хотя образующиеся продукты не охарактеризованы [133]. Боран-*трет*-бутиламин экзотермично реагирует в бензоле с бензальдегидом, давая бензиловый спирт (с выходом 91 %), а также восстанавливает бензохинон до гидрохинона (83 %) в диэтиловом эфире при комнатной температуре [134]. Интересно, что этот реагент восстанавливает бензоилхлорид до бензилового спирта (за 2 ч при 20 °С) с выходом 92 % [134]. По реакционной способности комплексы боран-амины в некотором отношении занимают промежуточное положение между комплексом боран-ТГФ и тетрагидроборатом натрия. В частности, они способны гидроборировать алкены, а также отдавать гидрид-ионы электронодефицитному центру.

Боран-*трет*-бутиламин устойчив и растворим в воде, поэтому его применение в качестве восстановителя весьма перспективно.

Восстановление кетонов комплексами боран-амин, полученными из морфолина, *N*-метилморфолина и триметиламина, исследовано как в неводной, так и в водной средах [135]. Эти комплексы обладают хорошей кинетической стабильностью в воде и смешанных водно-органических растворах. Особенно интересно, что в водной кислоте для скорости реакции получено выражение, включающее концентрацию протона {выражение 103)} [135а]. На основании расчетов показано, что при восстановлении боран-морфолином протонирование увеличивает реакционную способность карбонильной группы ацетона приблизительно в 10^{11} раз [135в]. Численные значения κ_1 и κ_2 {уравнение (103)} даны в табл. 14.2.12. Наблюдается удовлетворительная корреляция между соответствующими значениями $\log \kappa$ и значениями константы Тафта σ для восстановления метилалкилкетонов. Для ацетона $\Delta H_1^{\neq} = 46{,}0$ кДж · моль$^{-1}$, $\Delta S_1^{\neq} = -167$ Дж · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$; $\Delta H_2^{\neq} = 42{,}6$ кДж · моль$^{-1}$, $\Delta S_2^{\neq} = -109$ Дж · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$. В случае независимости протекания реакции от кислотности среды предложен циклический механизм, включающий комплекс боран-амин (согласующийся с активационными параметрами). Корреляция скоростей с константами Тафта σ для С-алкильных за-

Таблица 14.2.12. Константы скорости восстановления карбонильных соединений комплексом боран-морфолин при 25 °С

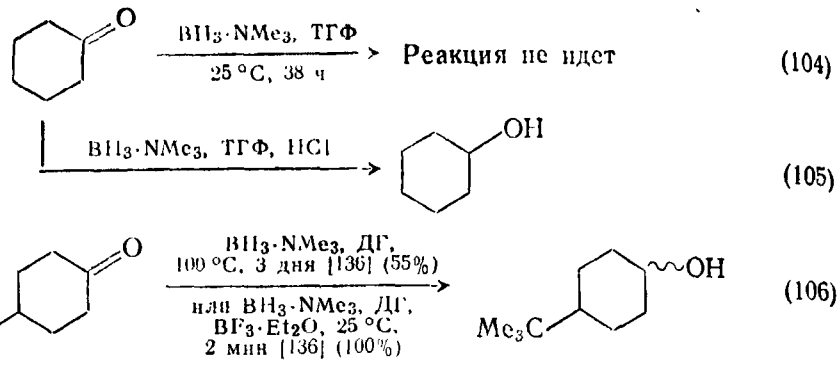
Соединение	$k_1 \cdot 10^3$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	k_2, л^2·моль$^{-2}$·с$^{-2}$	σ^*
п-$MeOC_6H_4CHO$	0,69	1,4	—
п-HOC_6H_4CHO	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,095	—
MeCOMe	0,096	0,46	0,0
MeCOEt	0,16	0,55	—0,10
$MeCOCMe_3$	**0,65**	0,90	—0,30

местителей в кетоне показывает, что образование связи бор-кислород, возможно, играет важную роль в переходном состоянии. На основании изотопных эффектов предполагают, что скорость реакции определяется атакой комплексом боран-амин протонированного карбонила, образующегося в быстром предравновесном состоянии [135в].

$$\frac{d[BH_3 \cdot NR_3]}{dt} = [BH_3 \cdot NR_3][RCOR]\{k_1 + k_2[H_3O^+]\} \qquad (103)$$

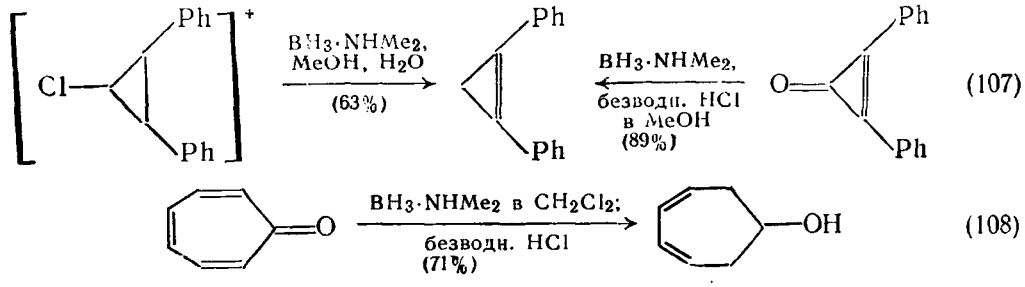
Скорость восстановления кетонов очень сильно возрастает при добавлении неорганических [131] или льюисовых кислот [136] {схемы (104)—(106)}. Такое заметное возрастание скорости делает боран-амины подходящими реагентами для восстановления кетонов, когда с другими гидридами получаются смеси веществ {схемы (107), (108)} [137]. Учитывая, что боран-амины легко обменивают протон на дейтерий, эта реакция (с $R_3N \cdot BD_3$) является удобным методом получения α-дейтерированных спиртов [138]. Циклогексанон восстанавливается под действием боран-аминов в ледяной уксусной кислоте за 1—2 ч [131].

При добавлении эфирата трифторида бора к эквимольному количеству комплекса борана с эфиром α-аминокислоты в ТГФ происходит восстановление эфирной группы при комнатной температуре в течение 1 ч [139]. Метиловые эфиры *L*-лейцина, *L*-фенилаланина и *L*-триптофана дают соответствующие спирты с выходами 95, 91 и 94 %; рацемизация если и идет, то в очень небольшой степени. Реакция гораздо мягче, чем восстановление аминокислот или их эфиров алюмогидридом лития [139] и, по-видимому, представляет один из лучших общих методов получения α-аминоспиртов. Пока неясно, является ли эта реакция специфичной для восстановления эфиров α-аминокислот или ее вообще можно использовать для восстановления эфиров.



Более 20 лет назад появилось сообщение [140а] о восстановлении оснований Шиффа комплексом боран-диметиламин в уксусной кислоте (в которой он растворим и разлагается очень медленно), но химики-органики не обратили внимания на эту реакцию и предпочитали пользоваться цианогидроборатом натрия. Такое невнимание трудно понять, поскольку выход продуктов обычно составляет 90—98 %. Меньший выход (около 80 %) наблюдался лишь при восстановлении оснований Шиффа, содержащих *п*-сульфонамидную группировку, в силу чувствительности продуктов к гидролизу. В этом случае не следует растворять основание в уксусной кислоте; его восстановление в виде суспензии протекает за несколько минут.

Органические соединения, содержащие хлор-, нитро-, амино-, сульфонамидную-, гидрокси-, метокси-, метоксикарбонильную и тиофенильную группы инертны по отношению к этому реагенту. Можно ожидать, что данный реагент не затрагивает и кетогруппы, но об этом нигде не говорится. В реакции участвуют все три



водородных атома борана, но реагент следует брать в небольшом избытке, поскольку возможно его частичное разложение под действием уксусной кислоты. В бензоле без добавки кислоты реакция идет медленно. Вероятно, кислота нужна для протонирования имина, благодаря чему он становится более доступным для атаки нуклеофильным восстановителем. И в этом случае боран-амин ведет себя аналогично гидридам металлов. Для восстановления иминов можно также использовать комплекс боран-триметиламин [140б]. При нагревании с избытком комплекса боран-триметиламин в уксусной кислоте получаются *N*-ациламины {схема (109)}.

Это в высшей степени необычная реакция, в которой уксусная кислота действует как ацилирующий агент. Подобное течение реакции можно объяснить тем, что образовавшийся вначале аминоборан реагирует с карбоновой кислотой (см. гл. 14.7), давая амид.

$$R^1CH{=}NR^2 \xrightarrow[AcOH,\ \Delta]{BH_3\text{-}NMe_3} R^1CH_2NR^2{-}Ac \qquad (109)$$

Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов комплексами боран-амин [141] проводят при комнатной температуре и pH 9—10. Таким методом из замещенных пировиноградных кислот в присутствии избытка аммиака получают α-аминокислоты [141].

Предпринимались попытки использовать комплексы борана с хиральными аминами для асимметричного восстановления. Эти реакции, протекающие с низкими выходами, описаны в [139]. В настоящее время наиболее перспективным в этом отношении представляется восстановление комплексом боран-(*R*)-(+)-α-метилбензиламин в присутствии эфирата трифторида бора. При восстановлении ацетофенона в диэтиловом эфире получен продукт с оптической чистотой ≈ 21 %. При —78 °C в ТГФ восстановление протекает количественно за 30 мин, но наблюдается лишь небольшое увеличение оптической активности продукта [139].

При перемешивании комплекса боран-триметиламин с тяжелой водой в кислой среде происходит быстрый обмен протонов, связанных с бором, на дейтерий. Такой обмен идет значительно быстрее, чем гидролиз, и через 6 ч он проходит на 98%, причем за это же время гидролизуется менее 6 % соединения [138]. Из синтезированного таким путем комплекса [$^2H_3$]боран-триметиламин действием метоксида натрия впервые получен бородейтерид натрия [142а]; действие трифторида бора дает [$^2H_6$]диборан (B_2D_6) [142б].

При действии на комплекс боран-триметиламин хлорида водорода [143а], бромида водорода [143а, 143б] или фторида водорода [143в] образуются соответствующие комплексы типа моногалогенборан-амин. Реакция с хлоридом ртути дает дихлорборандиметиламин.

В силу устойчивости, легкой растворимости и высокой восстанавливающей способности комплексы боран-амины используются в некоторых отраслях промышленности [36]. Они применяются при нанесении химических покрытий [144], поскольку большая стабильность ванны снижает стоимость процесса, а использование низких температур позволяет покрывать чувствительные термопласты проводящими металлическими пленками для последующего нанесения электрохимических покрытий. Чистота, электрические свойства и температура плавления этих пленок значительно превосходят свойства пленок, полученных другими методами. Боран-диметиламин можно использовать для получения серебряных

покрытий в тех случаях, когда непригодны растворы гипофосфита. Боран-амины широко применяются как антиоксиданты и стабилизаторы. Они чрезвычайно полезны в качестве добавок к топливам и используются как катализаторы полимеризации, а также в фотографии [36].

14.2.4.3. 2,3-Диметилбутил-2-боран (тексилборан)

Известно много важных реакций органоборанов, в которых только одна или две из трех групп, связанных с бором, мигрируют к соседнему акцепторному атому (см. гл. 14.3). Чтобы успешно использовать эти реакции, желательно иметь вещества типа R_2BX и RBX_2. Поэтому возникла необходимость синтезировать замещенные бораны XBH_2, в которых группа X легко доступна, но не ингибирует дальнейшее гидроборирование и имеет малую склонность к миграции. Кроме того, при гидроборировании диенов и алкинов бораном часто получаются полимерные продукты или смеси веществ, в то время как при использовании замещенных боранов такие реакции можно свести к минимуму и получить индивидуальные продукты, пригодные для использования в синтезе. Таким образом, для эффективного использования реакций органоборанов решающую роль играет правильный выбор гидроборирующих агентов XBH_2 и X_2BH.

2,3-Диметилбутен-2 легко реагирует с бораном, давая 2,3-диметилбутил-2-боран, известный под тривиальным названием тексилборан [1—4] (см. разд. 14.2.2.4). Соединение существует в виде димера, имеющего тенденцию отщеплять 2,3-диметилбутен-2 при стоянии. Поэтому реакции с его участием следует проводить при низких температурах. В присутствии большого избытка алкена образуется мономерный дитексилборан, свойства которого совершенно отличны от свойств тексилборана [17]. В этом разделе и далее для простоты изложения алкилбораны будут рассматриваться как мономеры, за исключением тех случаев, где димерная структура важна для понимания их реакций.

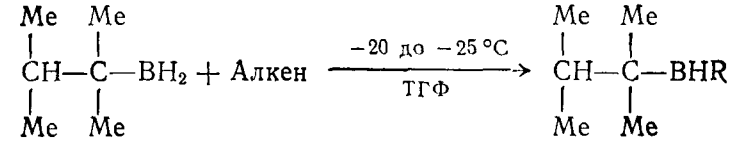
Тексилборан гидроборирует алкены и диены в эфирных растворителях с образованием ациклических и циклических органоборанов [145]; эти реакции широко используются в синтезе. Кроме того, хотя миграция алкильных групп от четырехвалентного бора к соседнему электронодефицитному центру аналогична перегруппировке Вагнера-Меервейна, однако чаще всего встречается следующий порядок миграции алкильных групп: первичные > вторичные > третичные, то есть он противоположен порядку, наблюдаемому при перегруппировке Вагнера-Меервейна (см. гл. 14.3). Существенно, что во многих реакциях третичная тексильная группа не мигрирует, а играет роль блокирующей группы, приводя к полному использованию мигрирующих алкильных групп. Реакции тексилборана рассмотрены в [74, 145].

Реакция тексилборана с 1 моль-экв монозамещенного терминального алкена приводит к смеси моно- и диалкилтексилборанов, т. е. моноалкилтексилборан, несмотря на увеличение стерических затруднений, конкурирует с тексилбораном в реакциях с алкенами. Использование 2 моль-экв терминального алкена приводит к соответствующим диалкилтексилборанам, в которых около 95 % атомов бора соединены с концевыми углеродными атомами.

Дизамещенные алкены с концевой или внутренней двойной связью гладко реагируют при температуре от —20 до —25°С, давая моноалкилтексилбораны. Некоторые примеры реакций с указанием выходов даны на схеме (111) [145]. В силу большой склонности моноалкилтексилборанов к дегидроборированию {схема (110)} необходимо поддерживать температуру реакции как можно ниже и сразу использовать образующиеся соединения. Полезно иметь небольшой избыток 2,3-диметилбутена-2. Равновесие (110) сдвигается вправо в случае более стерически затрудненных алкильных групп, например 1-метилциклогексен дает только 80% 2-метилциклогексилтексилборана [145].

$$\text{Тексил—BHR} \rightleftarrows \text{RBH}_2 + \text{Me}_2\text{C}{=}\text{CMe}_2 \qquad (110)$$

Некоторые алкилтексилбораны способны гидроборировать стерически незатрудненные алкены с образованием полностью «смешанных» триалкилборанов {схема (112)}. Быстрее всего реагируют алкены с концевой двойной связью. В некоторых случаях можно получить диалкилтексилборан с двумя вторичными алкильными группами, но часто для того, чтобы предотвратить отщепление третичной группы, необходимо иметь избыток 2,3-диметилбутена-2.



(111)

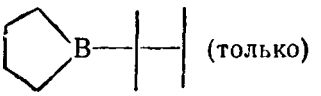
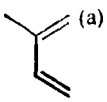
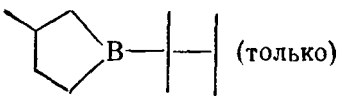
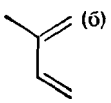
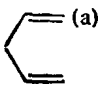
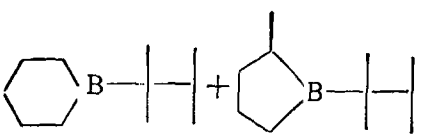
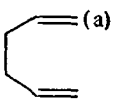
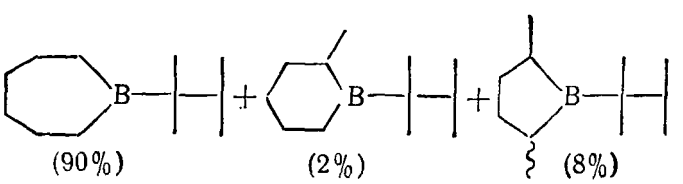
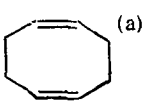
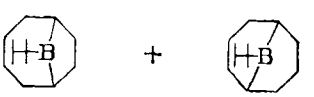
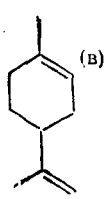
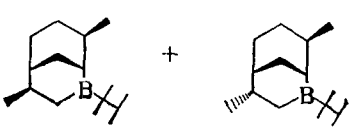
R		R	
—CH_2CHMe_2	(95%)	Циклопентил	(93%)
—$CH_2CHMeCH_2CH_2Me$	(93%)	Циклогексил	(91%)
—$CHMeCH_2Me$	(92%)	2-Метилциклопентил	(88%)
—$CHMeCHMe_2$	(91%)	Норборнил	(91%)

$$\text{Тексил—BHR}^1 + \text{Алкен}^2 \longrightarrow \text{Тексил—BR}^1\text{R}^2 \qquad (112)$$

При гидроборировании тексилбораном и алкилтексилборанами, как и при использовании многих других гидроборирующих реагентов, не затрагиваются сложноэфирная, галогено-, нитрильная и другие функциональные группы.

Взаимодействием эквимольных количеств тексилборана и диена в ТГФ можно получить с высоким выходом продукты циклического дигидроборирования — В-тексилборациклаиы {схема (113)} [146а,б], многие из которых можно выделить в чистом виде (без изомеризации) путем перегонки. Примеры, показываю-

Таблица 14.2.13. *B-Тексилборациклаиы, выделенные при реакции тексилборана с диенами при 0 °С с последующей перегонкой*

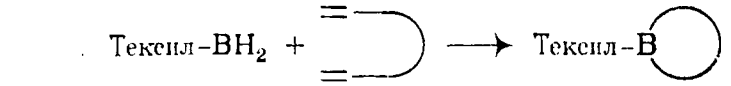
Диен	Продукты
(а)	 (только)
 (а)	 (только)
 (б)	(31%) (69%)
 (а)	 (28%) (72%)
 (а)	 (90%) (2%) (8%)
 (а)	 (20%) (80%)
 (в)	 (50%) (50%)

(а) Изомерный состав продуктов определен по соотношению диолов, образующихся при окислении $NaOH/H_2O_2$; этот состав одинаков до и после перегонки.

(б) Строение продуктов определено по строению кетонов, образующихся при карбонилировании.

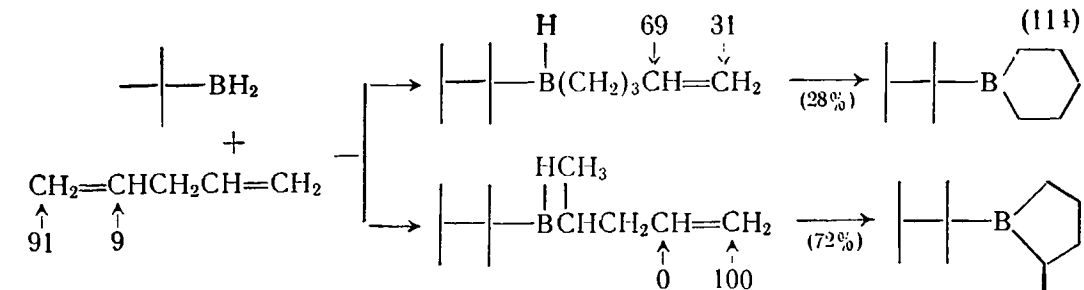
(в) Соотношение изомеров установлено по соотношению кетонов, получающихся при циаиоборировании.

щие соотношение изомеров, полученных в этих реакциях, приведены в табл. 14.2.13.

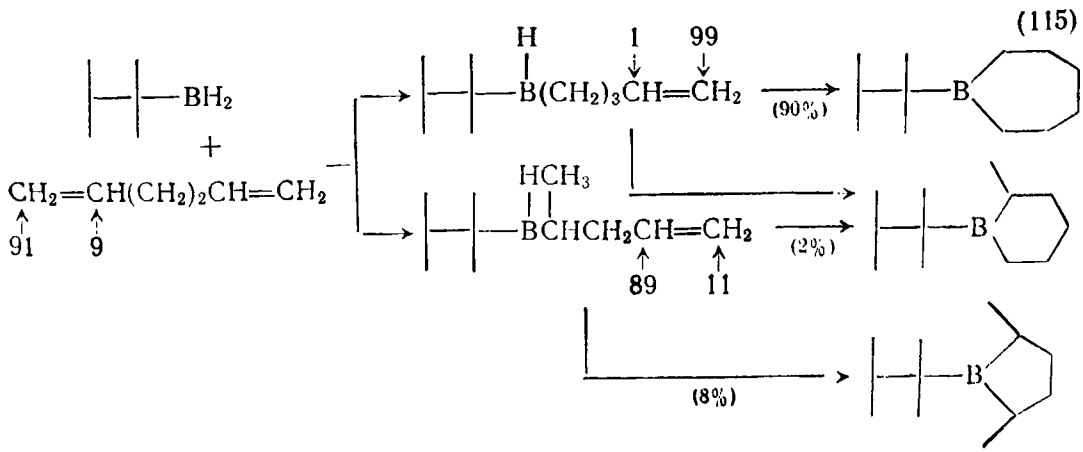


(113)

Из табл. 14.2.13 видно, что в случае несопряженных диенов региоселективность второй стадии гидроборирования сильно зависит от размера образующегося кольца. Пяти- и семичленные циклы обычно получаются предпочтительнее шестичленных. Тексилбораны реагируют с 2 моль-экв алкенов с концевой двойной связью с образованием триорганилборанов, которые при окислении дают первичные и вторичные спирты в отношении 95 : 5. Диалкилбораны, *независимо от объема* связанных с бором групп, реагируют с монозамещенными олефинами, давая триорганоборан, причем более 99% атомов бора присоединяются к концевому атому углерода. Из этого следует, что селективность первой стадии гидроборирования, в результате которой образуются моноалкилтексилбораны, составляет 91 : 9 {схемы (114), (115)}. Можно предположить, что это справедливо для первой стадии реакции тексилборана как с пентадиеном-1,4, так и с гексадиеном-1,5; из этого, а также из соотношения продуктов реакции (см. табл. 14.2.13) вытекает приведенная на схемах (114) и (115) селективность процессов гидроборирования. Знание селективности необходимо при разработке синтезов с использованием циклических органоборанов.



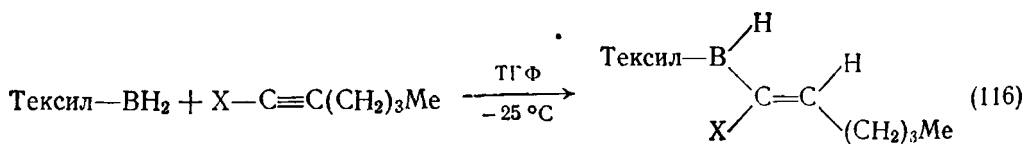
(114)



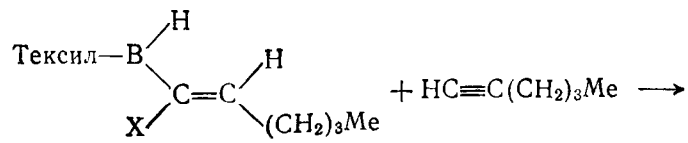
(115)

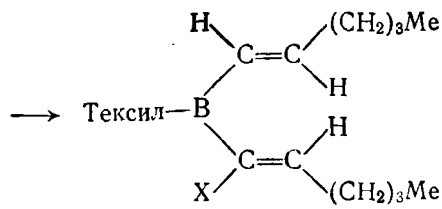
В-Тексилборациклаиы — ценные полупродукты для синтеза, поскольку их можно превратить с высоким выходом в циклаионы действием цианидов металлов (см. разд. 14.4.3.3) или карбонилированием (см. разд. 14.3.4.2), а также окислить до диолов.

Гидроборирование алкинов тексилбораном изучено недостаточно. Показано, что добавление тексилборана к монозамещенным ацетиленам в соотношении 1 : 2 дает с прекрасным выходом соответствующие тексилдивинилбораны [146б]. Эти соединения легко дают при окислении альдегиды; их можно применять и для синтеза диенов (см. гл. 14.3). Реакцию монозамещенного ацетилена с тексилбораном в соотношении 1 : 1 обычно нельзя остановить на стадии образования моноалкенилтексилборана. Однако реакция с 1-хлор- или 1-бромгексином дает соответствующий галогеналкенилтексилборан с высоким выходом [147] {схема (116)}. Образовавшийся продукт можно использовать для гидроборирования другого алкина {схема (117)}, в результате чего получаются соединения, обладающие богатыми синтетическими возможностями. Галогеналкенилтексилбораны способны также гидроборировать алкены с концевой двойной связью. Моноалкилтексилбораны, имеющие атом водорода у ε-углеродного атома, при нагревании легко образуют боринаны [148] {схема (118)}, окисление которых приводит к диолам-1,5.

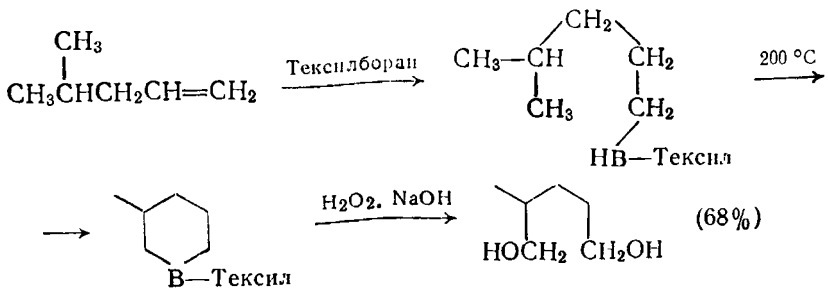


(116)





(117)



(118)

Тенденция моноалкилтексилборанов претерпевать дегидроборирование с образованием алкилборана и 2,3-диметилбутена-2 также находит полезное применение [71]. Например, дегидроборирование моноалкилтексилборанов, протекающее количественно в присутствии триэтиламина, позволяет в мягких условиях синтезировать комплексы моноалкилборан-амин {схема (119)}. В случае большинства ди- и тризамещенных алкенов реакция идет с прекрасным выходом (90—98%), однако таким путем нельзя получить комплексы первичных алкилборанов, поскольку алкены-1 не дают с тексилбораном индивидуальных моноалкилтексилборанов. Комплексы алкилборан-триэтиламин в отличие от комплексов с пиридином или триметиламином гидроборируют алкены при комнатной температуре в ТГФ [67]. При желании скорость реакции можно увеличить добавлением трифторида бора, а в целом процесс представляет новый метод получения несимметричных триалкилборанов. Метанол реагирует с этими комплексами с образованием соответствующих метоксипроизводных бора [72].

$$\text{Тексил—BHR} \xrightarrow[25\ ^\circ\text{C},\ 1-2\ \text{ч}]{4\text{NEt}_3} \text{RBH}_2 \cdot \text{NEt}_3 + \text{Me}_2\text{C}{=}\text{CMe}_2 \qquad (119)$$

Удобная модификация вышеуказанной процедуры состоит в добавлении алкена к заранее приготовленному комплексу тексилборан-триэтиламин в ТГФ при 25 °С. Через 1 ч комплекс алкилборан-триэтиламин получают с выходом > 90 %, отгоняя в вакууме растворитель вместе с тетраметилэтиленом. Этим методом получают аддукты триэтиламина с моносиамилбораном, циклогексилбораном и *транс*-2-метилциклопентилбораном. Реакция с 1-метилциклогексеном идет медленно и через 48 ч получено только 7—14% бис(*транс*-2-метилциклогексил)борана. Реакция с β-пиненом также медленна и только через 24 ч комплекс моноизопинокамфеилборана получен с выходом 97 % [149]. Это соединение нельзя получить по схеме (119), поскольку реакция β-пинена с тексилбораном идет неоднозначно.

По отношению к большинству функциональных групп, кроме алкенов, поведение тексилборана аналогично поведению комплекса боран-ТГФ. Одно из отличий тексилборана от комплекса боран-ТГФ в том, что он обладает способностью восстанавливать карбоновые кислоты до альдегидов [74]. Реакция протекает только при кипячении в ТГФ, иногда очень медленно, но выход альдегида обычно высок. Третичные амиды также медленно восстанавливаются до альдегидов, но тексилборан для этих целей используется редко, так как восстановление дисиамилбораном, по-видимому, здесь лучше.

В коричном альдегиде тексилборан восстанавливает карбонильную группу и двойную связь С=С. Присоединение тексилборана по двойной связи не сопровождается элиминированием (в отличие от аналогичного присоединения борана), и реакция представляет удобный путь превращения α,β-ненасыщенных альдеги-

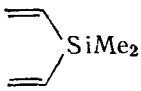
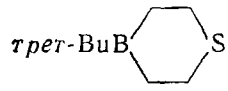
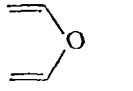
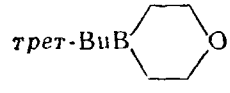
дов в диолы-1,3 [74]. Сходным образом тексилборан реагирует с кротиловым спиртом, защищая спиртовую группу и гидроборируя двойную связь. В результате реакции по гидроксильной группе образуется алкоксиборан, причем гидроборирование идет далее таким образом, что при окислении образуется бутандиол-1,2 с выходом 83 % [150]. Реакцию можно рассматривать как общий метод синтеза диолов-1,2, но она не получила дальнейшего развития.

14.2.4.4. Другие моноорганилбораны

Тексилборан используется для синтетических целей значительно чаще других моноалкилбораноВ. Однако уже давно известно много легко доступных моноорганилбораноВ, также способных гидроборировать алкены. Их в основном получают и используют в виде комплексов с триалкиламином, образующихся при восстановлении бороксолов или диалкоксиалкилбораноВ алюмогидридом лития в присутствии амина [151 а—г]. Свободные бораны получают диспропорционированием [152а].

Комплекс *трет*-бутилборан-триметиламин гидроборирует алкены при 60 °С [151 а, в]. Такая легкость гидроборирования обусловлена тем, что стерические затруднения способствуют легкой диссоциации комплекса. В табл. 14.2.14 приведены примеры гидроборирования комплексом *трет*-бутилборан-триметиламин. Заслуживает внимания тот факт, что гидроборирование алкинов с концевой тройной связью быстро протекает до диалкенил-*трет*-бутилбораноВ [151в]. Нитрилы восстанавливаются этим реагентом до димерных алкилиденамин-*трет*-бутилбораноВ [153].

Таблица 14.2.14. Реакции комплекса трет-бутилборан-триметиламин с алкенами

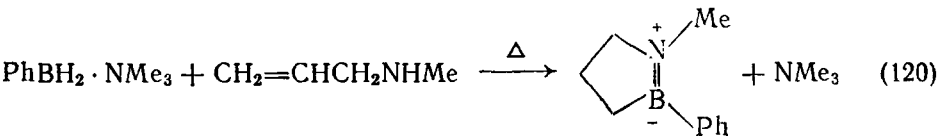
Алкен	Продукт	Выход *, %
Пропен-1	*н*-Pr_2BBu-*трет*	88
Бутен-1	*н*-Bu_2BBu-*трет*	90
2-Метилпропен-1	*изо*-Bu_2BBu-*трет*	85
Бутадиен-1,3	*В*-*трет*-бутилборолан	60
Пентадиен-1,4	*В*-*трет*-бутилборинан	38
		58
		70
н-BuC≡CH	*трет*-BuB(CH=CHBu-*н*)$_2$	70

* Указан выход перегнанного продукта.

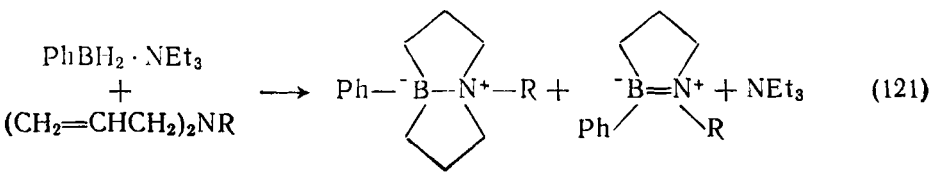
Нет сомнений, что оптимальные условия гидроборирования с использованием комплекса *трет*-бутилборан-триметиламин еще не найдены. Добавление трифторида бора должно значительно увеличить скорость гидроборирования и позволит работать при более низкой температуре.

Гидроборирование комплексами с триэтиламином, N-фенилморфолином и диалкиланилином должно, вероятно, протекать значительно быстрее [67, 131]. *трет*-Бутильная группа должна обладать такой же низкой способностью к миграции во многих реакциях, как и тексильная группа, но в радикальных реакциях она должна мигрировать преимущественно. Так, в реакции 1,4-присоединения *В-трет*-бутил-3,5-диметилборинана к α,β-непредельным кетонам происходит перенос *трет*-бутильной группы (так же как и перемещение тексильной группы в случае тексильных соединений). Между *трет*-бутилбораном и тексилбораном имеются существенные различия, особенно касающиеся легкости дегидроборирования. *трет*-Бутильная группа гораздо доступнее (дешевле) тексильной группы, и поэтому производные *трет*-бутилборана заслуживают дальнейшего изучения.

Самые разнообразные аддукты арилборан-амин, имеющие различные заместители в ароматическом кольце, легко получить из диалкоксиарилборанов [151]. Сам фенилборан реагирует с бутадиеном при —30°С, давая *В*-фенилборолан [152б]. Это первый достоверный способ получения данного соединения, так как более раннее сообщение о его синтезе алкилированием фенилбордифторида [154], по-видимому, ошибочно [155]. Реакция с бутадиеном комплекса фенилборан-триэтиламин протекает в кипящем бензоле [155]. Гидроборирование *N*-метилаллиламина комплексом фенилборан-триметиламин привело к боразотному гетероциклу {схема (120)} [156]. Из *N*-алкилдиаллиламинов получены моно- и бициклические борсодержащие соединения [157] {схема (121)}.



(120)



(121)

Следует ожидать, что легкость гидроборирования посредством арилбораном можно изменять соответствующим образом заменой заместителей в кольце. Кроме того, можно использовать такие стерически затрудненные соединения, как, например, легко доступный мезитилборан [151д].

Способность арильной группы к миграции должна существенно отличаться от способности к миграции третичной алкильной группы и несомненно, что исследование этих реагентов откроет новые возможности в химии органоборанов. Кроме того, введение арильной группы в органические соединения через арилбораны (миграция от атома бора к углероду) само по себе является перспективным синтетическим методом.

14.2.4.5. Бис(3-метилбутил-2)боран (дисиамилборан)

Дисиамилборан (его получение описано в разд. 14.2.2) обладает способностью гидроборировать алкены с меньшими стерическими затруднениями, чем 2-метилбутен-2, из которого его получают. Этот объемный монофункциональный гидроборирующий агент широко применяется в синтезе [1—4,9].

Дисиамилборан быстро реагирует при 0 °С в диглиме как с моно-, так и с дизамещенными алкенами-1. Он реагирует также с 1,2-дизамещенными алкенами и очень медленно — с тризамещенными алкенами, если вообще реагирует. Скорость реакций сильно зависит от природы олефина и уменьшается в 10^4 раз при переходе от октена-1 к циклогексену. Для сравнения отметим, что скорости гидроборирования различных алкенов комплексом боран-ТГФ отличаются лишь в 20—30 раз.

Монозамещенные ацетилена гидроборируются легче, чем наиболее реакционноспособные алкены (табл. 14.2.15) [87]. И для циклических, и для ациклических алкенов, чем более напряжен алкен, тем быстрее протекает реакция. Так, (*Z*)-алкены реагируют в 2,5—9,5 раз быстрее, чем (*E*)-изомеры, а циклопентен и циклогептен — быстрее, чем циклогексен. В случае (*Z*)-алкенов скорость реакции падает с увеличением объема заместителей; это особенно четко проявляется при переходе от изопропильной к *трет*-бутильной группе (табл. 14.2.16). [158]. Большое раз-

Таблица 14.2.15. Относительные скорости реакций алкинов и алкенов с дисиамилбораном в ТГФ при 0 °С

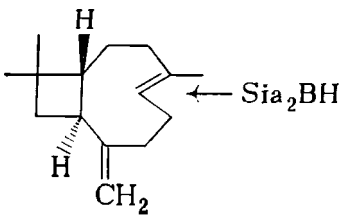
Алкен или алкин	Скорость	Алкен	Скорость
Гексин-1	**373**	(*Z*)-Бутен-1	2,3
Гексин-3	**225**	(*E*)-Бутен-2	0,4
Пентен-1	**105**	(*Z*)-4-Метилпентен-2	0,5
Гексен-1	100	(*E*)-4-Метилпентен-2	0,1
Октен-1	108	**Циклопентен**	**1,4**
3-Метилбутен-1	**57**	**Циклогексен**	**0,01**
3,3-Диметилбутен-1	**4,7**	**Циклогептен**	27 *
2,4,4-Триметилпентен-1	**0,8**	**Циклооктен**	26 *
α-Метилстирол	**2,3**		

* Исправлено в соответствии с [177].

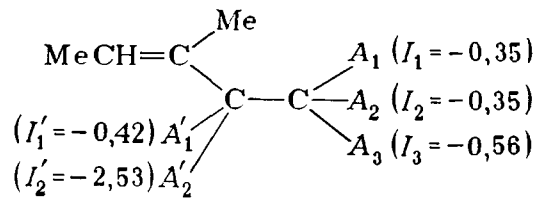
Таблица 14.2.16. Относительные скорости реакций (Z)-алкенов с дисиамилбораном

Алкен	Скорость
MeCH=CHMe	23
MeCH=CHEt	21
MeCH=CHPr-*изо*	4,8
MeCH=CHBu-*трет*	0,78

личие в скоростях реакций с дисиамилбораном можно использовать для разделения изомерных алкенов. Так, при гидроборировании этим реагентом в контролируемых условиях смеси пентена-1 и пентена-2 после последующего окисления остается пентен-2 $> 99\,\%$ чистоты [159]. В случае кариофиллена (**11**) протекает селективное гидроборирование очень реакционноспособной тризамещенной (*E*)-циклической двойной связи, а не экзоциклической двойной связи [1].



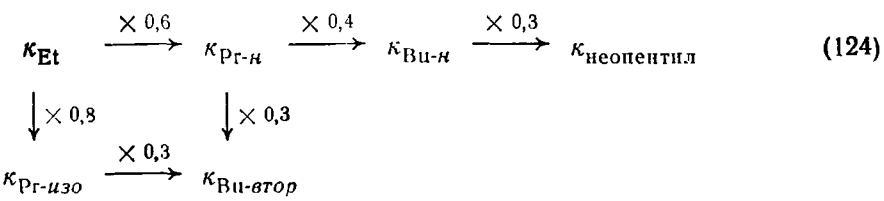
(**11**)



(**12**)

$$\log \kappa = 0{,}016\sigma + 0{,}71E_s - 1{,}727 \qquad (122)$$

$$\log \kappa = 0{,}71E_s - 1{,}728 \qquad (123)$$

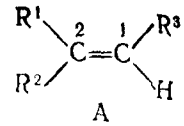


(124)

За исключением случая, когда R = *трет*-Bu, выражение для скорости реакции алкена MeCH=CMeR с дисиамилбораном имеет вид (122) (E_s — стерическая константа Тафта заместителя). Очень низкое значение ρ указывает, что полярные эффекты в реакции незначительны; выражение для скорости упрощается и принимает вид (123); соотношение относительных скоростей, в зависимости от природы заместителя, описывается схемой (124) [160].

Для того чтобы применить эти выражения к *трет*-алкильным группам, был введен новый стерический фактор заместителя E_s', выбранный таким образом, что E_s Тафта и новый фактор E_s' совпадают для нетретичных групп [160]. Новый фактор может

Таблица 14.2.17 Региоселективность гидроборирования олефинов A *дисиамилбораном и* $BH_3 \cdot ТГФ$



A

R^1	R^2	R^3	Степень присоединения бора к C-1, % [a]	
			при действии $BH_3 \cdot ТГФ$	при действии Sia_2BH
Alk	H	H	94	99 [160]
$PhCH_2$	H	H	90	98 [160]
Ph	H	H	80	98 [160]
Et	Me	H	99	100 [160]
Ph	Me	H	100	100 [160]
$EtOCH_2$	H	H	84	94 [160]
$ClCH_2$	H	H	60	94 [160]
$TsOCH_2$	H	H	55	98 [160a]
$Cl(CH_2)_2$	H	H	82	100 [160a]
$Cl(CH_2)_3$	H	H	93	100 [160a]
$ClCH_2$	Me	H	90	100 [160]
CF_3	Me	H	70	98 [160]
Pr-*изо*	H	Me	57	97 [159]

[a] Цифры показывают относительное содержание соответствующего продукта, а не выход.

быть выражен в топологических термах {схема (125)} по (12), где A_1, A_2,...— пять дескрипторов, характеризующих направление структурного изменения; для каждого из них в (12) указан инкремент I_1, I_2,... первого углеродного атома в реакционную способность относительно дисиамилборана. Скорость можно выразить также выражением (126). Откуда для E_s^* получаем выражение (127).

$$\log \kappa = \sum I_i A_i + \log \kappa_{Et} \qquad (125)$$

$$\log \kappa = 0{,}71 E_s^* + \log \kappa_{Me} \qquad (126)$$

$$E_s^* = \frac{I_i A_i + \log (\kappa_{Et}/\kappa_{Me})}{0{,}71} = \frac{\sum I_i A_i}{0{,}71} - 0{,}07 \qquad (127)$$

Полученная таким образом шкала E_s^* согласуется с экспериментом для реакции дисиамилборана с метилкетонами и может быть использована во многих реакциях, определяемых стерическими факторами.

На основе кинетических результатов, полученных в этих исследованиях, было высказано предположение, что переходное состояние стадии гидроборирования должно включать оба углеродных атома двойной связи. Реакция гидроборирования алкенов

бис(дисиамилбораном) имеет первый порядок как по алкену, так и по диборану, из чего следует, что именно димер реагирует с алкеном [87, 158]. Региоспецифичность объясняется ранее предложенным переходным состоянием [158].

Присоединение дисиамилборана к алкенам гораздо более региоселективно, чем соответствующие реакции с комплексом боран-ТГФ (табл. 14.2.17) [3, 159, 160]. При реакции с 1,2-замещенными алкенами дисиамилборан, в отличие от борана, присоединяется в основном к углероду, связанному к наименее объемистым заместителем (см. последнюю строку в табл. 14.2.17). Этот эффект имеет общий характер. Например, из холестена-1 при действии комплекса боран-ТГФ с последующим окислением получают почти равные количества холестанола-1α и холестанола-2α; в то же время при использовании дисиамилборана почти исключительно получается холестанол-2α. Использование этого реагента часто помогает решить проблемы региоселективности, возникающие при гидроборировании стиролов, аллилгалогенидов, аллилтозилатов и т. д.

Как селективность дисиамилборана, выражающаяся в направленности и скорости гидроборирования, так и монофункциональная природа этого соединения дают возможность использовать его во многих важных реакциях с диенами [159, 161] (табл. 14.2.18). Реакция с участием 2 моль-экв дисиамилборана протекает преимущественно с присоединением бора по двум концевым атомам углерода. При использовании 1 моль-экв дисиамилборана предпочтительно протекает моноприсоединение

Таблица 14.2.18. Продукты гидроборирования диенов дисиамилбораном (с последующим окислением)

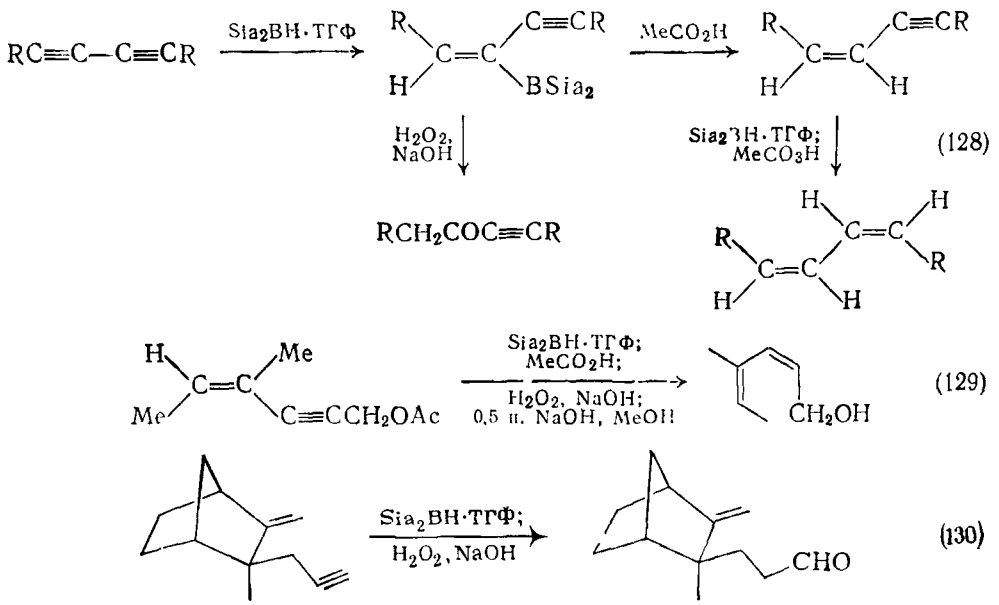
Алкен	Количество моль-экв Sia_2BH	Продукты [а]
Бутадиен-1,3	2	Бутандиол-1,4 90
Пентадиен-1,4	2	Пентандиол-1,5 85 (38) [б] Пентандиол-1,4; 15 (62) [б]
Гексадиен-1,5	2	Гександиол-1,6; 93 (69) [б] Другие изомеры; 7 (31) [б]
Гексадиен-1,5	1	Гексенол-5
Циклопентадиен	1	Циклопентенол-3
Циклогексадиен-1,3	1	Циклогексенол-2
Циклогексадиен-1,4	1	Циклогексенол-3
Норборнадиен-2,5	1	Норборнен-5-ол-2 [в]
4-Этенилциклогексен	1	4-(2-Гидроксиэтил)циклогексен

[а] Цифры указывают относительное содержание продукта (в процентах), а не выход.
[б] Цифры в скобках — для реакции с комплексом боран ТГФ.
[в] 87 *экзо*- и 13 *эндо*-изомера.

к наименее затрудненному олефиновому углероду как в случае ациклических, так и циклических диенов (за исключением циклооктадиена-1,4, который подвергается дигидроборированию). Реакция с циклогексадиеном-1,3 сопровождается перемещением двойной связи [161].

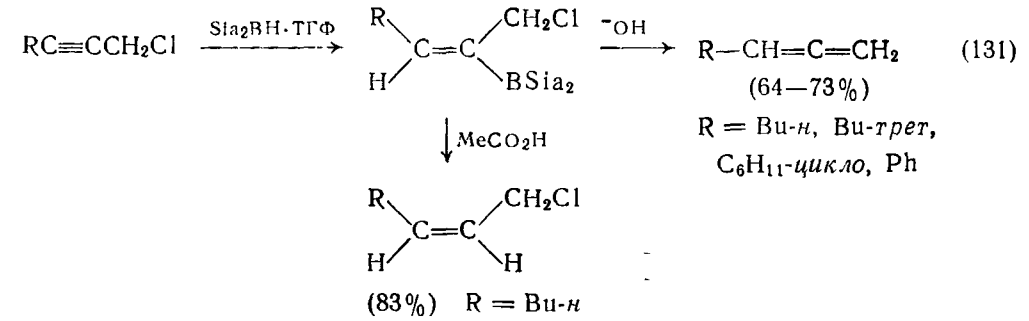
Реакция алкинов с дисиамилбораном протекает быстро и исключительно селективно. Продуктами служат алкенилдисиамилбораны, которые легко гидролизуются до алкенов [(*Z*)-алкенов в случае дизамещенных алкинов], а при окислении дают кетоны или альдегиды. Этот процесс применяют для превращения монозамещенных ацетиленов в альдегиды [91а]. Гидроборирование циклических алкинов с большими и средними циклами также идет с прекрасными выходами [4].

Реакцию с сопряженными диинами можно остановить на стадии присоединения 1 моль-экв дисиамилборана. Бор присоединяется преимущественно к внутреннему углеродному атому {схема (128)} [162], в результате последующего гидролиза получаются (*Z*)-енины. Последние реагируют с дисиамилбораном по тройной связи и после гидролиза за счет стереоспецифичного расщепления получают (*Z*,*Z*)-диены {схема (128)} [162]. В функциональных енинах можно восстановить тройную связь {схема (129)} [162а], а в соединениях, имеющих концевые двойную и тройную связи, можно восстановить с необычайно высокой селективностью только тройную связь {схема (130)} [162б].



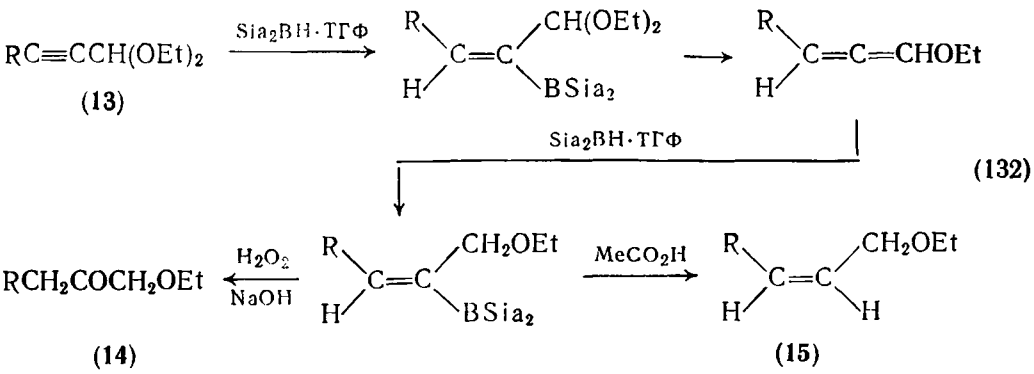
Дисиамилборан реагирует с замещенными пропаргилхлоридами с присоединением бора почти исключительно в α-положение к хлорметильной группе. Последующий гидролиз приводит в алке-

нам, в то время как при действии оснований получают аллены [163] {схема (131)}.



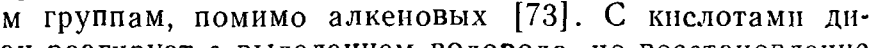
(131)

Аналогичные реакции 1,1-диэтоксиалкинов-2 (**13**) с 2 моль-экв дисиамилборана приводят, в зависимости от последующей обработки (окисление или протолиз), с высоким выходом (60—85 %) к 1-этоксиалканонам-2 (**14**) или к (*Z*)-1-этоксиалкенам-2 (**15**) [164] {схема (132)}. Реакция протекает, вероятно, путем присоединения бора в положение 2 с последующим образованием этоксиаллена. При последующем гидроборировании бор региоспецифично присоединяется к центральному атому алленовой системы. Если при тройной связи находится первичная алкильная группа, выход снижается ($\approx$ 60 %), поскольку первоначальное гидроборирование менее региоспецифично.



(132)

Имеются и другие интересные и важные различия в поведении дисиамилборана и комплекса боран-ТГФ по отношению к функциональным группам, помимо алкеновых [73]. С кислотами дисиамилборан реагирует с выделением водорода, но восстановление при этом не происходит, в силу чего можно проводить гидроборирование несопряженных ненасыщенных кислот {схема (133)} [165].



(133)

Дисиамилборан быстро реагирует с ацетангидридом, но восстанавливает его только наполовину (образуется 1 моль дисиамилборилацетата). Циклические ангидриды и ацилхлориды инертны

Таблица 14.2.19. Восстановление кетонов диалкилборанами

Кетон	Менее стабильный изомерный продукт	Выход менее стабильного изомера (%) при действии			
		BH_3·ТГФ [166]	Sia_2BH·ДГ [166]	$(ц\text{-}C_6H_{11})_2BH$·ДГ [166]	9-ББН·ТГФ [167]
Норкамфора	*эндо-*	98	92	94	91
Камфора	*экзо-*	52	65	93	75
Циклогексаноны					
2-метил-	*цис-*	26	79	94	40
2-этил-	*цис-*	49	91	94	
2-изопропил-	*цис-*	69	100	96	
2-*трет*-бутил-	*цис-*	77	100	96	
2-циклогексил-	*цис-*			96	
3-метил-	*транс-*	23	8	28	12
3-*трет*-бутил-	*транс-*	30	11	13	
4-метил-	*цис-*	21	13	24	
4-*трет*-бутил-	*цис-*	18	8	14	8

по отношению к этому реагенту. Первичные амиды выделяют водород, но не восстанавливаются. В то же время третичные амиды, такие как *N*,*N*-диметилкапроамид и *N*,*N*-диметилбензамид, реагируют с умеренной скоростью, давая с высоким выходом альдегид [73], т. е. реакция идет иначе, чем с комплексом боран-ТГФ, который восстанавливает амиды до аминов. Сложные эфиры не реагируют с дисиамилбораном, но лактоны быстро и с высоким выходом восстанавливаются до лактолов [73]. К сожалению, химики-органики пока не обратили внимания на эту полезную реакцию.

Восстановление альдегидов и кетонов дисиамилбораном идет быстро. В коричном альдегиде легко восстанавливается альдегидная группа и очень медленно — двойная связь. Таким образом, диалкилбораны способны селективно восстанавливать α,β-непредельные альдегиды (см. разд. 14.2.4.7). Восстановление кетонов протекает гладко, хотя выходы значительно ниже, чем при восстановления дициклогексилбораном (табл. 14.2.19) [166, 167]. Дисиамилборан восстанавливает 2-фенил- и 2-циклогексилциклопентаноны до менее стабильных *цис*-изомеров с выходами соответственно 73 и 95 %.

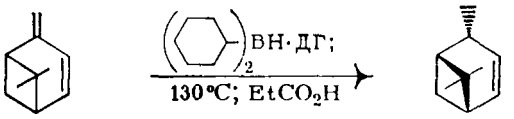
Азоксибензол не восстанавливается бораном в ТГФ, но в тех же условиях он восстанавливается дисиамилбораном до азобензола [74].

14.2.4.6. Дициклогексилборан

Это легко доступный реагент. Он умеренно растворим в ТГФ, из которого кристаллизуется, и в твердом состоянии может храниться сколь угодно долго. Однако его свойства изучены гораздо

меньше, чем свойства дисиамилборана. До последнего времени не проведены систематические исследования реакций дициклогексилборанов с соединениями, содержащими разнообразные функциональные группы. Он применяется в синтезе как гидроборирующий реагент и селективный восстановитель циклических кетонов.

Установлено, что региоселективность гидроборирования алкенов дисиамилбораном, дициклогексилбораном и бис(2-метилциклогексил)бораном (легко синтезируемый диалкилборан, который выпадает из ТГФ при получении и вновь растворяется при дальнейшем гидроборировании) почти идентична во всех исследованных случаях [168]. В некоторых реакциях лучше применять дициклогексилборан, чем дисиамилборан, например при изомеризации, поскольку сиамильная группа также может изомеризоваться. Это можно проиллюстрировать на примере гидроборирования вербенена дициклогексилбораном, которое проходит по экзоциклической двойной связи. Нагревание полученного продукта до 130 °С с последующим протолизом приводит в соединению с метильной группой в *транс*-положении по отношению к *гем*-диметильному мостику; без нагревания получается другой изомер — с метильной группой в *цис*-положении {схема (134)} [169].



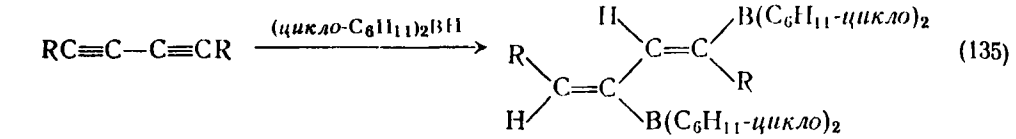
(134)

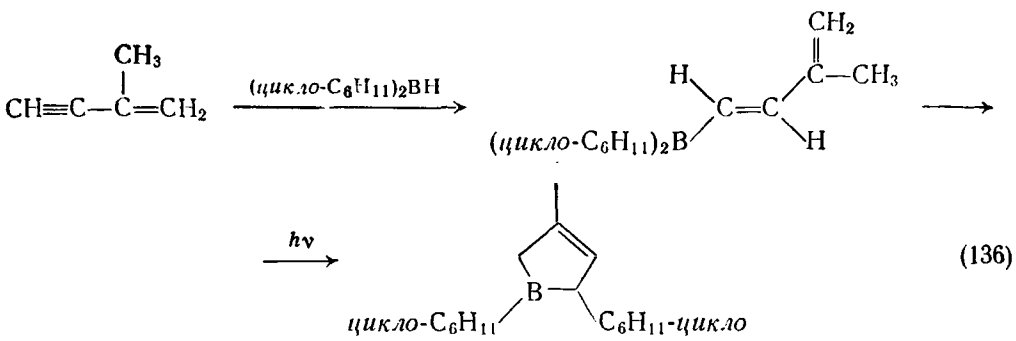
Дисиамилборан и дициклогексилборан реагируют с алкинами, имеющими концевую тройную связь (в отношении 1 : 1), давая алкенилдиалкилбораны. Реакцию самого ацетилена с дициклогексилбораном можно провести так, что она остановится на стадии образования дициклогексилвинилборана [170]. Алкенилдициклогексилбораны можно окислять или гидролизовать обычными способами; их реакции с иодом и основанием протекают с миграцией циклогексильной группы [170] (см. гл. 14.3). На основании сравнительного изучения бромирования алкенилдициклогексилборанов и алкенилдисиамилборанов сделан вывод, что β — элиминирование дисиамилборильной группы идет быстрее, чем дициклогексилборильной группы, и это определяет выбор подходящего гидроборирующего агента.

Для превращения алкинов (моно- или дизамещенных) в винилртутные соединения (см. гл. 14.3) гораздо лучше использовать производные дициклогексилборана, чем производные дисиамилборана [171].

Дициклогексилборан реагирует с 1-хлор- и 1-бромалкинами с образованием диалкил(галогеналкенил)боранов, которые способны претерпевать 1,2-перегруппировку [172].

Этот реагент гидроборирует сопряженные диацетилены {схема (135)} [162]. УФ-Облучение продукта гидроборирования 2-метилбутен-3-ина-1 дает замещенный Δ^3-боролен {схема (136)} [173].





Реакция дициклогексилборана с алкинами-1 в соотношении 2 : 1 приводит к 1,1-бис(дициклогексилборил)алканам, тогда как при использовании дисиамилборана образуются полимеры. Последующее окисление *м*-перхлорбензойной кислотой в ТГФ дает с высокими выходами карбоновые кислоты; при окислении в присутствии основания получают первичные спирты.

Из табл. 14.2.19 видно, что для селективного восстановления циклических кетонов лучше использовать дициклогексилборан, а не дисиамилборан. Однако в настоящее время для этой цели обычно применяют триалкилгидроборaты, если этому не препятствует наличие других функциональных групп (см. разд. 14.2.6.4, табл. 14.2.39).

14.2.4.7. Бис(9-борабицикло[3.3.1]нонан) (9-ББН)

9-ББН выпускается промышленностью; он обладает необычной термической и химической стабильностью. Его легко получить в лаборатории (см. разд. 14.2.2.4) и с ним удобно работать. Все это, наряду с уникальными химическими свойствами, позволило широко использовать и хорошо изучить данный диалкилборан [25, 72, 174].

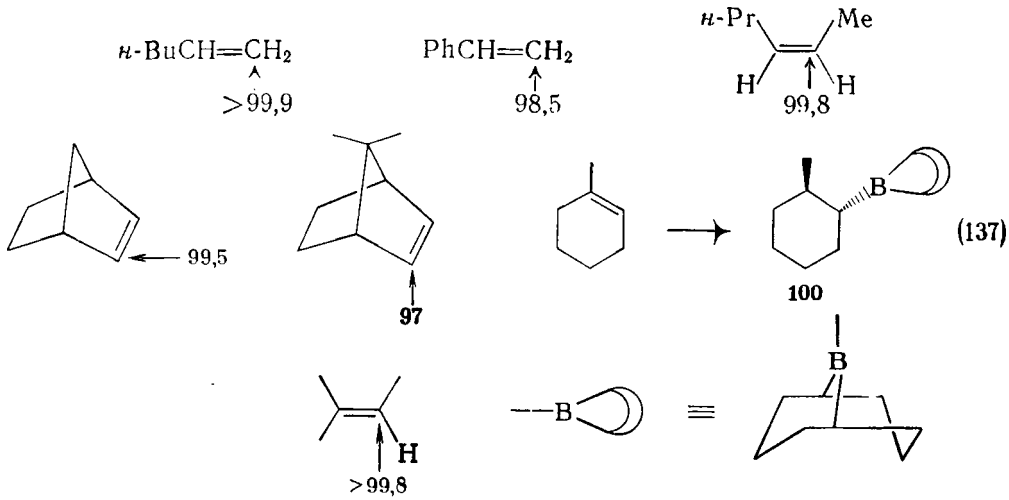
Как оказалось, довольно трудно предсказать, какова будет способность к миграции циклических углеродных атомов молекулы 9-ББН в той или иной реакции. Поэтому использование группы 9-ББН в качестве блокирующей в реакциях органоборанов нужно исследовать в каждом отдельном случае (см. гл. 14.3).

Гидроборирование с помощью 9-ББН проводят в ТГФ, кипящем бензоле или гексане [25]. В ТГФ алкены с концевой двойной связью быстро реагируют при 25 °С, но в случае стери-

чески затрудненных алкенов необходимо кипячение реакционной смеси. Несмотря на это, можно гидроборировать тризамещенные алкены, например даже 2,3-диметилбутен-2 можно превратить в 2,3-диметилбутанол-2 с выходом 95 % [25]. Гидроборирование алкенов этим реагентом протекает с очень высокой регио- и стереоселективностью {схема (137)}.

9-Алкил-9-ББН исключительно устойчивы к термической изомеризации.

Так, алкилборан, синтезированный гидроборированием (*Z*)-гексена-3 с помощью 9-ББН, необходимо нагревать при 150 °С в течение 168 ч для достижения равновесного распределения бора вдоль гексильной цепи. При той же температуре изомеризация алкилборана, полученного из (*Z*)-гексена-3 и комплекса боран-ТГФ, заканчивается через 1 ч [77б]. Использование 9-ББН дает возможность получать чистые *транс*-олы-2 из 1-метил- и 1-фенилциклооктенов без изомеризации [77б], что невозможно при использовании комплекса боран-ТГФ.



Положение и стереоспецифичность атаки бора при гидроборировании алкенов с помощью 9-ББН

Изучена кинетика реакции 9-ББН с алкенами [25, 174]. В табл. 14.2.20 приведены некоторые характерные величины и в дополнение для сравнения даны относительные скорости реакций с дисиамилбораном. На основании этих данных можно сделать следующие интересные выводы. (а) В отличие от дисиамилборана 9-ББН реагирует быстрее с *транс*-, чем с *цис*-изомерами. Причина этого неясна, но наблюдаемый факт заставляет сомневаться в приведенном выше объяснении поведения дисиамилборана. Оба реагента ведут себя одинаково по отношению к циклопентену и циклогексену, тогда как при гидроборировании циклогептена и циклооктена с помощью 9-ББН размер кольца не играет существенной роли. (б) Если атом углерода, к которому присоединяется бор молекулы 9-ББН, стерически подобен атому углерода

Таблица 14.2.20. Относительная реакционная способность алкенов в реакциях с 9-ББН и дисиамилбораном в ТГФ при 25 °С

(А) — реакции алкенов с 9-ББН ($к_{отн}$ для гексена = 100)

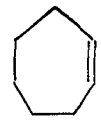
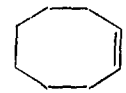
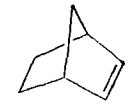
Алкен	$к_{отн}$	Алкен	$к_{отн}$
Циклопропилпропен-2	**637**	(*E*)-Гексен-3	**1,2**
Винилциклопропен	230	2-Метилбутен-2	$8{,}6 \cdot 10^{-1}$
2-Метилпентен-1	194	(*E*)-4-Метилпентен-2	$7{,}6 \cdot 10^{-1}$
Норборнен	145	(*Z*)-4-Метилпентен-2	$6{,}1 \cdot 10^{-1}$
Октен-1	**110**	(*Z*)-Гексен-3	$5{,}6 \cdot 10^{-1}$
Гексен-1	**100**	*п*-Трифторметилстирол	$5{,}2 \cdot 10^{-1}$
3-Метилбутен-1	**50**	Циклогексен	$6{,}7 \cdot 10^{-2}$
п-Метоксистирол	34,9	(*E*)-3-Фенилпропен-2	$6{,}3 \cdot 10^{-2}$
α-Циклопропилстирол	**28**	(*Z*)-3-Фенилпропен-2	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
3,3-Диметилбутен-1	23,6	(*E*)-2,5-Диметилгексен-3	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
α-Метилстирол	**14**	1-Метилциклогексен	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
Циклогептен	7,6	2,3-Диметилбутен-2	$6{,}1 \cdot 10^{-3}$
Циклопентен	7,2	(*Z*)-2,5-Диметилгексен-3	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$
Стирол	2,5		
1-Метилциклопентен	1,5		

(B) Относительные скорости гидроборирования алкенов дисиамилбораном и 9-ББН *Табл. 14.2.20 (продолжение)*

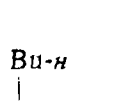
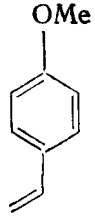
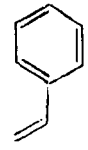
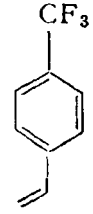
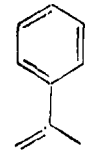
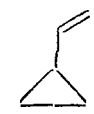
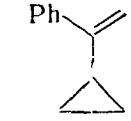
	н-BuCH=CH$_2$	*изо*-PrCH=CH$_2$	*трет*-BuCH=CH$_2$	EtCH=CHMe	*изо*-PrCH=CHMe
9-ББН	100	50	23	1,00	0,61
Sia$_2$BH	100	57	4,7	2,00	

	изо-PrCH=CHMe (*цис*-)	*трет*-BuCH=CHMe (*цис*-)	*изо*-PrCH=CHPr-*изо* (*цис*-)
9-ББН	160	100	1,00
Sia$_2$BH	6,25	1,0	1,25

	EtCH=CHEt (*цис*-)	EtCH=CHEt (*транс*-)	*изо*-PrCH=CHPr-*изо* (*цис*-)	*изо*-PrCH=CHPr-*изо* (*транс*-)
9-ББН	1,00	2,16	$2 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$
Sia$_2$BH	10,0	1,00	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$

					
9-ББН	107	1,00	118	103	2014 (с 9-ББН)
Sia$_2$BH	140	1,00	2604	9604	

	н-BuCH=CH$_2$	*изо*-PrCMe=CH$_2$	MeCH=CHMe (*Z*)	Me$_2$C=CHMe
9-ББН	100	194	1,0	0,9
Sia$_2$BH	100	4,9	—	Слишком мала для измерения

							
	Bu-*н* / CH=CH$_2$	OMe		CF_3			Ph
9-ББН	4000	1400	100	20	562	9200	1120
Sia$_2$BH		140	100	90	121		

* **Относительные активности для каждой серии независимы** и не коррелируются между собой (см. табл. 14.2.18).

(*Z*)-бутена-2, то разветвленность группы, связанной с другим олефиновым атомом углерода, незначительно влияет на скорость гидроборирования. Дисиамилборан, напротив, весьма чувствителен к такому разветвлению. То же наблюдается и в тех случаях, когда при двойной связи алкена находится еще одна группа, т. е. при гидроборировании тризамещенных алкенов. В то же время скорость гидроборирования посредством 9-ББН сильно понижается в случае олефинов с двумя разветвленными группами при двойной связи, особенно при наличии разветвленной группы у олефинового углерода, к которому должен присоединиться бор. (в) В отличие от дисиамилборана на скорость гидроборирования посредством 9-ББН больше влияют электронные факторы (даже незначительные), чем стерические. Поэтому 9-ББН реагирует преимущественно с 2-метилпентеном-1 в присутствии гексена-1. Даже в том случае, когда стерические факторы не являются определяющими, действие 9-ББН чувствительнее к доступности электронов двойной связи, чем действие дисиамилборана. Так, различия в реакционной способности замещенных стиролов больше при гидроборировании 9-ББН, чем в случае дисиамилборана.

Подобно дициклогексилборану 9-ББН дигидроборирует монозамещенные ацетилены с образованием 1,1-диборных соединений, из которых можно получить стабилизованные бором карбанионы [175, 176]. Пропаргилбромид реагирует с образованием 3-бром-1,1-бис(диалкилборил)пропана, который после обработки основанием дает *B*-циклопропил-9-ББН. 9-Борабицикло[3.3.1]нонан присоединяется к концевому углероду алленов; соотношение продуктов моно- и дприсоединения при использовании эквимольных количеств реагентов зависит от степени замещения аллена [177]. Окисление продуктов моногидроборирования алленовых соединений дает (*E*)-аллиловые спирты [177].

Примеры восстановления функциональных групп посредством 9-ББН приведены в табл. 14.2.21 [72]. Следует отметить, что ароматические и алифатические нитросоединения, а также сульфиды, дисульфиды, сульфоновые кислоты, тозилаты, алкил- и арилгалогениды и азосоединения инертны по отношению к этому восстановителю.

Чрезвычайно интересно, что восстановление альдегидов и кетонов с помощью 9-ББН протекает быстро и количественно, что позволяет восстанавливать карбонильные группы в присутствии почти любых других функциональных групп. Даже такие пространственно затрудненные кетоны, как камфора, можно восстановить при 65 °С в течение 1 ч. Отличительным свойством данного реагента является возможность вести процесс при высокой температуре; при этом не протекают ни диспропорционирование, ни изомеризация.

Селективное восстановление α,β-ненасыщенных альдегидов и кетонов до соответствующих аллиловых спиртов — основная область применения этого нового реагента [178]. Коричный альдегид можно количественно восстановить до коричного спирта,

Таблица 14.2.21. Продукты восстановления некоторых органических соединений действием 9-ББН в ТГФ

Соединение	Время, ч	Температура, °С	9-ББН : соединение	Продукт(ы) восстановления	Выход (а), %
Гексаналь	0,5	25	1,0	Гексанол-1	100
Циклогексанон	1,0	25	1,0	Циклогексанол	100 (78)
Коричный альдегид	2,0	0	1,0	Коричный спирт	98
Антрахинон	24,0	25	2,0	9,10-Дигидроантрацендиол-9,10	(79)
Октановая кислота	18,0	65	4,0	Октанол-1	92 (83)
Гексаноилхлорид	18,0	25	2,0	Гексанол-1	92 (81)
Бензоилхлорид	6,0	25	4,0	Бензиловый спирт	90
Метилгептаноат	4,0	65	2,0	Гептанол-1	99 (77)
γ-Бутиролактон	2,0	65	2,0	Бутандиол-1,4	98
Бутеноксид-1,2	0,5	25	4,0	Бутанол-2	98
				Бутанол-1	2
N,N-Диметилбензамид	3,0	25	4,0	Бензиловый спирт	80
				N,N-Диметилбензиламин	20

(а) Выход определен методом ГЖХ; в скобках указан выход выделенного продукта.

циклопентенон и циклогексенон — до непредельных спиртов с выходом соответственно 85 и 84 % (количественно по ГЖХ). Этот реагент более селективен, чем диизобутилалюмогидрид. Так, 3-метил-4-этоксикарбонилциклогексенон-2 восстанавливают до соответствующего аллилового спирта (выделен с выходом 86 %, 96 % по ГЖХ), несмотря на наличие эфирной группы, которая не затрагивается [178].

Третичные амиды восстанавливаются быстро, причем основным продуктом является соответствующий спирт. Таким образом, третичные амиды действием борных реагентов можно восстановить до аминов (боран-ТГФ), альдегидов (дисиамилборан) или спиртов (9-ББН) [178].

Сложные эфиры, лактоны и карбоновые кислоты восстанавливаются медленно (но с высокими выходами) до соответствующих спиртов. Обычно реакции протекают при кипячении в ТГФ (см. табл. 14.2.21). Реакции с карбоновыми кислотами интересны тем, что 9-ББН восстанавливает С-концевые и γ-глутамильные карбоксильные группы в белках и не восстанавливает β-аспарагильные группы. Комплекс боран-ТГФ также восстанавливает карбоксильные группы в белках, но не селективно. Следует отметить, что в отличие от комплекса боран-ТГФ, 9-ББН не затрагивает дисульфидные мостики в белках [178].

Чрезвычайно удивительной и неожиданной реакцией 9-ББН является быстрое восстановление ацилхлоридов до спиртов. Ацилхлориды можно восстанавливать в присутствии сложно-

эфирных групп без затрагивания последних. Ни один из известных борановых реагентов не обладает столь уникальной селективностью.

Необходимо отметить некоторые необычные свойства 9-ББН [72]. Алкоголиз этого соединения идет медленно и не зависит от стерических особенностей используемых спиртов. Скорость протолиза практически не меняется даже при замене спиртов сильными кислотами, такими как гексановая кислота или метансульфокислота. Двух-трехкратное увеличение концентрации кислоты не приводит к возрастанию скорости протолиза, которая сравнима со скоростью восстановления циклогексанона и скоростью гидроборирования таких реакционноспособных алкенов, как циклопентен. Скорости всех этих реакций не зависят от концентрации реагента и имеют первый порядок по 9-ББН. Предполагают, что в отличие от дисиамилборана, 9-ББН реагирует с субстратами не в виде димера, но исключительно прочный димер сначала диссоциирует, образуя мономер, и эта диссоциация является стадией, определяющей скорость реакции. Изотопный эффект протонолиза подтверждает эту гипотезу. Поэтому селективность мономера 9-ББН по отношению к различным функциональным группам нельзя оценить, сравнивая кинетические данные. Вместо того следует провести сравнительные эксперименты. Так, относительная реакционная способность циклогексанона и циклопентена по отношению к димеру 9-ББН, измеренная кинетически, равна 1,08, в то время как из сравнительных экспериментов получено значение относительной реакционной способности, равное 37,5. Соответствующая реакционная способность гексаноилхлорида относительно метилгептаноата равна 10,5. При действии 10,5 ммоль 9-ББН на смесь 5 ммоль эфира и 5 ммоль ацилхлорида получено 4,76 ммоль гексанола-1 (произведенного из ацилхлорида) и 4,98 ммоль эфира выделено обратно.

14.2.4.8. Ди(*перв*-алкил)бораны

Бисборинаны и бисборепаны уникальны в том смысле, что представляют собой димерные ди(*перв*-алкил)бораны, которые не подвергаются диспропорционированию. Оба типа боранов способны гидроборировать алкены. В силу легкости получения (см. разд. 14.2.2.4) [65, 179] бис(3,5-диметилборинан) (3,5-ДМБН) и бис(3,6-диметилборепан) (3,6-ДМБП) применяют довольно широко. Первое соединение более доступно, и реакции с его участием дают лучшие результаты. Однако исходный диен (2,4-диметилпентадиен-1,4) в настоящее время довольно дорог.

Гексен-1, октен-1, 2-метилпропен-1, бутен-2, 2-метилбутен-2, циклопентен и норборнен гидроборируются этими реагентами в ТГФ за 1—2 ч с выходами 95—100 %. Гидроборирование высоко региоселективно; октен-1 дает (после окисления) октанол-1 $\approx$ 99 %-ной чистоты. Следовательно, для того чтобы гидроборирo-

вание диалкилборанами протекало селективно, алкильные группы не обязательно должны иметь большой объем. Гидроборирование циклогексена заканчивается за 4—8 ч, в то время как в случае 2,3-диметилбутена-2 необходимо 16—24 ч для полного завершения реакции.

3,5-ДМБН и 3,6-ДМБП при действии метанола образуют *В*-метоксипроизводные [65], которые реагируют с алкиллитиевыми соединениями, давая соответствующие *В*-алкилпроизводные с высокими выходами (84—91 %). Эти реакции представляют общий путь присоединения к бору объемистых алкильных групп, которые далее в гомолитических реакциях могут быть перенесены от бора к другим атомам, как, например, при получении сульфидов и при сопряженном присоединении к α,β-непредельным альдегидам или кетонам (см. гл. 14.3).

Реакция 3,5-ДМБН с алкинами с концевой тройной связью (так же как и реакция с 9-ББН) приводит к 1,1-бис(борациклоалкил)алканам. При обработке последних 1 моль-экв метиллития образуются карбанионы, стабилизованные бором, которые могут вступать в дальнейшие реакции [65]. Пока не ясно, имеют ли эти карбанионы какие-либо преимущества по сравнению с карбанионами, полученными из 9-ББН.

Смесь, образующаяся при диспропорционировании 2 моль-экв триэтилборана и 1 моль-экв борана и содержащая преимущественно тетраэтилдиборан, при низкотемпературном гидроборировании ведет себя так, как будто она почти полностью состоит из этого соединения. Такая смесь названа здесь «диэтилборан», а другие аналогичные смеси соответственно — «диметилборан» и «ди-*н*-пропилборан» и т. д. Эти легко получаемые реагенты дешевле дисиамилборана (особенно «диэтилборан») и, несмотря на их относительную чистоту, могут с успехом использоваться в промышленности.

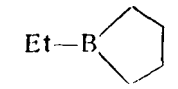
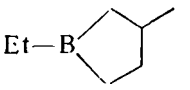
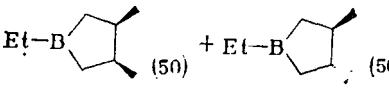
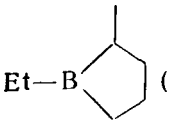
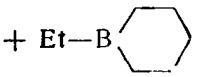
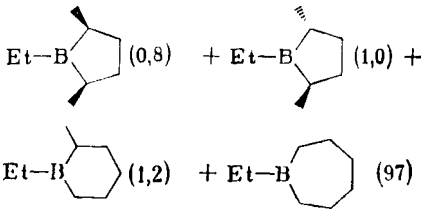
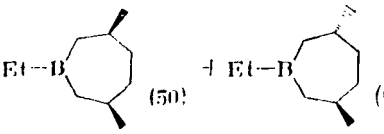
Эти ди(*перв*-алкил)бораны чрезвычайно легко реагируют с алкенами почти с такой же селективностью, что и более объемистые диалкилбораны [9, 67] (табл. 14.2.22). Изучение методом

Таблица 14.2.22. Региоселективность гидроборирования «диэтилбораном» в сравнении с другими борановыми реагентами

	% бора при первом и втором С-атоме показанной этиленовой системы		
	для р-ции $BuCH{=}CH_2$	для р-ции $PhCH{=}CH_2$	для р-ции *изо*-$PrCH{=}CHMe$
BH_3·ТГФ	6 : 94	20 : 80	43 : 57
Тексилборан	5 : 95	6 : 94	34 : 66
«Диэтилборан»	0 : 100	8 : 92	10 : 90
Дисиамилборан	1 : 99	3 : 97	2 : 98
9-ББН	>99	3 : 97	2 : 98

конкурирующих реакций показало, что для того, чтобы процесс протекал селективно, не обязательно иметь объемистую молекулу. «Диэтилборан» или «ди-*н*-пропилборан» реагируют с эквимольной смесью гексена-1 и гексена-2 при 20 °С, в результате чего в реакционной смеси остаются непрореагировавшими 90 % гексена-2 (при —10 °С остается 98 % гексена-2). При использовании «диизопропилборана» при 20 °С непрореагировавшая смесь алкенов содержит 81 % гексена-2 и 19 % гексена-1; следовательно, ди-*втор*-алкилборан *менее* селективен в данном случае, чем ди(*перв*-алкил)бораны. «Диэтилборан» селективно атакует винильную группу 4-этенилциклогексена с образованием после окисления с высоким выходом только 4-(2-гидроксиэтил)циклогексена

Таблица 14.2.23. Реакции «диэтилборана» с диенами

Диен	Выход выделенного борациклана, %	Состав и содержание продуктов, % (*)
Бутадиен-1,3	80	 (100)
2-Метилбутадиен-1,3	86	 (100)
2,3-Диметилбутадиен-1,3	93	 (50) + (50)
Пентадиен-1,4	**Не выделен**	 (14,5) +  (85,5)
Гексадиен-1,5	**Не выделен**	 (0,8) + (1,0) + (1,2) + (97)
2,5-Диметилгексадиен-1,5	84	 (50) + (50)

(*) Число частей на 100 частей продукта; анализ выполнен методом ГЖХ.

Таблица 14.2.24. Региоселективность реакции «ди-н-пропилборана» с галогеналкенами-1

Алкен (без растворителя, 20–40 °С)	Содержание, %		
	2-галогеналкилборана	3-галогеналкилборана	4-галогеналкилборана
3-Хлорпропен-1	14,6	85,4	
3-Бромпропен-1 (20—60 °С)	27,7	72,3	
3-Хлор-2-метилпропен-1	**0,4**	99,6	
2-Хлорметилпентен-1	**2,0**	98	
3-Хлорциклогексен (50—60 °С)	100	**0**	
3-Хлорциклопентен	**90**	**9,5**	
(Et_2BH *в н*-Bu_2O, 0—10 °С)			
4-Хлорбутен-1		6,2	93,8

[67]. Оптически активный 3,7-диметилоктадиен-1,6 также реагирует только по концевой группе; после окисления получают β-цитронеллол высокой оптической чистоты. Детально описана [15а] реакция с циклооктадиеном-1,5, приводящая к 9-ББН и протекающая как циклическое гидроборирование моноэтилбораном с одновременным выделением триэтилборана. Реакции этого типа протекают при комнатной или более низкой температуре и, по-видимому, имеют общий характер (табл. 14.2.23). Образование в основном *В*-этилборинана из пентадиена-1,4 представляет особый интерес в сравнении с результатом гидроборирования этого диена тексилбораном (см. разд. 14.2.4.3).

Изучена направленность гидроборирования галогеналкенов «ди-*н*-пропилбораном» (табл. 14.2.24). Как и дисиамилборан, этот реагент более чувствителен к стерическим, чем к электронным факторам. Однако в тех случаях, когда стерические эффекты незначительны, направленность присоединения определяется индуктивным влиянием заместителей [67].

14.2.4.9. Тетраизопинокамфеилдиборан

Бис(пинанил-3β-боран) (димер) — хиральный гидроборирующий агент, который обычно называют диизопинокамфеилбораном (ДИПБ). Его легко получить из α-пинена (см. разд. 14.2.2.4). Это соединение региоселективно присоединяется к алкенам и более стереоселективно, чем дициклогексилборан, восстанавливает циклические кетоны [166]. ДИПБ является одним из самых доступных хиральных восстановителей [4, 75]. В принципе, его можно использовать также как обычный диалкилборан.

(+)- или (—)-ДИПБ легко реагируют с ациклическими (*Z*)-алкенами с образованием соответствующих триалкилборанов [180а], в которых при этом возникает новый хиральный центр. Эти бораны способны сохранять свою асимметрию без заметной рацемизации в течение, по крайней мере, 48 ч при 25 °С. Окисление щелочным раствором пероксида водорода приводит к изопинокамфеолу и спирту, соответствующему исходному алкену,

с хорошим выходом и оптической чистотой 76—91 %. (В этом и других случаях, если не оговорено особо, указана оптическая чистота продукта, полученного с использованием α-пинена, имеющего оптическую чистоту 93—95 %.) Реакция (+)-ДИПБ с (*Z*)-бутеном-2 в диглиме дает (*S*)-(+)-бутанол-2 с оптической чистотой 86 %, в то время как (—)-ДИПБ образует (*R*)-(—)-бутанол-2 с оптической частотой 87 % и выходом 90 %. При использовании ТГФ в качестве растворителя образуется тот же спирт, с оптической чистотой 78 %. По-видимому, является общим правилом, что гидроборирование (*Z*)-ациклических 1,2-дизамещенных этиленов посредством (—)-ДИПБ приводит к спиртам (*R*)-конфигурации.

Из норборнена получен *экзо*-норборнеол с выходом 62 % и оптической чистотой 65—70 % [180а]. Использование оптически чистого (—)-α-пинена дает (1*R*, 2*R*)-*экзо*-норборнеол с оптической чистотой 95 % [181].

При гидроборировании ациклических 1,1-дизамещенных этиленов посредством ДИПБ с последующим окислением получают спирты с оптической чистотой 5—30 % [180в]. Причина низкой степени оптической индукции, вероятно, состоит в том, что в данном случае бор не присоединяется непосредственно к потенциально асимметрическому углеродному атому. Реакция тетрагидропиранилового эфира холестадиен-5,25-ола-3α с (+)-ДИПБ с последующим окислением дает соответствующее (25*R*)-26-гидроксисоединение. Степень асимметрической индукции прямо не устанавливалась, однако продукт имеет удельное вращение, близкое к таковому для микробиологически полученного, что свидетельствует о том, что новый хиральный центр вводится с высокой степенью асимметрии [182].

Реакции ДИПБ с (*E*)-ди- и тризамещенными алкенами идут медленно и с замещением α-пинена [180б]. Это вносит некоторую неопределенность в вопрос о том, что же в действительности является гидроборирующим агентом. Окисление образующихся продуктов приводит к спиртам с низкой оптической чистотой (13—22 %) и конфигурацией, противоположной конфигурации спиртов, получаемых из (*Z*)-алкенов. Наблюдается также различие в региоселективности реакций (*Z*)- и (*E*)-алкенов. (*Z*)-4-Метилпентен-2 реагирует с присоединением бора (выход $\approx$ 96 %) к наименее стерически затрудненному углеродному атому двойной связи, что и следовало ожидать, поскольку реагентом здесь служит диалкилборан. В то же время (*E*)-изомер реагирует так, что только 62 % бора присоединяется к этому углеродному атому, что характерно для тексилборана [146б].

С пространственно более затрудненными алкенами, такими как 1-метилциклопентен, происходит вытеснение 2 моль α-пинена на 1 моль димера ДИПБ. После вытеснения продукт может существовать как в виде 1,1-, так и в виде 1,2-диизопинокамфенилборана; такой изомеризацией можно объяснить различие резуль-

татов, полученных при использовании гидроборирующего реагента с различным сроком хранения [75, 183].

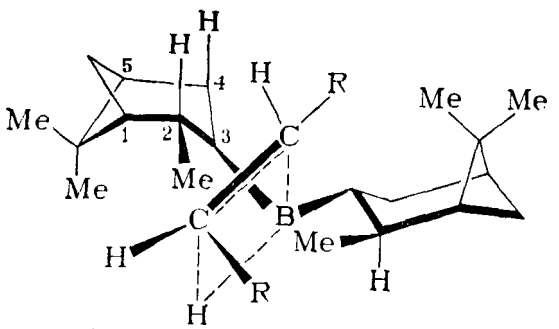
Моноизопинокамфенилборан (МИПБ) реагирует с пространственно затрудненными алкенами быстрее, чем ДИПБ, откуда следует, что отщепление α-пинена является медленной стадией при гидроборировании посредством ДИПБ. МИПБ использовали для гидроборирования ментена-3; в результате получен (—)-ментол с выходом 24 % и оптической чистотой 14 %, а также (—)-изоментол с выходом 44 % и с оптической чистотой 50 % [184].

В книгах [4] и [75] подробно рассмотрены возможные переходные состояния для асимметрической индукции с помощью ДИПБ. Вначале следует отметить, что пока недостаточно фактического материала, поэтому трудно судить, насколько справедливы те или иные выдвинутые предположения. Так, не ясно, имеют реакции первый порядок по мономеру или по димеру ДИПБ. Не были использованы аналоги ДИПБ, с помощью которых можно определить, увеличивается или уменьшается асимметрическая индукция в соответствии с предсказаниями данной модели переходного состояния. Более того, принимались одни модели, с помощью которых можно делать общие предсказания [75], и критиковались другие модели за отсутствие такой возможности, хотя совсем не ясно, можно ли ее вообще ожидать. Совершенно необязательно, чтобы модель, применимая для (*Z*)-1,2-дизамещенных этиленов, подходила к (*E*)-изомерам, поскольку в реакциях участвуют различные гидроборирующие агенты. Потому обсуждение этой проблемы будет кратким; читателю, интересующемуся деталями, лучше ознакомиться с обзорами и оригинальной литературой.

Первая из предложенных моделей переходного состояния для реакций ациклических (*Z*)-1,2-дизамещенных или 1,1-дизамещенных этиленов с ДИПБ включает четырехцентровое взаимодействие предполагаемой наиболее стабильной ротамерной конформации мономера ДИПБ с олефином [180а, б]. Эта модель предполагает минимальное пространственное взаимодействие между группами, связанными с атомами С-3 и С-3′ изопинокамфенильных остатков, и алкильными группами алкена и правильно предсказывает конфигурацию образующихся при последующем окислении спиртов. Данная модель критиковалась, поскольку она неправильно предсказала конфигурацию [1-^{2}H]бутанола-1, образующегося из (*Z*)-1-дейтеробутена-1, хотя необязательно, чтобы то же самое переходное состояние реализовывалось и в случае этого алкена. Для объяснения этих результатов была предложена модель (также с использованием мономера ДИПБ), включающая трехцентровое взаимодействие бора с двумя атомами углерода у двойной связи [185]. Эта модель также подверглась критике, на основе анализа кинетических водородно-тритиевых вторичных изотопных эффектов [75] и по стереохимическим соображениям [4]. Можно использовать модификацию этих представлений, когда четырех-

центровое переходное состояние возникает из первичного трехцентрового π-комплекса в результате «скольжения» алкена относительно связи B — H [75].

Другое переходное состояние предложено для объяснения «быстрых» реакций ДИПБ с алкенами, а также восстановления альдегидов и кетонов с помощью ДИПБ [186]. Эта модель (**16**) включает мономерный ДИПБ и учитывает стерические взаимодействия аксиальных атомов водорода при С-2 и С-4 с алкильными группами алкена как фактор, контролирующий асимметрическую индукцию. Она правильно предсказывает конфигурацию образующихся спиртов, однако и эта модель критиковалась из-за неблагоприятных несвязанных взаимодействий в выбранной конформации.



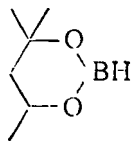
(**16**)

В другой модели переходного состояния в качестве гидроборирующего агента использован тетраизопинокамфеилдиборан [187]. (Предыдущие модели можно усовершенствовать таким образом, чтобы оказалось возможным использовать диборан без существенного затрагивания стереохимических аргументов.) Такое переходное состояние сильно усложнено и не согласуется с кинетическими водородно-тритиевыми изотопными эффектами [75]. Оно требует также наличия большого стерического вторичного изотопного эффекта между водородом и дейтерием. Применимость такой модели к гидроборированию (*E*)-1,2-дизамещенных алкенов-2 вызывает сомнение.

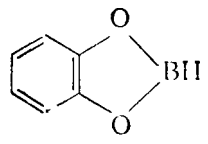
14.2.4.10. 1,3,2-Бензодиоксаборол (катехолборан)

Производные борана, содержащие при боре не алкильные, а другие группы, представляют большую потенциальную ценность для синтеза, поскольку реакционная способность борана существенно меняется, в зависимости от природы заместителей, а продукты гидроборирования могут обладать интересными и полезными свойствами. Когда такого рода группы при боре используют в качестве блокирующих групп в последующих реакциях, их селективное удаление может осуществляться значительно легче, чем селективное удаление объемистых алкильных групп.

В силу π-связывания между кислородом и бором (вследствие чего снижается льюисовская кислотность бора), диалкоксибораны не всегда можно использовать в качестве гидроборирующих агентов. Гидроборирование такими реагентами протекает в жестких условиях; при этом часто происходит диспропорционирование. В то же время циклический 4,4,6-триметил-1,3,2-диоксаборинан (17), устойчивый к диспропорционированию, был использован для гидроборирования алкенов и алленов [188]. Гидроборирование катехолбораном (18) протекает с гораздо большей скоростью, чем в случае (17); это обусловлено, по-видимому, уменьшением электронной плотности на атомах кислорода благодаря взаимодействию неподеленных пар электронов с ароматической π-системой.



(17)



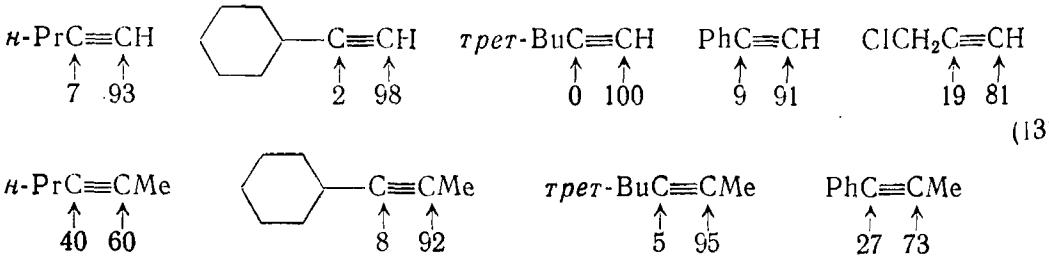
(18)

Катехолборан — жидкость, на воздухе самопроизвольно не воспламеняется; легко гидролизуется атмосферной влагой, быстро и количественно расщепляется под действием метанола [189]. Чистый реактив гидроборирует алкены при 160 °С. При использовании небольшого избытка (10 %) катехолборана олефины с концевой двойной связью реагируют количественно в течение 2 ч, алкены с внутренней двойной связью, такие как циклогексен,— в течение 4 ч [189]. Гидроборирование летучих алкенов следует проводить в запаянной ампуле. Региоспецифичность реакции в случае алкенов с внутренней двойной связью изучена недостаточно; при гидроборировании α-олефинов бор присоединяется в основном к концевому углеродному атому (на 98 % к децену-1, 92 % к стиролу и 99 % к 2,4,4-триметилпентену-1). Скорость гидроборирования алкенов и алкинов катехолбораном довольно сильно зависит от природы растворителя. При 25 °С в хлороформе октен-1 не реагирует с катехолбораном, однако медленно реагирует в ТГФ. Алкины реагируют как в ТГФ, так и в хлороформе, но в ТГФ скорость реакции выше [190]. Стереоселективность гидроборирования норборнена такая же, как и при использовании боран-ТГФ.

Продукты гидроборирования алкенов катехолбораном при гидролизе дают алкилборные кислоты, при действии щелочного пероксида водорода — соответствующие спирты; действием подходящих восстановителей из них можно получить моноалкилбораны, а обработка реактивом Гриньяра [190] приводит к смешанным триалкилборанам (см. гл. 14.3).

Чистый катехолборан легко гидроборирует алкины при 70 °С. Реакции протекают как *цис*-присоединение [78] и приводят к *В*-алкенилкатехолборанам [189]. Регионаправленность реакций

приведена на схеме (138). Образующиеся продукты легко гидролизуются водой до алкенилдигидроксиборанов; последние расщепляются с образованием соответствующих алкенов при действии уксусной кислоты при 100 °С, а при окислении щелочным пероксидом водорода дают карбонильные соединения. Отметим еще две реакции, имеющие важное значение для органического синтеза: превращение в алкенилртутные соединения и далее в алкенилмедные соединения с *транс*-конфигурацией, а также получение галогеналкенов с заведомой [только (*Z*)- или (E)-] конфигурацией [190]. Довольно неожиданно, что продукты гидроборирования алкинов-1 катехолбораном реагируют с бромом в метаноле, содержащем метоксид натрия, с образованием соответствующих α-бромдиметилацеталей {схема (138а)}. Эти и другие реакции алкенил(диалкокси)боранов обсуждаются в гл. 14.6.



(133)

$$Me(CH_2)_3C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{выход 82\%}]{} Me(CH_2)_3CHBrCH(OMe)_2 \qquad (138а)$$

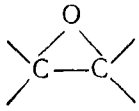
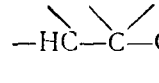
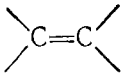
Проведено систематическое исследование реакций катехолборана с соединениями, имеющими функциональные группы; опубликовано лишь предварительное сообщение, не содержащее подробностей [190, 191]. Результаты суммированы в табл. 14.2.25. Следует подчеркнуть, что восстановление катехолбораном можно проводить в тетрахлориде углерода, хлороформе, бензоле, толуоле, диэтиловом эфире или ТГФ, а также без растворителя. При необходимости можно проводить реакции при повышенной температуре, поскольку реагент термически стабилен. Селективность превращения весьма высока, поэтому альдегидную группу можно восстанавливать в присутствии двойной связи {схема (139)}.

$$Me_2C{=}CH(CH_2)_2CHMeCH_2CHO \longrightarrow Me_2C{=}CH(CH_2)_2CHMe(CH_2)_2OH \qquad (139)$$

(87% по данным ГЖХ)

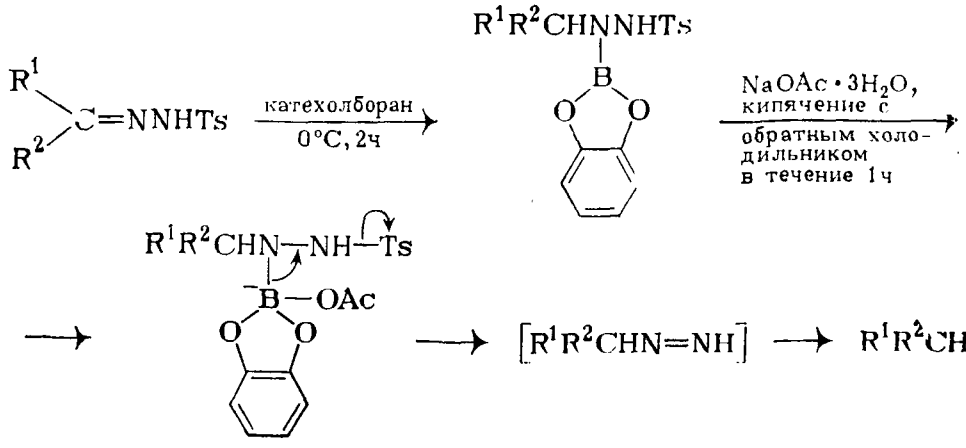
Реакция тозилгидразонов с катехолбораном приводит к алканам {схема (140)}. Она является одной из стадий двухстадийного процесса восстановления карбонильных соединений до алканов [192]. Восстановление проводится в мягких условиях и протекает довольно гладко, при этом многие функциональные группы не затрагиваются. При восстановлении тозилгидразонов α,β-непредельных альдегидов и кетонов происходит перемещение двойной связи {например, по схеме (141)} и получаются соответствующие алкены с выходом 55—77 % [195]. Эта методика

Таблица 14.2.25. Реакции функциональных групп с катехолбораном

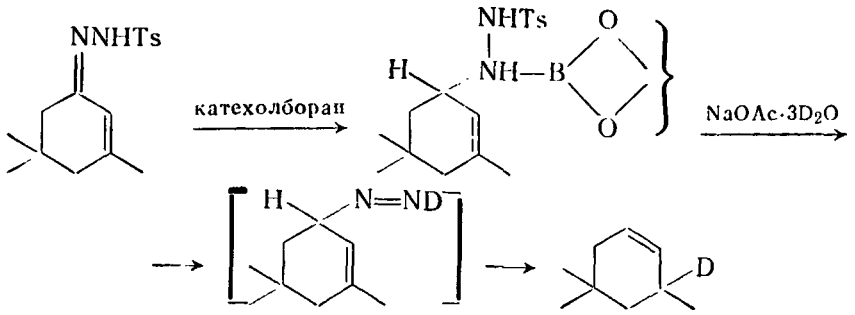
Функциональная группа	Группа в продукте	Кинетическая характеристика реакции
—CHO	$-CH_2OH$	Быстрая [а]
$\rangle C{=}NNHTs$ [б]	$-CH_2-$	Быстрая [а]
—SO—	—S—	Быстрая
—CO—	—CHOH—	Умеренная [в]
$-CO_2H$	$-CH_2OH$	Умеренная [в]
$-CONR_2$	$-CH_2NR_2$	Умеренная [в]
		Умеренная [в]
—COOCO—	$2\text{-}CH_2OH$	Умеренная [в]
—C≡C—	Алкенилборное соединение	Умеренная
$-CO_2R$	$-CH_2OH$	Умеренная
—COCl	$-CH_2OH$	Медленная [г]
—C≡N	$-CH_2NH_2$	Медленная
	Алкилборное соединение	Медленная
RX, ArX $-NO_2$, $-SO_2-$, $CONH_2$ —S—, —S—S—	Реакция не идет	

[а] Несколько ч при 25 °C. [б] Ts — *п*-толуолсульфонил. [в] 24 ч при 25 °C. [г] Неполное превращение после кипячения в ТГФ в течение 5 дней.

имеет определенные преимущества по сравнению с другими способами превращения карбонильных соединений в алканы: (а) требуется только 1 экв гидрида по сравнению с 12 экв при исполь-



(140)

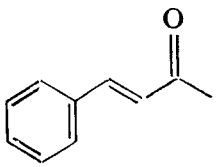
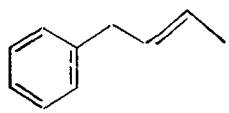
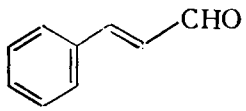
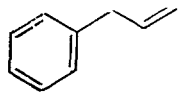
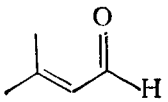
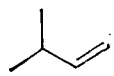
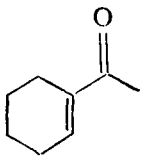
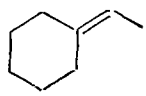
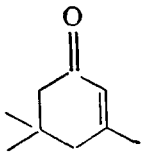
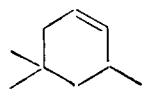


(141)

зовании тригидроцианобората натрия; (б) реакция идет при почти нейтральном pH и температуре $<62\,^{\circ}C$; (в) применяются обычные органические растворители, такие как хлороформ; (г) в случае α,β-непредельных карбонильных соединений изомеризация протекает гладко и получаются чистые алкены без примеси алканов. Некоторые примеры приведены в табл. 14.2.26.

Таблица 14.2.26. Превращение α,β-непредельных карбонильных соединений в алкены

Карбонильное соединение вначале превращают в тозилгидразон, а затем обрабатывают катехолбораном; указан выход относительно тозилгидразона.

Карбонильное соединение	Продукт	Выход, %
		72 [а]
		53 [а]
		65 [а]
		77 [б] (61) [в]
		66 [а] (48) [в]

[а] По данным ГЖХ. [б] По данным ЯМР. [в] Выход выделенного продукта.

14.2.4.11. Монохлорборан

В работах [75, 195а] рассмотрены препаративные аспекты и механизм гидроборирования монохлорбораном. Из-за наличия при боре сильно электроотрицательного атома этот реагент должен быть эффективным гидроборирующим агентом. Отмечается, что чистый хлорборан реагирует с алкенами и алкинами более энергично, чем диборан [194]. Однако будучи сильной кислотой Льюиса, это соединение образует прочные комплексы с донорными растворителями, и в таких растворителях скорость гидроборирования отчасти зависит от легкости диссоциации конкретного комплекса.

Ранее было показано, что комплекс монохлорборан-ТГФ при 0 °С лишь медленно реагирует с алкенами [34а, 196]. Считалось, что такие реакции протекают с образованием моноалкилхлорборанов RBHCl. Более поздние исследования подтвердили, что реакция идет медленно [195а], однако продуктами являются не моноалкилхлорбораны, а смесь триалкилборана и алкилдихлорборана $RBCl_2$ с небольшим содержанием диалкилхлорборана R_2BCl. Вследствие продолжительности реакции происходит диспропорционирование {схема (142)}.

$$2RBHCl \rightleftarrows RBH_2 + RBCl_2 \qquad (142)$$

В диэтиловом эфире, растворителе с более низкой основностью, чем ТГФ, гидроборирование идет значительно быстрее. Например, циклогексен гидроборируется при 0 °С в течение 1 ч на 94 %, в то время как для полного гидроборирования стирола при 0 °С необходимо 16 ч. Почти во всех случаях реакции гладко протекают с образованием диалкилхлорборанов. Однако 2,3-диметилбутен-2 дает моноалкилхлорборан. Региоселективность гидроборирования комплексом хлорборан-Et_2O несколько ниже, чем в случае дисиамилборана, но выше, чем при использовании комплекса боран-ТГФ [195а].

При взаимодействии комплекса монохлорборан-Et_2O в диэтиловом эфире с алкенами (в эквимольном соотношении) получаются диалкилхлорбораны. В то же время в присутствии 1—2 моль-экв ТГФ в диэтиловом эфире реакция протекает гладко и приводит к чистым моноалкилхлорборанам RBHCl с выходом 94—97 %. Последние представляют собой гидроборирующие агенты и могут быть использованы для получения полностью несимметричных триорганилборанов. Их можно хранить в виде комплексов с аминами [195а].

Комплекс монохлорборан-Et_2O быстро реагирует при 0 °С с дизамещенными ацетиленами (1 : 2) или 1-алкинами (1 : 2 плюс 30—40 % избытка) с образованием диалкенилхлорборанов, выделяемых с выходом 76—88 %. Эти соединения следует использовать как можно быстрее после их получения. Алкины-1 реагируют с эквимольным количеством комплекса монохлорборан-Et_2O при

Таблица 14.2.27. Продукты, полученные гидроборированием α,ω-диенов монохлорбораном

Гидроборирование ведут при добавлении диена к эквимольному количеству монохлорборана в эфире при 0 °С. *B*-Хлорорганобораны выделяли перегонкой; окисление *B*-хлорорганоборанов давало диолы. Соотношение диолов определяли анализом ГЖХ смеси триметилсилильных производных диолов.

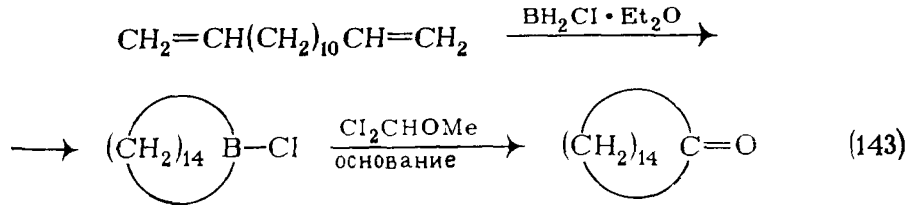
Диен	Перегонка (температура деполимеризации) *, °С	Выход *B*-хлорорганоборанов (т. кип. °С/мм рт. ст.)	Получаемые диолы	Распределение диолов, %
Пентадиен-1,4	60—90	89 (45—58/80)	Пентандиол-1,4	34
			Пентандиол-1,5	66
Гексадиен-1,5	130—150	92,6 (56—58/30)	Гександиол-2,5	1,3
			Гександиол-1,5	7,4
			Гександиол-1,6	91,3
2,5-Диметилгексадиен-1,5	60	87 (70—72/15)	2,5-Диметилгександиол-1,6	
Гептадиен-1,6	200—250	91 (66—68/18)	Гептандиол-1,5	15
			Гептандиол-1,6	10
			Гептандиол-1,7	75
Октадиен-1,7	300	77 (68—70/10)	Октандиол-2,5	4
			Октандиол-2,6	8
			Октандиол-1,4	6
			Октандиол-1,5	66
			Октандиол-1,6	12
			Октандиол-1,7	3
			Октандиол-1,8	1

* Указана температура бани.

0 °С, давая диборилалканы. В случае дизамещенных алкинов для полного протекания реакции необходим 10 % избыток хлорборана. Образующиеся продукты не выделялись; заключение о их строении сделано на основе количества потребляемого гидрида, а также по отсутствию сигналов винильных протонов в спектре ^{1}H-ЯМР.

Исследовано циклическое гидроборирование комплексом монохлорборан-Et_2O некоторых ациклических α,ω-диенов (табл. 14.2.27) [197]. Вначале были получены смеси полимерных и мономерных продуктов, причем количество полимера возрастало с увеличением числа метиленовых групп в диене. Перегонка при пониженном давлении вызывает деполимеризацию, в результате чего удается выделить *B*-хлорборациклаиы. При кипячении смеси мономерных *B*-хлорборациклаиов, полученных таким образом из пентадиена-1,4 (см. табл. 14.2.27), при атмосферном давлении в течение 24 ч протекает изомеризация и с выходом 99 % образуется *B*-хлорборинан. *B*-Хлорборациклаиы можно с высоким выходом превратить в соответствующие циклаионы реакцией соответствующих *B*-метоксиборациклаиов [197] с анионом, образующимся из дихлорметоксиметана. Тетрадекадиен-1,3 реагирует в сильно разбавленном растворе с комплексом моно-

хлорборан-Et_2O, давая циклический продукт, который превращается в циклопентадеканон по реакции {схема (143)}.



(143)

Обычно для синтеза эфиратов хлорборана используют борогидрид лития (см. разд. 14.2.6.1) — весьма дорогостоящий реагент; к тому же хлорбораны следует хранить в виде разбавленных растворов в диэтиловом эфире. Эти растворы имеют ограниченную стабильность, и поэтому их нужно готовить непосредственно перед употреблением. Используя обменные реакции между комплексом боран-диметилсульфид (ДМС) и трихлоридом бора, в настоящее время получают диметилсульфидные комплексы как моно-, так и дихлорборана [198] в растворе или в виде чистой жидкости.

Эти реагенты, весьма устойчивые при комнатной температуре, быстро гидроборируют алкены при 25 °С в эфире или пентане. Комплекс монохлорборан-ДМС дает соответствующие диалкилхлорбораны менее чем за 2 ч при 25 °С, причем региоспецифичность этой реакции приблизительно такая же, как и в случае комплексов с диэтиловым эфиром. Диалкилхлорбораны можно получить в чистом виде (без ДМС) перегонкой при пониженном давлении [198].

14.2.4.12. Дихлорборан

В ТГФ дихлорборан реагирует с алкенами очень медленно [34а, 196]. Реакция комплекса дихлорборан-Et_2O с гексеном-1 в диэтиловом эфире не заканчивается при 25 °С даже через 24 ч и, хотя дихлорборан-Et_2O без растворителя реагирует несколько быстрее, все же для полного протекания реакции при 25 °С нужно 17 ч [195б]. Более того, основным продуктом этой реакции является не дихлор(гексил)боран, а хлордигексилборан (!). В бензоле происходит полное диспропорционирование, в результате чего образуются комплексы трихлорборан-Et_2O и монохлорборан-Et_2O {схема (144)}; этот процесс предшествует гидроборированию.

$$2Cl_2BH \cdot Et_2O \xrightarrow{C_6H_6} Cl_3B \cdot Et_2O + ClBH_2 \cdot Et_2O \qquad (144)$$

Проблема гидроборирования с помощью дихлорборан-Et_2O была решена путем добавления к реагенту смеси алкена и трихлорборана в пентане [195б]. Более сильная кислота Льюиса (BCl_3) образует комплекс с эфиром, при этом выделяется свободный дихлорборан {схема (145)}, который быстро гидробори-

рует алкен {схема (146)}. Реакция со стиролом заканчивается при 0 °С за 15 мин, а реакция с циклогексеном и 2,3-диметилбутеном-2 — за 15 мин при 25 °С. Эфирный комплекс трихлорборана не растворим в пентане, поэтому раствор продукта в пентане легко отделить декантацией или фильтрованием от кристаллического осадка. Выход выделяемых перегонкой продуктов составляет 77—87 % [195б].

$$BHCl_2 \cdot Et_2O + BCl_3 \longrightarrow BCl_3 \cdot Et_2O + BHCl_2 \qquad (145)$$

Эту процедуру можно использовать для получения из алкинов с концевой и неконцевой тройной связью соответствующих алкенилдихлорборанов. Во втором случае для предотвращения дигидроборирования рекомендуют использовать 10 %-ный избыток алкина.

$$BHCl_2 + \text{Алкен} \longrightarrow RBCl_2 \qquad (146)$$

При мольном соотношении дихлорборан-Et_2O : алкин, равном 2 : 1, протекает полное дигидроборирование. В случае гексина-1 реакция идет по схеме (147) [195б].

$$н\text{-}BuC{\equiv}CH + 2BHCl_2 \longrightarrow н\text{-}BuCH_2CH(BCl_2)_2 \qquad (147)$$

Комплекс дихлорборан-ДМС в пентане при 25 °С в присутствии 1 моль-экв трихлорборана реагирует с алкенами с образованием соответствующих алкилдихлорборанов. Трихлорборан-ДМС выпадает в осадок, и продукт после фильтрования легко выделить перегонкой. Этим методом дихлор-*н*-октилборан получен с выходом 85 % [198].

Сложные эфиры, ацилхлориды, нитрилы и нитросоединения не восстанавливаются даже при использовании избытка комплекса дихлорборан-ТГФ при 0 °С; альдегиды, кетоны и амиды в этих условиях восстанавливаются очень медленно [199].

Удивительно, что диметилсульфоксид и тетраметиленсульфоксид восстанавливаются количественно до соответствующих сульфидов при 0 °С в течение 1 мин (1,0 *М* $BHCl_2$, 1,0 *М* сульфоксида). Для восстановления ди-*н*-пропилсульфоксида в тех же условиях требуется приблизительно 5 мин. Если последнюю реакцию проводить в присутствии гептанона-2, то через 5 мин образуется ди-*н*-пропилсульфид с выходом 92 %; 96 % кетона выделяется неизменным. Сложные эфиры и амиды в этих условиях возвращаются количественно. Этот новый метод дезоксигенирования алифатических сульфоксидов превосходит все существующие по мягкости, скорости и главное по селективности [199]. Для получения дифенилсульфида из дифенилсульфоксида с выходом 90 % требуется 100 %-ный избыток реагента, при 25 °С реакция заканчивается через 24 ч. Предполагается, что дезоксигенирование протекает по схемам (148) и (149).

$$R_2SO + HBCl_2 \longrightarrow [R_2\overset{+}{S}{-}O{-}\overset{-}{B}HCl_2] \longrightarrow R_2S + HOBCl_2 \qquad (148)$$

$$HOBCl_2 + HBCl_2 \longrightarrow (Cl_2B)_2O + H_2 \qquad (149)$$

14.2.5. РЕАКЦИИ ТЕТРАГИДРОБОРАТА НАТРИЯ

14.2.5.1. Восстановление тетрагидроборатами (введение)

Реакции тетрагидроборатов и их производных рассмотрены в обзорах [2, 7, 8, 14, 200]. Следующие разделы будут посвящены только таким реакциям (главным образом процессам восстановления), которые представляют интерес для органической химии. Для обзора по применению тетрагидроборатов в неорганической химии см. [11а, 200]; в данной книге эти реакции не рассматриваются, за исключением особых случаев, относящихся к химии органических соединений.

Восстановительная способность тетрагидроборатов зависит от природы металла. Самыми слабыми восстановителями являются соли щелочных металлов, а наиболее сильными — соединения, имеющие ковалентную природу, такие как тетрагидроборат алюминия. Производные кальция, магния и лития занимают промежуточное положение [7]. Восстанавливающую способность гидроборатов можно изменять путем замены водорода на полярные группы, благодаря чему меняется нуклеофильность аниона.

Свойства тетрагидроборатов натрия и калия (оба соединения являются продажными реагентами) очень похожи и большая часть приведенной ниже информации, несмотря на то, что авторы чаще ссылаются на более дешевую и доступную соль натрия, в основном относится также и к солям калия. Последний менее гигроскопичен, чем натриевая соль, а также хуже растворим в эфирах, таких как диглим.

Тетрагидроборат натрия и калия хорошо растворимы во многих растворителях (см. разд. 14.2.1.4), включая воду, спирты, амины и амиды, и это, наряду с селективным действием, стабильностью и легкостью в обращении, делает их более предпочтительными реагентами по сравнению с алюмогидридом лития (когда возможен выбор). Тетрагидроборат лития и все триалкилгидроборат используют обычно в виде растворов в эфире или ТГФ. Триметоксигидроборатом натрия можно восстанавливать в воде, но не в метаноле [7]. В литературе нет сведений о систематическом изучении влияния растворителя на восстановление тетрагидроборатами. Особенно важно знать, как влияют аминные или амидные растворители, в которых эти соединения хорошо растворимы. Уже известно (см. ниже), что ДМФА является хорошим растворителем для восстановления тетрагидроборатом натрия.

В воде 0,1 *М* раствор тетрагидробората натрия имеет pH 10,48 ± 0,02 [7]. При нагревании раствора происходит заметное разложение гидрида, которое можно подавить, добавив основание. Соль реагирует с метанолом; период полураспада составляет при 60 °С 6 минут. Реакция с этанолом протекает гораздо медленнее и еще медленнее — с пропанолом-2 и *трет*-бутанолом. К сожалению, в ранних работах [201] сообщалось об использовании

в качестве растворителя метанола, и его все еще повсеместно применяют, несмотря на то, что более подходящими растворителями являются этанол и пропанол-2 [202, 207а]. Тетрагидроборат натрия при 40 °С дает приблизительно 3 *М* растворы в диглиме, однако при 0 °С и 100 °С можно получить только 0,3 *М* и 0,1 *М* растворы. В триглиме можно приготовить приблизительно 3*М* растворы в широком температурном интервале.

Удивительно, что до сих пор не определены минимальные количества тетрагидроборатов, необходимые для восстановления соединений с различными функциональными группами. Обычно реакции ведут с избытком восстановителя, который затем разлагают ацетоном [7]. Рекомендован другой способ разложения, заключающийся в добавлении однозамещенного фосфата натрия [7]. Восстановление функциональных групп различными реагентами обобщено в табл. 14.2.7 (см. разд. 14.2.3.1). Как показывает рассмотрение литературных данных, большинство авторов считают добавление субстрата к раствору восстановителя «нормальной» процедурой; так восстанавливают даже соединения, чувствительные к щелочи, например альдегиды. Добавление твердого тетрагидробората натрия порциями к раствору субстрата — также очень простой способ (но не в случае алюмогидрида лития), и этот обратный порядок добавления также следует считать общим. Важной, но редко используемой модификацией процедуры реакции является использование колонки, заполненной целитом и тетрагидроборатом натрия, через которую пропускают кетоны, растворенные в гексане. Метод применен для восстановления микроколичеств веществ [201а].

14.2.5.2. Восстановление альдегидов и кетонов

Тетрагидроборат натрия является очень мягким восстановителем. При комнатной температуре он легко реагирует только с альдегидами, кетонами, ацилхлоридами [7, 8]. Этим реагентом можно селективно восстановить альдегидную и кетогруппы при наличии следующих функциональных групп: несопряженных двойных или тройных связей, ацетальной, сложноэфирной, эпокси- и циано-, карбоксильной, лактонной, амидной, лактамной, нитро-, оксимной, галогено- и толуолсульфонатной. Полный список литературы, посвященной этому вопросу, приведен в [7].

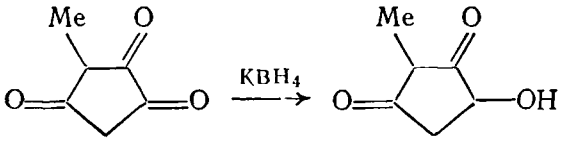
Благодаря такой селективности тетрагидроборат натрия часто используют для восстановления альдегидов и кетонов до спиртов, и в литературе имеются тысячи примеров такого рода реакций [14]. Авторы данного обзора даже и не пытались полностью осветить эту проблему, а остановились лишь на основных моментах.

Во избежание образования ацеталей, восстановление альдегидов не следует проводить в спиртовых растворах; подходящими растворителями являются вода, ТГФ, моноглим, диглим, диоксан и водный пиридин [7]. Сахара легко восстанавливаются тетрагид-

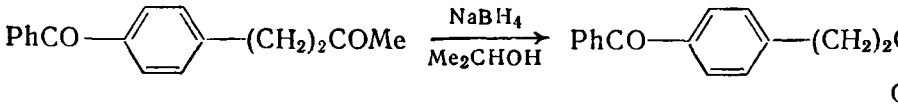
роборатом натрия, но из-за комплексообразования для выделения продуктов необходимо применять специальные методы. Окисление периодатом с последующим восстановлением тетрагидроборатом натрия использовалось для определения структуры углеводной компоненты нуклеозидов [203]. Сходная методология развита для определения структуры сахаров, гликозидов, аминосахаров и полисахаридов [7].

Многие кетоны восстанавливаются значительно медленнее альдегидов [2, 202]. Селективное восстановление альдегидов в присутствии кетонов легко осуществимо при использовании тетрагидробората натрия в ТГФ. Этот восстановитель значительно селективнее тетрагидроцианобората лития [204]. Алифатические, алициклические и ароматические дикетоны и трикетоны обычно восстанавливаются избытком $NaBH_4$ до соответствующих диолов или триолов [7]. Скорость восстановления кетона довольно сильно зависит от пространственных и электронных факторов, в силу чего часто возможно проводить селективное восстановление дии трикетонов. Например, при действии 1 моль-экв тетрагидробората калия на 3-метилциклопентатрион-1,2,4 восстанавливается только одна оксогруппа, для которой по стерическим и электронным причинам этот процесс наиболее благоприятен {схема (150)} [206а]. Диарилкетоны восстанавливаются медленнее алифатических кетонов, а α,β-ненасыщенные кетоны — медленнее соответствующих насыщенных кетонов {схемы (151), (152)} [206б, в]. Результаты подробно и широко изученного селективного восстановления стероидных кетонов рассмотрены в [7, 205].

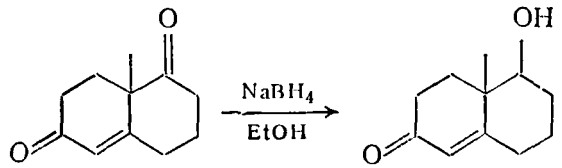
Эфиры кетокислот (включая эфиры β-кетокислот) восстанавливаются до эфиров соответствующих гидроксикислот. Иногда восстановление сопровождается образованием лактона [206] {схема (153)}.



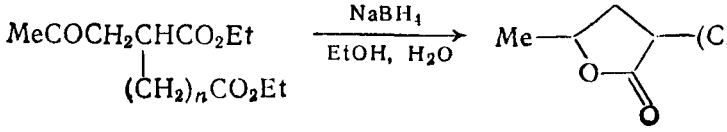
(150)



(151)



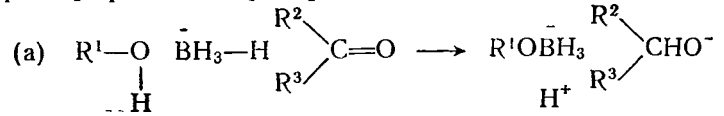
(152)

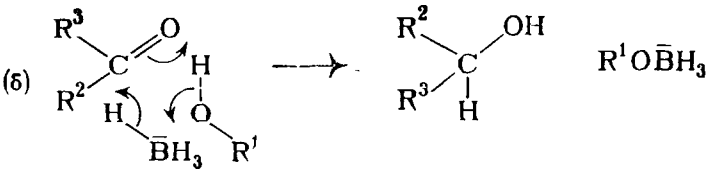


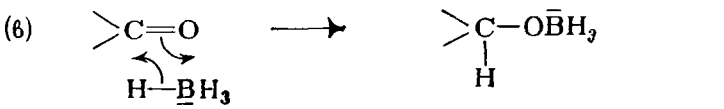
(153)

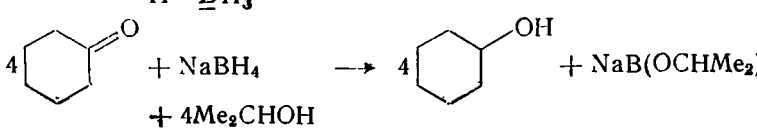
Поскольку восстановление кетонов тетрагидроборатом натрия имеет важное значение в органической химии, много работ посвящено исследованию механизма этого процесса [2, 7]. Реакция имеет первый порядок по каждому компоненту, причем скорость определяется первой медленной стадией переноса гидрид-иона; скорость каждой из трех последующих стадий замещения гидрид-иона значительно выше [207, 208б].

Однако детальное исследование реакции проведено лишь недавно. При этом удалось получить некоторые элементарные сведения о ходе процесса. При восстановлении в спиртовой среде получаются тетраалкоксибораты, причем алкоксигруппы, связанные с бором, образуются либо из кетона, либо из растворителя [2, 7, 208]. На основании исследования скорости восстановления ацетона в пропаноле-2 и диглиме было сделано предположение, что алкоксигруппы у бора образуются скорее из спирта, чем из кетона {схемы (154)—(156)} [207]. Другие исследователи считают, что эти группы происходят от кетона [2, 7, 209]. Недавно установлено, что реакции обмена между вторичными и первичными алкокси-группами у бора и вторичными спиртами, применяемыми в качестве растворителей, протекают чрезвычайно медленно. Однако при восстановлении циклогексанона в пропаноле-2 получен тетраизопропоксиборат {схема (157)}. Следовательно, спирт принимает участие в переносе гидрид-иона, и механизм (в) {схема (156)} не реализуется. Последнее подтверждается также данными, полученными при изучении восстановления ацетона тетрадейтероборатом натрия в пропаноле-2. Однако при изучении кинетических водородных изотопных эффектов и значений ρ для реакций восстановления кетонов получены результаты, со всей очевидностью поддерживающие механизм (в), родственный механизму гидроборирования [210].









Еще две важные проблемы включают выяснение того, как влияет природа катиона и растворителя на скорость реакций восстановления тетрагидроборатами. Зависимость скорости от природы катиона указывает на то, что катион (в особенности литий) играет активную роль в восстановлении [2]. Влияние растворителя на скорость восстановления очевидно [2].

Эти вопросы исследованы с использованием комплексообразующих агентов типа краун-эфиров $Кгу_{Li}$ и $Кгу_{Na}$, специфичных соответственно для лития и натрия [211]. Циклогексанон медленно восстанавливается суспензией тетрагидробората натрия в моноглиме без добавления воды. В присутствии $Кгу_{Na}$ в количестве, достаточном для связывания в комплекс всех катионов натрия, восстановитель переходит в раствор (безводный моноглим), но восстановление начинается лишь после добавления к раствору воды. Добавление как комплексообразователя, так и перхлората лития (или избытка перхлората натрия), вызывает быстрое восстановление даже в отсутствие воды. (Интересно отметить, что $Кгу_{Li}$ ингибирует восстановление таким сильным восстановителем, как алюмогидрид лития, причем добавление воды не инициирует восстановление.) Ясно, что в апротонных растворителях восстановление катализируется катионами Na^+ и Li^+; в протонных растворителях катализатором служит растворитель. Еще раз следует указать на то, что трудно представить, как может происходить восстановление по механизму (в) {схема (156)}.

Стереохимия восстановления замещенных циклогексанонов была использована в качестве теста при исследовании механизмов восстановления гидридами металлов, однако при этом возникло много осложнений. При восстановлении тетрагидроборатом натрия пространственно незатрудненных циклогексанонов в основном протекает аксиальная атака реагентом и образуется до 95 % экваториального спирта. Стереоизбирательность реакции заметно снижается с увеличением пространственных затруднений у карбонильной группы; более того, селективность может даже стать обратной в случае сильно пространственно затрудненных циклогексанонов [212]. Несмотря на различные объяснения этого удивительного и чрезвычайно полезного явления, истинная его природа не установлена [212, 213]. Концепции «стерического контроля» и «контроля образованием конечных продуктов» [214] (раннее или позднее переходное состояние) подверглись серьезной критике [215]. Приводились и другие объяснения этого явления, такие как торсионное напряжение [216], орбитальный контроль [217], неравномерное распределение электронной плотности у карбонильной группы [218, 219]. Для понимания необходимо знать специфические активационные параметры аксиальной и экваториальной атаки с тем, чтобы детально оценить различные переходные состояния. С этой целью недавно исследовано [212] восстановление 19 циклогексанонов тетрагидроборатом натрия в пропаноле-2 в интервале температур от 0 до 35 °С, определены константы

скорости этих реакций, имеющих второй порядок, и соотношение получающихся стереоизомеров, а также получены суммарные и индивидуальные активационные параметры (для аксиальной и экваториальной атаки). Основной составляющей свободной энергии является энтропия, но реакция контролируется энтальпией. Были построены соответствующие графики зависимости $\Delta H^{\neq}$ от $\Delta S^{\neq}$ для экваториальной и аксиальной атаки тетрагидроборатом; на обоих графиках точки восстановления пространственно затрудненных и незатрудненных циклогексанов ложатся на две отдельные прямые что указывает на изменение механизма в зависимости от некоей «критической» степени пространственного затруднения. 2-Алкилциклогексаноны следует рассматривать как пространственно затрудненные кетоны.

Быстрое фотовосстановление кетонов тетрагидроборатом натрия в диглиме протекает, возможно, через четырехцентровое возбужденное переходное состояние. Подчеркнем, что без облучения реакция не идет [220].

Восстановление тетрагидроборатом натрия фенилкетонов, имеющих в *пара-* и/или *орто*-положении электронодонорные группы, приводит к соответствующим углеводородам. Так, *п*-гидроксиацетофенон при кипячении в течении 3 ч с избытком тетрагидробората натрия в разбавленном растворе гидроксида натрия восстанавливается до 4-этилфенола с выходом 96 %. Известно много подобных реакций, которые, вероятно, включают образование хинонметидов [221].

14.2.5.3. Восстановление α,β-непредельных кетонов и родственных соединений

Сопряжение системы могут подвергаться атаке гидрид-ионом как в 1,2-, так и в 1,4-положение. Хорошо известно, что олефины

Таблица 14.2.28. Сравнение реакций 1,2- и 1,4-присоединения гидридов

Реагент	Кетон	Содержание продуктов, %	
		(1,2-присоединение)	(1,4-присоединение)
$LiAlH_4(Et_2O)$	Пиперитон	100	0
$LiBH_4(Et_2O)$	Пиперитон	63	37
$NaBH_4(MeOH\text{-}H_2O)$	Пиперитон	55	45
$LiBH_4(Et_2O)$	Умбеллулон	63	37
$NaBH_4(MeOH\text{-}H_2O)$	Умбеллулон	6	94
$NaBH_4$	Холестенон	74	26
$NaBH(OMe)_3$	Холестенон	98	2
$NaBH_4$	Карвенон	36	64
$NaBH_4$/пиридин *	Карвенон	0	100
$NaBH_4$	Метилвинилкетон	57	43
$NaBH_4$	Акролеин	85	15

* Полагают, что пиридин препятствует образованию алкоксиборатов.

Таблица 14.2.29. Соотношение 1,2- и 1,4-присоединения в зависимости от соотношения реагентов

Во всех случаях использован тетрагидроборат натрия в MeOH-H_2O

Соотношение гидрид : кетон	Кетон	Содержание продуктов, %	
		(1,2-присоединение)	(1,4-присоединение)
3 : 4	Пиперитон	38	62
1 : 3	Пиперитон	55	45
1 : 1	Прогестерон	100	0
2 : 1	Прогестерон	40	60

с изолированной двойной связью инертны по отношению к тетрагидроборату натрия. В то же время углерод-углеродные двойные связи, сопряженные с группами, стабилизирующими анионы (например, COR, CO_2R, CN, SO_2R, NO_2), иногда восстанавливаются этим реагентом [7, 222].

Была предпринята попытка проанализировать и затем предсказывать получаемые результаты на основании концепции «жестких» и «мягких» кислот и оснований [223]. Предполагалось, что: (а) Al—H жестче, чем B—H; (б) производные B—OR жестче производных B—H; (в) в системе $C^4{=}C{-}C^2{=}O$ C-2 жестче, чем C-4; (г) соли Li^+ жестче солей Na^+. Так, алюмогидрид лития дает больше продукта 1,2-атаки, чем тетрагидроборат лития, который в свою очередь, дает больше продукта 1,2-восстановления, чем тетрагидроборат натрия (табл. 14.2.28). Триметоксигидроборат натрия дает больше продукта 1,2-восстановления, чем тетрагидроборат, и если предотвратить образование алкоксиборатов, то преимущественно получается продукт 1,4-восстановления. На основании этого можно предсказать, что при обратном порядке смешения реагентов (что способствует образованию B—OR) или при уменьшении относительного количества используемого гидрида будет возрастать содержание продукта 1,2-восстановления, что и наблюдается на практике (табл. 14.2.29). Такой анализ помогает правильно подбирать реагент и условия для специфического восстановления. Следует отметить, что альдегиды подвергаются в большей степени 1,2-восстановлению, чем соответствующие кетоны (табл. 14.2.28).

Исследование влияния структуры алифатических кетонов на ход восстановления тетрагидроборатом натрия (табл. 14.2.30) показало, что увеличение пространственных затруднений в сопряженных системах приводит к росту процентного содержания продуктов 1,2-атаки [223а].

На основании систематического исследования [222а] легко протекающего восстановления эфиров производных 2-арил-(*Z*)- и -(*E*)-коричной кислоты тетрагидроборатом натрия в метаноле при 20 °C был сделан вывод, что образование соответствующих

Таблица 14.2.30. Влияние структуры α,β-непредельных кетонов на восстановление тетрагидроборатом в EtOH-H_2O

Указаны выходы выделенных продуктов. В случае 1,4-восстановления продуктом является насыщенный спирт. В скобках показаны данные для восстановления $LiAlH_4$ в Et_2O

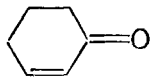
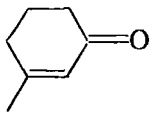
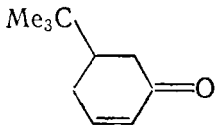
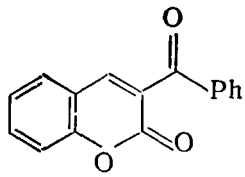
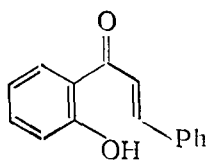
Кетон	Выход, %	Содержание продуктов, %		Кетон	Выход, %	Содержание продуктов, %	
		(1,2-присоединение)	(1,4-присоединение)			(1,2-присоединение)	(1,4-присоединение)
CH_2=CHCOMe	86	57	43	MeCH=CMeCHO	95	> 99	—
MeCH=CHCOMe	90	65	35		90	59	41
Me_2C=CHCOMe	89	92	8		90	70	30
CH_2=CHCHO	70	85	15				
MeCH=CHCHO	91	92	8		—	42 (92)	58 (7)
CH_2=CMeCHO	100	> 99	—				

Таблица 14.2.31. Восстановление сопряженных алкенов тетрагидроборатом натрия

Реагенты (алкен и $NaBH_4$) берутся в мольном соотношении 1 : 1. Реакцию ведут в EtOH или Me_2CHOH 1 ч при 0–5 °С, затем 2 ч при 20 °С

Соединение	Выход выделенного дигидропродукта, %	Соединение	Выход выделенного дигидропродукта, %
$MeCH=C(CO_2Et)_2$	59		79 *
$Me_2C=C(CO_2Et)_2$	74		
$PhCH=C(CO_2Et)_2$	69		
$PhCH=C(CN)CONH_2$	81		92 [224a] **
$CH_2=C(Ph)CO_2Et$	80		

* Реакция в пиридине, 30 мин, указан выход продукта восстановления только связи C=C.
** Продуктом является флаванол-4.

дигидропроизводных протекает через полярное переходное состояние. В табл. 14.2.31 приведены выходы выделенных продуктов [224] некоторых реакций восстановления этого типа.

Изучено восстановление нитроалкенов в нитроалканы [225а] и α,β-непредельных нитрилов в насыщенные нитрилы [225б].

14.2.5.4. Восстановление производных альдегидов и кетонов

Оксимы, семикарбазоны и гидразоны не восстанавливаются тетрагидроборатом натрия, поэтому их часто используют для защиты карбонильных групп при восстановлении [7]. В частности, таким способом были защищены легко восстанавливающиеся оксогруппы при С-3 и С-20 в стероидах, благодаря чему удалось восстановить менее доступную оксогруппу при С-11 [226]. Производные, получаемые из альдегидов и 1,1-диалкилгидразинов, восстанавливаются до соответствующих дигидросоединений, но так, по-видимому, реагируют только те гидразоны, в которых при азотах нет водородных атомов [227]. Ацетилгидразоны $R_2C{=}NNHAc$ быстро восстанавливаются до ацетилгидразинов $R_2CHNHNHAc$ [228]; эта реакция очень похожа на восстановление сульфонилгидразонов, о которых будет сказано ниже.

Восстановление иминов до аминов тетрагидроборатом натрия или калия в метаноле широко применяется в органической химии; множество примеров можно найти, в частности, в синтезе алкалоидов (данные суммированы в [7, p. 236]). Выход аминов при этом обычно выше, чем при восстановлении алюмогидридом лития. Реакция аминов с формальдегидом с последующим восстановлением образующегося имина (без выделения) представляет удобный метод *N*-метилирования [229]. В ДМСО восстановление иминов не идет, но быстро протекает в присутствии уксусной или минеральной кислоты [230]. Особенно легко восстанавливаются дигидроизохинолины, являющиеся циклическими иминами; при этом получаются тетрагидроизохинолины [7]. В этом случае [231], а также при восстановлении других иминов получающиеся амины образуют довольно стабильные борановые аддукты [230]. После удаления избытка тетрагидробората рекомендуется добавить кислоту и подогреть раствор. Очень многие циклические системы, такие как β-карболины, пирролины и тетрагидропиридины, также легко восстанавливаются с помощью тетрагидробората натрия [7, 232].

Тозилгидразоны альдегидов и алифатических кетонов реагируют с тетрагидроборатом натрия в метаноле, давая соответствующие алканы обычно с высоким выходом [233], но реакция довольно чувствительна к пространственным затруднениям. В случае ароматических кетонов выходы сравнительно невысоки. Предполагается, что тетрагидроборат выполняет две функции: вначале восстанавливает гидразон до тозилгидразида (в некоторых

случаях были выделены), а затем выступает в качестве основания, вызывая образование азина и, следовательно, метиленового соединения [234] {схема (158)}. Азины можно также получить термическим разложением тозилгидразидов. Этот метод дополняет известные способы превращения оксогрупп в метиленовые.

$$R^1R^2C{=}NNHTs \xrightarrow[MeOH]{NaBH_4} R^1R^2CHNHNHTs \xrightarrow[\text{термическое разложение}]{\text{основание или}} \longrightarrow [R^1R^2CHN{=}NH] \longrightarrow R^1CH_2R^2 \qquad (158)$$

Реакция α,β-непредельных тозилгидразонов с тетрагидроборатом натрия в метаноле приводит к соответствующим аллилметиловым эфирам [235] в отличие от реакций с катехолбораном (см. разд. 14.2.4.10) и тригидроцианоборатом лития (см. разд. 14.2.6.5). Тетрагидроборат вообще не восстанавливает сопряженные группы C=N из-за их низкой активности, но действует как основание. Протонные и нуклеофильные растворители также вызывают щелочное расщепление, аналогичное перегруппировке Бамфорда-Стивенса. Несомненным достоинством реакции является то, что образуется лишь очень малое количество продуктов аллильной перегруппировки; промежуточно образуются диазониево-метоксидные ионные пары, которые мономолекулярно без диссоциации отщепляют азот [235].

14.2.5.5. Восстановление производных карбоновых кислот

Карбоновые кислоты с трудом реагируют с тетрагидроборатом натрия, но ацилгалогениды легко восстанавливаются до спиртов в ТГФ, диглиме или других инертных растворителях [7, 201, 236]. Так же легко восстанавливаются ангидриды кислот [201, 237]. Циклические ангидриды дают при 0—20 °C лактоны с умеренными выходами, причем восстанавливается только наиболее стерически затрудненная карбонильная группа [237]. Смешанные ангидриды карбоновых и дифенилфосфиновых кислот очень легко восстанавливаются в столь мягких условиях, что этиловый эфир, нитро-, первичные амидные и α,β-ненасыщенные карбонильные группы при этом не затрагиваются [238]. Хотя сложные эфиры обычно не восстанавливаются, 4-нитрофенил- и 2,4-динитрофениловые эфиры, которым в некоторой степени присущи свойства смешанных ангидридов, поскольку фенолы имеют высокую кислотность, быстро восстанавливаются (≈ за 5 мин) при 20 °C, давая соответствующие спирты [239]. Эта реакция позволяет селективно восстанавливать 2,4-динитрофениловые эфиры в присутствии обычных сложных эфиров.

Первичные амиды при кипячении с тетрагидроборатом натрия в диглиме в течение 1 ч дают с умеренными выходами соответствующие нитрилы [240]. Вторичные и третичные амиды не восстанавливаются этим реагентом, но если их предварительно

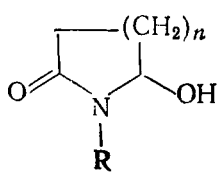
обработать тетрафторборатом триэтилоксония, то восстановление идет легко и с высокими выходами получаются соответствующие амины {схемы (159)—(161)} [241]. Этот мягкий метод восстановления можно использовать при наличии в молекуле других функциональных групп. В случае первичных амидов промежуточный иминоэфир реагирует с тетрагидроборатом натрия скорее как с основанием, а не восстановителем, в результате чего с хорошими выходами образуются нитрилы. Этоксид натрия в этаноле действует точно так же [241].

$$R^1CONR^2R^3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Et_3\overset{+}{O}BF_4^-} R^1\overset{OEt}{\overset{|}{C}}=\overset{+}{N}R^2R^3\ BF_4^- \xrightarrow[EtOH]{NaBH_4} R^1CH_2NR^2R^3 \quad (81-92\%) \qquad (159)$$

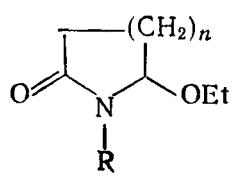
$$R^1CONHR^2 \xrightarrow{Et_3\overset{+}{O}BF_4^-} R^1\overset{OEt}{\overset{|}{C}}=NR^2 \xrightarrow[EtOH]{NaBH_4} \left[R^1\overset{OEt}{\overset{|}{C}}H-\overset{-}{N}R^2\right] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R^1CH=NR^2 \longrightarrow R^1CH_2NHR^2 \quad (\approx 100\%) \qquad (160)$$

$$RCONH_2 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Et_3\overset{+}{O}BF_4^-} RC(OEt)=\overset{+}{N}H_2BF_4^- \xrightarrow[EtOH]{NaBH_4} RC\equiv N \quad (86-100\%) \qquad (161)$$

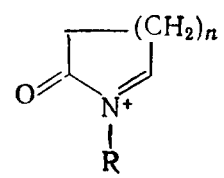
В циклических *N*-алкилимидах действием тетрагидробората натрия в этаноле в присутствии кислоты можно восстановить наиболее пространственно затрудненные карбонильные группы и получить соответствующие 5-гидроксипирролидиноны-2 и 6-гидроксипиперидиноны-2. Действием кислоты эти соединения можно перевести в их более стабильные 5- и 6-этоксипроизводные [242]. Считают, что кислота способствует восстановлению, протонируя группу $>C=O$, и ингибирует раскрытие кольца в продукте реакции. Последнему способствует также снижение температуры реакции ниже той, при которой она обычно проводится (0 °C). Продукты этих реакций (**19**) и (**20**) служат эквивалентами циклических ациллиммониевых ионов (**21**), которые подвергаются α-амидоалкилированию [243]. Эти соединения представляют значительный интерес для синтеза некоторых алкалоидных систем, и они уже нашли полезное применение [242].



(**19**)



(**20**)



(**21**)

14.2.5.6. Восстановление галогенидов

Тетрабромэтан при действии тетрагидробората натрия в водно-метанольной среде при 25—55 °С превращается в трибромэтан; в тех же условиях тетраиодметан дает диподметан [244]. В ДМСО, сульфолане [245, 246] или ДМФА [247] этот реагент при ≈85 °С восстанавливает галогенпроизводные до соответствующих алканов. В случае первичных алкилгалогенидов реакция, по-видимому, протекает по механизму S_N2, тогда как в случае способных к ионизации галогенидов, вероятно, восстанавливается сольватированный карбениевый ион [248]. При восстановлении оптически активного алкилхлорида получен только рацемический алкан, в то время как не вступивший в реакцию хлорид сохраняет почти без изменения свою оптическую активность [249]. Полагают, что реакция идет путем элиминирования с последующим восстановлением алкена бораном {схема (162)}.

Условия восстановления некоторых галогенидов приведены в табл. 14.2.32. Данный метод гораздо лучше восстановления с помощью алюмогидрида лития, поскольку при этом не наблюдается побочное образование алкенов [245]. Помимо алкилгалогенидов таким методом легко восстанавливаются алкилтозилаты и сульфаты [246].

$$R^*Cl \xrightarrow[18\text{ ч, }100\text{ °C}]{NaBH_4,\ ДМСО} [Алкен] \longrightarrow RH \qquad (162)$$

2-Нитроиодбензол быстро восстанавливается тетрагидроборатом натрия в ДМСО, содержащем 20 % D_2O, с образованием 2-дей-

Таблица 14.2.32. Восстановление органических галогенидов и тозилатов тетрагидроборатом натрия в ДМСО [245]

Галогенид/тозилат	Соотношение $NaBH_4$: соединение	Температура, °С	Время, ч	Выход продукта, %
$Me(CH_2)_9I$	2 : 1	85	0,25	93
$Me(CH_2)_9Br$	2 : 1	85	1,5	93
$Me(CH_2)_9OTs$	2 : 1	85	2	87
$Me(CH_2)_9Cl$	2 : 1	85	4	91
$Br(CH_2)_{10}CO_2H$	2 : 1	25	2,5	98 [а]
$Me(CH_2)_5CHMeI$	3 : 1	85	1	82
n-$O_2NC_6H_4CH_2Br$	2 : 1	25	1,5	95 [б]
$PhCHBrCH_2Br$	4 : 1	85	1,5	65 [в]
EtOTs		45	1,5	96 [246]
$Me(CH_2)_5CHMeI$		45	2	85 [246]
o-$O_2NC_6H_4I$		25	0,25	95 [246]

[а] Карбоксильная группа не затрагивается. [б] Нитрогруппа не затрагивается. [в] Продуктом является этилбензол.

тринитробензола [246]. Это подтверждает, что реакция протекает по схемам (163), (164).

$$NaBH_4 + ArX \longrightarrow BH_3 + HX + Ar^-Na^+ \qquad (163)$$

$$D_2O + Ar^-Na^+ \longrightarrow ArD + NaOD \qquad (164)$$

гем-Дибромциклопропаны в ДМФА легко восстанавливаются тетрагидроборатом натрия до монобромциклопропанов [250]. Реакции присущи все признаки радикального процесса, включая ингибирование кислородом и индукционный период. Если реакцию проводить в MeOD с немеченым тетрагидроборатом, то в продукте дейтерий отсутствует, но если используется немеченый растворитель и меченый реагент, то дейтерий входит в состав молекулы продукта. Следовательно, происходит прямой перенос гидрид-иона от бора к углероду. Предложен цепной механизм восстановления, применимый также и в случае дегалогенирования полигалогеналканов.

Восстановительное дегалогенирование ароматических галогенидов тетрагидроборатом натрия происходит при УФ-облучении [251]. Иод-, бром- и хлорбензолы, 2-бромнафталин и 9-бромантрацен в водном ацетонитриле восстанавливаются практически с выходом 100 %, а квантовый выход больше единицы. Добавление акрилонитрила ингибирует реакцию; при этом можно выделить продукты присоединения арильных радикалов к акрилонитрилу. Предполагаемый ход процесса изображен на схемах (165)—(167).

$$PhX \xrightarrow{h\nu} [PhX]^* \longrightarrow Ph\bullet + X\bullet \quad (\textit{инициирование}) \qquad (165)$$

$$\left.\begin{aligned} X\bullet + BH_4^- &\longrightarrow BH_3^{-\bullet} + X^- + H^+ \\ Ph\bullet + BH_4^- &\longrightarrow PhH + BH_3^{-\bullet} \\ PhX + BH_3^{-\bullet} &\longrightarrow Ph\bullet + BH_3 + X^- \end{aligned}\right\} \quad (\textit{развитие цепи}) \qquad (166)$$

$$\left.\begin{aligned} 2BH_3 \longrightarrow B_2H_6 &\xrightarrow{6H_2O} 2H_3BO_3 + 6H_2 \\ Ph\bullet + X\bullet &\longrightarrow PhX \end{aligned}\right\} \quad (\textit{обрыв цепи}) \qquad (167)$$

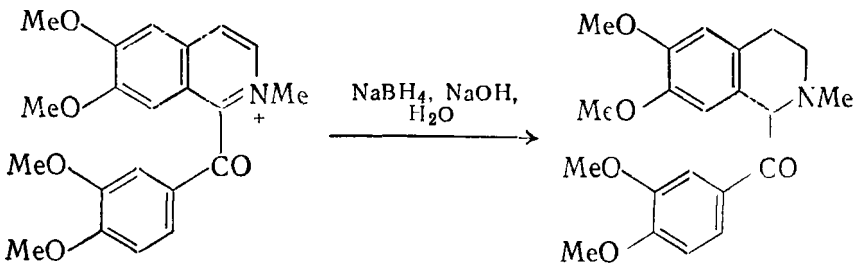
Изучено восстановительное элиминирование 5α,6β-дихлорхолестана и некоторых его производных в пропаноле-2, промотируемое тетрагидроборатом натрия. Наличие 3α-гидроксильной группы сильно ускоряет процесс; полученные данные свидетельствуют о протекании внутримолекулярной реакции с электрофильным содействием. Для тех соединений, у которых отсутствует 3α-гидроксильная группа, предложен механизм *E*2 [252].

Аналогично реагируют 1,2-дибромиды [253].

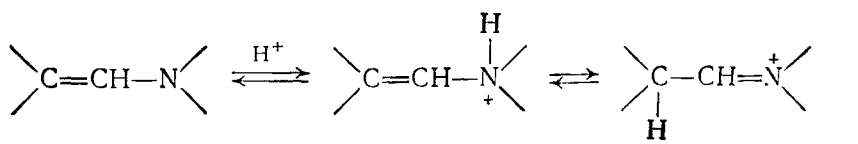
14.2.5.7. Реакции с катионами

Восстановление простых иминовых эфиров (см. разд. 14.2.5.5) тетрагидроборатом натрия представляет пример быстрого восстановления катионов анионным восстановителем. Это довольно

общий метод, часто применяемый в синтезе индолов и в других случаях [7]. Иминиевые соли, полученные реакцией Вильсмейера, подвергаются специфическому 1,2-восстановлению с образованием соответствующих аминов [254]. Тетрагидроборатом можно восстановить изохинолиниевое кольцо, не затрагивая кетогруппу, находящуюся в той же молекуле {схема (168)}; в более жестких условиях восстанавливаются обе группы [255]. Основными продуктами первой стадии восстановления пиридиниевых солей являются 1,2-дигидропиридины, тогда как в слабо щелочном растворе получаются тетрагидропроизводные. О механизме этих реакций существуют противоречивые мнения. С одной стороны, считают, что гидрид-ион присоединяется к С-2(или С-6) и образующийся енамин протонируется водой или спиртом, давая протонированный продукт, который далее восстанавливается тетрагидроборатом натрия [255, 256]. Действительно, алюмогидрид лития не восстанавливает енамины, в то время как тетрагидроборат натрия в протонном растворителе может восстанавливать эти соединения. С другой стороны, предполагают, что растворитель вызывает перегруппировку, в результате чего образуется иминиевая соль, которая быстро восстанавливается {схема (169)}. Восстановление енаминов широко используется в синтезе [7].



(168)



(169)

Много примеров реакций восстановления иминиевых систем рассмотрено в [7, p. 239 *et. seq.*].

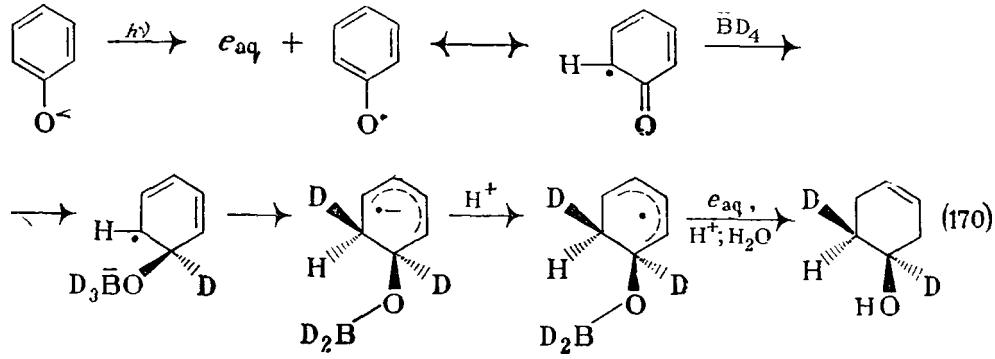
14.2.5.8. Восстановление тетрагидроборатом натрия других соединений

Ароматические нитросоединения восстанавливаются тетрагидроборатом натрия до азоксисоединений при нагревании в диглиме [257], ДМСО или сульфолане [258]. Дальнейшее нагревание в ДМСО может привести к соответствующему азосоединению, особенно когда с ароматическим кольцом связана электроноакцепторная группа, или к производному анилина. Продолжительным нагреванием нитросоединений с тетрагидроборатом натрия в пиридине или этаноле можно также получить азоксисоединения [259].

Сопряженные нитроны дезоксигенируются под действием тетрагидробората натрия при комнатной температуре с образованием иминов, которые далее при 50 °С можно восстановить до вторичных аминов [260]. 4-Изоксазолиевые соли с незамещенным положением 3, восстанавливаются до 4-изоксазолинов [261].

Металлоорганические катионы легко восстанавливаются водным раствором тетрагидробората натрия при 0 °С. Комплексы железа дают смесь η- и ση-аллильных производных; комплексы осмия и рутения обычно образуют ση-производные [262].

Некоторые ароматические соединения можно восстанавливать водным раствором тетрагидробората фотохимически [263, 264]. 1-Метоксикарбонилнафталин дает 5,8-дигидропроизводное; реакция с фенолом протекает по схеме (170) (для выяснения механизма реакции был использован тетрадейтероборат натрия).



(170)

14.2.5.9. Тетрагидроборат натрия в уксусной кислоте

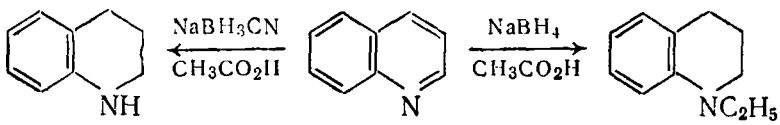
Тетрагидроборат натрия реагирует с 3 моль-экв уксусной кислоты в бензоле с выделением 3 моль-экв водорода [265]. Неясно, является ли продуктом ацетолиза триацетоксигидроборат натрия $NaBH(OAc)_3$. При добавлении воды выделяется еще 1 моль-экв водорода, тогда как при кипячении протекает внутримолекулярное восстановление. Ацетоксигидроборат восстанавливает иминиевые ионы; при добавлении амина и кипячении в течение 3 ч (80 °С) протекает восстановительное аминирование {схема (171)}. Нагревание в толуоле в течение 15 ч дает амины с высоким выходом.

$$R^1R^2NH + R^3CO_2H \longrightarrow R^1R^2NHCH_2R^3 \qquad (171)$$

На том основании, что 67 % *N*-ацетилиндолина возвращается неизменным из реакции с тетрагидроборатом натрия в уксусной кислоте, но в тех же условиях происходит полное превращение индолина в *N*-этилиндолин, был сделан вывод, что амиды не служат интермедиатами в этой реакции [266]. Диборан также не является восстановителем, поскольку при пропускании его через смесь амина и органической кислоты гладко протекает ацилирование. К сожалению, этот прекрасный метод синтеза амидов [267, 268] не нашел применения.

Реакция с избытком реагента в среде таких эфиров, как ТГФ, диглим или диоксан, представляет очень удобный способ восстановления амидов или карбаматов до соответствующих аминов [269]. Иногда полезно заменить уксусную кислоту бензойной или трифторуксусной. Реагент, полученный с применением трифторуксусной кислоты, восстанавливает *N*-ацетилиндол. Третичные амиды не восстанавливаются; это указывает на то, что диборан не участвует в реакции. Интересно отметить, что систему тетрагидроборат натрия-уксусная кислота очень удобно использовать для гидроборирования алкенов [270].

Триацетоксигидроборат натрия применяют для селективного восстановления альдегидов в присутствии кетонов [271], однако этот реагент не имеет преимуществ перед тетрагидроборатом [204].



(172)

При обработке хинолина $NaBH_4$ и уксусной кислотой получается *N*-этилтетрагидрохинолин; аналогичная реакция с тригидроцианоборатом натрия в уксусной кислоте приводит к тетрагидрохинолину {схема (172)} [272].

14.2.5.10. «Активированный» тетрагидроборат натрия

Давно известно [7, 273], что добавление солей переходных металлов существенно повышает восстановительную способность тетрагидробората натрия в растворе. Это явление до некоторой степени объясняют тем, что тетрагидроборат реагирует с солями родия, палладия, никеля и платины с образованием высокоактивных катализаторов гидрирования [274—276]. Поскольку требуемый водород может получаться из тетрагидробората натрия, то по-видимому, эти системы действуют как активные системы гидрирования, поставляющие и катализатор, и водород.

Система, приготовленная путем смешения тетрагидробората натрия с солью палладия или с небольшим количеством палладия на угле, способна восстанавливать ароматические галогениды до углеводородов (табл. 14.2.33) [277]. Восстановление легко протекает даже при наличии в кольце некоторых кислотных, основных и нейтральных заместителей.

Так же эффективно система восстанавливает азобензол до гидразобензола, но не до анилина [278]. Из этого следует, что азо- или гидразобензол (или их производные) не являются интермедиатами при восстановлении нитросоединений до аминов [274, 278—280]. Система с гидратом хлорида кобальта в мягких условиях восстанавливает нитросоединения до соответствующих азоксибензолов, особенно при наличии электроноакцепторных заместителей в кольце [281]. В более жестких условиях (в кипящем диоксане) образуются замещенные анилины.

Таблица 14.2.33. Восстановление ароматических галогенидов тетрагидроборатом натрия и Pd/C

По методике I использовали 1,8 ммоль соединения, 2 моль-экв $NaBH_4$ + 50 мг Pd/C, 10 мл 4н NaOH, 10 мл MeOH; 1 ч при 25 °C. По методике II — то же, но 500 мг Pd/C.

Галогенид	Выход продукта, %		
	по методике I	по методике II	по другим методикам
2-Иодбензойная кислота			100 (*)
2-Бромбензойная кислота			100 (**)
2-Хлорбензойная кислота	35	100	
3-Хлорбензойная кислота	37	100	
4-Хлорбензойная кислота	38	100	
Хлорбензол	99	100	
4-Хлоранизол	96		
4-Хлоранилин	70		
4-Хлорфенол	29	93	
4-Хлорбензосульфокислота	33	98	
2-Хлорпиридин	77		
3-Хлорпиридин	72		
4-Хлорпиридин	84		
4-Хлорбензонитрил	44		

(*) 0,67 моль-экв $NaBH_4$, 0,1% (5% Pd/C), 0,5 *н* NaOH.
(**) 1,33 моль-экв $NaBH_4$, 1% (5% Pd/C), 0,5 *н* NaOH.

Система $CoCl_2$—$NaBH_4$ особенно эффективна для восстановления нитрилов до аминов (табл. 14.2.34). Весьма сомнительно, что этот процесс является простым гидрированием, поскольку акрилонитрил восстанавливается до 1-аминопропена-2 [281]. Восстановление цианогидринов идет с высоким выходом; эту реакцию можно использовать для гомологизации органических соединений, например для получения аминосахаров. Амиды восстанавливаются с умеренным выходом. Эффективными катализаторами

Таблица 14.2.34. Восстановление нитрилов до аминов тетрагидроборатом натрия-хлоридом кобальта

Типичный состав реакционной смеси: 0,05 моль субстрата, 0,1 моль $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 300 мл MeOH; порциями добавляют 0,5 моль $NaBH_4$.

Нитрил	Образующийся амин	Температура, °C	Выход выделенного продукта, %
PhCN	$PhCH_2NH_2$	20	72
$4\text{-}O_2NC_6H_4CH_2CN$	$4\text{-}O_2NC_6H_4(CH_2)_2NH_2$	—10	60
$4\text{-}HOC_6H_4CH_2CN$	$4\text{-}HOC_6H_4(CH_2)_2NH_2$	20	70
PhCH(OH)CN	$PhCH(OH)CH_2NH_2$	20	80
$CH_2{=}CHCN$	$CH_2{=}CHCH_2NH_2$	20	70

восстановления нитрилов, нитросоединений и амидов являются хлориды никеля, платины, иридия и осмия.

Системы, в которых используются тетрагидроборат натрия и кислоты Льюиса и которые, как известно, дают диборан, здесь не рассматриваются.

14.2.6. РЕАКЦИИ ДРУГИХ ГИДРОБОРАТОВ (КРОМЕ ТЕТРАГИДРОБОРАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ)

14.2.6.1. Тетрагидроборат лития

Тетрагидроборат лития является более сильным восстановителем, чем соответствующие соли натрия и калия. Это обусловлено уникальной способностью лития координироваться по карбонильной группе [211], а также высокой растворимостью и необычным агрегатным состоянием $LiBH_4$ в эфирах (см. разд. 14.2.1). Действительно, его поведение в эфирных растворителях больше похоже на поведение тетрагидроборатов кальция или магния [2]. Тетрагидроборат лития способен восстанавливать не только альдегиды и кетоны, но и сложные эфиры [207а, 282]. Это самое замечательное его свойство [8].

Тетрагидроборат лития растворяется в воде при 0 °С без выделения водорода [283] и достаточно стабилен в этаноле при 0 °С. Поэтому этанол можно использовать в качестве растворителя при восстановлении. Однако на практике все же обычно применяют эфирные растворители, особенно ТГФ.

Тетрагидроборат лития часто применяют для восстановления альдегидов и кетонов [7]. Вообще, когда нежелательно или невозможно использовать воду или спирты в качестве растворителей, но необходимо, чтобы процесс был селективен (например, чтобы сохранить циано- или нитрогруппу), в качестве восстановителя можно использовать тетрагидроборат лития. На примере восстановления замещенных 3-формилиндолов показано, что *О*-ацетильная, *N*-ацетильная и *N*-бензоильная группы не затрагиваются в условиях, когда альдегидная группа превращается в гидроксиметильную. Хотя $LiBH_4$ разлагается кислотами, его применяют для восстановления β-бензоилпропионовой кислоты до γ-фенилпропиолактона [7]. В отличие от тетрагидробората натрия, этот реагент восстанавливает кетоны в пиридине [285].

Восстановление сложных эфиров до спиртов тетрагидроборатом лития имеет особое значение. Реакцию обычно проводят в ТГФ, но можно использовать также и другие простые эфиры [286]. Сложные эфиры можно восстанавливать в присутствии карбоксильных групп (напомним, что при восстановлении комплексом боран-ТГФ наблюдается обратная картина). Нитро-, сульфонильная и амидная группы, также инертны по отношению к этому реагенту [7]. Тетрагидроборат лития применяют для определения концевых карбоксильных групп в пептидах. Последние вначале этерифицируют, потом селективно восстанавливают

и гидролизуют, определяя концевые фрагменты в виде аминоспиртов. Этот метод использован для определения концевых групп в инсулине и олигопептидах [257], а также для последовательного расщепления пептидов [288].

Первичные амиды устойчивы по отношению к тетрагидроборату лития, вторичные и третичные амиды восстанавливаются в кипящем ТГФ или диглиме [289].

14.2.6.2. Тетраалкиламмонийтетрагидроборaты

Тетрагидроборат тетраметиламмония имеет ту же растворимость, что и тетрагидроборaты щелочных металлов [290], тогда как цетилтриметиламмониевая соль растворима в бензоле [291], тетра-*н*-бутиламмониевая соль — в дихлорметане [52, 292а]. В этих растворителях и была исследована восстановительная активность аммониевых солей.

Цетилтриметиламмониевая соль в бензоле быстро восстанавливает альдегиды и медленно — кетоны (даже при повышенной температуре). Бензоилхлорид количественно восстанавливается до бензилового спирта в течение 2 ч при 65 °С. Сложные эфиры не восстанавливаются при комнатной температуре, но этил-*п*-нитробензоат восстанавливается полностью за 2 ч при 65 °С [291].

В дихлорметане восстановление альдегидов и кетонов тетрагидроборатом тетра-*н*-бутиламмония идет значительно медленнее, чем аналогичное восстановление тетрагидроборатом натрия в водной или спиртовой среде [292а]. Добавление эквивалентного количества этанола приводит примерно к двукратному возрастанию скорости восстановления циклогексанона. Скорость восстановления карбонильных соединений изменяется в следующем порядке: хлорангидриды > альдегиды > кетоны > сложные эфиры (табл. 14.2.35). Многие медленно протекающие реакции целесообразно проводить в кипящем хлороформе. Очень важное значение имеет последующая обработка реакционной смеси. Рекомендуется применять щелочной пероксид водорода — не только для разложения избытка гидрида, но также и для гидролиза алкоксиборных соединений. Если этого не сделать, то выход продукта сильно падает. α,β-Непредельные альдегиды восстанавливаются до соответствующих спиртов, изолированные двойные связи не восстанавливаются [292а].

Тетрагидроборат тетрабутиламмония в дихлорметане быстро восстанавливает первичные алкилиодиды до соответствующих алканов с одновременным образованием диборана [52]. В то же время диборан в дихлорметане образуется слишком медленно, чтобы восстанавливать альдегиды (в CH_2Cl_2). Однако восстановление дибораном может играть заметную роль при превращении кетонов. При добавлении этанола (разрушающего диборан) скорость восстановления кетонов увеличивается

Интересная последовательность реакций с участием тетрагидробората тетрабутиламмония приведена на схеме (173) [292б].

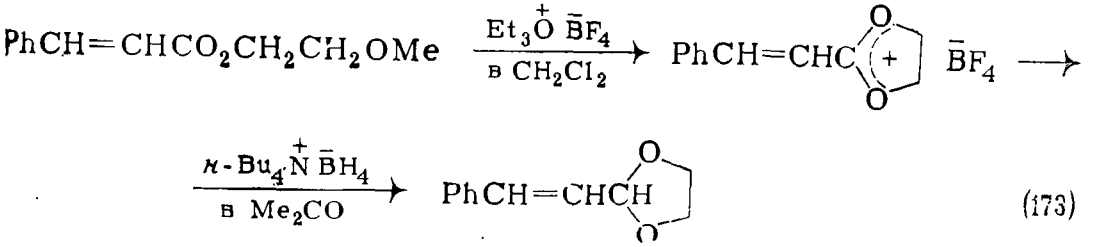
Таблица 14.2.35. Восстановление некоторых карбонильных соединений тетрагидроборатом тетра-н-бутиламмония

Растворы содержали ≈ 1 моль карбонильного соединения; все реакции проводили при комнатной температуре. Приведены выходы продуктов, выделенных перегонкой. Чистота определялась методом ГЖХ.

Соединение	Содержание восстановителя, моль-экв (*)	Время, ч	Продукт	Выход продукта, %	Чистота
Бензоилхлорид	4	0,25	Бензиловый спирт	98	99
Бензальдегид	1,5	24	Бензиловый спирт	91	99
Циклогексанон	4	24	Циклогексанол	86	99
Ацетофенон	4	45	1-Фенилэтанол	93	98
транс-Коричный альдегид	1,5	17	*транс*-Коричный спирт	73	90
Me_3CCOMe	4	48	$Me_3CCHOHMe$	82	94
$Me(CH_2)_{10}CO_2Et$	4	96	$Me(CH_2)_{11}OH$	25	94
$PhCO(CH_2)_2CO_2Et$	4	40	γ-Фенилбутиролактон	98	90
$Me_2C{=}CH(CH_2)_2COMe$	4	24	$Me_2C{=}CH(CH_2)_2CHOHMe$	87	98

(*) На 1 моль субстрата.

Образующаяся на первой стадии соль оксония быстро восстанавливается, сопряженное присоединение не наблюдается. В этих условиях не затрагивается и кетогруппа. В самом деле, из-за нерастворимости солей оксония восстановитель добавляют в ацетоне (!)



(173)

В заключение отметим, что тетрагидроборат тетрабутиламмония — мягкий селективный реагент для восстановления органических соединений. Его удобно использовать в растворе дихлорметана, в силу чего удается обойти трудности, связанные с применением протонных растворителей.

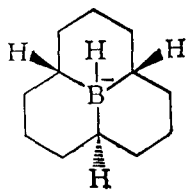
14.2.6.3. Тетрагидроборат цинка

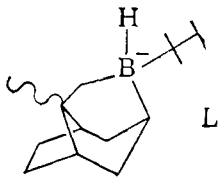
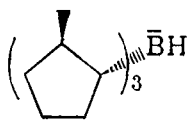
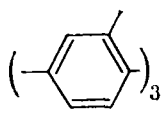
Согласно данным [51, 293], тетрагидроборат цинка обладает приблизительно такой же восстановительной активностью, что и натриевая соль, но он нейтрален и растворим в эфирах. Поэтому этот реагент удобен для восстановления субстратов, чувствительных к щелочи [51, 294]. Показано, что эфиры кетокислот обычно дают эфиры соответствующих гидроксикислот, но эфиры γ-кетокислот образуют лактоны [295]. Восстановление α,β-непредельных кетонов и альдегидов приводит к аллиловым спиртам с выходом более 68 % [295].

14.2.6.4. Органилгидроборaты

Впервые восстановление органилгидроборатом было описано Виттигом с сотр [296], получившими бензиловый спирт из бензоилхлорида действием трифенилгидробората лития. В последующие годы внимание исследователей было сосредоточено на алкил-, а не арилгидроборатах. Имеется сообщение о первых исследованиях восстановления с использованием пространственно затрудненного диарилгидробората — димезитилдигидробората лития [46]. Органилгидроборaты, получаемые из триэтил- и триметилборана, очень быстро гидролизуются и самопроизвольно воспламеняются на воздухе. Три-*втор*-бутилгидроборaты лития и калия в *трет*-бутаноле восстанавливают сопряженные системы [297]. Основные органилгидроборaты, о которых идет речь в этом разделе, приведены на схеме (174).

$Et_3\bar{B}HNa^+$ $Et_3\bar{B}HLi^{+(а,б)}$ $н\text{-}Bu_3\bar{B}HLi^{+(а)}$ $втор\text{-}Bu_3\bar{B}HLi^{+(а,в)}$

$втор\text{-}Bu_3\bar{B}HK^{+(а,г)}$ $(Sia)_3\bar{B}HLi^+$  $Li^{+(а)}$ (174)

 Li^+  Li^+ Li^+  $\bar{B}H\ Li^+$

(*а*)—продажный роагент; (*б*)—супергидрид; (*в*)—L-селектрид; (*г*)—К-селектрид

При кипячении в течение 2 ч в диглиме триэтилгидроборат натрия диспропорционирует на тетраэтилборат натрия и тетрагидроборат натрия [298]. Реагент гидроборирует алкены в присутствии триэтилборана [298, 299], но область применения этой реакции пока не определена. Описана реакция с этиленом и октеном-1 {схема (175)} [298].

$$NaBEt_3H + C_2H_4 \xrightarrow[\Delta]{BEt_3\ (следы)} NaBEt_4 \qquad (175)$$

С 2-хлорпропаном $NaBHEt_3$ дает пропан (71 %) и пропен (15 %), а при восстановлении аллил- и бензилхлоридов получаются соответствующие углеводороды (пропен и толуол) с выходом ≈ 95 % [39]. Терминальные алкины реагируют с триэтилгидроборатом натрия как мягкие протонные кислоты, давая триалкилалкинилбораты натрия с высоким выходом {схема (175а)} [39]. В случае самого ацетилена замещаются оба водорода

$$NaBEt_3H + RC{\equiv}CH \longrightarrow NaBEt_3C{\equiv}CR + H_2 \qquad (175а)$$

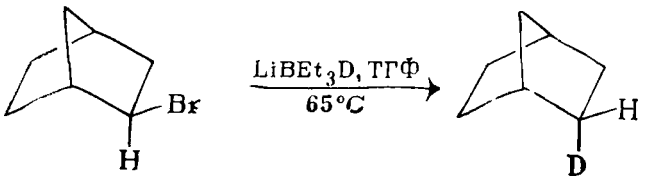
Таблица 14.2.36. Восстановление алкилбромидов триэтилгидроборатом лития
Все реакции проводили в ТГФ; выход определяли методом ГЖХ

Алкилгалогенид	Время, ч	Температура, °С	Выход продукта, %
1-Бромоктан	2 мин	25	100
1-Бром-2,2-диметилпропан	3	65	96
Циклооктилбромид	24	25	99
Циклогептилбромид	3	25	99

При нагревании реагента с «диэтилбораном» проходит обменная реакция и образуется моноэтилгидроборат натрия {схема (176)}, химические свойства которого не исследованы [39].

$$NaBEt_3H + 2[Et_2BH] \longrightarrow NaEtBH_3 + 2BEt_3 \qquad (176)$$

Триэтилгидроборат лития («супергидрид») — чрезвычайно сильный восстановитель органических галогенидов, способных к S_N2-замещению [300] (табл. 14.2.36). Он восстанавливает 1-хлороктан приблизительно в 10^4 раз быстрее, чем тетрагидроборат лития, и приблизительно в 20 раз быстрее, чем ион $C_6B_5S^-$, ранее считавшийся наиболее сильным простым нуклеофилом, используемым для S_N2-замещений. Реакция идет с инверсией у центра замещения {схема (177)} и имеет обычный порядок скоростей, характерный для реакций S_N2-замещения. Третичные галогениды обычно претерпевают элиминирование; арилгалогениды инертны по отношению к этому реагенту (в отличие от алюмогидрида лития), поэтому его можно использовать для селективного восстановления.



(177)

Система, приготовленная из гидрида лития (в виде суспензии) в ТГФ, содержащем 10 мол. % триэтилборана, обладает теми же свойствами, что и триэтилгидроборат [300]. Такой системой циклогептилбромид восстанавливается до циклогептана при 65 °С в течение 15 мин с выходом 99 % [300].

Дезоксигенирование спиртов до соответствующих углеводородов восстановлением алюмогидридом лития их тозилатов гладко протекает только в случае пространственно незатрудненных первичных спиртов [14]; в случае пространственно затрудненных спиртов и некоторых циклоалканолов выход углеводорода понижается [14] из-за образования спирта и алкена. Триэтилгидроборат лития гораздо менее чувствителен в этом отношении, но направленность реакции очень сильно зависит от растворителя

Таблица 14.2.37. Восстановление алкилтозилатов триэтилгидроборатом лития в ТГФ при 25 °С

Растворы содержали 0,25 моль/л тозилата и 0,5 моль/л $LiBEt_3H$. В продуктах олефины и спирты не обнаружены, исключая, где это показано. Выход определен методом ГЖХ.

Соединение	Время, ч	Продукты	Выход продукта, %
Октил-1-тозилат	0,25	Октан	96
2-Метилпентил-1-тозилат	0,25	2-Метилпентан	98
Октил-2-тозилат	0,25	Октан	99
Циклопентилтозилат	0,25	Циклопентан	100
Циклогексилтозилат	12,0	Циклогексан	80
		Циклогексен	20
2,2-Диметилгексил-1-тозилат (при 65 °С)	3,0	2,2-Диметилгексан	81
		2,2-Диметилгексанол-1	9

(например, в бензоле из циклогексилтозилата получается в основном циклогексен) [301]. Этот реагент в эфире очень быстро восстанавливает большинство тозилатов и, следовательно, имеет существенное преимущество по сравнению с $LiAlH_4$ (табл. 14.2.37).

Многими достоинствами триэтилгидробората лития обладает [301] *B*-метил-9-боратобицикло[3.3.1]нонилгидрид лития.

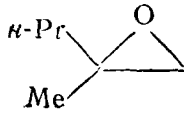
Триэтилгидроборат лития — настолько мощный гидридный донор, что может замещать даже трудно уходящие группы. Так, *N*,*N*,*N*-триметиланилинийиодид восстанавливается им до диметиланилина с выходом 92 % [304]. Реагент селективно вытесняет метильную группу из триметилалкиламмонийиодида; реакция идет несколько медленнее, чем восстановление галогенидов (табл. 14.2.38).

Таблица 14.2.38. Восстановление тетраалкиламмонийиодидов триэтилгидроборатом лития

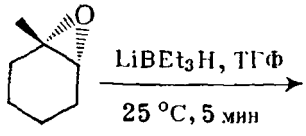
В реакцию вводили 1,00 ммоль соли, 1,5 ммоль $LiBEt_3H$ в 5 мл ТГФ. Выход определен методом ГЖХ; в скобках указан выход выделенного пикрата.

Соединение	Температура, °С	Время, ч	Продукт	Выход продукта, %
$PhNMe_3^+\ I^-$	25	0,75	$PhNMe_2$	100 (92)
$PhNMe_2Et^+\ I^-$	25	0,75	$PhNMe_2$	4
			PhNMeEt	96
$PhNMeEt_2^+\ I^-$	25	0,75	$PhNEt_2$	66
			PhNEtMe	33
$PhCH_2NMe_3^+\ I^-$	65	7,0	$PhCH_2NMe_2$	100 (85)
$Me(CH_2)_5NMe_3^+\ I^-$	65	4,0	$Me(CH_2)_5NMe_2$	100 (88)

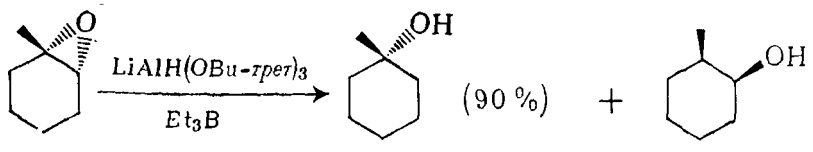
Триэтилгидроборат лития быстро восстанавливает эпоксиды, давая с высоким выходом пространственно наиболее затрудненные спирты [302, 303]. На схемах (178)—(182) приведены некоторые примеры восстановления эпоксидов триэтилгидроборатом лития, а также (для сравнения) алюмогидридом лития и системой три-*трет*-бутоксигидроалюминат лития-триэтилборан [302].



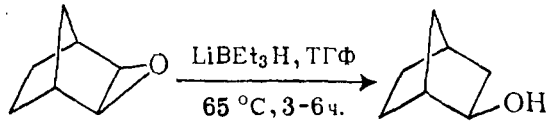
$$\xrightarrow[25\ ^\circ C,\ 5\ мин]{LiBHEt_3,\ ТГФ} н\text{-}PrCMe_2OH \quad (100\%,\ один\ продукт) \qquad (178)$$



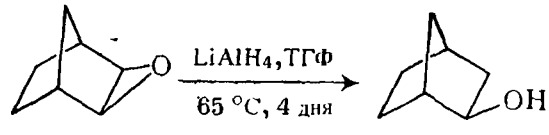
(99 %, один продукт) (179)



(180)



(100 %, один продукт) (181)



(73 %, один продукт) (182)

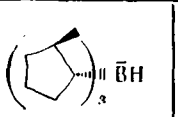
Кетоны быстро и стереоспецифично восстанавливаются органилгидроборатами. Например, триэтилгидроборат лития восстанавливает циклогексанон при —78 °С в течение 1 мин при стехиометрическом соотношении реагентов; выход 95 %. В отличие от диалкилборанов селективность данных реагентов возрастает с увеличением объема органических групп [57б]. Скорость и стереоспецифичность восстановления органилгидроборатами, содержащими при боре объемистые заместители, очень сильно зависит от стерических факторов в кетоне, даже когда заместители удалены от карбонильной группы. Особенно перспективными стереоспецифическими восстановителями являются трисиамилгидроборат [57б] и димезитилдигидроборат лития [46] (табл. 14.2.39). Объемистые органилгидроборы, несомненно, самые стереоселективные из всех известных реагентов восстановления циклических кетонов.

Систематическое изучение селективности восстановления функциональных групп органилгидроборатами не проводилось. Однако эти соединения уже применяются для селективного восстановления групп $>C{=}O$ {схемы (183)—(185)} [305а, б]. α,β-Непредельные

Таблица 14.2.39. Стереоспецифичность восстановления некоторых циклических кетонов органилгидроборатами [46, 57б, 304а]

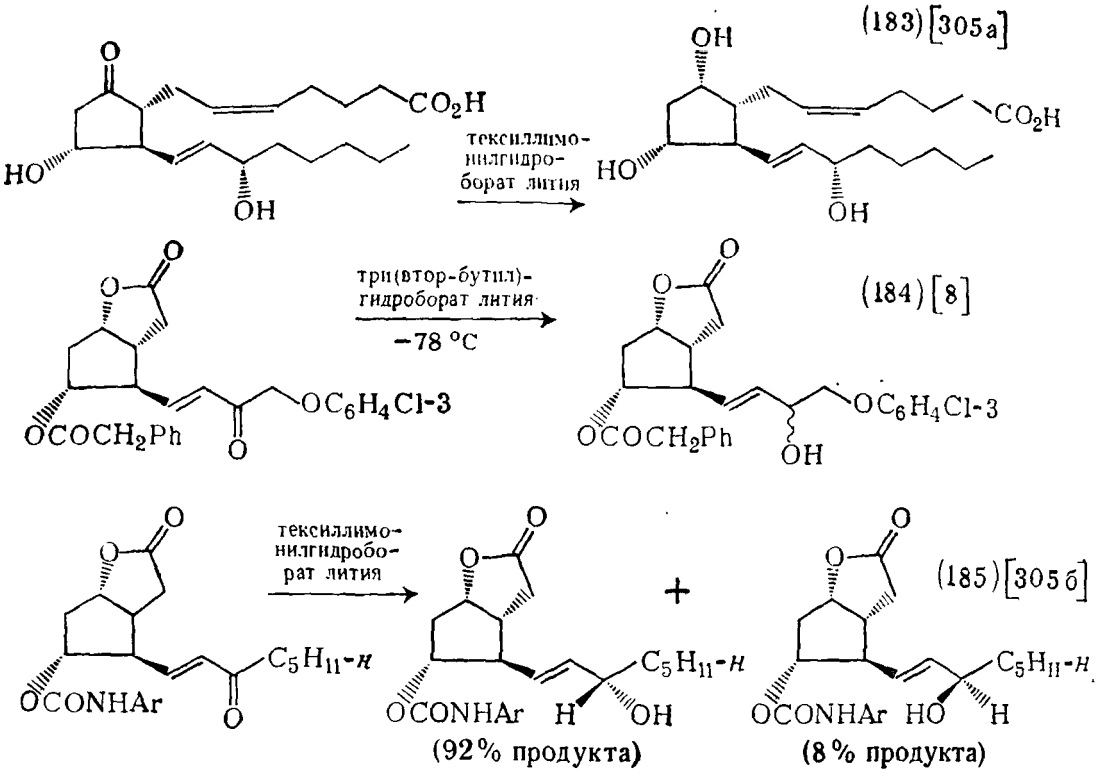
(а)—реакцию проводили в ТГФ, 30 мин при 0 °С; ДИПКБ: диизопинокамфенилборан; (б)—ПБФГ: пергидро-9*b*-борафеналилгидрид лития; (в)—ДМГБ: комплекс диметилдигидробората лития-бис(диметоксиэтан); (г)—в $(CH_2OMe)_2$, 3 ч при 0 °С; (д)—в ТГФ со стехиометрическим количеством реагентов, общий выход спиртов $\geqslant 95\%$; (е)—1 ч при 0 °С; (ж)—2 ч при −78 °С; (з)—72 ч при 25 °С; (и)—при 25 °С; (к)—конверсия 80% за 72 ч при 25 °С.

Кетон	Образующийся менее стабильный спирт	Выход спирта (%) при действии			
		$LiAlH_4$ (а)	ДИПКБ (а)	LiBHBu-*н*$_3$ (а)	ПБФГ (а, б)
2-Метилциклопентанон	*цис*-	24	94	67	94
2-Метилциклогексанон	*цис*-	24	94	85	97
3-Метилциклогексанон	*транс*-	16	35	—	59
4-Метилциклогексанон	*цис*-	17	33	—	52
Норкамфора	*эндо*-	89	94	98	99
Камфора	*экзо*-	92	100	98	99

Кетон	Образующийся менее стабильный спирт	Выход спирта (%) при действии			
		ДМГБ (в, г)	LiBHBu-*втор*$_3$ (д)		LiBHSia$_3$ (д)
2-Метилциклопентанон	*цис*-	98	98,5 (е)	—	99,5 (е)
2-Метилциклогексанон	*цис*-	99	99,3 (е)	99,5 (е)	99,7 (е)
3-Метилциклогексанон	*транс*-	99	95,0 (ж)	99,0 (ж)	99,6 (ж)
4-Метилциклогексанон	*цис*-	94	90,0 (ж)	98,0 (ж)	99,0 (ж)
Норкамфора	*эндо*-	—	99,6 (е)	—	99,5 (е)
Камфора	*экзо*-	99,8 (з)	99,0 (и)	99,5 (е)	99,3 (и, к)

кетоны восстанавливаются в присутствии циклических кетонных, лактонных, алкеновых, карбаматных, карбоксилатных и ацетальных групп. Циклопентаноны можно восстанавливать в присутствии сложноэфирных и амидных групп, алифатических кетогрупп и концевых двойных связей [305в].

Детально исследовано восстановление α,β-непредельных кетонов и эфиров α,β-непредельных кислот действием три-*втор*-бутилгидроборатов калия и лития [297]. β-Незамещенные циклогексен-2-оны-1 обычно подвергаются 1,4-восстановлению до соответствующих енолятов, которые протонируются с выходом 95—99 % или алкилируются с выходом 60—98 %. При наличии заместителя при С-3 протекает 1,2-восстановление; оно же всегда наблюдается в случае ациклических α,β-непредельных кетонов. Циклические α,β-непредельные кетоны восстанавливаются медленнее насыщенных циклических кетонов, но изученные соединения часто несопоставимы [297].



1,4-Восстановление эфиров α,β-непредельных кислот — мягкий общий метод получения енолятов сложных эфиров, которые представляют собой чрезвычайно ценные для синтеза анионы. Для этой цели лучше использовать три-*втор*-бутилгидроборат лития, чем три-*втор*-бутилгидроборат калия или триэтилгидроборат лития. При проведении реакции в *трет*-бутаноле образовавшийся анион быстро протонируется и получается соответствующий сложный эфир, выделяемый с выходом 27—95 %. Из метилового эфира коричной кислоты продукт восстановления получается с низким выходом, тогда как в случае других алифатических сложных эфиров и лактонов выход превышает 50 %. Еноляты сложных эфиров легко алкилируются, что подтверждает их образование в ходе восстановления [297]. Эфиры α,β-алкиниловых кислот восстанавливаются до пропаргиловых спиртов [297].

Алкилдипинанил-3α-гидроборaты лития использованы для асимметричного восстановления кетонов и иминов [306]. Из 3-метилбутанона-2 образуется спирт с оптической чистотой 46 %, однако оптическая чистота спиртов, полученных восстановлением других кетонов, не превышает 10 %. При восстановлении иминов максимальная оптическая индукция составляет 25 % [306].

14.2.6.5. Цианотригидроборaты

Из цианотригидроборатов в синтезе чаще всего используют Na-производное, являющееся продажным реагентом. Однако в последние годы шире применяют производное тетра-*н*-бутилам-

мония. В обзоре [53] подробно рассмотрены основные химические свойства этих соединений, описано получение и очистка Na-соли [33]. Восстановление цианотригидроборатом натрия нельзя проводить в эфире, углеводородных растворителях и этаноле. Однако это соединение очень хорошо растворимо в воде и метаноле; можно использовать также ТГФ и диглим. В твердом состоянии соединение очень гигроскопично, но устойчиво в водном растворе при pH $\approx$ 3 [53]. В воде при pH 7 и концентрации от 10^{-3} до 0,3 моль/л за 24 ч разлагается менее 0,5 мол. % соли. Поэтому цианотригидроборат натрия можно использовать в тех случаях, когда тетрагидроборат натрия непригоден. Это соединение во многих отношениях похоже на комплексы аминов с бораном, которые также растворимы в воде и устойчивы к действию кислот (см. разд. 14.2.4.2). Используя устойчивость к кислотам, цианотригидроборат натрия применяют в качестве ловушки карбокатионов, генерируемых в водном ТГФ [307].

При pH 3 водородные атомы реагента быстро обмениваются с оксидами дейтерия или трития, образуя соответствующие меченые восстановители. Скорость обмена приблизительно в 15 раз выше скорости гидролиза [308]. Отметим, что таким простым способом невозможно приготовить тетрадейтероборат натрия из тетрагидробората в силу быстрого гидролиза.

Цианотригидроборат натрия содержит сильно электроотрицательную группу при атоме бора, и потому его гидридодонорная способность значительно ниже, чем у тетрагидробората натрия. Действительно, первые работы по использованию реагента в качестве восстановителя показали, что из всех изученных функциональных групп восстанавливаются только альдегидные [309]. В нейтральной среде в метаноле или воде альдегиды и кетоны практически не восстанавливаются. В буферном растворе (pH 3—4) восстановление идет значительно быстрее [310]. Пока неясно, как протекает восстановление α,β-непредельных кетонов, поскольку имеются сведения как о 1,2- [310а], так и о 1,4-восстановлении [311]. Соль тетра-*н*-бутиламмония в подкисленном ГМФТА восстанавливает альдегиды в присутствии многих других функциональных групп, включая кетогруппы [54]. Однако неясно, есть ли у этого процесса какие-либо преимущества по сравнению с восстановлением тетрагидроборатом натрия в подходящем растворителе (см. разд. 14.2.5.2) [204].

Кетоксимы гладко восстанавливаются при низких значениях pH до соответствующих *N*-алкилгидроксиламинов [310а]. При pH 3 альдоксимы дают *N*-моноалкилгидроксиламины, но при pH 4 в основном получаются *N,N*-диалкилгидроксиламины [310а]. По-видимому, восстановление цианотригидроборатом натрия — единственный известный метод превращения *O*-алкилбензальдоксимов в соответствующие *N,O*-диалкилгидроксиламины {схема (186)} [312]. Для такого превращения нельзя использовать комплекс боран-ТГФ, поскольку в этом случае образуются амины

[115]. На практике вовсе не обязательно предварительно получать оксимы; можно использовать смесь гидроксиламина и кетона при pH 6—8. В этих условиях кетон практически не реагирует, а оксим восстанавливается сразу же после образования {схема (187)} [310a]

$$ArCH{=}NOR \xrightarrow{NaBH_3CN,\ MeOH,\ HCl,\ pH\ 3} ArCH_2NHOR \qquad (186)$$

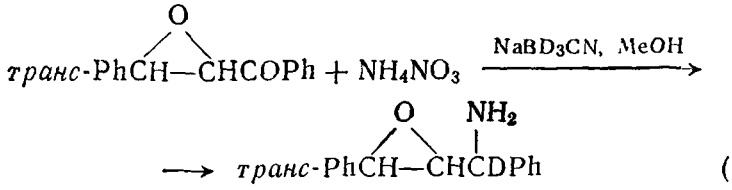
$$R^1COR^2 + NH_2OH \xrightarrow{NaBH_3CN,\ MeOH,\ pH\ 6-8} R^1R^2CHNHOH \qquad (187)$$

Цианотригидроборат натрия индуцирует восстановительное аминирование карбонильных соединений. Эти реакции нашли широкое применение [310a] {схема (188)}. В случае циклических кетонов выход продуктов составляет 40—79 %, при использовании ациклических кетонов он еще выше.

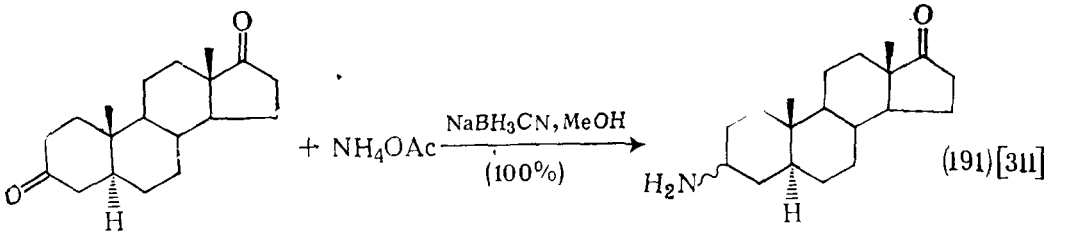
$$R^1R^2CO + HNR^3R^4 \rightleftharpoons R^1R^2C{=}\overset{+}{N}R^3R^4 \xrightarrow[pH\ 6-8]{NaBH_3CN} R^1R^2CH{-}NHR^3R^4 \qquad (188)$$

Специфической и очень полезной реакцией является восстановительное метилирование аминов с использованием формальдегида {схема (189)}. В водном ацетонитриле амины получаются с выходом 70—90 % [313].

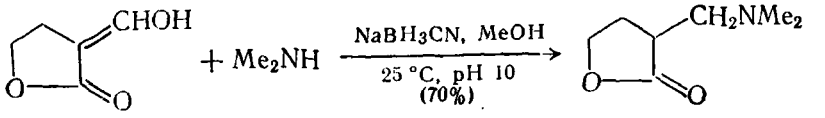
$$CH_2O + RNH_2 \xrightarrow[pH\ 7,\ избыт.\ 37\%\ водн.\ CH_2O]{NaBH_3CN,\ 25\ °C,\ MeCN{-}AcOH} RNMe_2 \qquad (189)$$



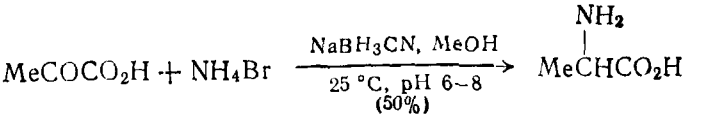
(190) [313a]



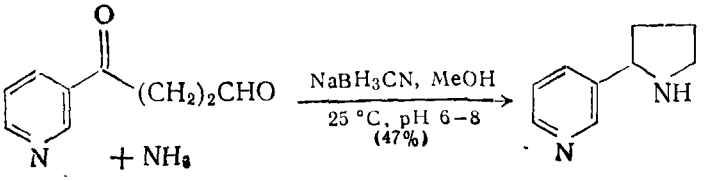
(191)[311]



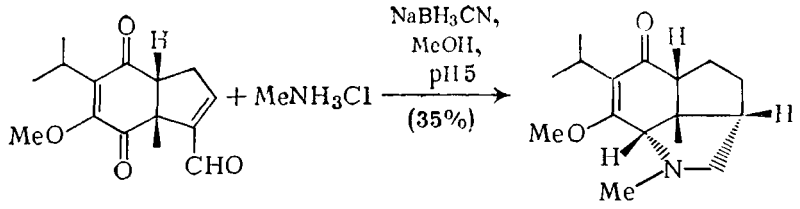
(192) [313б]



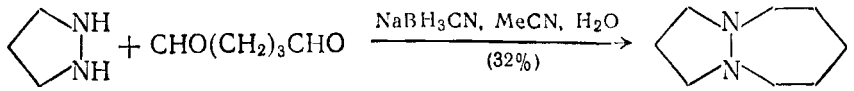
(193) [310a]



(194) [310a]



(195)[313в]

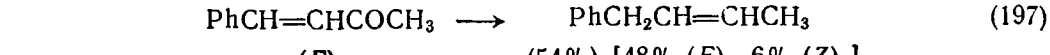


(196) [314]

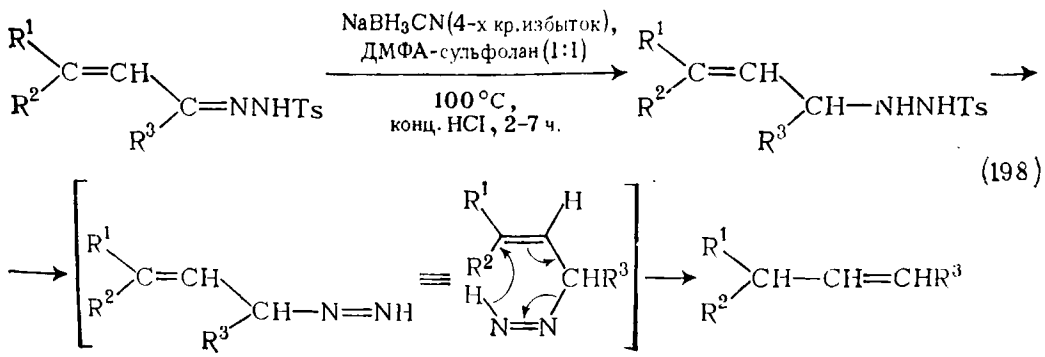
Восстановительным аминированием дикарбонильных соединений можно получать разнообразные аминопроизводные, в том числе азотсодержащие гетероциклические соединения {схемы (191)—(196)} [310а]. Реакция идет легко; при этом не затрагиваются многие функциональные группы, в том числе оксирановая {схема (190)}. Восстановительное аминирование α-оксокислот с использованием аммиака в качестве основания (из бромида аммония) приводит к α-аминокислотам {схема (193)}. Эта реакция — наиболее удобный способ введения ^{15}N в аминокислоты [310а]. Метод можно использовать для синтеза замещенных гидразинов {схема (196)}.

При действии цианотригидробората натрия на смеси кетона (или альдегида) и тозилгидразина получают соответствующие алканы [314а]. Реакция включает восстановление тозилгидразона (который можно получить специально и затем восстановить) до тозилгидразина и элиминирование толуолсульфиновой кислоты. Хотя реакция протекает в довольно жестких условиях (ДМФА-сульфолан, 100 °С), такие функциональные группы, как сложноэфирная, нитрильная и аминная, не затрагиваются. В то же время аллильные двойные связи в ходе реакции претерпевают *цис/транс*-изомеризацию [315].

Аналогичное восстановление тозилатов α,β-непредельных кетонов или альдегидов сопровождается миграцией двойной связи {схема (197)} [316]. Вероятно, реакция протекает по циклическому механизму {схема (198)} [316, 317].



(197)



(198)

Несопряженные алкены не реагируют с цианотригидроборатом натрия. В то же время олефины, содержащие при двойной связи электроноакцепторные группы (CN, CO_2Et, NO_2) быстро восстанавливаются в подкисленном этаноле при комнатной температуре. В этих условиях не затрагиваются амидные группы, алифатические и ароматические нитрогруппы, цианo-, сложноэфирная, лактонная и арилкетонная группы [318].

Цианотригидроборат натрия в ГМФТА селективно восстанавливает алкилиодиды, -бромиды и -тозилаты [319]. Большинство функциональных групп, включая альдегидную и кетонную, при этом не затрагиваются. Первичные алифатические иодиды восстанавливаются при 25 °С, бромиды и тозилаты — при 70 °С; за редким исключением выходы обычно высоки. Тетра-*н*-бутиламмонийная соль даже более селективна, чем натриевая [54].

Сульфоксиды дезоксидируются цианотригидроборатом натрия при 0 °С в метаноле или этаноле [320] {схема (199)}; интермедиатами служат оксосульфониевые соли.

$$R^1SR^2 \xrightarrow{MeOH} R^1\overset{+}{S}(OMe)R^2 \longrightarrow R^1SR^2 \quad (199)$$
(O)

14.2.6.6. Сульфурированный тетрагидроборат натрия

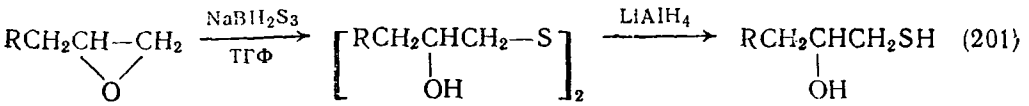
Этот малоизученный гидрид (см. разд. 14.2.2.2) чувствителен к кислороду и влаге воздуха; работать с ним следует столь же осторожно, как и с алюмогидридом лития. Реакции этого гидрида описаны в обзорах [8, 59]. Реагент легко восстанавливает альдегиды до спиртов и α,β-ненасыщенные альдегиды или кетоны (при низких температурах) до аллиловых спиртов. Реагент особенно чувствителен к стерическим факторам. Так, он легко восстанавливает бензофенон при комнатной температуре в ТГФ, но не восстанавливает камфору. 1,3-Дикетоны восстанавливаются до диолов при обычной температуре [321б].

Ароматические нитросоединения гладко восстанавливаются до соответствующих аминов при кипячении в ТГФ. Реакция легко протекает и при наличии в *орто*-, *мета*- или *пара*-положении таких заместителей, как галоген, сложноэфирная, нитрильная, винильная и алкоксигруппа, которые не затрагиваются [321а]. Алифатические нитросоединения с α-метиленовой группой под действием этого реагента превращаются в нитрилы {схема (200)} [321а].

$$RCH_2NO_2 \xrightarrow{NaBH_2S_3,\ ТГФ,\ кипячение} RCN \quad (200)$$

Оксимы восстанавливаются до аминотиогидроборатов, из которых можно получить амины [321б].

Эпоксиды с высоким выходом превращаются в гидроксидисульфиды, которые можно восстановить алюмогидридом лития до 2-гидрокситиолов {схема (201)} [322].



(201)

14.2.6.7. Триалкоксигидроборaты

Триалкоксигидроборaты более сильные восстановители, чем соответствующие тетрагидроборaты [2]. К сожалению, очень легко доступный триметоксигидроборат натрия диспропорционирует при нагревании до тетраметоксибората и тетрагидробората натрия, поэтому его восстановительную способность по отношению к различным функциональным группам оценить нельзя.

Триизопропоксигидроборат (ТИБГ) натрия в диглиме восстанавливает ацетон со столь высокой скоростью, что ее трудно определить, тогда как восстановление ацетона тетрагидроборатом натрия в этом растворителе протекает очень медленно [207]. ТИБГ натрия восстанавливает также сложные эфиры. ТИБГ калия — мягкий и стереоселективный восстановитель циклических кетонов; его реакция с 3-метилциклогексаноном приводит с выходом 85 % к *транс*-3-метилциклогексанолу-1; стереоселективность процесса того же порядка, что и в случае триэтилгидробората лития [323].

Триметоксигидроборат натрия и ТИБГ калия использованы в синтезе формильных производных металлов из карбонилов металлов в присутствии лигандов. Пентакарбонил железа восстанавливается триметоксигидроборатом натрия, но для восстановления соответствующих карбонилов хрома и вольфрама необходим ТИБГ калия [324].

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. C. Brown*, «Hydroboration», Benjamin, New York, 1962.
2. *H. C. Brown*, «Boranes in Organic Chemistry», Cornell University Press, Ithaca, New York, 1972.
3. *H. C. Brown*, «Organic Syntheses via Boranes», Wiley-Interscience, New York, 1975.
4. *G. M. L. Cragg*, «Organoboranes in Organic Synthesis», Dekker, New York, 1973.
5. *T. Onak*, «Organoborane Chemistry», Academic, New York, 1975.
6. *M. Grassberger*, «Organische Borverbindungen», Verlag Chemie, Wien, 1971.
7. *E. Schenker*, in «Newer Methods of Preparative Organic Chemistry», ed. W. Foerst, Academic New York, 1968, vol. IV p. 196.
8. *E. R. H. Walker*, Chem. Soc Rev., 1976, 5, 23.
9. *A. Pelter*, Chem. and. Ind. (London), 1976, 888.
9a. *C. F. Lane*, Chem. Rev., 1976, 76, 773
10. *K. Wade*, «Electron Deficient Compounds», Nelson, London, 1971.
11. *B. D. James and M. G. H. Wallbridge*, Prog. Inorg. Chem., 1970, 11, 99.
11a. *N. N. Greenwood*, in «Comprehensive Inorganic Chemistry», ed. J. C. Bailar, Pergamon, Oxford, 1973, pp. 665—991.

12. *W. N. Lipsomb*, «Boron Hydrides», Benjamin, New York, 1963.
13. *G. R. Eaton and W. N. Lipscomb*, «N. m. r. Studies of Boron Hydrides and Related Compounds», Benjamin, New York. 1969.
14. *N. G. Gaylord*, «Reduction with Complex Metal Hydrides», Interscience, London, New York, 1956.
15. *R Köster and P. Binger*, Inorg. Synth., 1974, **15**, (a) p. 147, (**6**) p. 141.
16. *B. Wrackmeyer*, J. Organometallic Chem., 1976, **117**, 313.
17. *E. Negishi, J. J. Katz, and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 4025.
18. *H. C. Longuet-Higgins*, J. Chim. Phys., 1949, **46**, 275; *Б. М. Михайлов*. Химия бороводородов, М., Наука, 1967.
18а. Handbook of Chemistry and Physics; 55th edn., Chemical Rubber Co., Cleveland, 1974—75.
18б. *H. I. Schlesinger and A. O. Walker*, J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 621.
18в. *H. C. Brown and G. J. Klender*, Inorg. Chem., 1962, **1**, 204.
18г. *E. Nigishi, P. L. Burke, and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 7431.
19. *D. A. Dixon, I. M. Pepperberg, and W. N. Lipscomb*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 1325 и цитированные там работы.
20. *C. R. Brundle, M. B. Robin, H. Basch, M. Pinsky, and A. Bond*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 3863.
21. *K. S. Pitzer*, J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 1126.
22. (а) *L. S. Bartell and B. L. Carroll* J. Chem. Phys. 1965, **42**, 1135, 3076; (б) Inorg. Chem., 1968, **7**, 219.
23. *W. J. Lafferty, A. G. Maki, and T. D. Coyle*, J. Mol. Spectroscopy, 1970, **33**, 345.
23а. *L. B. Leach, C. B. Ungemann, and T. P. Onak*, J. Magn. Resonance, 1972, **6**, 74.
23б. *H. H. Lindner and T. P. Onak*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 1890.
23в. *H. Noth, B. Wrackmeyer*. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds. Springer Verlag, Berlin, 1977.
24. *J. D. Odom, P. D. Ellis, D. W. Lowman, and M. H. Gross*, Inorg. Chem., 1973, **12**, 95.
25. *H. C. Brown, et al*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 7765.
26. *D. T. Hurd*, J. Amer. Chem. Soc., 1948. **70**, 2053.
27. *D. E. Young and S. G. Shore*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 3497.
28. *P. Finn and W. L. Jolly*, Inorg. Chem., 1972, **11**, 1941.
29. *F. G. A. Stone*, Quart, Rev., 1955, **9**, 174.
30. *W. A. G. Graham, et al*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1956, **3**, 164.
31а. *B. Rice, J. A. Livasy, and G. W. Schaeffer*, J Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 2750.
31б. *B. Rice and H. S. Uchida*, J. Phys. Chem., 1955, **59**, 650.
32. *H. C. Brown, P. Heim, and N. M. Yoon*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 1637.
33. *J. B. Berschied, Jr. and K. F. Purcell*, Inorg. Chem., 1970, **9**, 624.
34. (a) *D. J. Pasto and P. Balasubramaniyan*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 295; (b) J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 2187.
35. *L. M. Braun, R. A. Braun, H. R. Crissman, M. Opperman, and R. M. Adams*, J. Org. Chem., 1971, **36**, 2388.
36. *C. F. Lane*, Aldrichim. Acta, 1973, **6**, 51.
37. *J. D. Odom, J. A. Barnes, B. A. Hudgens, and J. R. Durig*, J. Phys. Chem., 1974, **78**, 1503.
38. *R. C. Wade, E. A. Sullivan, J. R. Berschied, Jr., and K. F. Purcell*, Inorg. Chem., 1970, **9**, 2146.
39. *P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund, and R. Köster*, Annalen, 1968, **717**, 21; *cf. P. Binger and R. Köster*, Tetrahedron Letters, 1965, 1901.
40. *E. R. Peterson*, Diss. Abs., 1965, **25**, 5588.
41. *P. T. Ford and R. E. Richards*, Discuss. Faraday Soc., 1955, **19**, 230.
42. *A. E. Shirk and D. F. Shriver*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 5901.
43. *E. C. Ashby, F. R. Dobbs, and H. P. Hopkins, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 3158.
44. *W. C. Baird* (неопубликованные данные) (см. сс. 33).

45. *D. J. Saturino, M. Yamauchi, W. R. Clayton, R. W. Nelson, and S. G. Shore,* J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 6063.
46. *J. Hooz, S. Akiyama, F. J. Cedar, M. J. Bennett, and R. M. Tuggle,* J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 274.
47. *F. Schubert and K. Land,* Angew. Chem. 1960, **72**, 994.
48 *H. Nöth,* Angew. Chem., 1961, **73**, 371
49 *H. I. Schlesinger, H. C. Brown, et al.,* J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 186, 191, 192, 195, 199, 205, 209, 213, 215, 219, 222.
50. *G. Wittig and P. Hornberger,* Annalen, 1952, **577**, 11
51. *W. J. Gensler, F. Johnson, and A. D. B. Sloan,* J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 6074.
52. *A. Brändstrom, U. Junggren, and B. Lamm,* Tetrahedron Letters, 1972, 3173.
53. *C. F. Lane,* Synthesis, 1975, 135.
54. *R. O. Hutchins and D. Kandasamy,* J Amer. Chem., Soc., 1973, **95**, 6131.
55. *H. C. Brown, E. J. Mead, and C. J. Shoaf,* J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 3616.
56. *C. A. Brown,* J. Amer. Chem. Soc., 1973 **95**, 4100.
57a. *H. C. Brown and S. Krishnamurthy,* J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 7159.
57б. *H. C. Brown et al.,* J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 3383.
58. *E. J. Corey, S. M. Albonico, U. Koelliker, T. K. Schaaf, and R. K. Varma,* J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1491.
59. *J. M. Lalancette, A. Frêche, J. R. Brindle, and M. Laliberté,* Synthesis, 1972, 526.
60. *G. F. Freeguard and L. H. Long,* Chem. and. Ind. (London), 1965, 471.
61. *H. M. Bell, C. W. Vanderslice, and A. Spehar,* J. Org. Chem. 1969, **34**, 3923.
62. *R. Köster and K. Ziegler,* Angew. Chem., 1957, **69**, 94.
63. *K. C. Nainan and G. E. Ryschkewitsch,* Inorg. Synth., 1974, **15**, 122.
64. *A. B. Burg and R. I. Wagner,* J. Amer Chem. Soc., 1954, **76**, 3307.
65. *E. Negishi and H. C. Brown,* J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6757.
66. *E. Breuer and H. C. Brown,* J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4164.
67. *R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig, and P. Binger,* Annalen, 1964, **672**, 1.
68a. *H. C. Brown and S. K. Gupta,* J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1818.
68б. *H. C. Brown et al.,* J. Amer. Chem. Soc., 971, **93**, 4062.
69. *A. Pelter and D. N. Sharrocks,* J. C. S. Chem. Comm., 1972, 566.
70. *A. Pelter, K. Rowe, and K. Smith,* J. C. S. Chem. Comm., 1975, 532.
71. *H. C. Brown, E. Negishi, and J.-J. Katz,* J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 5893.
72. *H. C. Brown, S. Krishnamurthy, and N. M. Yoon,* J. Org. Chem. 1976, **41**, 1778.
73. *H. C. Brown, D. B. Bigley, S. K. Arora, and N. M. Yoon,* J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 7161.
73a *S. Krishnamurthy,* Aldrichim. Acta, 1974, **7**, 55
74. *H. C. Brown, P. Heim, and N. M. Yoon,* J. Org. Chem., 1972, **37**, 2942.
75. *D. J. Pasto,* «Boron Hydride Chemistry», ed. E. L. Muetteries, Academic, New York, 1975, p. 197.
76. *H. Feuer, R. S. Bartlett, B. F. Vincent, Jr., and R. S. Anderson,* J. Org. Chem., 1965, **30**, 2880.
77a. *H. C. Brown and G. Zweifel,* J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 2544.
77б. *H. Taniguchi, L. Brener, and H. C. Brown,* J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 7107.
78. *D. E. Bergbreiter and D. P. Rainville,* J. Org. Chem., 1976, **41**, 3031.
79. *G. W. Kabalka and N. S. Bowman,* J. Org. Chem., 1973, **38**, 1607.
80. *J. Klein and D. Lichtenberg,* J. Org. Chem., 1970, **35**, 2654.
81. *D. J. Pasto and F. M. Klein,* J. Org. Chem., 1968, **33**, 1468.
81a. *M. H. Gordon and M. J. T. Robinson,* Tetrahedron Letters, 1975, 3867.
82. *P. R. Jones and J. K. Myers,* J. Organometallic Chem., 1972, **34**, C9.
83. *G. L. Larson, D. Hernandez, and A. Hernandez,* J. Organometallic Chem., 1974, **76**, 9.
84a. *H. C. Brown and R. L. Sharp,* J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 5851.
84б. *I. Klein, E. Dunkelblum, and M. A. Wolff,* J. Organometallic Chem., 1967, **7**, 377.

85 (a) *D. J. Pasto, B. Lepeska, and T.-C. Cheng*, J Amer Chem Soc., 1972. **94**, 6083; (b) *D. J. Pasto, B. Lepeska, and V. Balasubramaniyan*, ibid. **94**, 6090.
86a. *H. C. Brown and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 247.
86б. *H. C. Brown, et al.*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 4708.
87 *H. C. Brown and A. W. Moerikofer*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 2063.
88 *D. J. Pasto and S.-Z. Kang*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 3797.
89. *P. R. Jones*, J. Org. Chem., 1972, **37**, 1886
90. *H. C. Brown and E. Negishi*, J. Organometallic Chem. 1971, **28**, Cl; *H. C. Brown, N. Negishi, and P. L. Burke*, J Amer. Chem. Soc., **94**, 3561.
90a. *I. Mehrotra and D. Devaprabhakara*, Tetrahedron Letters, 1970, 4493.
90б. *E. F. Knights and H. C. Brown*, J. Amer. Chem Soc., 1968, **90**, 5280.
91a. *H. C. Brown and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 3834.
91б. *G. Zweifel, G. M. Clark and N. L. Polston*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 3395.
92. *A. J. Hubert*, J. Chem. Soc., 1965, 6669.
93. *D. Devaprabhakara and P. D. Gardner*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 1458.
94. *I. Mehrotra and D. Devaprabhakara*, Tetrahedron Letters, 1973, 1885.
95. *N. M. Yoon, C. S. Pak, H. C. Brown, S. Krishnamurthy, and T. P. Stocky*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 2786.
95a. *G. B. Subba Rao and G. P. Thakar*, Current Sci., 1963, 404.
95б. *N. J. McCorkindale, T. P. Roy, and S. A. Hytchinson*. Tetrahedron, 1972, **28**, 1107.
95в. *E. J. Corey and H. S. Sachdev*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 579.
95г. *M. L. Anhoury, M. Arickx, P. Crooy, R. DeNeys, and J. Eliaers*, J. C. S. Perkin I, 1974, 191.
96. *J. H. Manning and J. W. Green*, J. Chem. Soc. (C) 1967, 2357.
97. *M. Z. Atassi and A. F. Rosenthal*, Biochem J., 1969, **111**, 593.
98. *F.-C. Huang, L. F. Hsu Lee, R. S. D Mittal, P. R. Ravikumar, J. A. Chan. C. T. Sih, E. Caspi, and C. R. Eck*, J. Amer. Chem Soc., 1975, **97**, 4144.
99. *A. Pelter, M. G. Hutchings, T. E. Levitt, and K. Smith*, Chem. Comm., 1970, 347.
100. *H. C. Brown and T. P. Stocky*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 8218.
101. *J. Cason, D. M. Lynch, and A. Weiss*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 1944.
102. *K. M. Biswas and A. H. Jackson*, J. Chem. Soc. (C) 1970, 1667.
103. *A. H. Jackson, B. Naidoo, and P. Smith* Tetrahedron, 1968, **24**, 6119.
104a. *G. R. Pettit and J. R. Dias*, Chem. Comm., 1970, 901;
104б. *G. R. Pettit et al.*, J. Org. Chem., 1971, **36**, 3485.
104в. *B S. Kirkiacharian*, J. C. S. Chem. Comm., 1975. 162.
104г. *W. C. Still, Jr. and D. J. Goldsmith*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 2282.
105. *H. C. Brown and P. Heim*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 912.
106. *O. Attanasi, L. Caglioti, F. Gasparrini, and D. Misiti*, Tetrahedron, 1975, **31**, 341.
107. *J. S. Fowler, R. R. MacGregor A. N. Ansari, H. L. Atkins, and A. P. Wolf*, J. Medicin. Chem., 1974, **17**, 246.
108a. *L. Gaglioti, G. Cainelli, G. Maina, and A. Selva*, Tetrahedron 1964, **20**, 957.
108б. *I. Midgley and C. Djerassi*, Tetrahedron Letters, 1972, 4673.
109. *K. M. Biswas L E. Houghton, and A. H. Jackson*, Tetrahedron Suppl., 1966, No. 7, 22, 261.
110. *R. P. Carr, A. H. Jackson, G. W. Kenner, and G. S. Sach*, J. Chem. Soc. (C), 1971, 487.
110a. *G. P. Thakar and B. C. Subba Rao*, J Sci. Ind. Res., India (B), 1962, **21**, 583 (Chem. Abs., 1963, **59**, 5117).
110б. *W. J. Wechter*, J. Org. Chem., 1963, **28**, 2935.
110в. *P. E. Sonnet*, J. Heterocyclic Chem., 1970 **7**, 1101.
111. *B. Fleming and H. I. Bolker*, Canad. J. Chem., 1974, **52**, 888.
112. *R. C. Northrop, Jr. and P. L. Russ*, J. Org. Chem. 1975, **40**, 558.
113. *J. A. Blair and R. J. Gardner*, J. Chem. Soc. (C). 1970, 1714.
114a. *H. Feuer and B. F. Vincent, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 3771.
114б. *H. Feuer, B. F. Vincent, Jr., and R. S. Bartlett* J. Org. Chem., 1965, **30**, 2877.
115. *H. Feuer and D. M. Braunstein*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 1817.

116a. *H. C. Brown and N. M. Yoon*, J Amer Chem. Soc. 1968 **90**, 2686.
116б. Chem. Comm., 1968, 1549.
117. *S. W. Breuer and F. A. Broster*, J Organometallic Chem., 1972, 35 C5; *S. W. Breuer*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 671.
118. *S. W. Breuer, F. G. Thorpe, and J. C. Podestá* Tetrahedron Letters 1974, 3719.
119. *G. M. Pickles and F. G. Thorpe*, J. Organometallic Chem., 1974, **76**, C23.
120. *S. W. Breuer, G. M. Pickles, J. C. Podestá and F. G. Thorpe*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 36.
121. *C. F. Lane*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 1437.
122. *C. F. Lane, H. L. Myatt, J. Daniels, and H. B. Hopps*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 3052.
123. *C. F. Lane*, Aldrichim. Acta, 1975, **8**, 20
124a. *R. Köster*, Angew. Chem., 1957, **69**, 684.
124б. *E. C. Ashby*, J Amer. Chem. Soc., 1959 **81**, 4791.
124в. *M. F. Hawthorne*, J. Org. Chem., 1958, 23, 1788;
124г. *D. Seyferth*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1958, **7**, 152.
125. *R. Köster and G. Schomburg*, Angew. Chem., 1960, **72**, 567.
126. *G. Rotermund and R. Köster*, Angew. Chem. Internat., Edn., 1962, **1**, 269; Annalen, 1965, **686**, 153; *R. Köster*, Chimia, 1969, 23, 1.
127. *M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, and B. P Robinson*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 5698; *cf. K. M. Davies, M. J. S. Dewar, and P. Rona*, ibid 1967, 89, 6294.
128. *N. N. Greenwood, J. H. Morris, and J. C. Wright*, J. Chem. Soc., 1964, 4753.
129. *C. S. L. Baker*. J. Organometallic Chem., 1969, **19**, 287.
130. *H. C. Brown, K. J. Murray, L. J. Murray, J. A. Snover and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 4233.
131. *L. J. Murray, Ph. D. Thesis*, Purdue University, Indiana, U. S. A., 1963.
132. *M. F. Hawthore*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 2541.
133. *R. P. Barnes, J. H. Graham, and M. D. Taylor*, J. Org. Chem., 1958, 23, 1561.
134. *H. Nöth and H. Beyer*, Chem. Ber., 1960, **93**, 1078.
135a. *H. C. Kelly, M. B. Giusto, and F. R. Marchelli*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 3882.
135б. *S. S. White, Jr. H. C. Kelly*, J. Amer. Chem Soc., 1968, 90, 2009.
135в. *S. S. White, Jr. and H. C. Kelly* J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 4203.
136. *W. M. Jones*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 2528.
137. *W. C. Perkins and D. H. Wadsworth*, J. Org. Chem., 1972, **37**, 800.
138 *R. E. Davis, A. E. Brown, R. Hopmann, and C. L Kibby*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 487.
139. *D. G. McCleery*, Reserch Thesis, New University of Ulster, Coleraine, N Ireland, 1976.
140 (а) *J. H. Billman and J. W. McDowell*, J Org. Chem., 1961, **26**, 1437; (б) 1962, 27, 2640.
141. *S. R. Levitan, Ph. D. Thesis*, University of Minnesota, U. S. A., 1971; Diss. Abs. (B), 1971, **32**, 1453.
142a. *J. G. Atkinson, D. W. MacDonald, R. S. Stuart, and P. H. Tremaine*, Canad. J. Chem., 1967, 45, 2583;
142б. *J. W. Wiggins, Ph. D. Thesis*, University of Florida, U. S. A., 1966. Diss. Abs. (B), 1967, **28**, 1843.
143а *J. W. Wiggins and G. E. Ryschkewitsch*, Inorg. Chim. Acta, 1970, **4**, 33.
143б. *M P. Brown, R. W. Heseltine P. A. Smith, and P. J. Walker*, J. Chem. Soc. (A), 1970, 410.
143в. *J. M. Van Paasschen and R. A. Geanangel*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 2680.
144. *G. O. Mallory*, Plating, 1971, **58**, 319.
145. *E. Negishi and H. C. Brown*, Synthesis, 1974, 77.
146a. *H. C. Brown and E. Negishi*, J. Amer. Chem Soc. 1972, **94**, **3567.**
146б. *H. C. Brown and G. Zweifel*, ibid., 1963. **85**, 2066.
147. *E. Negishi and T. Yoshida*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 606.

148. *H. C. Brown, K. J. Murray, H. Müller, and G. Zweifel*, J. Amer. Chem Soc., 1966, **88**, 1443.
149. *H. C. Brown and N. M. Yoon*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 5514.
150. *H. C. Brown and R. M. Gallivan*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 2906.
151a. *M. F. Hawthorne*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 5836; (б) 1960, 82, **748**; (в) 1961, **83**, 2541; (г) 1961, **83**, 831; (д) J. Org Chem., 1958, 23, 1579.
152a. *Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов*, ДАН 1960, **130**, 782.
152б. *Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов*, ДАН, 1960, **133**, 119.
153. *M. F. Hawthorne*, Tetrahedron, 1962, **17**, 117.
154. *K. Torssell*, Acta Chem. Scand., 1954, **8**, 1779.
155. *N. N. Greenwood and J. C. Wright*, J. Chem. Soc., 1965, 448.
156. *D. G. White*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 3634.
157. *G. B. Butler, G. L. Statton, and W. S. Brey, Jr.*, J. Org. Chem. 1965, **30**, 4194.
158. *H. C. Brown and A. W. Moerikofer*, J Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 3417.
159. *H. C. Brown and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 1241.
160. *R. Fellous and R. Luft*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 5593.
161. *H. C. Brown, G. Zweifel anf K. Nagase*, J. Amer Chem. Soc., 1962, **84**, 190.
162. *G. Zweifel and N. L. Polston*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 4068; ср. *В. В. Маркова, В. А. Кормер, А. А. Петров*, ЖОХ, 1965, **35**, 1669.
162a. *E. J. Corey and D. K. Herron*, Tetrahedron Letters, 1971, 1641.
162б. *H. Kretschmar and W. F. Erman*, Tetrahedron Letters, 1970, 41.
163. *G. Zweifel, A. Horng, and J. T. Snow*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, **1427**.
164. *G. Zweifel, A. Horng, and J. E. Plamondon*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, **316**.
165. *H. C. Brown and D. B. Bigley*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 486.
166. *H. C. Brown and V. Varma*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 1631.
167. *G. Zweifel, N. R. Ayyangar, and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 2072.
168. *G. Zweifel and C. C. Whitney*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 4178.
169. *G. Zweifel, H. Arzoumanian, and C. C. Whitney*, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 3652.
170. *R. C. Larock and H. C. Brown*, J. Organometallic Chem., 1972, **36**, 1; 1971, **26**, 35; J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 2467.
171. *G. Zweifel and H. Arzoumanian*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 5086.
172. *G. M. Clark, K. G. Hancock, and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1308.
173. *G. Zweifel and H. Arzoumanian*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 291.
174. *H. C. Brown, R. Liotta, and C. G. Scouten*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 5297.
175. *G. Zweifel, R. P. Fischer, and A. Horng* Synthesis, 1973, 37.
176. *H. C. Brown and S. P. Rhodes*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4306.
177. *L. Chevolot, J. Soulié, and P. Cadiot*, Tetrahedron Letters, 1974, 3435.
178. *S. Krishnamurthy and H. C. Brown*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 1864.
179. *R. Köster*, Adv. Organometallic Chem., 1964, **2**, 257.
180. (а) *H. C. Brown, N. R. Ayyangar, and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 397. (б) 1964, **86**, 1071; (в) *G. Zweifel, N. R. Ayyangar, T. Munekata, and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1076.
181. *R. N. McDonald and R. N. Steppel*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 5664.
182. *E. Caspi, E. Galli Kienle, K. R. Varma, and L. J. Mulheirn*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 2161.
183. *D. J. Sandman, K. Mislow, W. P. Giddings, J. Diriam, and G. C. Hanson*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 4877.
184. *J. Katsuhara, H. Wanatabe, K. Hashimoto, and M. Kobayashi*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, 39, 617.
185. *A. Streitweiser, Jr. L. Verbit, and R. Bittman*, J. Org. Chem. 1967, **32**, 1530.
186. *K. R. Varma and E. Caspi*, Tetrahedron, 1968, **24**, 6365.
187. *D. R. Brown, S. F. A. Kettle, J. McKenna, and J. M. McKenna*, Chem. Comm., 1967, 667.
188. *W. C. Woods and P. L. Stong*, J Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 4667; *R. H. Fish*, ibid., 1968, **90**, 4435.

189. *H. C. Brown and S. K. Gupta*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 5249; ibid., 1972, **94**, 4370.
190. *C. F. Lane and G. W. Kabalka*, Tetrahedron, 1976, **32**, 981.
191. *G. W. Kabalka and J. D. Baker, Jr.*, Abstracts of Papers, A. C. S. 170th National Meeting, Chicago, Illinois, Sept. 1975, ORGN. No. 77.
192. *G. W. Kabalka and J. D. Baker, Jr.*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 1834.
193. *G. W. Kabalka, D. T. C. Yang, and J. D. Baker, Jr.*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 574.
194. *L. Lynde and D. R. Stern*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 5006.
195. (а) *H. C. Brown and N. Ravindran*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1785; (б) 1976, **98**, 1798.
196. *G. Zweifel*, J. Organometallic Chem., 1967, **9**, 215.
197. *H. C. Brown and M. Zaidlewicz*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 4917.
198. *H. C. Brown and N. Ravindran*, J. Org. Chem., 1977, **42**, 2533.
199. *H. C. Brown and N. Ravindran*, Synthesis, 1973, 42.
200. *J. Hanzlik*, Chem. listy, 1973, **67**, 1239.
201. *S. W. Chaikin and W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 122.
201а. *D. P. Schwartz and R. Reynolds*, Microchem. J., 1975, **20**, 50.
202. *H. C. Brown, O. H. Wheeler, and K. Ichikawa*, Tetrahedron, 1957, **1**, 214; *H. C. Brown and K. Ichikawa*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 373.
203. *M. Viscontini, D. Hoch, and P. Karrer*, Helv. Chim. Acta, 1955, **38**, 642 и цитированные там работы.
204. *C. S. Sell*, Austral. J. Chem., 1975, **28**, 1383.
205. *H. J. E. Loewenthal*, Tetrahedron, 1959, **6**, 269.
206. *R. Gelin and M. Chignac*, Comp. rend., 1964, **258**, 3313.
206а. *J. J. Panouse and Ch. Sannié*, Bull. Soc. chim. France, 1955, 1036.
206б. *P. T. Lansbury and J. D. Peterson*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 1756; 1963, **85**, 2236.
206в. *J. D. Cocker and T. G. Halsall*, J. Chem. Soc., 1957, 3441.
207а. *H. C. Brown, E. J. Mead, and B. C. Subba Rao*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77 6209.
207б. *E. R. Garrett and D. A. Lyttle*, J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 6051.
207в. *D. C. Wigfield and D. J. Phelps*, J. C. S. Perkin II, 1972, 680.
208. (а) *O. R. Vail and D. M. S. Wheeler*, J. Org. Chem., 1962, **27**, 3803; (б) *M. T. Wuesthoff*, Tetrahedron, 1973, **29**, 791.
209. *D. C. Wogfield and F. W. Gowland*, Tetrahedron Letters, 1976, 3373.
210. *P. Geneste and G. Lamaty*, Bull. Soc. chim. France, 1968, 669; *E. A. Hill and J. A. Milosevich*, Tetrahedron Letters, 1976, 3013; *D. J. Pasto and B. Lepeska*. J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1091.
211. *J.-L. Pierre and H. Handel*, Tetrahedron Letters, 1974, 2317; cf. 1976, 741, 2029; *E. Costes, C. Bénard, and A. Lattes*, ibid., p. 1185.
212. *D. C. Wigfield and D. J. Phelps*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2396.
213. *E. C. Ashby and J. R. Boone*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2890.
214. *W. G. Dauben, G. J. Fonken, and D. S. Noyce*, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 2579; *W. G. Dauben, E. J. Blanz, Jr., J. Jiu, and R. A. Micheli*, J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 3752; *W. G. Dauben, R. E. Bozak, R. Ellis, and F. Willey*. Rev. Chim. Acad. Roumaine, 1962, **7**, 803 (Chem. Als., 1964, **61**, 4424).
215. *D. C. Wigfield and D. J. Phelps*, Canad. J. Chem., 1972, **50**, 388.
216. *M. Chérest and H. Felkin*, Tetrahedron Letters, 1971, 383; cf. p. 379; 1968, 2199, 2205.
217. *J. Klein*, Tetrahedron Letters, 1973, 4307.
218. *C. L. Liotta*, Tetrahedron Letters, 1975, 519; *N. T. Anh, O. Eisenstein, J.-M. Lefour, and M.-E. Trân Huu Dâu*, J. Amer Chem. Soc., 1973, **95**, 6146.
219. *E. C. Ashby and S. A. Noding*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 2010.
220. *D. C. Wigfield, S. Feiner, and F. W. Gowland*, Tetrahedron Letters, 1976, 3377.
221. *K. H. Bell*, Austral. J. Chem., 1969, **22**, 601.
222а. *J. H. Schauble, G. J. Walter, and J. G. Morin*, J. Org. Chem. 1974, **39**, 755.
222б. *A. Hassner and C. Heathcock*, ibid., 1964, **29**, 1350.
223. *J. Bottin, O. Eisenstein, C. Minot, and N. T. Anh*, Tetrahedron Letters, 1972, 3015.

223a. *M. R. Johnson and B. Rickborn*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 1041.
224. *S. B. Kadin*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 620.
224a. *R. Bognar and M. Rákosi*, Acta chim. Acad. Sci. Hung., 1957, **13**, 217 (Chem. Abs., 1958, 52, 11831).
225a. *H. Schechter, D. E. Ley, and E. B. Roberson, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 4984;
225б. *H. Le Moal, R. Carrie, and M. Bargain*, Compt. rend., 1960, **251**, 2541.
226. *K. Schubert, K.-H. Böhme, and C. Hörhold*, Steroids, 1964, **4**, 581; *M. L. Lewbart and V. R. Mattox*, J. Org. Chem., 1964, **29**, 521.
227. *G. N. Walker, M. A. Moore, and B. N. Weaver*, J. Org. Chem. 1961, 26, 2740.
228. *Sandoz*, Belg. Pat. 642315; Fr. Pat. 1381685.
229. *S. Kubota, T. Masui, E. Fujia, and S. M. Kupchan*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 516; *M. Tomita, S. Uyeo, Jr., and T. Kikuchi*, Tetrahedron Letters, 1964, 1053, 1641; *F. Bickelhaupt, K. Stach, and M. Thiel*, Monatsh, 1964, **95**, 485; Chem. Ber., 1965, **98**, 685.
230. *A. Pelter and W. Paget* (неопубликованные данные). University College of Swansea.
231. *J. Gardent*, Bull. Soc. chim. France, 1960, **118**.
232. *R. C. Elderfield*, Heterocyclic Compounds, 1952, **4**, 271; *S. F. Dyke*, Adv. Heterocyclic Chem., 1972, **14**, 280, 295; *R. E. Lyle and P. S. Anderson*, ibid., 1966, **6**, 68.
233. *L. Caglioti*, Tetrahedron, 1966, **22**, 487, Org. Synth., 1972, **52**, 122.
234. *S. Cacchi, L. Caglioti, and G. Paolucci*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, **47**, 2323; *cf. M. Fischer, Z. Pelah, D. H. Williams, and C. Djerassi*, Chem. Ber., 1965, **98**, 3236.
235. *R. Grandi, A. Marchesini, U. M. Pagnoni, and R. Trave*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 1755.
236. *E. Wenkert, D. B. R. Johston, and K. G. Dave*, J. Org. Chem., 1964, **29**, 2534; *F. Wessely, K. Schlögl, and G. Korger*, Nature, 1952, **169**, 708.
237. *D. M. Bailey and R. E. Johnson*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 3574; *N. Langlois and G. Gastambide*, Helv Chim. Acta, 1968, **51**, 2048.
238. *T. Koizumi, N. Yamamoto, and E. Yoshii*, Chem Pharm Bull. (Japan), 1973, **21**, 312.
239. *S. Takahashi and L. A. Cohen*, J. Org Chem., 1970, **35**, 1505.
240. *S. E. Ellzey, Jr., C. H. Mack, and W. J. Connick, Jr.*, J. Org. Chem., 1967, **32**, 846.
241. *R. F. Borch*, Tetrahedron Letters, 1968, 61.
242a. *W. N. Speckamp et al.*, Tetrahedron Letters, 1972, 4493; 1974, 4073.
242б. *W. N. Speckamp et al.*, Tetrahedron, 1975, **31**, 1437; Tetrahedron Letters, 1975, 3963, 4035, 4039, 4043, 4047.
243. *H. E. Zaugg*, Synthesis 1970, 49; *H. E. Zaugg and W. B. Martin*, Org. Reactions, 1965, **14**, 52.
244. *М. М. Надь, К. А. Кочешков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1957, № 9, 1122.
245. *R. O. Hutchins, D. Hoke, J. Keogh, and D. Koharski*, Tetrahedron Letters 1969, 3495; cf. J. Org. Chem., 1971, 36, 1568.
246. *H. M. Bell, C. W. Vaederslice, and A. Spehar*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 3923.
247. *M. Vol'pin, M. Dvolaitzky, and I. Levitan*, Bull. Soc. chim. France, 1970, 1526.
248. *H. M. Bell and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 1473.
249. *J. Jacobus*, Chem. Comm., 1970, 338.
250. *J. T. Groves and K. W. Ma*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 6527.
251. *J. A. Barltrop and D. Bradbury*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 5085.
252. *Y. Houminer*, J. C. S. Perkin I, 1975, 277.
253. *J. F. King, A. D. Allbutt, and R. G. Pews*, Canad. J. Chem., 1968, **46**, 805.
254. *E. E. Glover, G. Jones and G. Trenholm*, J. Chem. Soc. (C), 1966, 1209.
255. *R. E. Lyle, D. A. Nelson, and P. S. Anderson*, Tetrahedron Letters, 1962, 553; cf. 1964, 153.
256. *N. Kinoshita and T. Kawasaki*, J. Pharm. Soc. Japan, 1963, **83**, 120; cf. Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1962, **10**, 753.
257. *C. E. Weill and G. S. Panson*, J. Org. Chem., 1956, **21**, 803.

258 *R. O. Hutchins, D. W. Lamson, L. Rua, C. Milewski and B. Maryanoff*, J. Org. Chem., 1971, **36**, 803.
259. *H. J. Shine and H. E. Mallory*, J. Org Chem., 1962, **27**, 2390.
260. *K. Krishnan and N. Singh*, Indian J. Chem., 1974, **12**, 222.
261. *I. Adachi, R. Miyazaki, and H. Kano*, Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1974, **22**, 70.
262. *R. Edwards, J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, and J. Lewis*, J. C. S. Dalton, 1974, 2105.
263. *J. A. Barltrop and R. J. Owers*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 592.
264. *D. Bradbury and J. Barltrop*, ibid., 1975, 842.
265. *P. Marchini, G. Liso, A. Reho, F. Liberatore, and F. M. Moracci*, J. Org. Chem., 1975, **23**, 3453.
266. *G. W. Gribble, P. D. Lord, J. Skotnicki, S. E. Dietz, J. T. Eaton, and J. L. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 7812.
267. *A. Pelter and T. E. Levitt*, Tetrahedron, 1970, **26**, 1899.
268. *A. Pelter and T. Levitt*, Nature, 1966, **211**, 299.
269. *N. Umino, T. Iwakuma, and N. Itoh*, Tetrahedron Letters, 1976, 763.
270. *J. A. Marshall and W. S. Johnson*, J. Org. Chem., 1963, **28**, 595.
271. *G. W. Gribble and D. C. Ferguson*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 535.
272. *G. W. Gribble and P. W. Heald*, Synthesis, 1975. 650.
273. *M. Pesez and J.-F. Burtin*, Bull. Soc. chim. France, 1959, 1996; Roussel-UCLAF, Fr. Pat. 1242932 (Chem. Abs., 1962, **56**, 3409).
274. *H. C. Brown and C. A. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 1493, 1494, 1495, 2827, 2829.
275. *H. C. Brown and C. A. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 1003, 1004.
276. *H. C. Brown, K. Sivasankaran, and C. A. Brown*, J. Org. Chem., 1963, **28**, 214.
277. *R. A. Egli*, Helv. Chim. Acta, 1968, **51** 2090.
278. *T. Neilsen, H. C. S. Wood, and A. G. Wylie*. J. Chem. Soc., 1962, 371.
279. *R. L. Edwards and N. Kale*, J. Chem. Soc., 1964, 4084.
280. *J. P. Marsh, Jr. and L. Goodman*, J. Org. Chem., 1956, **30**, 2491.
281. *T. Satoh, S. Suzuki, T. Kikuchi, and T. Okada*, Chem. and Ind (London), 1970, 1626; cf. Tetrahedron Letters, 1969, 4555.
282. *J. Kollonitsch, O. Fuchs, and V. Gabor*, Nature, 1954, **173**, 125.
283. *В. М. Мухеева, Е. М. Фадеева*, ДАН СССР, 1955, **101**, 99.
284. *D. E. Ames, R. E. Bowmna, D. D. Evans, and W. A. Jones*, J. Chem. Soc., 1956, 1984.
285. *P. T. Lansbury, and R. E. MacLeay*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 831; *H. C. Brown and K. Ichikawa*, ibid., 1961, **83**, 4372.
286. *D. A. Rees and J. W. B. Samuel*, Chem. and Ind. (London), 1965, 2008.
287. *W. Grassmann and A. Riedel*, Z. physiol. Chem., 1958, **312**, 206.
288. *J. L. Bailey*, Biochem. J., 1955, **60**, 173; cf.; *W. Grassmann and K. Kühn*, Z. physiol. Chem., 1955, **301**, 1.
289. *M. Davis*, J. Chem. Soc., 1956, 3981; *L. A. Carpino et al.*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 2728; J. Org. Chem., 1964, **29**, 2824.
290. *M. D. Banus, R. W. Bragdon, and T. R. P. Gibb, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2346.
291. *E. A. Sullivan and A. A. Hinckley*, J. Org. Chem., 1962, **27**, 3731.
292. (а) *D. J. Raber and W. C. Guida*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 690; (б) Synthesis, 1974, 808.
293. *E. Wiberg and W. Henle*, Z. Naturforsch., 1952, **7b**, 579.
294. *W. J. Gensler and F. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 3674; **1963, 85,** 3670.
295. *N. M. Yoon and J. Kang*, Chem. Abs., 1976, **84**, 73602; *N. M. Yoon, J. Kang and H. Lee*, ibid., 1976, **84**, 134703.
296. *G. Wittig, G. Keicher, and A. Rückert, and P. Raff*, Annalen, 1949, **563, 110.**
297. *B. Ganem and J. M. Fortunato*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2194.
298. *J. B. Honeycutt, Jr. and J. M. Riddle*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83, 369.**
299. *W. Grimme, K. Reinert, and R. Köster*, Tetrahedron Letters, 1961, 624.
300. *H. C. Brown and S. Krishnamurthy*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 1669

301. *S. Krishnamurthy and H. C. Brown*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3064.
302. *S. Krishnamurthy, R. M. Schubert, and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 8486.
303. *H. C. Brown, S. Krishnamurthy, and R. A. Coleman*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 1750.
304. *M. P. Cooke, Jr. R. M. Parlman*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 531.
304a. *H. C. Brown and W. C. Dickason*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 709.
305a. *E. J. Corey and R. K. Varma*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 7319.
305б. *E. J. Corey, K. B. Becker, and R. K. Varma*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 8616.
305в. *M. J. Weiss and R. E. Schaub*, Tetrahedron Letters, 1973, 129; *C. V. Grudzinskas and M. J. Weiss*, ibid., 1973, 141.
306. *M. F. Grundon, W. A. Khan, D. R. Boyd, and W. R. Jackson*, J. Chem. Soc. (C), 1971, 2557; cf., p. 2560.
307. *M. M. Kreevoy and D. C. Johnston*, Croat. Chem. Acta, 1973, **45**, 511 (Chem. Abs., 1974, 80, 26843).
308. *M. M. Kreevoy and J. E. C. Hutchins*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4329.
309. *G. Drefahl and E. Keil*, J. prakt. Chem., 1958, **6**, 80.
310a. *R. F. Borch, M. D. Bernstein, and H. D. Durst*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 2897.
310б. *R. F. Borch and H. D. Durst*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 3996.
311. *M.-H. Boutigue, R. Jacquesy, and Y. Petit*, Bull. Soc. chim. France, 1973, 3062.
312. *C. Bernhart and C. G. Wermuth*, Tetrahedron Letters, 1974, 2493.
313. *R. F. Borch and A. I. Hassid*, J. Org. Chem., 1972, **37**, 1673; *M. J. McEvoy* and G. R. Allen, Jr. J. Medicin, Chem., 1974, 17, 281.
313a. *A. Padwa, P. Cimiluca, and D. Eastman*, J. Org. Chem., 1972, **37**, 805.
313б. *A. D. Harman and C. R. Hutchinson*, Tetrahedron Letters, 1973, 1293.
313в. *L. S. Kende, T. J. Bentley, R. A. Mader, and D. Ridge*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 4332. Ref. 314.
314. *S. F. Nelson and G. R. Weisman*, Tetrahedron Letters, 1973, 2321.
314a. *R. O. Hutchins, B. E. Maryanoff, and C. A. Milewski*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 1793; 1973, **95**, 3662.
315. *A. Pelter, T. W. Bentley, C. R. Harrison, C. Subrahmanyam, and R. J. Laub*, J. C. S. Perkin I, 1976, 2419.
316. *R. O. Hutchins, M. Kacher, and L. Rua*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 923.
317. *E. J. Taylor and C. Djerassi*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 2275.
318. *R. O. Hutchins, D. Rotstein, N. Natale, J. Fanelli, and D. Dimmel*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3328.
319. *R. O. Hutchins, B. F. Maryanoff, and C. A. Milewski*, Chem. Comm., 1971, 1097.
320. *H. D. Durst, J. W. Zubrick, and G. R. Kieczykowski*, Tetrahedron Letters, 1974, 1777.
321a. *J. M. Lalancette and J. R. Brindle*, Canad. J. Chem., 1971, **49**, 2990.
321б. *J. M. Lalancette and J. R. Brindle*, Canad. J. Chem., 1970, **48**, 735.
322. *J. M. Lalancette and A. Freche*, Canad. J. Chem., 1971, **49**, 4047.
323. *C. A. Brown, S. Krishnamurthy, and S. C. Kim*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 391.
324. *C. P. Casey and S. H. Neumann*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 5395.

14.3. ТРИОРГАНИЛБОРАНЫ

А. ПЕЛТЕР, К. СМИТ (UNIVERSITY COLLEGE OF SWANSEA)

Триорганилбораны относятся к наиболее хорошо изученным борорганическим соединениям. Они известны более столетия [1], и литература раннего периода дает довольно важную информацию [2] о различных аспектах их поведения. Однако до недавне-

го времени эти соединения редко использовались как реагенты в органическом синтезе. Реакция гидроборирования [3] открыла доступ к самым разнообразным триалкилборанам. Это привело к поиску путей их применения и в результате было открыто много новых и уникальных реакций [4, 5].

Свойства органоборанов сильно отличаются от свойств «типичных» металлоорганических соединений. Алкил- и арилбораны, например, инертны по отношению ко многим функциональным группам, и потому могут содержать такие группы в радикале. Они обладают также значительной стереохимической стабильностью, а несимметричные триорганилбораны $R^1R^2R^3B$ не диспропорционируют легко ниже 100 °С. Все эти свойства могут быть использованы для синтетических целей. Хотя большинство полезных реакций разработано на примере триалкилборанов, некоторые из них могут найти более общее применение, и поэтому информация, приведенная в этой главе, имеет непосредственное отношение ко многим другим главам части 14.

14.3.1. СВОЙСТВА

14.3.1.1. Физические константы

В табл. 14.3.1 приведены некоторые физические константы ряда триорганилборанов. Электроотрицательности бора (2,0 по шкале Полинга) и углерода (2,5) таковы, что связь B—C в органоборанах поляризована в слабой степени. Поскольку триорганилбораны мономерны [2], не удивительно, что их физические константы близки константам соответствующих углеводородов (табл. 14.3.2). Особенно хорошая корреляция наблюдается для температур кипения, несколько хуже для тех свойств, которые в

Таблица 14.3.1. Физические константы некоторых триорганилборанов

Триорганилборан	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Me_3B	**—21,8/760**	—161,5	—	—	**[2]**
Me_2BEt	22/760	—	—	—	[7а]
$MeBEt_2$	58/760	—	—	—	[7а]
Et_3B	95/760	—92,9	1,3971	0,693 (d^{23})	[2, 7б]
н-$PrBMe_2$	51/760	—	—	—	[7а]
н-Pr_3B	60/20	—65,5	1,4135 ($n^{22,6}$)	0,723 ($d^{22,6}$)	[2]
$Me_2B(CH{=}CH_2)$	17/760	—	—	—	**[7а]**
Ph_3B	203/15	137	—	—	[2]
$(PhCH_2)_3B$	230/13	47	—	—	[2]
$(CH_2{=}CHCH_2)_3B$	**46/10**	—	1,4500	0,769	[31]
$(MeCH{=}CHCH_2)_3B$	**72/2**	—	1,4682	0,786	[31]
$(CH_2{=}CMeCH_2)_3B$	**40/2**	—	1,4583 (n^{25})	—	[31]

Таблица 14.3.2. Физические константы некоторых углеводородов [12a]

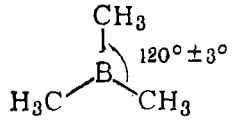
$T_{кип.}$ указана при 760 мм рт. ст.

Углеводород	Т. кип., °С	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_1^{20}
Me_3CH	−12	−159	—	—
Me_2CHEt	28	−160	—	0,620
$MeCHEt_2$	63	−118	—	0,676
Et_3CH [126]	94	—	1,3934	0,698
н-$PrCHMe_2$	60	−154	—	0,654
н-Pr_3CH	—	—	1,4148	0,738
$Me_2CH(CH{=}CH_2)$	25	−135	—	0,648
Ph_3CH	360	93	—	—

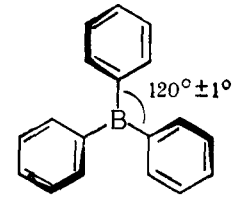
большей степени зависят от формы и упаковки молекул. Это вполне понятно, так как бор тригонален, в то время как углерод имеет тетраэдрическую конфигурацию. Хотя многие физические свойства триорганилборанов не описаны, можно сделать их достаточно разумную оценку, основанную на данных для соответствующих углеводородов.

14.3.1.2. Структура и стереохимия

Угловые параметры триметилборана (1) [6] и трифенилборана (2) [7], определенные соответственно методами дифракции электронов и рентгеноструктурного анализа, показывают, что в обоих случаях группировка BC_3 планарна с тригональным расположением трех углеродных атомов вокруг центрального бора. Длины связей B—C в этих соединениях близки к 0,158 нм. В трифенилборане три ароматических кольца повернуты (наклонены) под углом примерно 30° к плоскости BC_3, и поэтому молекула приобретает очертания трехлопастного пропеллера.



(1)

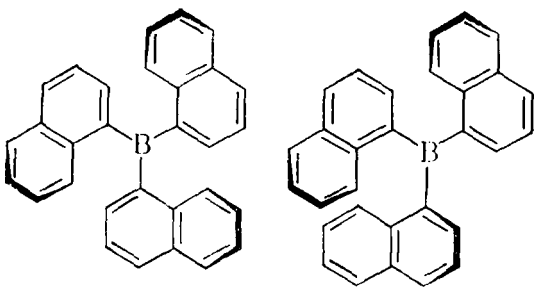


(2)

В пространственно более затрудненных триарилборанах угол поворота может быть большим, чем в трифенилборане [8, 9] и при наличии заместителей в кольцах, в принципе, возможно существование двух изомеров, как в тринафтил-1-боране (3) [9, 10]. Это истинный пример диастереоизомерии, так как, в принципе, даже трифенилборан является смесью двух энантиомерных форм в силу двух возможных ориентаций лопастей пропеллера.

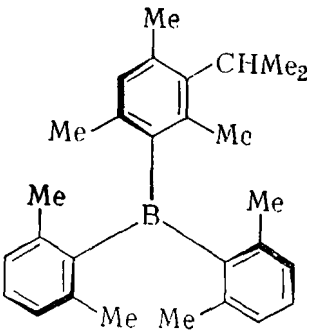
В действительности взаимопревращения изомеров таких соединений, как (3), протекают не столь трудно, как можно представить на основании молекулярных моделей, поскольку может происходить более или менее одновременное движение двух или трех колец [11]. Исследование температурной зависимости спектра ^{1}H-ЯМР соединения (4) позволило детально изучить механизм изомеризации [12] и предположить, что наиболее приемлемым является механизм типа «двухкольцевой флип» (одновременный поворот двух колец вокруг связей B—C).

Барьеры изомеризации в триарилборанах описанного типа составляют, по-видимому, величину, близкую к 63 кДж/моль, и изомеры обычно нельзя выделить при комнатной температуре. Аминные комплексы изомеров стабильнее [10]. Барьер изомеризации можно сравнить с барьером вращения метильной группы в триметилборане, который, по данным метода дифракции электронов, оценивают почти равным нулю [13]. Это указывает, что вклад гиперконъюгации (сверхсопряжения) в последнем случае незначителен.



(а) (б)

(3)



(4)

14.3.1.3. Термодинамические данные

Термодинамические данные для органоборанов получить трудно; некоторые достоверные цифры приведены в табл. 14.3.3. Из этих данных с очевидностью вытекает, что бор-углеродные связи термодинамически прочны и имеют энергию порядка 335—375 кДж/моль [ср. $\bar{D}$(C—C) = 339 кДж/моль в Me_4C]. Этим

Таблица 14.3.3. Энтальпии образования (в газообразном состоянии) и энергии связей некоторых триорганилборанов

Триорганилборан	$H^0_{обр}$ (при 25 °C), кДж·моль$^{-1}$	$\bar{D}$ (B—C), кДж/моль$^{-1}$	Литература
Me_3B	−122,5±23,0	362,8±11,3	[13а]
Et_3B	−152,6±10,5	341,5±11,3	[13а]
н-Bu_3B	−283,0±10,9	343,2±11,3	[13а]
(*цикло*-$C_6H_{11})_3B$	−400,4±11,3	368,7±14,2	[13б]
Ph_3B	−130,0±8,4	443,1±9,6	[13б]

отчасти можно объяснить, почему триорганилбораны с асимметрическим атомом углерода способны сохранять стереохимическую чистоту. Связи B—C в трифенилборане значительно прочнее, чем в триалкилборанах в силу значительного π-связывания.

На основании данных по конкурентному бромированию триэтилборана и циклогексана, энергия связи α-C—H в триэтилборане оценена в 335 кДж/моль, что на ≈60 кДж/моль меньше, чем энергия связи $C_{втор.}$—H в пропане. Это объясняется дополнительной стабилизацией радикала, образующегося при отрыве водорода, соседней вакантной орбиталью бора [14].

14.3.1.4. Квантовохимические расчеты

Как неэмпирические (ССП МО), так и полуэмпирические (INDO) расчеты, проведенные для триметилборана, свидетельствуют о незначительной гиперконьюгации [15] в этой молекуле. Это подтверждается данными по дифракции электронов [13]. С другой стороны, расчеты по расширенному методу Хюккеля указывают на то, что вклад гиперконьюгации составляет не менее 10 % общего связывания B—C [16]. Эти данные использованы для объяснения того факта, что триметилборан мономерен в отличие от триметилалана. Метод Хюккеля дает следующие плотности зарядов в Me_3B: +0,96 (на B) и —0,74 (на C) [17].

Расчеты (МО ЛКАО) для винилборанов структуры $(CH_2{=}CH)_nBMe_{3-n}$ показывают, что порядок связи B—C(винил) равен ≈1,34. Из этого следует, что между винильной группой и бором имеется значительное π-связывание [18]. С помощью неэмпирических методов для самого винилборана получено высокое значение энергии π-связи (37 кДж/моль) [19]. Расчеты по методу INDO для гипотетического 3-борациклопропена указывают на то, что это соединение должно быть ароматическим и иметь порядок π-связи B—C около 0,62 [20]. В противоречии с этими и другими теоретическими предсказаниями находятся данные фотоэлектронных спектров тривинил- и триэтилборана, которые свидетельствуют о незначительном π-взаимодействии между B и C в тривинилборане, так как значения первых потенциалов ионизации для указанных соединений очень близки между собой, а в остальном их спектры похожи на фотоэлектронные (ФЭ) спектры этилена и этана [21].

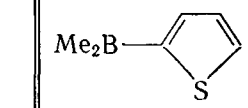
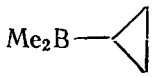
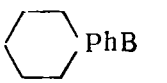
14.3.1.5. Спектры ядерного магнитного резонанса

В табл. 14.3.4 приведены величины химических сдвигов ^{11}B ряда триорганилборанов. Эти данные примерно коррелируют [22] с химическими сдвигами ^{13}C соответствующих триорганилметильных катионов согласно выражению (1). Применение парных параметров

$$\delta(^{11}B)(BF_3 \cdot OEt_3 = 0) = 0{,}368\delta(^{13}C)(CS_2 = 0) + 32{,}1 \qquad (1)$$

Таблица 14.3.4. Химические сдвиги $\delta(^{11}B)$ *некоторых триорганилборанов* [22а]

$\delta(^{11}B)$ ($BF_3 \cdot OEt_2 = 0$). Положительные значения имеют химические сдвиги, находящиеся в слабых полях относительно сигнала $BF_3 \cdot OEt_2$ (т. е. бор дезэкранирован), в соответствии с последними рекомендациями международного симпозиума IUPAC по химии бора, но в противоположность прежним литературным данным.

Триорганилборан	$\delta(^{11}B)$ ($BF_3 \cdot OEt_2 = 0$), $млн^{-1}$	Триорганилборан	$\delta(^{11}B)$ ($BF_3 \cdot OEt_2 = 0$), $млн^{-1}$
Me_3B	86,0	$Me_2BCH{=}CH_2$	**74,5**
Et_3B	86,5		**70,2**
$(CH_2{=}CHCH_2)_3B$	83,0 [31]		
	81,8	$MeBPh_2$	**70,6**
		$MeB(CH{=}CH_2)_2$	**64,6**
	77,5	Ph_3B	**60,2**
		$(CH_2{=}CH)_3B$	**55,2**

аддитивности делает возможным расчет химических сдвигов триорганилборанов на основе известных химических сдвигов соответствующих соединений [22].

Данные табл. 14.3.4 указывают, что химические сдвиги ^{11}B в случае триорганилборанов, содержащих π-системы, смещены в сторону более сильных полей по сравнению с насыщенными соединениями. Это, по-видимому, свидетельствует в пользу значительного π-связывания с бором в противоположность результатам, полученным с помощью ФЭ-спектров [21]. Координация бора с основаниями Льюиса приводит к повышению экранирования. Например, $\delta(^{11}B)$ ($Me_3B \cdot NMe_3$) равен 1,0 [23]. В табл. 14.3.5 приведены химические сдвиги ^{13}C и ^{1}H для атомов, связанных с бором, в некоторых триорганилборанах.

Из этих данных видно, что тригональный бор в триорганилборанах оказывает небольшое экранирующее действие на насыщенные α-углеродные атомы [24] и очень слабо влияет на водородные атомы у насыщенных атомов углерода [25]. Однако он существенно влияет на резонанс ^{13}C и ^{1}H, находящихся при двойной связи в алкенилборанах [26—28]. В частности, сильно дезэкранированы β-углеродные атомы, что позволяет предположить наличие значительного π-взаимодействия между алкеновой группой и бором [26—28].

Константы спин-спинового взаимодействия $^{1}J(^{13}C, ^{11}B)$ между бором и соседними углеродными атомами в триметилборане и триэтилборане имеют значения порядка 50 Гц, а константы $^{1}J(^{13}C, ^{1}H)$ для метильных групп, связанных с тригональным

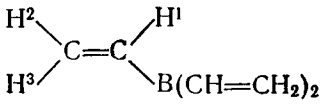
Таблица 14.3.5. Химические сдвиги ^{13}C- и ^{1}H-ЯМР некоторых триорганилборанов

Положительные сдвиги — в сторону слабых полей (дезэкранирование)

Триорганилборан	δ (^{13}C) (ТМС=0)			δ (^{1}H) (ТМС=0)		Литература
	C^{α}	C^{β}	C^{γ}	H^{1}	H^{2}	
Me_3B	15,0	—	—	0,8	—	[18], [24] [a]
$(\overset{\beta}{C}H_3\overset{\alpha}{C}H_2)_3B$	21,0	9,5	—	1,2	0,95	[24] [a], [25]
$(\overset{\gamma}{C}H_3\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H_2CH_2)_2BEt$	29,8	28,4	27,5	—	—	[26]
н-Bu, $\overset{\beta}{C}=\overset{\alpha}{C}$, H, H, $B(C_6H_{11}$-*цикло*$)_2$	134,6	155,2	—	—	—	[26]
н-C_6H_{13}, $C=C$, H^1, H^2, $B(C_6H_{11}$-*цикло*$)_2$	—	—	—	6,10	6,67	[27]

[a] С пересчетом из δ (^{13}C) (CS_2=0) в δ (^{13}C) (ТМС=0) прибавлением 194 млн$^{-1}$.

бором,— около 115 Гц (23, 24). В настоящее время нет достаточно четких данных о взаимодействии бора с водородом через две связи (^{11}B—C—H) в триорганилборанах [29, 30], возможно из-за квадрупольной релаксации (^{11}B имеет спин $^{3}/_{2}$, ^{10}B — спин 3). Константа взаимодействия H^1—H^2 в триэтилборане [29] близка к 7 Гц. Константы для протонов в тривинилборане указаны рядом со структурой (5) [30].

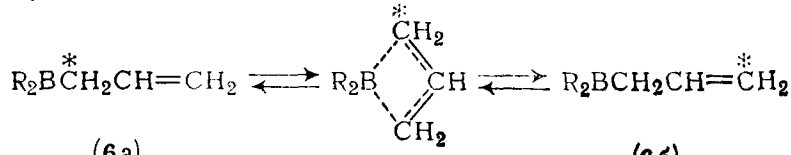


$J_{1,2} = 13{,}3$ Гц
$J_{1,3} = 19{,}4$ Гц
$J_{2,3} = 4{,}1$ Гц

(5)

Вид спектра ^{1}H-ЯМР триаллилборана сильно зависит от температуры [31]. Ниже —40 °С в спектре наблюдаются дублет от группы CH_2, связанной с бором (α-CH_2), при 2,05 млн$^{-1}$ (ТМС=0), сигнал от γ-CH_2 около 4,70 млн$^{-1}$ и мультиплет от β-CH — при 5,65 млн$^{-1}$. При 135 °С в спектре наблюдается правильный квинтет при 5,80 млн$^{-1}$ и дублет от четырех протонов — при 3,5 млн$^{-1}$ ($J = 10{,}3 \pm 0{,}2$ Гц). Таким образом, при этой температуре две группы CH_2 эквивалентны, что свидетельствует о протекании в этих условиях перманентной аллильной перегруппировки **(6а)** ⇄ **(6б)** [31]. Из температурной зависи-

мости рассчитана энергия активации процесса, равная 41,8 ± ± 4 кДж/моль.



(6а) (6б)

Комплексообразование триаллилборана, например с пиридином, снижает скорость перегруппировки на два порядка, указывая на то, что для перегруппировки необходимо наличие вакантной орбитали у бора в соответствии с правилами для перициклических реакций. Трикротилборан (7) перегруппировывается труднее триаллилборана, в то время как трис(2-метилаллил)боран (8) перегруппировывается легче [31]. Боран (7) существует в виде смеси двух изомеров, в которой преобладает (*E*)-изомер (≈70 %).

(7) (8)

14.3.1.6. Колебательные спектры

Характеристичными полосами в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния являются полосы симметричных и антисимметричных валентных колебаний групп BC_3. В литературе приведены несколько противоречивые значения частот, из которых наиболее приемлемыми, по-видимому, являются: для Me_3B 675 $см^{-1}$ (сильная) и 1145, 1165 $см^{-1}$ (очень сильная), а для Et_3B — около 620 $см^{-1}$ и 1120 $см^{-1}$ [32, 33]. В случае высших триалкилборанов частоты антисимметричных валентных колебаний имеют более низкие значения [34].

Полосы валентных колебаний C=C в алкенилборанах [27, 35, 36] находятся в области 1620—1570 $см^{-1}$, тогда как полосы антисимметричных валентных колебаний BC_3 — около 1155, 1180 $см^{-1}$.

14.3.1.7. Электронные спектры

Триалкилбораны дают лишь слабое поглощение в УФ-спектрах [37]. В то же время ненасыщенные органобораны поглощают в УФ-области за счет углеводородных хромофоров и взаимодействий с переносом заряда между хромофором и атомом бора. Это наблюдается не только для сопряженных систем, таких как алкенил-1-бораны [18, 27] и арилбораны [38, 39] но и для несопряженных алкенилборанов [40] и замещенных трибензилборанов [41]. Описаны также спектры флуоресценции некоторых замещенных фенилдимезитилборанов [39].

14.3.1.8. Масс-спектры и другие ионные спектры

Получаемые под действием электронного удара масс-спектры триалкилборанов содержат слабые пики молекулярных ионов. Среди ионов с большой массой наиболее интенсивный пик дает ион, образующийся в результате потери молекулярным ионом алкильного радикала [42, 43]. Содержащие бор ионы обычно составляют свыше 60 % от общего ионного тока и главным образом относятся к типу $C_nH_{2n+2}B^+$ (R_2B^+ и $C_2H_6B^+$ — обычно основные) и в меньшей степени — к типу $C_nH_{2n}B^+$, $C_nH_{2n+1}B^+$ и $C_nH_{2n-2}B^+$. В значительном количестве наблюдаются также молекулярные ионы алканов (вплоть до R_2^+).

Наличие двух изотопов бора, ^{10}B и ^{11}B (природное соотношение 1 : 4), весьма удобное подспорье для идентификации борсодержащих ионов. Тем не менее точное соотношение изотопов, наблюдаемое в масс-спектрах соединений бора, может не совпадать с природным изотопным соотношением в силу некоторых различий в фрагментации изотопных ионов [44].

В противоположность спектрам, получаемым при электронном ударе, масс-спектры ион-циклотронного резонанса трибутилборана содержат, по-видимому, очень мало борсодержащих ионов [45], хотя в спектре триметилборана такие ионы наблюдаются [46]. Ион-циклотронный резонанс можно использовать для изучения льюисовой кислотности триметилборана в газовой фазе [46].

Близость первых потенциалов ионизации триэтилборана и тривинилборана уже отмечалась в разд. 14.3.1.4. Сделанный из этого вывод об отсутствии π-связывания в тривинилборане [21] противоречит, однако, всем другим физическим данным (включая данные по дифракции электронов, свидетельствующие о планарности молекулы [47]), и является слишком упрощенным.

14.3.1.9. Электронная структура и кислотность Льюиса

Тригональный атом бора имеет вакантную орбиталь. В случае триорганилборанов вероятность заселения этой орбитали за счет сопряжения с заместителями (помимо гиперконьюгации) достаточно мала. Кроме того, углерод электроотрицательнее бора, что повышает поляризацию связей B—C и увеличивает электронодефицитность бора. Поэтому неудивительно, что трифенилбораны проявляют заметную тенденцию вести себя как кислоты Льюиса, образуя комплексы, в которых удовлетворяются электронные требования для всех низко расположенных орбиталей бора.

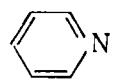
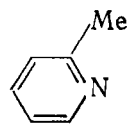
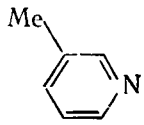
Недавно опубликован обширный список комплексов триорганилборанов [48а]; в книге [49а] обсуждается применимость комплексов органоборанов с аминами как средства оценки стерических напряжений. Поэтому здесь представлен только выборочный материал. Более подробные сведения можно получить в указанных книгах и цитируемых там оригинальных работах.

Льюисова кислотность триорганилборанов обнаружена очень давно. Еще Франкланд наблюдал образование комплексов три-

алкилборанов с аммиаком или гидроксидами щелочных металлов [1]. Очень многие основания Льюиса способны комплексоваться с органоборанами [48а], хотя стабильность таких комплексов существенно различна. Устойчивые комплексы с такими углеродными нуклеофилами, как RLi, RC≡CLi, NaCN и т. д., недавно явились объектом интенсивных исследований, так как эти комплексы открывают много новых интересных синтетических возможностей. Эти соединения подробно рассмотрены в гл. 14.4. Даже в тех случаях, когда не удается доказать, что промежуточно образуются стабильные комплексы, многие из полезных реакций органоборанов удобнее объяснить с позиций механизмов, включающих в качестве начальной стадии комплексообразование нуклеофильной частицы с бором (см. разд. 14.3.3.1 и 14.3.4.2). Комплексы с гидридами металлов рассмотрены в гл. 14.2.

В общем, можно принять, что льюисова кислотность триорганилборанов является промежуточной между кислотностью аминоборных соединений (π-связывание между N и B) и галогенборных соединений (электроотрицательные галогены повышают электрофильность бора). Однако способность различных кислот Льюиса к образованию комплексов существенно зависит от природы как кислоты, так и используемого основания. Изучение этой зависимости [49а] привело к большим успехам в понимании стерических напряжений, которые могут быть в равной степени использованы и за пределами этой специальной области. Например, в табл. 14.3.6 приведены энтальпии диссоциации некоторых аддуктов триметилборана с аминами [49а].

Таблица 14.3.6. Энтальпия диссоциации аддуктов триметилборана с аминами

Амин	$\Delta H_{дисс}$, кДж·моль$^{-1}$	Амин	$\Delta H_{дисс}$, кДж·моль$^{-1}$
NH_3	57,7		**83,2**
$MeNH_2$	73,6		
$EtNH_2$	75,2		**71,1**
н-$PrNH_2$	75,7		
н-$BuNH_2$	76,9		≈ 41,8 (неустойчив)
изо-$PrNH_2$	72,7		
втор-$BuNH_2$	72,3		**74,4**
трет-$BuNH_2$	54,3		
Me_2NH	80,7		
Et_2NH	68,1		
Me_3N	73,6		
Et_3N	≈ 41,8 (неустойчив)		

Из этих данных видно, что при замене аммиака метиламином энтальпия диссоциации возрастает на 15,9 кДж/моль. Введение второй метильной группы дает значительно меньшее изменение (7,1 кДж/моль), в то время как третья метильная группа снижает энтальпию диссоциации до того же значения, что и в комплексе с метиламином. При переходе от метиламина к *н*-бутиламину энтальпия диссоциации немного возрастает, в то же время для комплекса с *трет*-бутиламином она существенно ниже. Триэтиламин дает гораздо менее стабильный комплекс, чем Me_3N, тогда как хинуклидин, который в электронном отношении очень близок к Et_3N, но имеет значительно меньше степеней свободы, дает более прочный комплекс, чем Me_3N. Наконец, в ряду пиридинов метильная группа в положении 2 заметно понижает прочность комплекса, а в положении 3 такого действия не оказывает. Имеющиеся термодинамические данные могут быть использованы для оценки общей энергии напряжения в системе.

Естественно, что величина энтальпии диссоциации комплексов амин-органоборан изменяется в зависимости от природы органоборана. Это можно наглядно представить, если амины расположить в ряд в зависимости от стабильности их комплексов с тем или иным органобораном, взятым в качестве кислоты. Так, по стабильности комплексов с триметилбораном амины располагаются в ряд: $NH_3 < Me_3N < MeNH_2 < Me_2NH$, причем лишь Me_3N выпадает из ряда, предсказуемого на основе простых соображений об электроотрицательности. С другой стороны, амины по отношению к *изо*-Pr_3B располагаются в ряд: $Me_3N < Me_2NH \approx NH_3 < MeNH_2$, который можно предсказать на основании лишь стерических факторов, полностью пренебрегая электронными эффектами [49а] В результате этих и других работ исследование стерических напряжений было поставлено на количественную основу. Более того, были обнаружены различные виды напряжения. К ним относятся не только «фронтальное» напряжение (*F*-напряжение) — прямое взаимодействие объемных групп, но также *B*-напряжение (групп с «тыльной стороны» молекулы, которые из-за комплексообразования на «фронтальной» стороне вынуждены сблизиться) и *I*-напряжение (внутреннее напряжение, возникающее в результате изменения координационного числа атома в кольце, что, в свою очередь, влияет на число и величину несвязывающих взаимодействий). Кроме того, необходимо учитывать, что наряду со стерическими эффектами действуют также электронные факторы

Замена метильных групп в 2,6-диметилпиридине на группы CD_3 ведет к росту стабильности комплекса с триметилбораном Замена метильных групп в триметилборане на группы CD_3 повышает стабильность его комплекса с Me_3N. Так как прочность комплексов увеличивается, с какой бы «стороны» (кислоты или основания) они ни были замещены дейтерием, маловероятно, что главной причиной эффекта является электронный фактор. Эти данные находятся в соответствии со стерической интерпретацией

(CD_3 немного меньше по объему, чем CH_3), и возможно также, что и в других ситуациях вторичные изотопные эффекты обусловлены стерическими факторами [49a].

Аддукт тринафтил-1-борана с аммиаком существует в двух физически разделимых изомерных формах [10]. Эти изомеры соответствуют изомерам самого три(нафтил-1)борана, которые легко взаимопревращаются (см. разд. 14.3.1.2), но фиксируются посредством комплексообразования.

Из других оснований Льюиса, не таких сильных как амины, но образующих комплексы с триорганилборанами, можно отметить фосфины [49, 50], диалкилсульфиды и простые эфиры [51]. Анионы элементов первого ряда (F^-, NH_2^- и т. д.) образуют сравнительно прочные комплексы [52, 53], что указывает на относительную «жесткость» борных кислот Льюиса.

Триарилбораны [54, 54a] и трибензилборан [55] при действии щелочных металлов дают радикал-анионы {схемы (2), (2a)}, но триалкилбораны реагируют со щелочными металлами иначе.

$$Ar_3B + Na \longrightarrow Ar_3B^{\bullet -}\ Na^+ \qquad (2)$$

$$(PhCH_2)_3B + Na \longrightarrow (PhCH_2)_3B^{\bullet -}\ Na^+ \qquad (2a)$$

Три(нафтил-1)боран [56] и тримезитилборан [57] образуют дианионы, хотя второй электрон удерживается намного слабее, чем первый. В то же время продолжительная обработка радикал-анионов избытком щелочного металла вызывает разложение. В ТГФ можно наблюдать сигналы ЭПР для анион-радикалов, но в некоторых растворителях соединения олигомеризуются и диамагнитны [54].

Циклопентадиенилдиэтилборан [58] и производные *B*-алкилбораиндана [59] со щелочными металлами также дают продукты присоединения. В последнем случае конечный продукт представляет собой твердый диамагнитный олигомер, но промежуточно образуются радикалы.

14.3.1.10. Другие свойства триорганилборанов и обращение с ними

За редким исключением (как в случае аллилборанов) триорганилбораны весьма инертны по отношению к воде и гидроксилсодержащим растворителям (см. разд. 14.3.3.2), но поскольку реагенты, из которых их получают, часто значительно более лабильны, обычно используют высушенные растворители. Многие триорганилбораны чувствительны к кислороду и потому работать с ними следует в атмосфере азота, используя шприц или сухой бокс [60a]. К сожалению, среди химиков бытует заблуждение, что большинство триорганилборанов самопроизвольно воспламеняется и с ними следует работать в вакууме. Действительно,

легко летучие соединения (Me_3B, Et_3B, триаллилборан) пирофорны и воспламеняются при контакте с воздухом, но со всеми жидкими веществами можно спокойно работать в обычной лабораторной посуде, применяя шприц. Только с газообразным триметилбораном действительно необходимо работать в вакууме. В случае высших триорганилборанов скорость окисления значительно ниже, поскольку меньшее число молекул находится в газовой фазе и случайная утечка обычно не приводит к загоранию.

Хотя токсичность триорганилборанов, по-видимому, невысока [65], обращаться с ними следует с осторожностью. Конечным продуктом метаболизма триорганилборана служит, по-видимому, борная кислота — соединение, используемое как антисептик для внутреннего и наружного применения, но в настоящее время ее не рекомендуют применять внутрь из-за токсичности (смертельная доза для взрослых ≈ 20 г, для детей 5 г). Трудно представить случайное попадание внутрь (проглатывание) такого большого количества триорганилборана, тем не менее сами триорганилбораны или продукты их метаболизма могут представлять серьезную опасность. Бóльшую опасность, вероятно, представляют более реакционноспособные соединения бора, применяемые для получения триорганилборанов (например, $BF_3 \cdot OEt_2$, BCl_3, $BH_3 \cdot$ТГФ), которые, как установлено, токсичны [61, 65].

Триорганилбораны обычно растворимы в сравнительно неполярных растворителях, хотя это определяется природой заместителей у атома бора. Обычно реакцию ведут в эфирных растворителях (диэтиловый эфир, ТГФ, диглим), вероятно потому, что в этих растворителях легче всего получать триорганилбораны.

Относительно летучие триорганилбораны можно анализировать методом ГЖХ, соблюдая соответствующие предосторожности [62]. Вещества в колонках должны быть неполярными и обработаны перед употреблением органоборанами для насыщения всех активных мест.

Наиболее простой способ определения содержания бора в образце триорганилборана состоит в превращении соединения сначала в борную кислоту окислением или гидролизом, после чего добавляют маннит и титруют стандартным раствором щелочи до эквивалентной точки с метиловым красным в качестве индикатора [63]. Этот же принцип используют и при анализе других соединений бора. Качественно присутствие бора определяют по окрашиванию пламени в ярко-зеленый цвет.

14.3.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

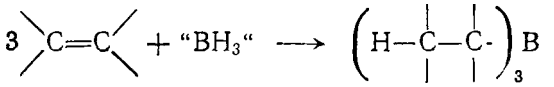
Различные методы получения борорганических соединений рассмотрены в обзоре [64]. По существу, для синтеза симметричных триорганилборанов R_3B используются те же реакции, что и в случае несимметричных соединений $R^1R^2R^3B$, но при получении

последних возникают дополнительные проблемы, вследствие чего удобнее рассматривать эти два типа соединений отдельно. Третий тип представляют циклические органобораны.

14.3.2.1. Симметричные триорганилбораны

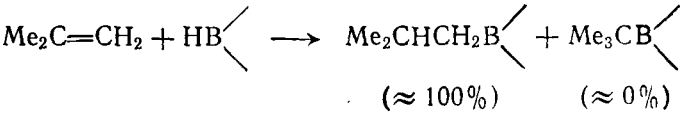
Симметричные триорганилбораны — легко доступные соединения. Для их синтеза можно использовать различные методы, наиболее распространенными являются реакции гидроборирования и трансметаллирования (переметаллирования). Несмотря на ограниченные возможности гидроборирования, химики-органики обычно предпочитают его из-за экспериментальной простоты, а также потому, что область применения этих реакций и их ограничения исследованы достаточно подробно [3, 49б, 60б]. Более того, гидроборированием можно получить самые разнообразные соединения с определенной стереохимией, поскольку эти реакции стереоспецифичны.

Основное ограничение гидроборирования {схема (3)} в том, что этим методом можно получить лишь алифатические соединения с атомами водорода в β-положении. Так, совершенно очевидно, что триметилборан, триалкинилбораны, трибензилборан, тринеопентилборан и триарилбораны этим способом получить нельзя.



(3)

Однако есть еще одно ограничение: любая двойная связь имеет два возможных места присоединения бора. Если присоединение высокоселективно, то образуется только один из двух возможных продуктов присоединения, а второй можно получить гидроборированием лишь в редких случаях. Например, гидроборированием невозможно получить *трет*-бутилборные соединения и большинство других *трет*-алкилборных соединений {схема (4)}. Это ограничение не столь существенно для симметричных триорганилборанов, как для асимметричных, поскольку три-*трет*-алкилбораны вообще неизвестны.



(4)

В случае несимметричных 1,2-дизамещенных олефинов, когда оба заместителя незначительно отличаются по своим стерическим и электронным свойствам, атака осуществляется в оба положения и получается трудно разделимая смесь изомеров. Так, при рассмотрении возможности синтеза четырех симметричных триоктилборанов путем гидроборирования соответствующих октенов видно, что только три(октил-1)- и три(октил-4)бораны можно получить в достаточно чистом состоянии; три(октил-2)- и три(октил-3)бо-

раны образуются только как заметные примеси {схемы (5)—(8)}.

$$н\text{-PrCH=CHPr-}н \xrightarrow[BH_3\cdot SMe_2]{BH_3\cdot ТГФ\ или} \left(\begin{array}{c} Pr\text{-}н \\ | \\ н\text{-PrCH}_2\text{CH} \end{array}\right)_3B \qquad (5)$$

$$н\text{-BuCH=CHEt} \xrightarrow[BH_3\cdot SMe_2]{BH_3\cdot ТГФ\ или} R^1_3B + R^1_2BR^2 + R^1BR^2_2 + BR^2_3 \qquad (6)$$

$$н\text{-}C_5H_{11}CH=CHMe \xrightarrow[BH_3\cdot SMe_2]{BH_3\cdot ТГФ\ или} R^3_3B + R^3_2BR^1 + R^3BR^4_2 + BR^1_3 \qquad (7)$$

$$н\text{-}C_6H_{11}CH=CH_2 \xrightarrow[BH_3\cdot SMe_2]{BH_3\cdot ТГФ\ или}$$

$$\longrightarrow (н\text{-}C_6H_{11}CH_2CH_2)_3B + (н\text{-}C_6H_{11}CH_2CH_2)_2BCHCH_3 \qquad (8)$$

$$\qquad\qquad\qquad

щью BH_3) или к продукту с примесью 18 % трудно отделимого изомера, не всегда привлекателен для химика органика.

$$\left.\begin{array}{c}(C_8H_{17}\text{-}1)_3B\\(82\%)\\(C_8H_{17}\text{-}1)_2B(2\text{-}C_8H_{17})\\(18\%)\end{array}\right\} \xrightarrow{\begin{array}{l}(а)\\(б)\\(в)\end{array}} \begin{array}{l}(C_8H_{17}\text{-}1)_3X + (C_8H_{17}\text{-}1)_2(C_8H_{17}\text{-}2)X\\\quad(82\%)\qquad\quad(18\%)\\(C_8H_{17}\text{-}1)_2Y + (C_8H_{17}\text{-}1)(C_8H_{17}\text{-}2)Y\\\quad(88\%)\qquad\quad(12\%)\\(C_8H_{17}\text{-}1)Z + (C_8H_{17}\text{-}2)Z\\\quad(94\%)\qquad\quad(6\%)\end{array} \qquad (9)$$

(а) — Перенос всех трех групп к одному атому X (например, цианидирование или карбонилирование до третичных спиртов (X = >C—OH)); (б) — Перенос двух групп, как в случае цианидирования или карбонилирования до кетонов (Y = >C=O); (в) — Перенос только одной группы к любому заданному атому, как при карбонилировании до альдегидов (Z = CHO), или раздельный перенос всех трех групп к различным атомам, как при окислении щелочным пероксидом водорода (Z = OH).

$$RCH{=}CH_2 + \text{“}Et_2BH\text{”} \longrightarrow RCH_2CH_2BEt_2 \xrightarrow[\text{напр. “}Et_2BH\text{”}]{\text{нагревание с катализатором}} \longrightarrow (RCH_2CH_2)_3B + Et_3B \text{ (отгоняется полностью)} \qquad (10)$$
$$(\geqslant 95\%\ \text{этого изомера})$$

Такое положение легко исправить, применяя другие гидроборирующие агенты. Например, в случае неудовлетворительной селективности первичной атаки, можно использовать «Et_2BH» с последующей симметризацией и удалением летучего Et_3B {схема (10)} [66]. Однако в этом случае утрачивается простота эксперимента, характерная для реакций гидроборирования.

Гидроборирование подробно обсуждается в гл. 14.2. Здесь необходимо подчеркнуть лишь некоторые преимущества процесса. Экспериментально эта реакция очень проста; при использовании борана (в виде комплекса с ТГФ или Me_2S [67]) трудно отделимые побочные продукты обычно не получаются. Поэтому приготовленный раствор можно непосредственно использовать для дальнейших превращений. Комплексы боран-ТГФ и $BH_3 \cdot SMe_2$ являются продажными реагентами, при необходимости их легко приготовить в любой лаборатории. Поскольку при гидроборировании происходит стереоспецифическое *цис*-присоединение B—H по двойной связи, можно получать органобораны со строго определенной стереохимией. Реакция используется для синтеза триалкенилборанов из алкинов, а также для получения многих функциональных производных бора. В табл. 14.3.7 приведены типы симметричных триалкилборанов, которые обычно получают гидроборированием.

В том случае, когда какой-либо конкретный триорганилборан невозможно получить гидроборированием, используют реакции переметаллирования {схема (11)}. При этом можно применять

Таблица 14.3.7. Типы симметричных триалкилборанов, получаемых гидроборированием

Типы алкенов или алкинов	Тип R в R_3B	Типичные примеры R
$R^1CH{=}CHR^1$	$R^1CH_2R^1CH$—	*втор*-Бутил, гексил-3, октил-4, циклопентил, циклогексил, норборнил-2-*экзо*
$R^1R^2C{=}CH_2$	$R^1R^2CHCH_2$—	Изобутил, 2-метилпентил, циклогексилметил
$R^1R^2C{=}CHR^3$ (не всегда идет до стадии образования R_3B)	$R^1R^2CHR^3CH$—	2-Метилциклопентил, 1,2-диметилпропил
$R^1CH{=}CH_2$ (образуется значительное количество изомерного триалкилборана)	$R^1CH_2CH_2$	Октил-1, гексил-1, 2-(4-метоксифенил)этил
$R^1C{\equiv}CR^1$	$R^1CH{=}CR^1$—	Бутенил-2, гексенил-3

разнообразные металлоорганические соединения и субстраты, содержащие бор, выбор которых зависит от конкретных обстоятельств. В книгах [48б, 68а, 69] содержится подробный перечень описанных реакций переметаллирования.

$$3R_nM + nBX_3 \rightleftarrows nBR_3 + 3MX_n \qquad (11)$$

Хотя имеется довольно мало сравнительных данных, можно логически выбрать оптимальные реагенты для синтеза конкретного соединения. Некоторые размышления, наряду с имеющимися сравнительными данными позволяют наметить общие тенденции. Так, при реакции по схеме (11), когда X — галоген, а M — металл, гораздо более электроположительный, чем бор, равновесие сдвинуто в сторону образования органоборана и галогенида металла [70]. То же справедливо и при X = OAlk, но для других групп X (NR_2, SR и т. д.) данные менее надежны. Когда электроотрицательность металла приблизительно та же, что и бора, направленность реакции полностью определяется термодинамикой процесса, и в соответствующих условиях направление переметаллирования может измениться на обратное {схемы (12) [71] и (13) [49в]}.

$$PhHgCl + BCl_3 \longrightarrow PhBCl_2 + HgCl_2 \qquad (12)$$

$$R_3B + 3Hg(OAc)_2 \longrightarrow 3RHgOAc + B(OAc)_3 \qquad (13)$$

Реакционная способность фенильных производных различных металлов по отношению к $(н\text{-}BuO)_3B$ изменяется в ряду: Mg > > Cd > Zn > Hg [72], в то время как по отношению к $B(NMe_2)_3$ активность метильных и этильных производных падает в ряду: Al > Zn > Cd > Sn [73].

Несмотря на некоторое противоречие (между Zn и Cd), эти, а также многочисленные качественные данные других авторов свидетельствуют о том, что в первом приближении изменение ре-

акционной способности соответствует изменению электроположительности металлов: K, Na > Li > Mg > Al > Zn, Cd > Pb, Hg, Sn.

Легкость замещения различных групп X у бора при действии реагентов Гриньяра или литийорганических соединений изменяется следующим образом: X = Cl > OR > NR_2 [74], в то время как по отношению к триэтилалюминию реакционная способность галогенида бора падает в ряду: F > Cl > Br > I [75]. Из качественного сравнения имеющихся данных следует, что активность борных соединений в такого рода реакциях падает в ряду: галогенид > $OSiMe_3$, OAc, OR > SR, H > OR > NR_2.

Этот порядок не может не нарушаться, поскольку он получен на основании сравнения реакций, которые в действительности не следовало бы сравнивать.

Из вышесказанного ясно, что для получения триорганилборанов лучше всего использовать активные металлоорганические реагенты, такие как RLi или RMgX и такие субстраты, как BX_3 (X = = Hal) или $B(OMe)_3$. При взаимодействии *н*-BuLi и BF_3 обычно получают *н*-Bu_4BLi даже при использовании избытка BF_3 [76]. В других случаях реакция может приводить к триорганилборанам, например, таким путем получен трииденилборан [77]. Трифенилборан обычно получают действием PhMgBr [78]. Доступность алюминийорганических соединений позволяет использовать их для приготовления некоторых простых триорганилборанов, таких как Me_3B, Et_3B [79], а также для получения триаллилборана и его замещенных [31].

Другая проблема связана с тем, что в ходе реакции с некоторыми металлорганическими производными происходит изомеризация алкильного радикала. Так, при взаимодействии *трет*-BuMgBr и BF_3 образуется не три-*трет*-бутилборан, как предполагали ранее [80], а смесь изомерных соединений, в частности *трет*-бутилдиизобутилборан [81]. По-видимому, лучше применять алкоксиборные соединения и алкиллитий, но не реагенты Гриньяра [82]. Реакции аллильных (пропаргильных) производных магния с $B(OR)_3$ обычно идут с перегруппировкой, тогда как в случае аллиллитиевых реагентов подобная перегруппировка проходит лишь в незначительной степени [83].

В табл. 14.3.8 приведены типы реакций переметаллирования, обычно используемых для получения триорганилборанов.

Реакция переметаллирования с выходом к триорганилборанам имеет ряд недостатков: (а) выход обычно неколичественный, поскольку наряду с R_3B образуются R_2BX и R_4B^-; (б) триорганилборан необходимо очищать, прежде чем использовать его в дальнейших реакциях; (в) сравнительно мало функциональных групп не реагирует с магний- и литийорганическими соединениями; (г) в ходе реакции может идти изомеризация алкильных групп; (д) оптически активные магнийорганические соединения не всегда стабильны; тем не менее какой бы ни была стереохимия последних, она, по-видимому, сохраняется при получении

Таблица 14.3.8. Типы симметричных триорганилборанов, получаемых переметаллированием

R в R_3B	Металл в металлорганическом соединении	Борные субстраты	Литература
Первичный алкил	Li, Mg, Al, Zn и т. д.	BCl_3, $B(OR)_3$	[68, 69]
Вторичный алкил	Li, Mg	BCl_3, $B(OR)_3$	[68, 69]
Арил	Li, Na, Mg	BCl_3, BF_3, $B(OR)_3$	[68, 69]
Бензил	Mg	BF_3	[68, 69]
Алкенил	Li, Mg	BF_3	68, 69]
Винил	Pb	BCl_3	[83а]
Циклопентадиенил	Mg (Li, Na)	BF_3	[68, 69]
Алкинил	Na, Li	BF_3	[83б]
Аллил	Mg, Al (Li)	BF_3, $B(OR^1)_3$	[31]

органоборанов, по крайней мере в случае некоторых стероидов [84]. Вместе с тем, переметаллирование имеет и определенные преимущества по сравнению с другими методами. Таким путем можно получать соединения, которые нельзя приготовить гидроборированием; кроме того, обычно нет неопределенности относительно места присоединения бора.

Другие реакции, приводящие к триорганилборанам (обменные реакции и т. д.), обычно редко используются для получения симметричных соединений. В качестве примера можно привести удобный способ синтеза симметричных три(алкадиенил-1,4)боранов на основе реакции триаллилборанов с некоторыми алкинами (3 моль-экв) [31].

14.3.2.2. Несимметричные триорганилбораны

Ациклические несимметричные триорганилбораны бывают двух типов: частично «смешанные» $R^1_2R^2B$ или полностью «смешанные» $R^1R^2R^3B$. Для синтеза таких соединений нужно иметь подходящие исходные вещества типа R^1_2BX, R^2BX_2 или R^1R^2BX (X = = H, OMe, SMe, Hal и др.), получение которых описано в соответствующих главах (например, X = H, см. гл. 14.2; X = Hal, см. гл. 14.5). В данном разделе рассмотрено только превращение таких веществ в несимметричные органобораны.

Для получения несимметричных триорганилборанов используют в основном те же реакции, что и в случае симметричных соединений (т. е. гидроборирование и переметаллирование). Но иногда применяют и другие методы, например обменные реакции и перегруппировки.

Частично смешанные триорганилбораны можно получать ступенчатым гидроборированием {схемы (14), (15)}. Реакция (14) — единственный реальный путь к текснлборным соединениям [85]. В случае реакций типа (15) группы R^1 обычно вводятся гидроборированием тризамещенных алкенов или относительно

пространственно затрудненных дизамещенных этиленов, таких как циклогексен [3, 49, 60, 64].

$$R^2BH_2 \xrightarrow{2\ \text{Алкен}} R^1_2R^2B \qquad (14)$$

$$R^1_2BH \xrightarrow{\text{Алкен}} R^1_2R^2B \qquad (15)$$

Область применения обоих способов можно существенно расширить, если модифицировать методы получения исходных боранов. Так, R^2 в реакции (14) может быть любой стерически затрудненной группой типа циклогексила или более сложной; при этом моноалкилборан можно приготовить по схемам (16), (17) [86], тогда как R^1 в реакции (15) может быть практически почти любым, если исходный боран получают восстановлением веществ типа R^1_2BX такими восстановителями, как AlH_3 (X=OMe) [87], $LiAlH_4$ (X = OMe [88], SMe [89]) или NaH (X = Br [90]).

$$Me_2CHCMe_2BR^1H + Et_3N \longrightarrow Me_2C{=}CMe_2 + R^1BH_2 \cdot NEt_3 \qquad (16)$$

$$R^1BH_2 \cdot NEt_3 + BF_3 \longrightarrow Et_3N \cdot BF_3 + \text{“}R^1BH_2\text{”} \qquad (17)$$

Моно- и дизамещенные бораны лучше всего готовить *in situ* и сразу же использовать, поскольку они часто претерпевают диспропорционирование. Методы их синтеза и свойства подробно рассмотрены в гл. 14.2. Такие смешанные триорганилбораны, как алкенилдиалкилбораны или диалкенилалкилбораны, можно получать гидроборированием алкинов [3, 60, 85] и некоторых алленов [91, 92]. Гидроборирование других алленов приводит к диалкилаллилборным соединениям, например по схеме (18) [31, 92, 93]. Эти реакции можно проводить с соединениями, содержащими некоторые функциональные группы, например по схеме (19) получены диалкил(этоксивинил)бораны [94].

$$Me_2C{=}C{=}CH_2 + \text{“}R_2BH\text{”} \longrightarrow Me_2C{=}CHCH_2BR_2 \qquad (18)$$

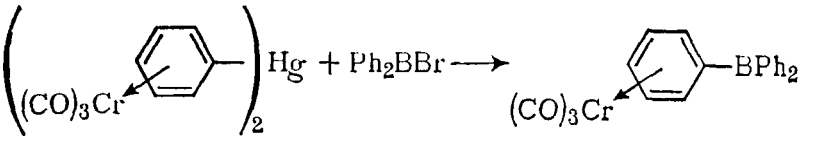
$$EtOC{\equiv}CH + \text{“}R_2BH\text{”} \longrightarrow \underset{(E)\text{-}}{R_2BCH{=}CHOEt} \qquad (19)$$

На схемах (20), (21) представлен общий подход к синтезу соединений $R^1_2BR^2$, однако постоянной угрозой при проведении реакций является диспропорционирование. Желательно вести реакцию с недостатком металлорганического соединения и быстро обрабатывать реакционную массу. В каждом случае необходимо устанавливать, не идет ли в данных условиях диспропорционирование, например с помощью ГЖХ, или путем превращения в соответствующие спирты посредством цианидирования или карбонилирования.

$$R^2BX_2 + 2R^1M \longrightarrow R^1_2BR^2 + 2MX \qquad (20)$$

$$R^1_2BX + R^2M \longrightarrow R^1_2BR^2 + MX \qquad (21)$$

В качестве борсодержащих субстратов для реакций типа (20) применяют триалкилбороксины, тримеры $(RBO)_3$ [95], и *B*-алкил-1,3,2-диоксаборолы [96], а также алкокси- и галогенорганобораны. Реакция (21) использована для синтеза арилдимезитилборанов [39] и 9-(диорганилборил)флуоренов [97] из натрий- и литийорганических соединений; применение менее активных металлорганических соединений иллюстрирует реакция (22) [98]. При



(22)

использовании алкоксиборанов изомеризация алкильных групп металлорганических соединений ($M = Li, Mg$) происходит в меньшей степени, чем в случае соответствующих галогенборанов [82]. Реакции типа (20), (21) использованы также для синтеза алкилдиалкинилборанов [99], диалкилциклопентадиенилборанов [100], а модифицированный способ, описываемый реакцией (23), — для синтеза алкилаллилборных соединений [101]. Смешанные триорганилбораны можно получать из симметричных триорганилборанов и реагентов Гриньяра, но с низкими выходами [102].

$$R^1_nB(OR^2)_{3-n} + Al + CH_2{=}CHCH_2Br \longrightarrow R^1_nB(CH_2CH{=}CH_2)_{3-n} \qquad (23)$$

Диаллил(алкадиен-1,4-ил)бораны получают по реакции (24) [31], алкинилдиметилбораны и цианодиметилбораны можно синтезировать окислительно-восстановительной реакцией (25) ($R^1 =$ C≡CPh или CN) [103].

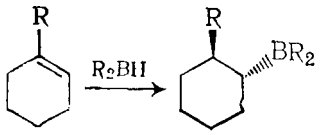
$$(CH_2{=}CHCH_2)_3B \xrightarrow{HC{\equiv}CR} (CH_2{=}CHCH_2)_2BCH{=}CRCH_2CH{=}CH_2 \qquad (24)$$

$$Me_2BI + IR^1 \longrightarrow Me_2BR^1 + I_2 \qquad (25)$$

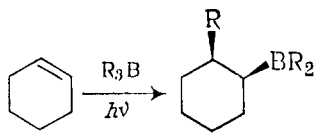
Уникальный синтез алкенилдиалкилборанов представляют перегруппировки триалкилалкинилборатов, протекающие при действии электрофилов; образующиеся при этом непредельные бораны по своему строению отличаются от продуктов гидроборирования ацетиленовых соединений. Например, при контролируемом проведении реакции триалкилэтинилбората с кислотой можно получить диалкилалкенилборан {схема (26)} [104]. Из триалкилалкенилборатов аналогичным путем можно синтезировать смешанные триалкилбораны [104]. Более подробное описание этих реакций приведено в разд. 14.4.3.4. Еще один метод получения алкенилдиалкилборных соединений состоит во взаимодействии карбанионов, стабилизованных бором, с алкилирующими агентами [105].

$$Li^+[R_3BC{\equiv}CH]^- + HCl \longrightarrow LiCl + R_2BCR{=}CH_2 \qquad (26)$$

Некоторые смешанные триалкилбораны, отличающиеся по стереохимии от триалкилбораном, получаемых при гидроборировании, можно получить фотохимическим присоединением R_3B к алкенам {схемы (27), (27а)} [106]. Иногда $R^1_2BR^2$ можно приготовить обменной реакцией R^2_3B с большим избытком R^1_3B, если последнее соединение относительно дешево и легко отделяется от продукта. Обменные реакции обсуждаются в разд. 14.3.7.5.



(27)



(27а)

Получение полностью смешанных триорганилбораном $R^1R^2R^3B$ — более сложная задача; в настоящее время нет хорошего общего метода синтеза этих соединений. Небольшое число тексилдиалкилбораном и тексилдиалкенилбораном [107] получено ступенчатым гидроборированием, но метод не универсален, поскольку бораны «R^1R^2BH» трудно доступны (R^1 должен быть тексил, а R^2 образуется из тризамещенного олефина или относительно пространственно затрудненного дизамещенного этилена, когда $R^2 = Alk$). Возможный способ получения смешанных триалкилбораном дает восстановление R^1R^2BX до «R^1R^2BH» с последующим гидроборированием *in situ*, однако этот метод не разработан.

Другой метод представлен на схеме (28). Этот способ обычно применяют для получения триарилбораном, хотя выходы невысоки [108]; используют реагенты Гриньяра и Ar^1Ar^2BCl. Метод

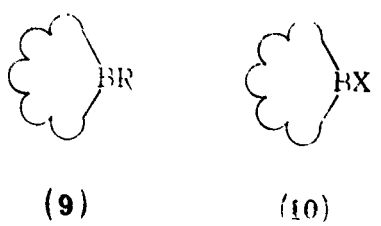
$$R^1R^2BX + R^3M \longrightarrow R^1R^2R^3B + MX \qquad (28)$$

ограничен в виду трудности получения R^1R^2BX и перераспределения радикалов, однако при тщательном контролировании условий реакцию все же удается провести. Несомненно, что эта область будет развиваться. Некоторые смешанные триорганобораны можно синтезировать модификацией структуры некоторых преформированных органоборанов. Так, диалкилбицикло[3.3.0]октилбораны получают действием электрофилов на ат-комплексы диалкил-9-ББН [108а].

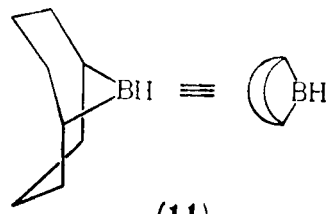
14.3.2.3. Моно- и полициклические борсодержащие системы

Моноциклические триорганилбораны типа (9) можно получить из производных (10) теми же реакциями, которые используются для синтеза $R^2_2BR^1$ из R^2_2BX, например гидроборированием (10, X = H) [49г, 109] или действием металлорганических соединений (различные X) [82, 110, 111]. Некоторые циклические «бораны» типа (10, X = H) получают гидроборированием соответ-

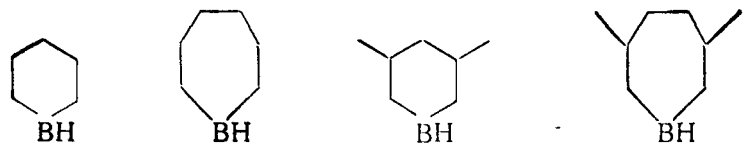
ствующих диенов или модификацией продуктов гидроборирования других типов соединений. К числу таких систем относится 9-борабицикло[3.3.1]нонан (9-ББН.11) (который значительно селективнее в реакциях с несимметрично замещенными этиленами, чем «боран» [112, 113]), боринан (12) [114], боренан (13) [115], а также диметильные производные двух последних соединений (14) и (15) [116]. Все они легко гидроборируют алкены и алкины с образованием соответствующих замещенных борациклоанов. 9-ББН реагирует с некоторыми алленами, давая производные *B*-аллил-9-ББН [92]



(9) (10)



(11)

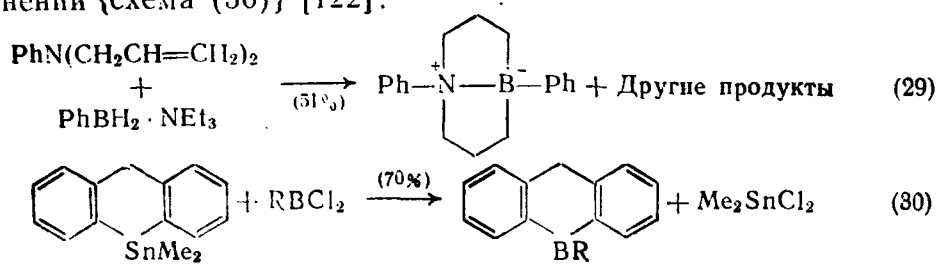


(12) (13) (14) (15)

9-Метокси-9-ББН при обработке металлорганическими соединениями образует соответствующие 9-алкил-9-ББН [82]; чаще всего здесь используют литийорганические соединения.

Другой способ получения соединений типа (9) состоит в реакции соединений RBX_2 с бифункциональными реагентами. Так, гидроборирование диенов посредством «RBH_2» (ограничено доступностью этих соединений; обычно R = тексил) [85, 109, 117] приводит с очень хорошим выходом к циклическим соединениям, если правильно выбраны условия. В качестве примеров можно привести циклическое гидроборирование лимонена [118, 119] (действием тексилборана, высокий выход) и *N*,*N*-диаллиланилина {действием комплекса фенилборан-триэтиламин, схема (29)} [120]. Однако, последняя реакция дает лишь 51 % желаемого продукта.

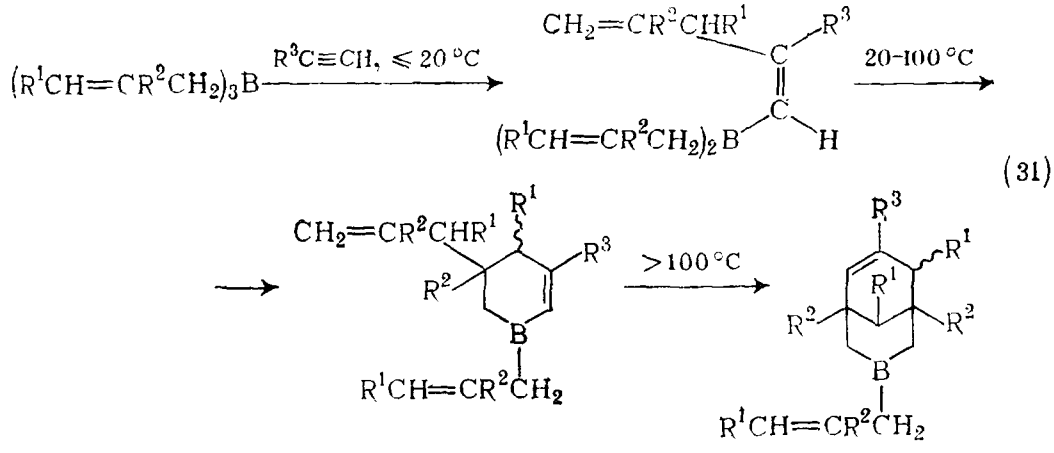
Борациклаиы получают также действием на RBX_2 α,ω-диметаллических соединений [121] или циклических металлорганических соединений {схема (30)} [122].



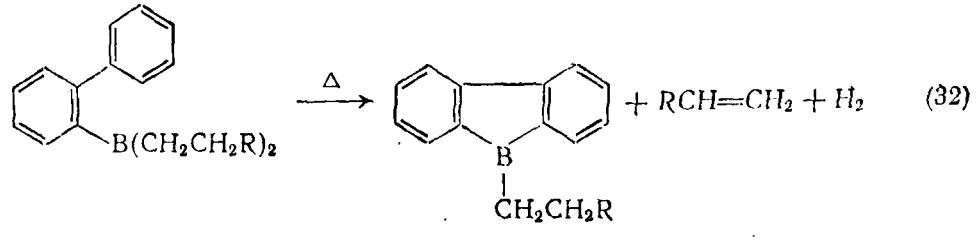
Известно несколько специфических методов синтеза циклических органоборанов. Так, протекающее ступенчато аллилборирование алкинов позволяет получать два различных типа гетероциклических органоборанов {схема (31); детали приведены в *разд. 14.3.6*} [31].

Разнообразные циклические борорганические соединения можно получать пиролизом соответствующих триорганилборанов; циклизация сопровождается элиминированием водорода и алкена [123]. Метод в особенности применим для синтеза циклических арил- или аралкилборных соединений, поскольку в этих случаях циклизация протекает при более низких температурах и более специфично; пример такой циклизации приведен на схеме (32) [124, 125]. Дальнейшие подробности см. в разд. 14.3.7.6.

Помимо пиролиза триалкилборанов, циклические органобораны удобно получать гидроборированием посредством «BH_3» диенов и триенов, если они являются доступными соединениями. Например, при гидроборировании цис,цис-1,4,8 образуется соединение (16), а при гидроборировании циклододекатриена-1,5,9 — соединение (17) [49д, 126]. Высокотемпературный пиролиз триметилборана приводит [127] с удовлетворительным выходом к гексабораадамантану (18). Получены также 1-бораадамантан [128] и 2-бораадамантан [129].



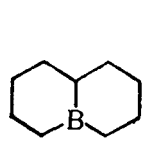
(31)



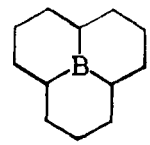
(32)

Продуктом необычной реакции, приведенной на схеме (33), является интересное гетероциклическое соединение — борабензол — в виде кобальтового комплекса [130]. Следует отметить,

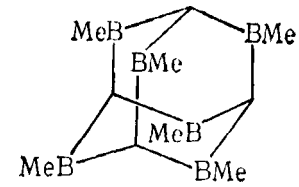
что структура последнего может быть модифицирована, например путем замены Co(Cp) в комплексе на $Mn(CO)_3$ [131].



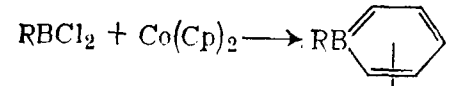
(16)



(17)



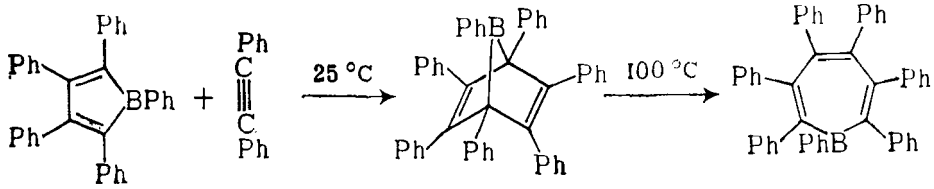
(18)



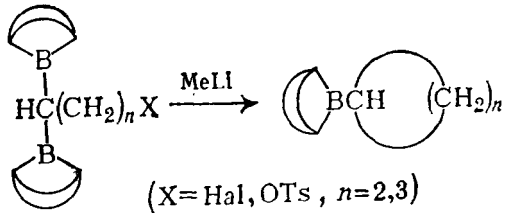
(33)

(Cp = циклопентадиенил)

Другие примеры модификации структуры представлены на схемах (34) [132] и (35) [133]. Множество отдельных примеров приведено в разделах 14.3.4—14.3.7.



(34)



(X = Hal, OTs, n = 2,3)

(35)

14.3.3. РЕАКЦИИ С ЗАМЕЩЕНИЕМ БОРА НА ВОДОРОД ИЛИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

14.3.3.1. Общие замечания

В соответствующих условиях органические группы триорганилборанов могут быть перенесены к другим атомам. Если группа переносится к углероду, то образуется новая связь C—C, что имеет важное значение в органическом синтезе. Этим реакциям посвящены следующие разделы. В данном разделе рассмотрены реакции, сопровождающиеся переносом органических групп к таким атомам, как H, N, O, S, Se, Hal и к металлам.

Эти реакции разделяются на три основные типа, из которых первый включает промежуточное образование радикалов, второй — электрофильную атаку реагентом α-углеродного атома, а

третий включает миграцию органической группы от бора (в образовавшемся аддукте с четырехкоординированным бором) к соседнему электрофильному центру, например по схеме (36).

$$R_3B + \bar{X}—Y \longrightarrow R_2\overset{R}{B}—\bar{X}—\bar{Y} \longrightarrow R_2B—XR + Y^- \qquad (36)$$

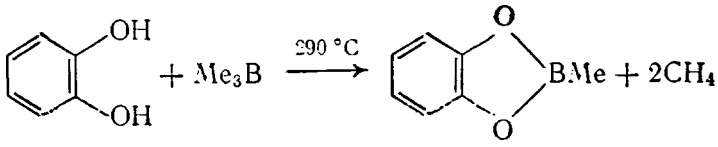
Эти механизмы подобны механизмам реакций, приводящих к образованию связей C—C, поэтому дальнейшее обсуждение здесь опущено. Разнообразные процессы замещения бора функциональными группами применяют как для перехода от легко доступных органоборанов к различным классам органических соединений, так и для удаления бора из органических продуктов реакций, протекающих с образованием новых связей C—C. Чаще всего используют хорошо известное окисление щелочным пероксидом водорода, но в принципе можно применять и другие реакции.

14.3.3.2. Протолиз

Триорганилбораны довольно устойчивы к гидролизу. Например даже при нагревании триметилборана с 1 моль-экв воды в течение 7 ч при 180 °C гидроксидиметилборан Me_2BOH получается с выходом только 69 % [134]. Реакция с сульфидом водорода протекает в значительно более жестких условиях.

Минеральные кислоты несколько облегчают гидролиз; тем не менее водный бромид водорода отщепляет только одну алкильную группу в трибутилборане при кипячении в течение 1 ч [135] (безводный HBr реагирует с триалкилборанами при 20 °C). Сульфокислоты реагируют аналогично [136].

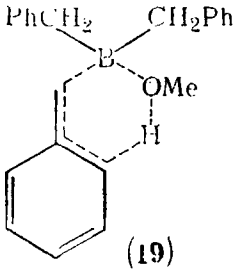
Реакции триалкилборанов со спиртами и фенолами также идут только в жестких условиях. Например, для осуществления реакции, описываемой схемой (37), необходима температура 290 °C [134]. Аммиак и первичные амины отщепляют 2 моль алкана при температуре $\approx$300 °C и давлении 20 атм [137]. В то же время реакции с кетиминами и оксимами протекают в более мягких условиях [138].



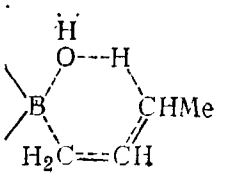
(37)

По способности расщепляться протолитическими реагентами соединения бора располагаются в ряд: $(>B—C_{sp}) > (>B—C_{sp^2}) > (>B—C_{sp^3})$. Триарилбораны и триалкенилбораны гидролизуются легче, чем соответствующие триалкильные соединения. Легко подвергаются гидролизу алкинильные производные бора [138а]. Трибензилборан также весьма активен и образует [139, 140]

дибензил(метокси)боран при кипячении в метаноле. Легкость последней реакции обусловлена, вероятно, стабильностью зарождающегося бензильного аниона, хотя частично реакция протекает через циклическое переходное состояние (**19**), что следует из данных по дейтерометанолизу [140]. Бензилборные соединения, содержащие электроноакцепторные группы, гидролизуются еще легче [140а]. Другой метод протолитического расщепления трибензилборана состоит в облучении (УФ-светом) его аммиачных комплексов [141].



(**19**)



(**20**)

Триаллилборан и его гомологи гидролизуются гораздо легче, чем соответствующие насыщенные соединения [31]. Так, трикротилборан реагирует с водой при комнатной температуре, образуя дигидрокси(кротил)боран {схема (38)}. Гидролиз протекает с аллильной перегруппировкой, по-видимому через циклическое переходное состояние (**20**).

$$(MeCH{=}CHCH_2)_3B \xrightarrow[20\,^\circ C]{2H_2O} MeCH{=}CHCH_2B(OH)_2 + 2MeCH_2CH{=}CH_2 \qquad (38)$$

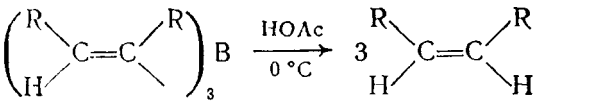
Хотя триалкилбораны устойчивы к действию минеральных кислот, они довольно легко расщепляются карбоновыми кислотами. Так, при обработке избытком безводной карбоновой кислоты при комнатной температуре большинство триалкилборанов отщепляют две алкильные группы; третья отщепляется при кипячении в диглиме в течение 2—3 ч ($\approx$165 °C) [142]. Поэтому использование пропионовой кислоты в диглиме позволяет количественно превратить триалкилборан в соответствующий алкан {схема (39)}.

$$R_3B \xrightarrow[\text{диглим, }\Delta]{\text{изб. } EtCO_2H} 3RH \qquad (39)$$

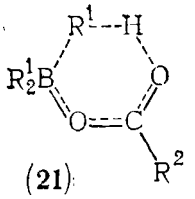
Три(*втор*-алкил)бораны подвергаются протолизу несколько труднее, чем первичные аналоги [142], однако селективность отщепления первичных и вторичных групп в смешанных боранах невелика [142а]. Третичные группы отщепляются гораздо труднее [142а]. Дейтеролиз трис(норборнил-2-*экзо*)борана приводит к *экзо*-дейтерированному норборнану, что указывает на протекание реакции с сохранением конфигурации углеродного атома [143]. Следует, однако, подчеркнуть, что норборнильная система не идеальна для стереохимических исследований ввиду сильной тенденции к *экзо*-атаке и способности к перегруппировкам. Но в

случае протолиза вывод, по-видимому, носит общий характер. Сохранение конфигурации отмечено при протолизе органоборанов самого разнообразного строения.

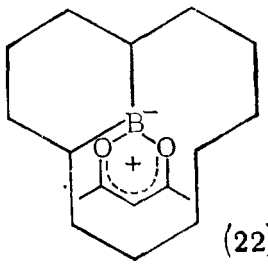
Алкенилбораны легче расщепляются карбоновыми кислотами, чем алкилбораны, причем все три группы триалкенилборана могут отщепляться при 0 °С {схема (40)} [144, 145]. Реакция также протекает с сохранением конфигурации, и потому гидроборирование-протолиз служит простым методом стереоспецифичного *цис*-гидрирования алкинов.



(40)



(21)



(22)

Легкость протолитического расщепления карбоновыми кислотами можно объяснить первоначальной координацией кислоты с органобораном с последующим переносом протона по циклическому механизму (21). Это подтверждается кинетическими данными [146]. Аналогичное увеличение скорости протолиза наблюдается в случае амидов и амидинов [147].

Одна органическая группа в триорганилборанах легко отщепляется и при действии некоторых других реагентов. Так, алкантиолы реагируют с триалкилборанами при комнатной температуре {схема (41)} [148]. Реакция имеет свободнорадикальный характер и не идет в отсутствие следов кислорода или пероксидов [149]. Катализируемая воздухом реакция представляет очень удобный способ получения [150] соединений $R^1_2BSR^2$. К сожалению, степень селективности отщепления групп в случае смешанных органоборанов невелика [151].

$$R^1_3B + R^2SH \longrightarrow R^1_2BSR^2 + R^1H \qquad (41)$$

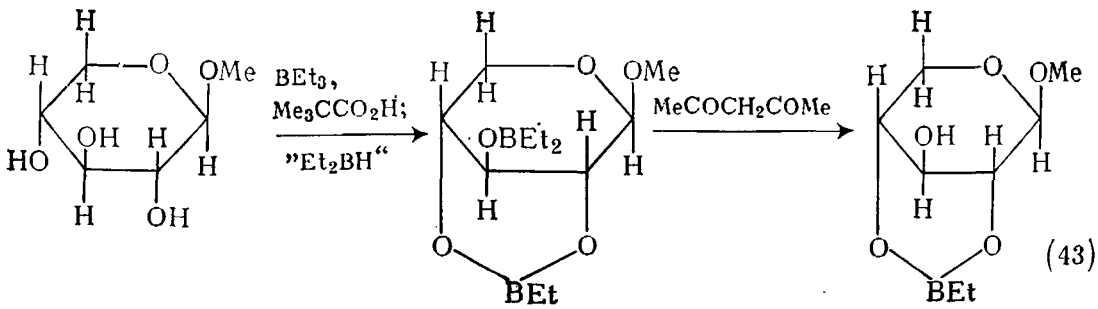
Реакции триалкилборанов с β-дикарбонильными соединениями [152, 153] и β-кетокетиминами [153] протекают с отщеплением одной алкильной группы при температуре около 75 °С. Продуктами служат хелаты типа (22) (последний получен из пергидро-9*b*-борафеналена и пентандиона-2,4).

В начале 70-х годов значительные усилия были направлены на разработку каталитического метода протолиза триалкилборанов (главным образом триэтилборана) при действии воды, спиртов и аминов. Метод основан на быстрой реакции карбоновых

кислот с триорганилборанами и легком гидролизе образующихся ацилоксиборанов. Наиболее эффективным катализатором является, по-видимому, пивалиновая (2,2-диметилпропановая) кислота [154]. Реакция с водой в присутствии небольших количеств пивалиновой кислоты идет при комнатной температуре и приводит к R_2BOH и RH. В случае триэтилборана выделяется этан, количество которого легко контролировать; метод нашел применение для количественного определения воды в кристаллогидратах солей {схема (42)} [154, 155].

$$2Et_3B + MX \cdot nH_2O \xrightarrow{трет\text{-}BuCO_2H} n\,(Et_2B)_2O + 4EtH + MX \qquad (42)$$

Аналогично протекают реакции со спиртами и фенолами [156], а также с аммиаком и аминами [157]. Эти реакции можно использовать для получения борсодержащих продуктов типа R_2BX, но основное их применение, по-видимому, состоит в защите полиолов и сахаров [158—161]. Схема (43), например, иллюстрирует подход к специфической защите метил-β-*D*-ксилопиранозида [160]. При использовании $Me_3CCO_2BEt_2$ как катализатора можно ввести защитные группы в одну стадию [160].



(43)

Триорганилбораны достаточно устойчивы к щелочному гидролизу, и алкенилдиалкилбораны не являются здесь исключением. Однако превращение последних в соответствующие ат-комплексы добавлением бутиллития повышает их чувствительность к щелочному гидролизу {схема (44)} [162], причем протолиз протекает с сохранением конфигурации [162]. Другой некислотный метод расщепления алкилборных соединений заключается в обработке $Ag(NH_3)_2^+$ [163].

$$R^1_2BCR^2{=}CHR^3 \xrightarrow{н\text{-}BuLi} Li^+[н\text{-}BuR^1_2BCR^2{=}CHR^3]^- \xrightarrow{OH^-} R^2CH{=}CHR^3 \qquad (44)$$

При действии на триорганилбораны триэтилалюминия происходит обмен группами между бором и алюминием. Получающийся после удаления Et_3B соответствующий триорганилалан легко гидролизуется [164—166]. И, наконец, при повышенной температуре ($\approx 160\,^\circ C$) и высоком давлении водорода (>100 атм) триорганилбораны подвергаются гидрогенолизу [167—169]. Эта реакция используется в препаративных целях только в исключительных случаях.

14.3.3.3. Окисление

Триорганилбораны, как правило, очень чувствительны к окислителям, и чтобы избежать автоокисления, все операции с ними следует проводить в атмосфере азота. Триорганилбораны количественно разлагаются при действии ряда окислителей, таких как щелочной пероксид водорода, хромовая кислота, оксид триметиламина и пероксикислоты [49e]. Чаще всего используют реакцию со щелочным пероксидом водорода, которая в мягких условиях приводит к соответствующим спиртам {схема (45)}. Первоначально использовались жесткие условия [170], но позднее было

$$R_3B + OH^- + 3H_2O_2 \longrightarrow 3ROH + B(OH)_4^- \qquad (45)$$

установлено, что реакция гладко идет и в мягких условиях [3, 49e].

Окисление можно проводить непосредственно в том растворителе, в котором был приготовлен триорганилборан, но если растворитель плохо смешивается с водной фазой, рекомендуется добавлять спирт. Выход продукта окисления обычно количественный, причем реакция протекает с сохранением конфигурации углеродного атома (кислород встает на место бора) [171]. Все имеющиеся данные согласуются с механизмом, приведенным на схемах (46)—(49) и представляющим собой три последовательные перегруппировки одного типа, ранее предложенного для объяснения окисления дигидрокси(фенил)борана [172].

Реакция имеет общий характер и легко протекает даже в случае пространственно затрудненных органоборанов. Обычно используют небольшой избыток 30 %-ного пероксида водорода, хотя удобнее работать с более концентрированным препаратом пероксида. Многие функциональные группы устойчивы к действию щелочного пероксида водорода и не изменяются в ходе окисления. Для веществ, лабильных в сильно основной среде, методику следует модифицировать. Так, окисление винилборанов в альдегиды [173] проводят с одновременным добавлением основания и пероксида; производные циклопропанола получают из циклопропилборных соединений действием пероксида водорода в ацетате натрия [174].

$$H_2O_2 + {}^-OH \rightleftharpoons H_2O + HOO^- \qquad (46)$$

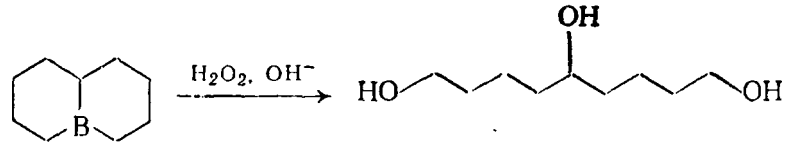
$$R_3B + HOO^- \longrightarrow [R_2\underset{\curvearrowright R}{B}{-}O{-}OH] \longrightarrow R_2BOR + {}^-OH \qquad (47)$$

$$R_2BOR + HOO^- \longrightarrow\longrightarrow {}^-OH + RB(OR)_2 \longrightarrow\longrightarrow HO^- + B(OR)_3 \qquad (48)$$

$$B(OR)_3 + H_2O + {}^-OH \longrightarrow\longrightarrow\longrightarrow 3ROH + B(OH)_4^- \qquad (49)$$

В присутствии триметиламина (для ингибирования гидролиза) трикротилборан окисляется без аллильной перегруппировки [175].

Гетероциклические триорганилборные соединения (борациклаиы) дают при окислении диолы или триолы {например, по схеме (50)} [176]. Окисление пероксидом водорода можно вести и в кислой среде [177, 178], но эта реакция детально не исследована. При действии на органобораны водного нейтрального пероксида водорода главным образом происходит сдваивание радикалов (см. разд. 14.3.5.4).



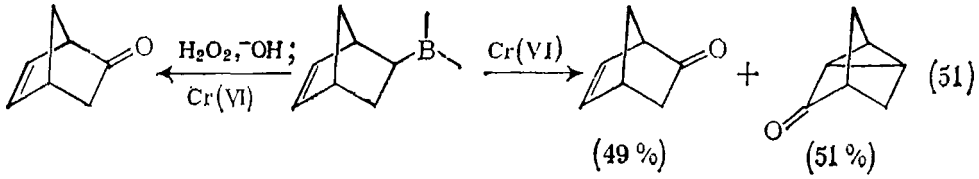
(50)

При обработке хромовой кислотой вторичных спиртов, полученных окислением циклоалкилборных соединений щелочным пероксидом водорода, образуются циклоалканоны. Последние можно получать в одну стадию: прямым окислением трициклоалкилборанов хромовой кислотой [179]. Особенно удобным растворителем здесь служит диэтиловый эфир. Однако окисление хромовой кислотой иногда осложняется побочными процессами. Так, некоторые бициклические соединения наряду с ожидаемыми продуктами дают продукты перегруппировки, например по схеме (51) [180]; в других случаях осложнения могут возникать вследствие протолиза [181].

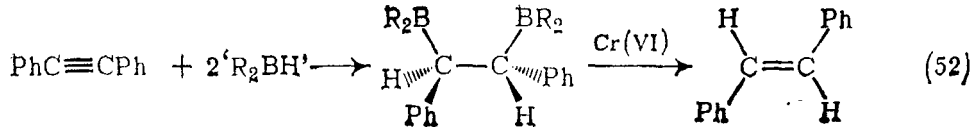
При обработке 1,2-диборильных соединений хромовой кислотой получают алкены {схема (52)} [182].

В окислении хромовой кислотой алкилдигидроксиборанов участвуют $HCrO_4^-$ и $H_3CrO_4^{2-}$ или H_2CrO_4 [183]. Вместо хромовой кислоты иногда используют хромилтрихлорацетат [184]. Эффективным окислителем служит смесь RuO_4, $NaIO_4$ и ацетата натрия; она использована для получения трикетона по схеме (53) [185].

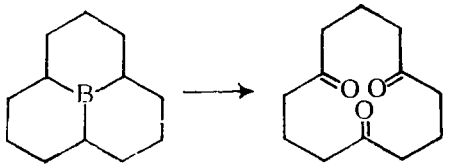
Пероксикислоты также окисляют органобораны [170], в частности для аналитических целей можно использовать действие CF_3CO_3H [186]. Метод нашел препаративное применение в тех случаях, когда нельзя применять щелочной пероксид водорода, например в неводных условиях.



(51)



(52)



(53)

$$R_3B + \bar{O}{-}\overset{+}{N}Me_3 \longrightarrow [R_2\underset{R}{B}{-}O{-}\overset{+}{N}Me_3] \longrightarrow R_2BOR + Me_3N \qquad (54)$$

$$R_2BOR + 2Me_3\overset{+}{N}\bar{O} \longrightarrow \longrightarrow B(OR)_3 \xrightarrow{H_2O} 3ROH \qquad (55)$$

Так, *гем*-диборильные соединения, легко гидролизующиеся при обработке щелочным пероксидом водорода, дают при окислении пероксикислотами кетоны или карбоновые кислоты (при последующем окислении образующихся альдегидов) [187, 188]. Если в молекуле органоборана имеется сложноэфирная группа, для ее сохранения окисление ведут действием *м*-хлорпербензойной кислоты [118].

Триметиламиноксид также окисляет триорганилбораны до спиртов {схемы (54, (55)} [189, 190]. Реакция протекает с полным сохранением конфигурации замещаемого атома углерода. Этот реагент удачно использован для получения *транс*-2-метилциклопропанола, когда непригоден щелочной пероксид водорода [191]. В первых работах применяли безводный оксид амина и углеводород в качестве растворителя, но затем было показано, что можно применять и продажный дигидрат (в эфирных растворителях, обычно используемых для получения органоборанов) [192].

Азотная кислота и $KMnO_4$ также окисляют органобораны, но эти реакции подробно не изучались. Известно, что арилдигидроксибораны нитруются в кольцо [193]; в толильных производных окисляется метильный заместитель ($-CH_3 \rightarrow -CO_2H$ при действии $KMnO_4$). В обоих случаях связи B—C не затрагиваются.

Как уже отмечалось, органобораны склонны к автоокислению, поэтому работать с ними необходимо в атмосфере азота. Только некоторые пространственно затрудненные триорганилбораны, например тримезитилборан [195], устойчивы к действию атмосферного кислорода. Комплексообразование с основаниями Льюиса затрудняет, а в некоторых случаях предотвращает окисление [196].

Показано, что при реакции органоборанов с кислородом образуются радикалы [197—200], хотя природа стадии инициирования еще не выяснена [201—204]. Стадии продолжения цепи приведены на схемах (56), (57).

$$R\bullet + O_2 \longrightarrow RO_2\bullet \qquad (56)$$

$$RO_2\bullet + R_3B \longrightarrow RO_2BR_2 + R\bullet \qquad (57)$$

Реакцию с кислородом можно использовать в препаративных целях, если тщательно контролировать стехиометрию и условия.

Так, реакция триалкилборанов с 1,5 моль кислорода при 0 °С с последующей обработкой водной щелочью приводит к спиртам с почти количественным выходом {схема (58)} [205]. Поскольку реакция имеет радикальную природу, стереохимия углеродного атома, у которого происходит замещение, частично не сохраняется. Автоокислением триорганилборанов можно получать алкилгидропероксиды [206], хотя в некоторых случаях для этого лучше использовать алкилдихлорбораны [207].

$$R_3B \xrightarrow{1{,}5O_2} R_{1,5}B(OOR)_{1,5} \xrightarrow{NaOH} (RO)_3B \xrightarrow{H_2O} 3ROH \qquad (58)$$

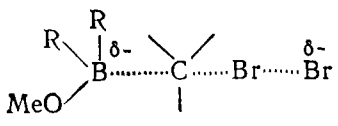
Анодное окисление триалкилборанов (с использованием графитового анода) приводит к эфирам ROMe (в среде метанола) или к ROCOMe (в уксусной кислоте). Предложен механизм реакции с участием карбокатионов [208].

14.3.3.4. Получение органических галогенидов

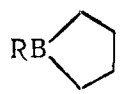
В первых работах по галогенированию триорганилборанов констатировалось, что в растворителях типа CCl_4 реакция (с Br_2 или I_2) практически не идет, а без растворителя реакция с бромом протекает сложно и приводит к смеси продуктов [135]. Иод реагирует с триалкилборанами только при температуре около 160 °С [209]. В водном растворе реакции протекают быстрее и катализируются основаниями [210]; таким путем даже арилдигидроксибораны можно превратить в арилбромиды. Недавно показано, что существует два основных типа реакций триорганилборанов с галогенами — ионные и радикальные; оба типа реакций находят синтетическое применение.

Ионные реакции протекают в присутствии нуклеофильных реагентов, таких как гидроксид- или метоксид-ионы. Например, обработка триалкилборана бромом при 0 °С в присутствии метоксида натрия в метаноле приводит с высоким выходом к соответствующим бромалканам {схема (59)} [211]. Из трис(норборнил-2-*экзо*-)борана получается главным образом *эндо*-2-бромнорборнан [212]. Преимущественное образование менее стабильного изомера указывает на то, что замещение борильной группы на галоген осуществляется с обращением конфигурации, по-видимому через переходное состояние (23). Инверсия наблюдалась также и в случае ациклических соединений [212а].

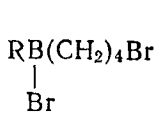
$$R_3B + 3Br_2 + 4NaOMe \longrightarrow 3RBr + NaB(OMe)_4 + 3NaBr \qquad (59)$$



(23)



(24)



(25)

При действии брома в присутствии пиридина соединение (24) превращается в (25) [213].

Иодирование триалкилборанов в присутствии NaOH [214] или (что лучше) в присутствии NaOMe в метаноле [215], протекает аналогично бромированию. При использовании NaOH легко отщепляется только одна вторичная алкильная группа, тогда как в присутствии NaOMe отщепляются две группы {схема (60)}. В первичных триалкилборанах в обоих случаях отщепляются две группы. В смешанных триорганилборанах отщепление групп идет со значительной селективностью. Иодирование также протекает с инверсией [216].

$$R_3B + 2I_2 + 3NaOMe \longrightarrow Na^+[RB(OMe)_3]^- + 2NaI + 2RI \qquad (60)$$

Свободнорадикальное галогенирование легче идет с активными галогенами, чем с иодом. При действии брома происходит отрыв водорода, находящегося в α-положении к бору [217] {схемы (61)—(64)}, образующийся радикал далее реагирует с бромом, давая α-броморганоборан. Это стадии роста цепи реакции. Под действием HBr, образующимся на первой стадии реакции, α-броморганоборан быстро расщепляется с образованием бромалкана и диалкилбромборана. Особенно гладко реакция протекает в дихлорметане и может быть использована как удобный метод синтеза бромалканов [218]. Применение 9-алкил-9-ББН дает возможность полнее использовать алкильные группы [219].

Поскольку реакция с бромом носит радикальный характер, естественно, что стереохимия продукта, по крайней мере частично, не сохраняется, но в основном получается продукт с сохранением конфигурации [219]. Если бромид водорода, образующийся на первой стадии бромирования, удалять в вакууме, то расщепление не происходит и удается выделить соответствующие α-броморганобораны [220]. Последние в присутствии воды перегруппировываются {схема (64)} [221], что представляет интересный пример образования связи C—C.

$$(RCH_2)_2BCH_2R + Br\cdot \longrightarrow HBr + (RCH_2)_2\dot{B}CHR \qquad (61)$$

$$(RCH_2)_2\dot{B}CHR + Br_2 \longrightarrow (RCH_2)_2BCHBrR + Br\cdot \qquad (62)$$

$$(RCH_2)_2BCHBrR + HBr \longrightarrow (RCH_2)_2BBr + RCH_2Br \qquad (63)$$

$$(RCH_2)_2BCHBrR + H_2O \longrightarrow RCH_2B(HO)-CH(CH_2R) + HBr \qquad (64)$$

Такого рода перегруппировки обсуждаются далее в разделе 14.3.4.4. Ультрафиолетовое облучение увеличивает скорость α-бромирования [221]. Иод также реагирует при облучении, однако эта реакция не нашла препаративного применения [222]. Хлорметил(диметил)боран синтезирован хлорированием триметилборана [223].

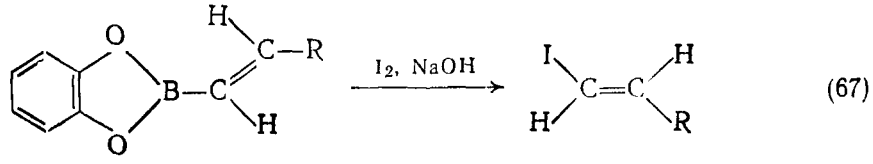
Удобный метод получения алкилхлоридов состоит во взаимодействии триалкилборанов и хлоридов металлов, таких как $CuCl_2$ {схема (65)} [224, 225] или $FeCl_3$ {схема (66)} [225].

В этих реакциях, которые, по-видимому, являются радикальными, обычно используются две из трех алкильных групп триалкилборана.

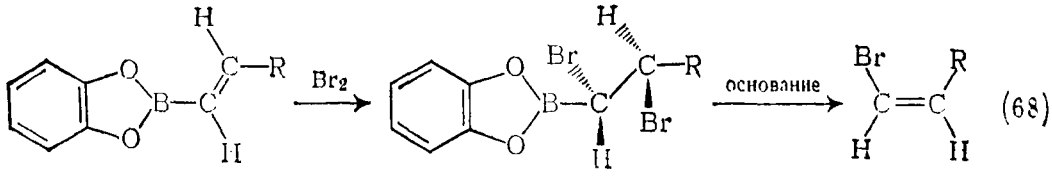
$$R_3B + 4CuCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2RCl + 4CuCl + 2HCl + RB(OH)_2 \quad (65)$$

$$R_3B + 4FeCl_3 + 2H_2O \longrightarrow 2RCl + 4FeCl_2 + 2HCl + RB(OH)_2 \quad (66)$$

Реакции с иодом и основанием неприменимы для синтеза иодалкенов из алкенилдиалкилборанов из-за перегруппировок (см. разд. 14.3.4.8). Однако применение *B*-алкенильных производных катехолборана позволяет разрешить эту проблему и осуществить стереоспецифический синтез винилиодидов {схема (67)} [226, 227]. Индуцируемый основаниями бромолиз также идет стереоспецифично, но приводит к соответствующим винилбромидам с противоположной (*цис*) конфигурацией {схема (68)} [228]. Последнюю реакцию можно также использовать для синтеза винилбромидов из алкенилдиалкилборанов [229], что весьма интересно, если учесть легкость перегруппировки α-бромалкилборных соединений (см. разд. 14.3.4.4). Существенно, что с помощью этих реакций из одного и того же продукта бромирования можно получить в достаточно чистом виде оба стереоизомера, поскольку термическое и индуцируемое основаниями элиминирование приводит к олефинам с противоположной конфигурацией. В случае 2-фенилэтенильных производных бора стереохимия продуктов индуцируемого основаниями и термического элиминирования противоположна стереохимии продуктов галогенирования-элиминирования 2-алкильных соединений [229].



(67)



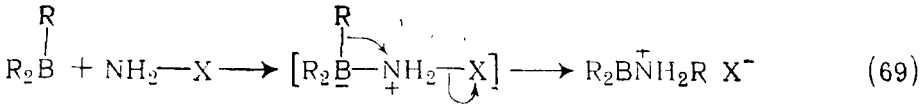
(68)

14.3.3.5. Получение азотсодержащих соединений

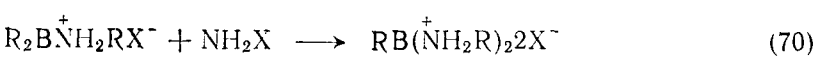
Триалкилбораны реагируют с хлорамином или, что более удобно, с гидроксиламин-*O*-сульфокислотой с образованием первичных аминов {схемы (69)—(71)} [230]. При этом используются только две из трех алкильных групп; выходы соответствующего амина (в расчете на две группы) обычно высоки. Реакции пространственно затрудненных алкилборанов в обычных условиях идут медленно, но заметно ускоряются в диглиме при повышенной температуре (≈100 °C) [231]. Обмен бора на аминогруппу

осуществляется с сохранением конфигурации. Использование мезитиленсульфонилгидроксиламина в качестве реагента не дает заметных преимуществ [232]. Известен один случай, когда при действии NH_2OSO_3H на активное арилалкильное соединение происходит разрыв связи C—C [232a].

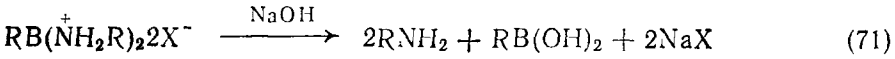
Реакция триалкилборанов с Me_2NCl в присутствии гальвиноксила, замедляющего протекающую параллельно радикальную реакцию, приводит к третичным аминам Me_2NR [233]. Аналогичные реакции с хлорфосфинами представляют метод синтеза фосфорорганических соединений [233a].



$$R_2B + NH_2{-}X \longrightarrow [R_2B{-}NH_2{-}X] \longrightarrow R_2B\overset{+}{N}H_2R\ X^- \qquad (69)$$

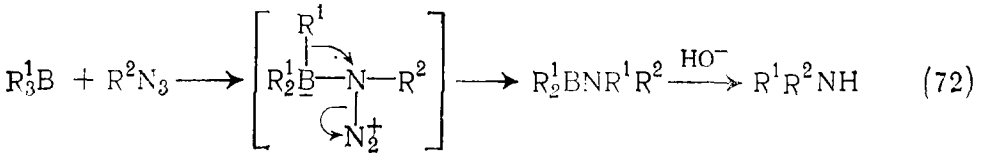


$$R_2B\overset{+}{N}H_2RX^- + NH_2X \longrightarrow RB(\overset{+}{N}H_2R)_2 2X^- \qquad (70)$$



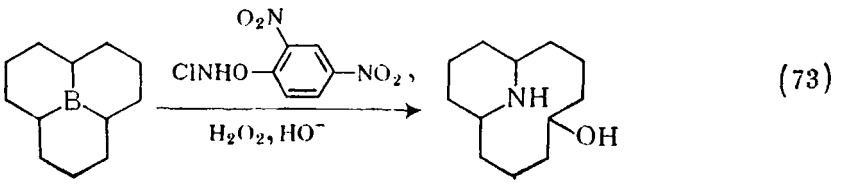
$$RB(\overset{+}{N}H_2R)_2 2X^- \xrightarrow{NaOH} 2RNH_2 + RB(OH)_2 + 2NaX \qquad (71)$$

Вторичные амины получают взаимодействием органических азидов и триалкилборанов при повышенной температуре [234]. При этом используется только одна алкильная группа. Реакцию можно рассматривать как внедрение нитрена или как перегруппировку, описываемую схемой (72). Применение диалкилхлорборанов [235] и особенно алкилдихлорборанов [236] позволяет полнее использовать алкильные группы; более того, реакции с галогенборанами идут в более мягких условиях: при температуре ниже 20 °C. Из этих данных следует, что механизм, включающий образование термически генерируемого нитрена, не реализуется.



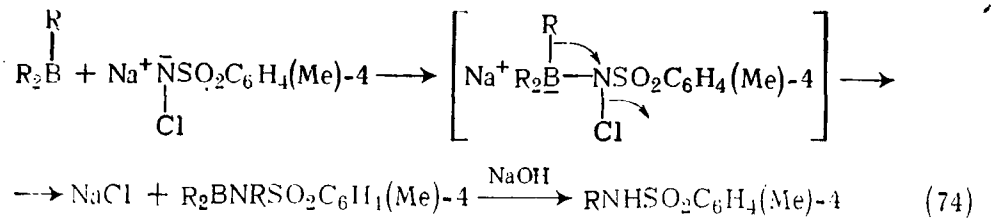
$$R^1_3B + R^2N_3 \longrightarrow \left[R^1_2B{-}N(N_2^+){-}R^2\right] \longrightarrow R^1_2BNR^1R^2 \xrightarrow{HO^-} R^1R^2NH \qquad (72)$$

Другой метод синтеза вторичных аминов состоит во взаимодействии триорганилборанов и азотсодержащих соединений, имеющих две уходящие группы. Эта реакция пока что осуществлена только на одном примере {схема (73)} с использованием реагента, генерируемого *in situ* из *O*-(динитрофенил)гидроксиламина и *трет*-бутилгипохлорита [237].



(73)

Реакция триалкилборанов с безводным хлорамином-Т представляет новый метод получения алкиламидов толуолсульфокислоты {схема (74)} с высоким выходом (в расчете на одну мигрирующую алкильную группу [238].



$$\longrightarrow NaCl + R_2BNRSO_2C_6H_4(Me)\text{-}4 \xrightarrow{NaOH} RNHSO_2C_6H_4(Me)\text{-}4 \qquad (74)$$

В присутствии Fe^{3+} и пероксида водорода азид натрия реагирует с триалкилборанами, давая азидоалканы RN_3; при этом наблюдается практически количественный перенос одной алкильной группы [239]. Реакция, по-видимому, идет по радикальному механизму. При реакциях органоборанов с оксидом азота [240] и нитрозильными производными [241] получены продукты со связями алкил-азот, однако эти реакции не имеют препаративного значения.

14.3.3.6. Получение сера- и селенорганических соединений

В присутствии воздуха или при освещении триалкилбораны реагируют с дисульфидами (PhSSPh или MeSSMe), давая несимметричные сульфиды [242]. При этом используются две алкильные группы органоборана. Для более полной утилизации алкильных групп применяют *B*-алкил-3,5-диметилборинаны. Реакции протекают, вероятно, по радикальному механизму аналогично реакциям триалкилборанов с тиолами {схемы (75)—(77)}.

$$R\bullet + MeSSMe \longrightarrow MeSR + MeS\bullet \qquad (75)$$

$$MeS\bullet + R_3B \longrightarrow R_2BSMe + R\bullet \qquad (76)$$

$$MeS\bullet + R_2BSMe \longrightarrow RB(SMe)_2 + R\bullet \qquad (77)$$

Симметричные диселениды можно получить взаимодействием SeO_2 с симметричными триалкилборанами в присутствии следов кислорода (из воздуха) [243].

При повышенной температуре (130 °C) сера внедряется в одну из связей B—C в триалкилборанах с образованием тиоэфиров R_2BSR, гидролиз которых дает тиолы, или (за счет дальнейшего автоокисления) они превращаются в дисульфиды {схема (78)} [244].

$$R_3B + S \xrightarrow{\Delta} R_2BSR \xrightarrow{H_2O} RSH \xrightarrow{[O]} RSSR \qquad (78)$$

Реакции триорганилборанов с $(SCN)_2$ протекают по схеме (79) [245]. В принципе их можно рассматривать как метод синтеза RSCN, хотя он недостаточно разработан. RSCN удобнее

получать реакцией R_3B с KSCN в присутствии соединений железа [225]. Аналогичная реакция с KSeCN приводит к селеноцианатам RSeCN [246, 247].

$$R_3B + (SCN)_2 \longrightarrow R_2BSCN + RSCN \qquad (79)$$

14.3.3.7. Получение других металлорганических соединений

Триорганилбораны и некоторые другие бороорганические соединения реагируют с солями различных металлов, давая органические производные этих металлов. Легче всего идут реакции с солями тяжелых, менее электроположительных металлов; наиболее подробно исследованы реакции с соединениями ртути. Арилдигидроксибораны в водном растворе реагируют с $HgCl_2$ с образованием арилмеркурхлоридов {схема (80)} [194]. Направление переноса противоположно наблюдаемому в неводных средах; по-видимому, такое течение обменной реакции обусловлено гидролизом промежуточного дигидроксихлорборана, что смещает равновесие реакции вправо.

$$PhB(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O \longrightarrow PhHgCl + B(OH)_3 + HCl \qquad (80)$$

В случае трифенилборана все три фенильные группы переходят к ртути [248]. Триалкилбораны также реагируют с хлоридом ртути в воде [249] или с ацетатом ртути в неводном растворителе, например в 1,2-диметоксиэтане [250]. Реакции три(*перв*-алкил)боранов с ацетатом ртути в ТГФ протекают почти количественно в течение нескольких минут при комнатной или более низкой температуре {схема (81)} [251, 252]. *втор*-Алкилбораны гораздо менее активны, и потому для селективного переноса первичных алкильных групп можно использовать (*перв*-алкил)дициклогексилбораны. Алкилртутные соли выделяют в виде хлоридов. Применение половинного количества ацетата ртути позволяет получать симметричные ди(*н*-алкил)ртутные соединения с высоким выходом. И здесь происходит селективная миграция групп, например по схеме (82) [253].

$$R_3B + 3Hg(OAc)_2 \longrightarrow 3RHgOAc + "B(OAc)_3" \qquad (81)$$

$$2(цикло\text{-}C_6H_{11})_2B(Alk\text{-}н) + Hg(OAc)_2 \longrightarrow$$

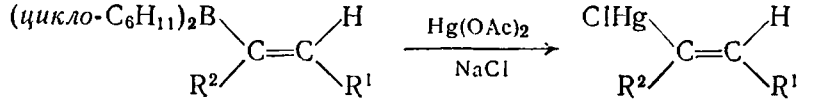
$$\longrightarrow (н\text{-}Alk)_2Hg + 2(цикло\text{-}C_6H_{11})_2BOAc \qquad (82)$$

При использовании алкоксидов ртути в спиртах вместо ацетата ртути в ТГФ происходит перенос вторичных алкильных групп [254]. По-видимому, лучше применять алкоксиды одновалентной ртути, в частности $Hg_2(OCMe_3)_2$; в этих реакциях осуществляется перенос двух вторичных алкильных групп. Например, в случае *н*-алкил(дициклогексил)боранов перенос циклогексильных групп происходит легче, чем первичных алкильных групп [254].

Некоторые реакции переноса имеют радикальный характер [254], чем и объясняется нестереоспецифичность замещения при переносе *экзо*-2-норборнильной группы; стереохимия в основном сохраняется, но в некоторых других системах преобладает инверсия [212а, 255]. Обобщить эти данные пока не представляется возможным.

1,1-Диборилалканы, полученные дигидроборированием алкинов, при действии избытка $HgCl_2$ в щелочи дают 1,1-ди(хлормеркур)алканы [256]. Из бис(диметоксиборил)метана можно получить смешанное бор-ртутное соединение [257]. Наличие соседнего атома бора ускоряет реакцию.

Действием $Hg(OAc)_2$ на алкенилдициклогексилбораны можно синтезировать алкенилртутные соли {схема (83)} [258]. Селективный перенос алкенильной группы осуществляется с сохранением конфигурации. Аналогично реагируют *В*-алкенильные производные катехолборана [259].



(83)

Галогениды таллия реагируют с арилдигидроксиборанами в водном растворе, давая в зависимости от соотношения реагентов моно- или диарилталлийгалогениды [260, 261]. При действии PbO на триалкилбораны при ≈80 °C получают R_4Pb с выходом более 40 % [249]. Эти реакции разработаны не столь подробно, как меркурирование, однако представляются весьма перспективными. Соли Cd и Zn реагируют с арилдигидроксиборанами в водных растворах, по-видимому, аналогично солям Hg, Tl и Pb, но образующиеся металлоорганические соединения сразу же гидролизуются (100 °C, H_2O), и продуктами реакции служат соответствующие углеводороды [262].

Некоторые органобораны можно использовать для синтеза органических соединений переходных металлов, например циклопентадиенилдиэтилборан реагирует с $FeCl_2$ с образованием ферроцена [100]. Аллилванадиевое соединение получено из триаллилборана и VCl_4 {схема (84)} [263]. Реакции борорганических соединений с солями некоторых других переходных металлов вначале приводят к соответствующим органическим производным металлов, которые неустойчивы и претерпевают дальнейшие превращения. Так, реакции триалкилборанов с солями серебра служит методом сдваивания органических групп, связанных с бором (см. разд. 14.3.5.4); промежуточными продуктами, возможно, являются органические соединения серебра.

$$(CH_2{=}CHCH_2)_3B + 3VCl_4 \longrightarrow 3CH_2{=}CHCH_2VCl_3 + BCl_3 \qquad (84)$$

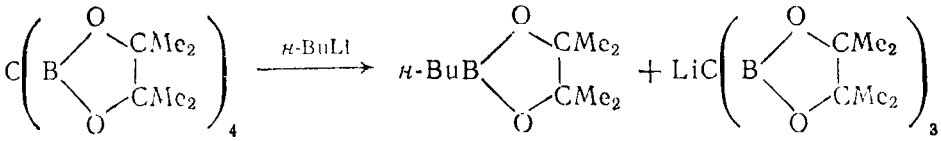
Соли электроположительных металлов групп Ia и IIa Периодической системы не реагируют с борорганическими соединениями. Однако органические производные этих и других электро-

положительных металлов в некоторых случаях обменивают органические группы с органоборанами; несколько примеров такого рода представлено на схемах (85)—(88) {соответственно по [264—267]} и (89) [164].

$$3Et_2Be + 2R_3B \longrightarrow 3R_2Be + 2BEt_3 \quad (85)$$

$$2(CH_2{=}CHCH_2)_3B + 3MMe_2 \longrightarrow 2Me_3B + 3(CH_2{=}CHCH_2)_2M \ (M = Zn, Cd) \quad (86)$$

$$(CH_2{=}CHCH_2)_3B + 3AlMe_3 \longrightarrow Me_3B + 3(CH_2{=}CHCH_2)AlMe_2 \quad (87)$$



(88)

$$R^1_3B + R^2_3Al \longrightarrow R^1_3Al + R^2_3B \quad (89)$$

Такие реакции можно использовать для синтеза многих классов металлорганических соединений, особенно когда соответствующие борорганические соединения легко доступны. Особого внимания заслуживают обменные реакции триорганилборанов с триорганилаланами {схема (89)} [164]. Равновесие быстро устанавливается при низкой температуре, и подбирая R^2 таким образом {R^2 = Me, Et на схеме (89)}, чтобы R^2_3B был летучим, можно удалять последний и получать R^1_3Al. Поскольку соединения алюминия гидролизуются значительно легче, чем соединения бора (см. разд. 14.3.3.2), комбинацию двух реакций (обмен-гидролиз) можно рассматривать как способ протолитического расщепления органоборанов. Важное значение этой реакции также и в том, что ее можно применять для получения алюминийорганических соединений из самых разнообразных органоборанов. Перенос радикалов от бора к алюминию в случае органоборанов с асимметрическим β-углеродным атомом протекает с сохранением асимметрии (наблюдается лишь незначительная рацемизация) [267а].

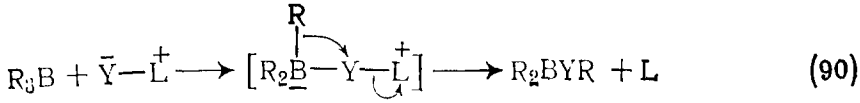
14.3.4. ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ С—С В РЕЗУЛЬТАТЕ НЕРАДИКАЛЬНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК

14.3.4.1. Общее обсуждение

Большинство реакций триорганилборанов, приводящих к образованию связей С—С, можно разделить на две группы: (а) реакции, включающие образование радикальных интермедиатов, и (б) реакции, сопровождающиеся внутримолекулярной миграцией органической группы от бора к электронодефицитному α-углеродному атому. Радикальные реакции рассмотрены в разд. 14.3.5, здесь же обсуждаются разнообразные процессы, имеющие формальное сходство с перегруппировкой Вагнера-Меервейна.

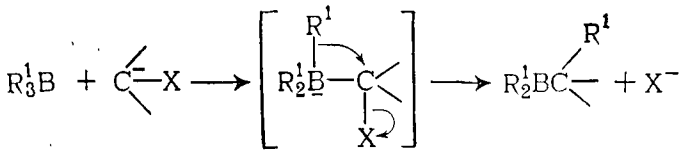
Характерной особенностью веществ, реагирующих с органоборанами по этому типу, является наличие нуклеофильного центра

(отрицательный заряд или неподеленная электронная пара) и уходящей группы или центра, которые каким-либо образом способны создавать дефицит электронов. Это нагляднее всего видно на примере реакций органоборанов с илидами {схема (90)} [268]. Нуклеофильный центр координируется с бором, образуя интермедиат с избытком электронов на боре и уходящей группой у соседнего атома. Перегруппировка сопровождается нейтрализацией зарядов и выгодна энергетически.

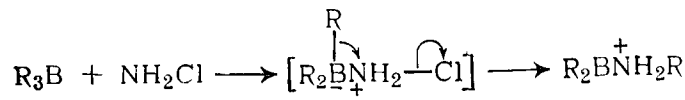


(90)

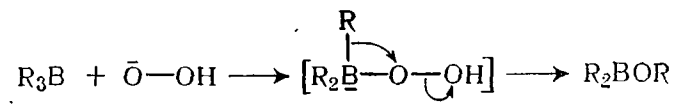
Илид $^{-}Y—L^{+}$ {схема (90)} может представлять собой $^{-}CH_2N^{+}Me_3$, $^{-}CH_2S^{+}Me_2$ и т. д.; гидролиз продукта перегруппировки приводит к органическому соединению RYH. Многие реакции такого типа находят широкое применение. Аналогичные перегруппировки протекают в тех случаях, когда уходящая группа L представляет собой не нейтральную молекулу, как в илидах, а стабильный анион, например галогенид {схема (91)}. К числу таких реагентов относятся α-галогенкарбанионы и другие частицы карбеноидного типа. Реакции с хлорамином {схема (92)} и гидропероксид-анионом {схема (93)}, рассматриваемые в разд. 14.3.3, по-видимому, протекают по тому же механизму. Добавим, что окисление посредством $Me_3N^{+}O^{-}$ (см. разд. 14.3.3) осуществляется аналогично реакциям с участием углеродных илидов.



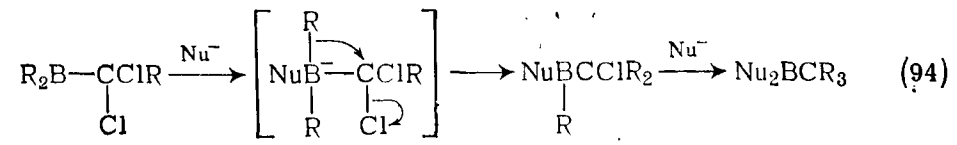
(91)



(92)



(93)



(94)

Анионы, генерируемые из α-галогенкарбонильных соединений, реагируют с R_3B по схеме (91); это удобный способ получения α-алкилированных карбонильных соединений.

Литийорганические соединения (карбеноиды), содержащие в α-положении несколько легко уходящих групп (например, $^{+}Li^{-}CCl_3$), способны к аналогичным превращениям, но в этом случае происходит несколько последовательных перегруппировок. Причина этого становится понятной, если рассмотреть структуру продукта, получающегося по реакции (91). В этом соединении один из заместителей трехкоординированного электронодефицитного бора имеет два атома галогена. В присутствии нуклеофила, способного координироваться с бором, происходит последующая перегруппировка {схема (94)}. Представляется, что некоторые вещества, присутствующие в реакционной смеси (возможно, LiCl, образующийся на первой стадии; эфир, используемый в качестве растворителя, или вода, добавляемая к реакционной массе) являются довольно сильными нуклеофилами, поскольку последующие перегруппировки протекают легко. Такие перегруппировки α-галогеналкилборанов можно индуцировать и добавлением других нуклеофилов.

Тригональные органобораны, содержащие в α-положении уходящую группу, становятся более восприимчивыми к перегруппировке при добавлении электрофила, способствующего отщеплению такой группы. Это наблюдается для α-галогенборанов, но большее значение имеет для соединений с плохо уходящими группами, например для α-(органилтио)органоборанов {схема (95)}.

$$R^1_2BCR^3R^4 \xrightarrow{E^+X^-} R^1BCR^1R^3R^4 + ESR^2 \qquad (95)$$
$$\quad\;\;|\qquad\qquad\quad\;\;|$$
$$\quad SR^2\qquad\qquad\;\; X$$

Много общего с рассматриваемыми процессами имеют перегруппировки четырехкоординационных органоборатов под действием электрофилов. В последние годы это направление развивалось чрезвычайно бурно (см. гл. 14.4). Сходство особенно заметно при сравнении реакций триалкилцианоборатов с электрофилами {первые стадии представлены на схеме (96)} и реакции триалкилборанов с изоцианидами {схема (97)}.

$$Na^+R_3\bar{B}C{\equiv}N \xrightarrow{E^+X^-} Na^+X^- + R_3\bar{B}{-}C{\equiv}\overset{+}{N}{-}E \longrightarrow [R_2B{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}{=}NE] \longrightarrow \qquad (96)$$

$$R^1_3\bar{B} + \bar{C}{\equiv}\overset{+}{N}R'' \longrightarrow R^1_3B{-}C{\equiv}\overset{+}{N}{-}R^2 \longrightarrow [R^1_2B{-}\overset{R^1}{\overset{|}{C}}{=}NR^2] \longrightarrow \qquad (97)$$

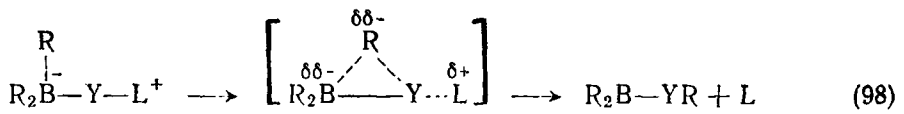
Реакции триорганилборанов с изоцианидами и с имеющим сходное электронное строение оксидом углерода ($^{-}C{\equiv}O^{+} \leftrightarrow :C{=}O$) относятся к тому же общему типу, что и реакции с илидами, за исключением того, что «уходящая группа» остается на месте после первой перегруппировки. Более того, образующиеся на первой стадии интермедиаты могут циклизоваться или димеризоваться, давая соединения с разделенными зарядами и способные к

дальнейшей перегруппировке. Подробности приведены ниже в соответствующих разделах.

Здесь следует сформулировать общий принцип перегруппировок органоборанов, которые рассмотрены в последующих разделах. Они характеризуются миграцией органической группы от (обычно) четырехкоординационного бора (с избыточной электронной плотностью) к электронодефицитному α-углероду. Дальнейшее поведение образовавшегося интермедиата определяется его строением.

Поскольку эти перегруппировки относятся к тому же общему типу превращений, что и перегруппировка Вагнера-Меервейна, для них характерно сохранение конфигурации мигрирующего центра, как это предсказывается правилами Вудварда-Гоффмана [269]. Это подтверждено на нескольких примерах. В других случаях, когда данные отсутствуют, по-видимому, разумно предположить, что сохранение стереохимии в общем также имеет место.

Между этими реакциями и перегруппировкой Вагнера-Меервейна, имеется, однако, существенное различие, связанное с селективностью миграции. В перегруппировке Вагнера-Меервейна способность к миграции падает в ряду: третичный алкил > вторичный алкил > первичный алкил [269а], тогда как для большинства перегруппировок органоборанов наблюдается обратный порядок, хотя известны исключения из этого правила. Такое положение можно понять, оценивая степень положительного заряда у центра миграции в ходе перегруппировки Вагнера-Меервейна; этот заряд лучше стабилизуется третичной группой. В то же время в перегруппировках органоборанов полный заряд перегруппировывающейся молекулы приближается к нулю, а мигрирующая группа в переходном состоянии несет частичный отрицательный заряд, особенно на ранней стадии образования переходного состояния {схема (98)}. Поэтому обратный порядок стабилизации заряда в переходном состоянии не является неоправданным с электронной точки зрения [269б].



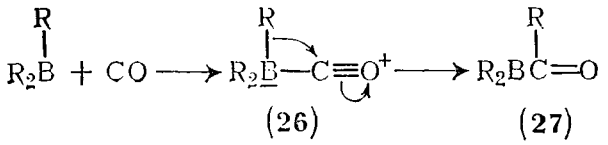
(98)

Реакции каждого типа подробно рассмотрены в следующих разделах. Порядок расположения разделов несколько произволен, однако он основан на необходимости дать подробный и всесторонний разбор тех реакций, которые представляют наибольший интерес для химика-органика.

14.3.4.2. Карбонилирование органоборанов

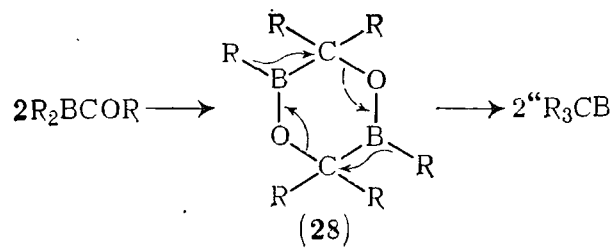
Реакция триалкилборанов с моноксидом углерода исследована достаточно подробно. «Карбонилирование» — это первая реакция органоборанов, протекающая с переносом более чем одной груп-

пы от одного атома бора к одному атому углерода и нашедшая широкое синтетическое применение. Поскольку этот процесс не имеет аналогии в химии металлорганических соединений, вполне естественно, что он явился объектом многочисленных исследований. Однако в последние годы для получения продуктов нескольких перегруппировок вместо карбонилирования довольно часто используют реакции цианоборатов с электрофилами (см. разд. 14.4.3.3) и триалкилборанов с $Cl_2(MeO)CLi$ (см. разд. 14.3.4.3). Нередко эти реакции более удобны в препаративном отношении и дают лучшие результаты, чем карбонилирование. Многое из того, что известно о карбонилировании, относится также и к этим реакциям. Поэтому информация, приведенная в этом разделе, имеет более широкий смысл.



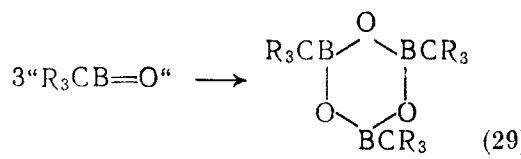
(99)

(26) (27)



(100)

(28)



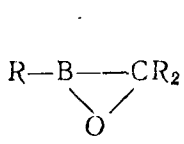
(101)

(29)

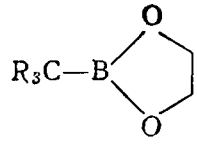
Карбонилирование рассмотрено в обзорах [49ж, 270, 270а]. Механизм реакции не установлен в деталях, но общий ход процесса (без участия дополнительных реагентов) приведен на схемах (99)—(101). По-видимому, первым интермедиатом служит комплекс (**26**), аналогичный комплексу боран-карбонил ($BH_3 \cdot CO$) [271]. Комплекс (**26**) неустойчив и перегруппировывается с образованием ацилдиалкилборана (**27**). Однако до сих пор ацилдиалкилбораны достоверно не идентифицированы (для дискуссии см. [272]); по-видимому, они также неустойчивы в условиях реакции и первыми выделяемыми продуктами являются соединения (28).

Образование (28) можно объяснить либо димеризацией (**27**) через B—O-взаимодействие, приводящее к интермедиату с разделенными зарядами, который способен претерпевать вторую перегруппировку, либо перегруппировкой (**27**) в оксаборинан (**30**), который затем димеризуется в стабильное соединение (28). В настоящее время нет данных, позволяющих сделать выбор между

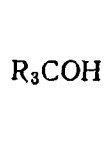
этими двумя путями. Непонятен также механизм образования тримерного конечного продукта (29) из димерного (28). При карбонилировании пространственно незатрудненных триалкилборанов все три перегруппировки осуществляются либо при ≈50 °С и высоком давлении, либо при 1 атм и ≈120 °С. Лучше всего реакцию вести в присутствии этиленгликоля, при этом получают



(30)

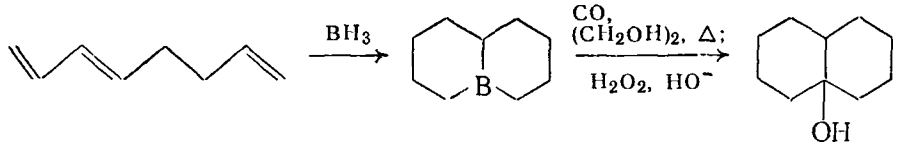


(31)



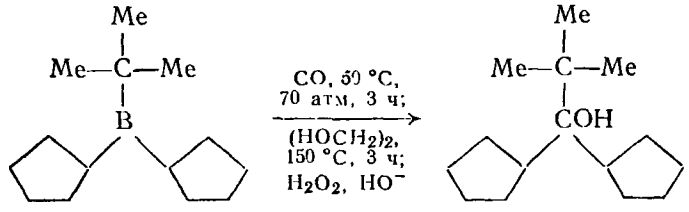
(32)

соединения (31). Последующее окисление (31) щелочным пероксидом водорода приводит к соответствующим третичным спиртам (32) с высоким выходом. Таким образом, карбонилирование представляет метод замены бора в триалкилборане на углерод с функциональной группой. В целом, комбинацию реакций, посредством которых с помощью бора конструируются циклические молекулы из ациклических, с реакцией замещения бора на углерод можно называть «сшиванием» и «заклепкой» [270]; пример такого процесса приведен на схеме (102). Поскольку все три миграции протекают внутримолекулярно, не происходит перекрещивания алкильных групп при карбонилировании различных органоборанов.



(102)

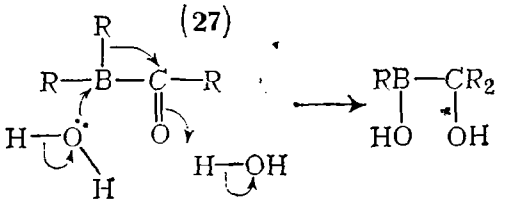
Карбонилирование пространственно затрудненных триалкилборанов необходимо проводить при повышенном давлении оксида углерода (обычно ≈70 атм). Так, в случае *трет*-бутилдициклопентилборана реакцию следует вести в две стадии: первую стадию — при высоком давлении (по-видимому, для ускорения первоначальной реакции с оксидом углерода) и вторую — при повышенной температуре (150 °С, вероятно, для полноты протекания перегруппировки). В этих условиях с высоким выходом получен соответствующий триалкилметанол {схема (103)} [273]. Реакция карбонилирования использована для превращения 1-бораадамантана в 1-гидроксиадамантан [128].



(103)

Хотя карбонилирование служит важным методом синтеза третичных спиртов, однако лабораторная процедура имеет ряд неудобств. Так, необходимо иметь специальное оборудование, обеспечивающее высокое давление и повышенную температуру реакции. Кроме того, возникает ряд проблем при обращении с моноксидом углерода, высоко токсичным газом, не имеющим цвета и запаха. К счастью, имеется два другие пути осуществления того же процесса. Один состоит в обработке триалкилцианоборатов электрофилами (см. разд. 14.4.3.3) [274], а другой — во взаимодействии триалкилборанов с дихлорметоксиметаном и сильным основанием (см. разд. 14.3.4.3) [49з]. В обоих случаях температура реакции значительно ниже и соответствующую реакцию можно вести в стандартной лабораторной стеклянной посуде. Несмотря на то, что реагенты токсичны, работать с ними значительно легче, чем с оксидом углерода. Вместе с тем, карбонилирование имеет одно преимущество: реакция протекает в нейтральных условиях (без сильных электрофильных или нуклеофильных реагентов), что особенно важно при использовании органоборанов с некоторыми функциональными группами.

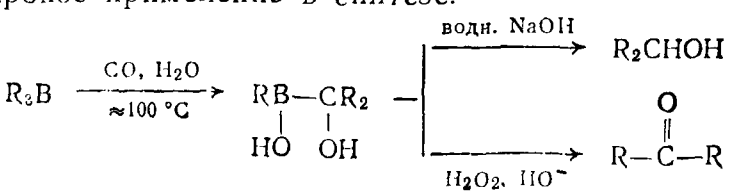
Карбонилирование можно остановить после миграции двух групп, если проводить реакцию в мягких условиях и в присутствии эквимольного количества воды [49ж, 270]. Небольшие количества натрия также, по-видимому, останавливают реакцию на этой стадии [275]. Вода ингибирует третью миграцию, но не ясно, реагирует ли она с (27) {схема (104)} или же просто гидролизует продукт двух миграций [оксабориран (30) или соединение (28)].



(27) (104)

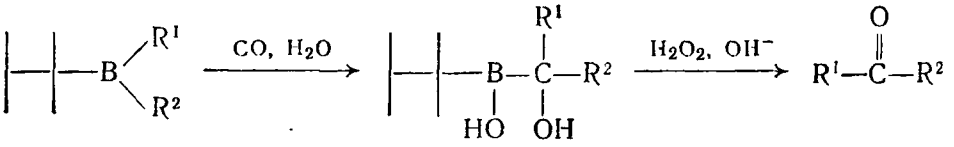
(33)

Каким бы ни был истинный механизм реакции, весьма вероятно, что новый образующийся интермедиат имеет строение (33). Этот довольно необычный органоборан легко гидролизуется водным гидроксидом натрия с образованием соответствующего вторичного спирта R_2CHOH. С другой стороны, его окисление в тщательно контролируемых условиях [276] щелочным пероксидом водорода приводит к кетонам {схема (105)}. Обе эти методики нашли широкое применение в синтезе.

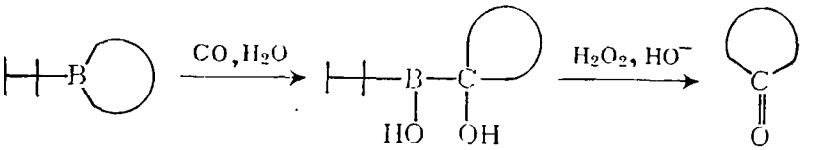


(105)

В этих условиях происходит перенос только двух из трех алкильных групп от бора к углероду; одна группа неизбежно теряется. Поскольку первичные и вторичные алкильные группы мигрируют гораздо легче третичных, для полного использования «ценных» алкильных групп применяют смешанные органобораны, имеющие «теряемую» третичную группу. И если учесть, что многие смешанные диалкилтексилбораны легко получить постадийным гидроборированием (см. гл. 14.2), то такая модификация карбонилирования позволяет синтезировать несимметричные {схема (106)} и циклические кетоны {схема (107)}, а также функциональные соединения, содержащие такие группы, как галоген, нитрильная или сложноэфирная группы, которые не затрагиваются в ходе процесса.

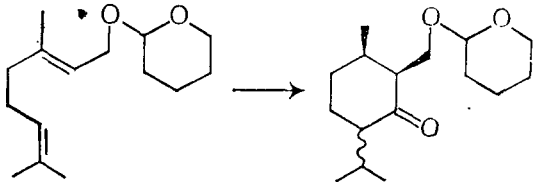


(106)



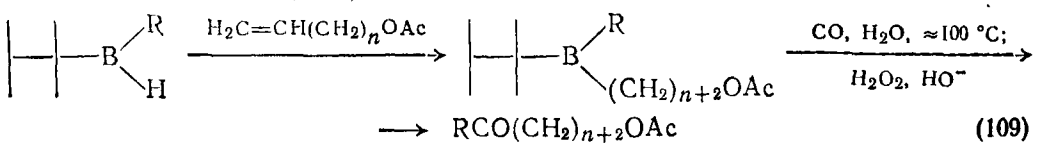
(107)

Для синтеза кетонов можно использовать цианоборатный метод [118], который в экспериментальном отношении проще и удобнее карбонилирования (см. разд. 14.4.3.3). Например, проведенное недавно сравнение двух методов на примере циклизации, представленной на схеме (108), показало, что в результате цианоборатной реакции получают около 80 % целевого продукта, а при карбонилировании — около 40 % [277].



(108)

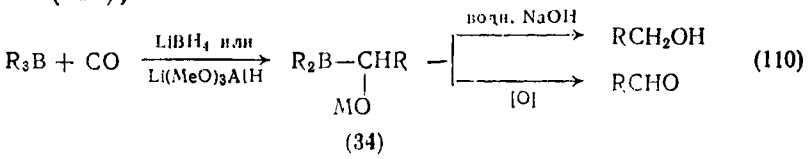
Карбонилирование с выходом к кетонам использовано недавно при синтезе ювабиона и эпиювабиона [279]. Его также можно рассматривать как часть общего метода мультигомологизации алкенов по схеме (109) [280].



$$\longrightarrow RCO(CH_2)_{n+2}OAc \qquad (109)$$

Еще один метод синтеза кетонов представляют реакции диалкил(метокси)боранов с анионом, генерируемым из дихлорметоксиметана [278].

Карбонилирование в присутствии комплексных гидридов металлов можно остановить и после переноса от бора к углероду только одной из трех алкильных групп. Интермедиат (27) восстанавливают до соединения типа (34), гидролиз которого приводит к первичному спирту, а осторожное окисление — к альдегиду {схема (110)}.

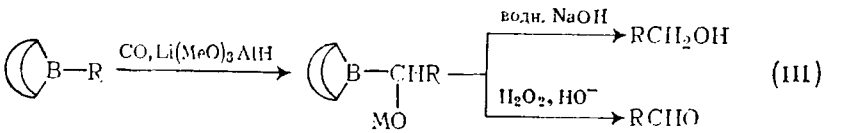


(110)

(34)

Присутствие гидрида не только позволяет остановить реакцию на этой стадии, но и ускоряет поглощение монооксида углерода, в силу чего карбонилирование можно проводить при 25—45 °С и атмосферном давлении. Ясно, что первая стадия {схема (99)} карбонилирования (а возможно, даже и вторая) обратима. Гидрид предотвращает протекание обратной реакции и, таким образом, сдвигает равновесие. Однако неизвестно, на какой стадии осуществляется гидридная атака. Как установлено, реагенты участвуют в реакции в соотношении 1 : 1 : 1 [$R_3B : CO : Li(MeO)_3AlH$]; выход альдегида или спирта достаточно высок (в расчете на одну группу), но при этом не используются две алкильные группы.

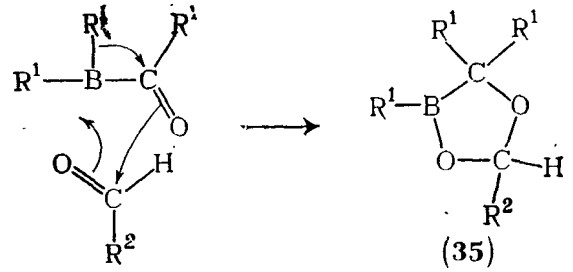
Проблему потери групп удается разрешить, используя селективность миграции различных алкильных групп. В частности, при карбонилировании 9-алкил-9-ББН в основном мигрирует 9-алкильная группа, а не циклическая, и применение этих соединений позволяет полностью утилизировать алкильные группы {схема (111)} [49ж].



(111)

Реакцию можно применить и для синтеза альдегидов, содержащих вторую функциональную группу, используя соответствующие функционализованные органобораны (например, полученные гидроборированием замещенных функциональных алкенов посредством 9-ББН). В таких случаях целесообразно использовать менее сильный восстановитель $Li(Me_2CO)_3AlH$, который не затрагивает такие функциональные группы как сложноэфирная или нитрильная. Показано, что миграция первой алкильной группы (при синтезе альдегидов или первичных спиртов) протекает с сохранением конфигурации. Принято считать, что то же самое имеет место и при двух последующих миграциях (синтез кетонов и третичных спиртов), но это не доказано.

И, наконец, карбонилирование в присутствии альдегидов приводит к замещенным 1,3,4-диоксабороланам (35) {схема (112)} [281]. По-видимому, реакция включает 1,3-диполярное циклоприсоединение интермедиата (27) к альдегиду. Соединения типа (35) гидролизуются водным гидроксидом натрия с образованием вторичных спиртов R_2CHOH, а при нагревании с водой подвергаются третьей перегруппировке [281].

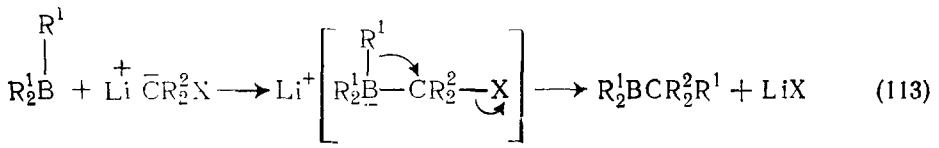


(35) (112)

Таким образом, посредством карбонилирования можно получать альдегиды, кетоны, первичные, вторичные и третичные спирты, хотя некоторые из этих веществ удобнее получать (из органоборанов в том числе) другими путями. Изучение именно этой реакции открыло новые важные принципы, позволившие еще выше оценить значение триорганилборанов как синтетических реагентов.

14.3.4.3. Реакции с анионами, генерируемыми из галоформов, α-галогенкарбонильных соединений и родственных веществ*

Триорганилбораны реагируют с различными анионами («карбеноидами»), имеющими в α-положении такие электроотрицательные заместители, как галоген или алкоксид, по схеме (113).

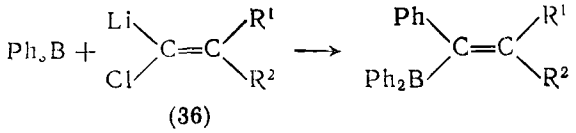


(113)

До сих пор не описано ни одной реакции с простым незамещенным галогенметиллитиевым соединением. В то же время известно, что трифенилборан реагирует с соединениями типа (36) в целом по схеме (113), давая продукты с обращением конфигурации винильного углерода {схема (114)} [282]. Последующее гидролитическое отщепление бора приводит к замещенным алкенам. Аналогично протекает реакция 1-литий-1-метоксиэтилена с триалкилборанами, но в этом случае первоначально образующиеся алкенилдиалкилбораны под действием кислоты легко претерпевают последующую перегруппировку. Эта реакция служит ме-

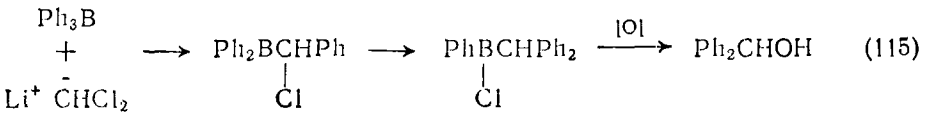
* См. [49з, и, 281а].

тодом получения 1,1-диалкилэтанолов (после окисления) [283].



(114)

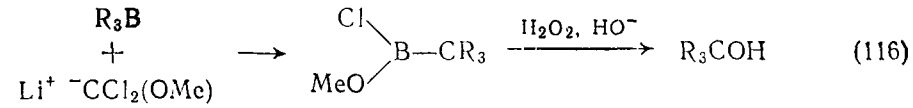
(36)



(115)

При взаимодействии дихлорметиллития и трифенилборана протекают две последовательные перегруппировки {схема (115)} [282] (см. также разд. 14.3.4.4). Подобным образом осуществляется первая стадия реакции триалкилборанов с бис(фенилтио)метиллитием (см. разд. 14.3.4.5).

К сожалению, реакция (115) не получила дальнейшего развития и пока не стала общим синтетическим методом. Аналогичные реакции триалкилборанов с анионами из галоформов и родственными частицами включают три последовательные перегруппировки и приводят к продуктам, которые легко окисляются до третичных спиртов. Так, реакция с анионом, генерируемым *in situ* из дихлорметилметилового эфира при действии пространственно затрудненного алкоксида лития, лежит в основе метода {схема (116)} прямого замещения бора функционализованным углеродом [284]. Этот метод дополняет карбонилирование (см. разд. 14.3.4.2) или цианоборатную реакцию (см. разд. 14.4.33), с помощью которых можно также получать третичные спирты. Хотя для реализации реакции необходимо присутствие сильного основания, она протекает при значительно более низких температурах (ниже 25 °C), чем карбонилирование. Миграцию третичных алкильных групп (без их изомеризации) можно вызвать незначительным изменением условий эксперимента [285].

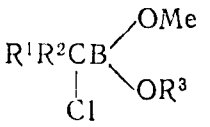


(116)

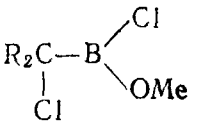
Пространственно затрудненные борсодержащие интермедиаты, образующиеся в ходе этих реакций, иногда трудно окисляются. Это, в частности, наблюдалось в случае продукта реакции аниона, генерируемого действием на хлордифторметан триэтилметоксида лития [286].

Аналогичная реакция дихлорметилметилового эфира с алкоксидиалкилборанами служит методом синтеза кетонов [278], в том числе такого трудно доступного соединения, как бицикло[3.3.1]нонанон-9, который получают из соответствующего эфира с пространственно затрудненной алкоксигруппой [287]. В некоторых случаях можно выделить промежуточные α-хлоралкил(диалкокси)бораны (37), и эту реакцию можно рассматривать как

новый метод их получения [288]. Аналогичные продукты (38), образующиеся в результате реакции аниона дихлорметилметилового эфира с диалкилхлорборанами, при действии окислителей дают кетоны (R_2CO), а при обработке $AgNO_3$ — алкены [289]; последняя реакция включает, вероятно, перегруппировку промежуточного карбениевого иона, после чего следует отщепление бора.

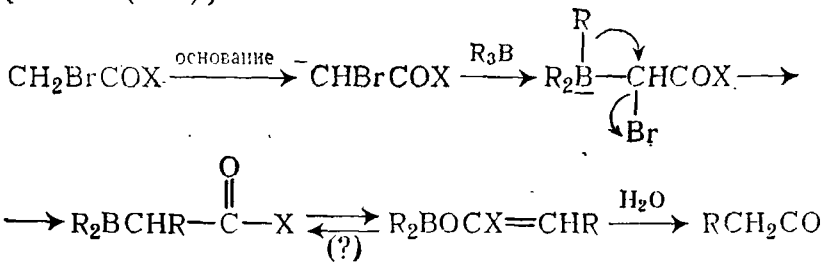


(37)



(38)

Анионы, генерируемые из α-галогенкарбонильных и родственных соединений, реагируют с триорганилборанами [49а, 281а]; механизм этих реакций, по-видимому, аналогичен приведенному выше {схема (117)}.



(117)

Легче всего реакции идут в случае эфиров α-галогенуксусной кислоты. Соответствующий анион готовят *in situ* из этилбромацетата или -хлорацетата и *трет*-бутоксида калия в *трет*-бутаноле в присутствии триалкилборана при 0 °С. При этой температуре реакция протекает мгновенно; последующий гидролиз с высоким выходом, считая на одну алкильную группу исходного триалкилборана, приводит к эфирам высших карбоновых кислот {схема (118)} [290].

$$R_3B + BrCH_2CO_2Et \xrightarrow[H_2O]{Me_3CO^-,\ Me_3COH;} RCH_2CO_2Et \qquad (118)$$

Аналогично, из этилдигалогенацетатов получают эфиры α-галогенкарбоновых кислот {схема (119)} [291]; при использовании 2 моль-экв триалкилборана и 2 моль-экв основания образуются этилдиалкилацетаты {схема (120)}. Диалкилирование пространственно затрудненными (например, вторичными) триалкилборанами протекает труднее и выход понижается. Реакцию можно проводить постадийно, используя два различных триалкилборана, что позволяет получать смешанные диалкилацетаты $R^1R^2CHCO_2Et$ [291].

$$R_3B + Br_2CHCO_2Et \xrightarrow[H_2O]{Me_3CO^-,\ Me_3COH;} RCHBrCO_2Et \qquad (119)$$

$$2R_3B + Br_2CHCO_2Et \xrightarrow[H_2O]{2Me_3CO^-,\ Me_3COH;} R_2CHCO_2Et \qquad (120)$$

В случае 9-алкил-9-ББН селективно мигрирует алкильная группа; эту реакцию можно использовать для более полной утилизации «ценных» алкильных групп; реакция протекает легче, чем с более пространственно затрудненными три-*втор*-алкилборанами, например трициклогексилбораном, и потому при диалкилировании лучше использовать производные 9-ББН. Существенно, что алкилирование идет с сохранением конфигурации мигрирующего центра [292].

2,6-Ди-*трет*-бутилфеноксид калия — более мягкое основание, чем *трет*-бутоксид, и не столь легко реагирует с простыми кетонами и нитрилами. Это соединение применяют при синтезе метилкетонов {схема (121)} [293], нитрилов {схема (122)} [294], α-галогеннитрилов {схема (123)} [295] и диалкилацетонитрилов {схема (124)} [295]. Используя реакции (124), (125), можно постадийно ввести две различные вторичные алкильные группы; этот метод получения диалкилуксусных кислот имеет определенные преимущества по сравнению с малоновым синтезом.

$$R^1_2B{-}R^2 \xrightarrow{BrCH_2COMe} R^2CH_2COMe \quad (121)$$

$$R^1_2B{-}R^2 \xrightarrow{ClCH_2CN} R^2CH_2CN \quad (122)$$

$$R^1_2B{-}R^2 \xrightarrow{Cl_2CHCN} R^2CHClCN \quad (123)$$

$$R^1_2B{-}R^2 \xrightarrow{Cl_2CHCN} R^2_2CHCN \quad (124)$$

$$R^1_2B{-}R^2 \xrightarrow{R^3CHClCN} R^2R^3CHCN \quad (125)$$

Таким способом можно получать некоторые производные малоновой кислоты, например замещенные динитрилы {схема (126)} [296] и производные α-цианоуксусной кислоты; в последнем случае удовлетворительные результаты получаются при использовании органоборанов с пространственно незатрудненными алкильными группами {схема (127)} [296].

$$R_3B + BrCH(CN)_2 \longrightarrow RCH(CN_2) \quad (126)$$

$$R_3B + BrCH(CN)CO_2Et \longrightarrow RCH(CN)CO_2Et \quad (127)$$

Реакция триалкилборанов с этиловым эфиром 4-бромкротоновой кислоты приводит к смещению двойной связи в продукте {схема (128)}, который в основном (≈79 %) является (*E*)-изомером [297]. В настоящее время нельзя сказать точно, на какой стадии происходит сдвиг двойной связи. Он может происходить при гидролизе [297], но более вероятно, что образующийся вначале продукт алкилирования перегруппировывается с образованием диен(оксиалкил)борного соединения типа (**38a**), гидролиз которого дает эфир непредельной кислоты (ср. [298]).

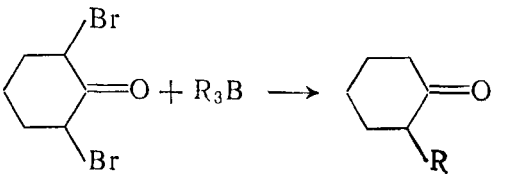
$$BrCH_2CH{=}CHCO_2Et \xrightarrow{R_3B} RCH{=}CHCH_2CO_2Et \quad (128)$$

$$RCH{=}CHCH{=}C(OEt)OBR_2$$

(38a)

Алкилирование циклических кетонов, таких как 2-бромциклопентанон и 2-бромциклогексанон, рекомендуют проводить с использованием в качестве основания триэтилметоксида калия $Et_3CO^-K^+$ или *трет*-бутоксида калия, а не ди-*трет*-бутилфеноксида [299], хотя выходы 2-алкилциклоалканонов ниже, чем в случае ациклических соединений, возможно из-за медленного протекания реакции. Из кинетических данных следует, что миграция алкильной группы является стадией, определяющей скорость этой реакции. Полученные данные согласуются с механизмом, приведенным на схеме (117) [299].

Одним из главных побочных продуктов алкилирования 2-бромциклогексанона является циклогексанон. Еще в большей степени восстановление протекает при алкилировании 2,6-дибромциклогексанона. При использовании 2 моль-экв соответствующего основания в отдельных случаях удается провести моноалкилирование-моновосстановление {схема (129)}, однако реакция не носит общего характера и находит ограниченное применение [300].



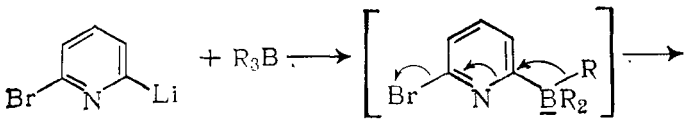
(129)

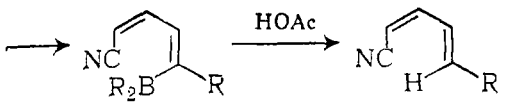
Индуцируемые основаниями реакции α-бромсульфонильных соединений с триалкилборанами представляют удобный метод алкилирования сульфонильных соединений {схема (130)} [301]. Полагают, что механизм реакции аналогичен механизму алкилирования α-бромкарбонильных соединений.

$$R_3B + BrCH_2SO_2Y \xrightarrow{Me_3CO^-} RCH_2SO_2Y \qquad Y = Alk,\ AlkO,\ Alk_2N \qquad (130)$$

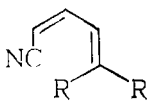
К рассматриваемым здесь реакциям следует отнести также две реакции с участием галогенсодержащих анионов и одну — с участием α-алкокси-аниона. Так, реакция триалкилборанов с литийпропаргилхлоридом представляет удобный способ синтеза алленов {схема (131)} [302]. Реакция 2-бром-6-литийпиридина с триалкилборанами служит стереоспецифическим методом получения трех типов непредельных нитрилов {схемы (132)—(133)} [303], а из 2-литийфурана можно получать ненасыщенные диолы {схема (134)} [304].

$$R_3B + LiC{\equiv}CCH_2Cl \longrightarrow R_2B{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}Cl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R_2B{-}CR{=}C{=}CH_2 \underset{}{\overset{(?)}{\rightleftharpoons}} R_2BCH_2C{\equiv}CR \xrightarrow{HOAc} RCH{=}C{=}CH_2 \qquad (131)$$

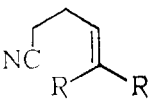




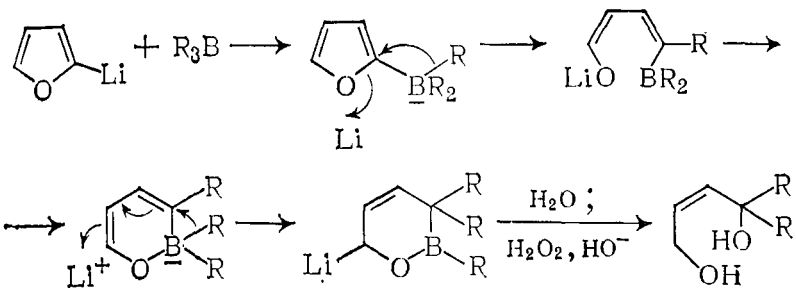
(132)



(132a)



(133)



(134)

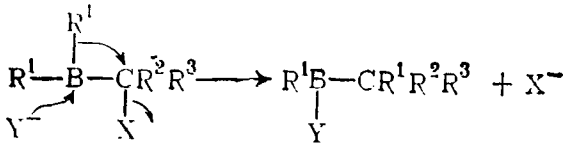
Известно большое число реакций, механизм которых подобен механизмам реакций, описанных в данном разделе; к ним относятся перегруппировки «стабильных» α-галогенборных соединений и их аналогов, протекающие под действием нуклеофильных реагентов. Эти реакции обсуждаются в последующих разделах.

14.3.4.4. Перегруппировки α-галогенорганоборанов и родственных соединений*

В предыдущем разделе рассмотрены реакции триорганилборанов с α-галогенкарбанионами. После первоначальной координации аниона с бором происходит перегруппировка, сопровождающаяся замещением галогена. В случае некоторых четырехкоординационных боратов такие перегруппировки индуцируются электрофилами (см. разд. 14.4.3). Третий способ создания необходимого для перегруппировки электронного распределения состоит в добавлении нуклеофила к органоборану, имеющему уходящую группу (например, галоген) в α-положении {схема (135)}. Этот третий способ и рассмотрен в настоящем разделе. Он позволяет

* См. [49к, 304а].

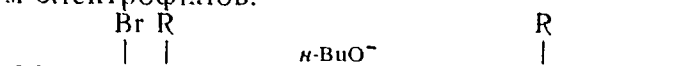
осуществить ряд полезных синтетических реакций.



(135)

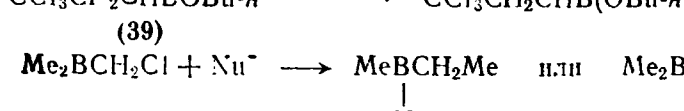
Образование продуктов аномального строения при гидроборировании 1-хлоралкенов можно объяснить переносом водорода (от бора к углероду) и хлора (от углерода к бору) в промежуточном α-хлоралкилборане [305]. Аналогичный перенос алкильной группы отмечен при обработке соединения (39) бутоксид-ионом {схема (136)} [306].

Такая перегруппировка протекает при действии на диметилхлорметилборан относительно «жестких» нуклеофилов (Me_2NH, MeOH, H_2O, N_3^-), тогда как с «мягкими» нуклеофилами идет замещение хлора без перегруппировки {схема (137)} (307]. Перегруппировки α-галогенорганоборанов [308] протекают также под действием электрофилов.



(136)

(39)



(137)

Для использования этих реакций в качестве синтетических методов необходимо иметь подходящий универсальный способ синтеза α-галогенорганоборанов. Известно два общих метода получения этих соединений: первый состоит в бромировании триалкилборанов, второй — в гидроборировании галогеналкенов или галогеналкинов посредством диалкилборанов. Последний способ обычно применяют только в случае галогеналкинов, поскольку насыщенные α-броморганобораны удобнее получать бромированием.

Бромирование триалкилборанов подробно рассмотрено в разд. 14.3.3.4. Реакцию можно проводить в присутствии метоксид-иона; без добавления нуклеофила она идет медленно. В нейтральной среде реакция идет по радикально-цепному механизму; на первой стадии образуется соответствующий α-броморганоборан и HBr {схема (138)}. Если образующийся HBr удалять при пониженном давлении по мере его образования, то получается α-броморганоборан, который при обработке нуклеофилом, таким как вода или гидроксид-ион, перегруппировывается. Если бромирование проводить в двухфазной системе в присутствии воды, то образующийся HBr быстро удаляется, переходя в водную фазу; тем самым предотвращается его взаимодействие с α-бромированным продуктом, а вода одновременно вызывает перегруппировку {схема (139)} [49к, 304а]. Скорость бромирования-перегруппировки существенно возрастает при облучении УФ-светом.

$$(R_2CH)_3B \xrightarrow{Br_2} (R_2CH)_2BCBrR_2 + HBr \qquad (138)$$

$$(R_2CH)_3B \xrightarrow[h\nu]{Br_2,\ H_2O} R_2CHBCR_2CHR_2 \xrightarrow{[O]} R_2CHCR_2 \qquad (139)$$

По схеме (139) бромирование идет только в случае три(*втор*-алкил)боранов и только при использовании 1 моль-экв брома. Второй моль-экв брома реагирует по единственному оставшемуся α-водороду (относительно бора), после чего происходит вторая перегруппировка. Эта реакция используется для получения высокоразветвленных третичных спиртов {схема (140)} [49к, 304а]. Для индуцирования перегруппировки применяют водный NaOH.

$$R_2CHBCR_2CHR_2 \xrightarrow[h\nu]{Br_2,\ HO^-} CR_2CHR_2 \xrightarrow{[O]} R_2C(OH)CR_2CHR_2 \qquad (140)$$

При бромировании три(*перв*-алкил)боранов в тех же условиях происходят две миграции даже при использовании 1 моль-экв брома. Для полноты превращения необходимо брать 2 моль-экв брома; таким путем (с последующим окислением) можно получать третичные спирты различного типа {схема (141)}.

Бромирование три(*перв*-алкил)боранов в отсутствие воды позволяет получать либо монобромированные продукты (1 моль Br_2), либо α,α-дибромированные продукты (2 моль Br_2), которые затем перегруппировываются и окисляются до вторичных или третичных спиртов {ср. схему (140)}. Эти реакции интересны в синтетическом отношении {схема (142)} [49к]. Первоначальное

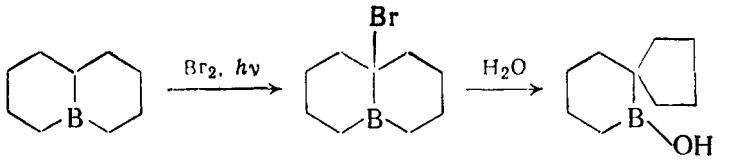
$$(RCH_2)_3B \xrightarrow[h\nu]{Br_2,\ H_2O} (RCH_2)_2BCHR(Br) \longrightarrow RCH_2BCHR(HO)CH_2R \xrightarrow{Br_2} RCH_2B(HO)CR(Br)CH_2R \longrightarrow (HO)_2BCR(CH_2R)CH_2R \xrightarrow{[O]} RC(CH_2R)_2OH \qquad (141)$$

$$(RCH_2)_3B \xrightarrow[h\nu]{1\text{ моль }Br_2} (RCH_2)_2BCHR(Br) \xrightarrow{H_2O} RCH_2BCHR(HO)CH_2R \xrightarrow[HO^-]{H_2O_2} RCH_2CHR(OH) \qquad (142)$$

$$(RCH_2)_3B \xrightarrow[h\nu]{2\text{ моль }Br_2} RCH_2B(CHBrR)_2 \xrightarrow{H_2O} (HO)_2BCHRCH_2R \xrightarrow[HO^-]{H_2O_2} RCH_2CHRCHR(OH)$$

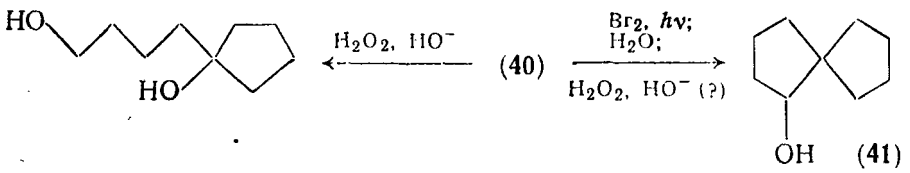
α-бромирование удобно (альтернативно) проводить действием *N*-бромсукцинимида.

Интересно отметить, что третичный водородный атом изопропильной группы в 9-изопропил-9-ББН замещается бромом в 600 раз быстрее, чем третичный водородный атом в 2-метилпропане [310]. Третичные атомы водорода кольца в молекуле 9-изопропил-9-ББН атакуются труднее, чем в изопропильной группе, однако в случае 9-метокси-9-ББН происходит замещение с последующей перегруппировкой, в результате чего образуется бициклооктилборное соединение [311]. Бромирование бораполициклов с последующей перегруппировкой служит удобным методом получения сложных циклических продуктов {например, по схемам (143), (144)} [311].



(143)

(40)

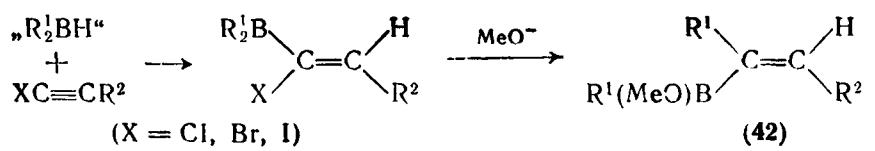


(144)

Несмотря на отсутствие данных, весьма вероятно, что бромирование таких соединений, как **(40)**, с последующей перегруппировкой должно приводить к спиросоединениям, например **(41)**; этот способ существенно отличается от любого другого метода получения таких труднодоступных веществ.

Если необходимо провести связывание (сшивание) только двух групп, присоединенных к бору в нециклическом триалкилборане, то теряется одна алкильная группа. Этого можно избежать, используя диалкил(тексил)бораны [312], диалкил(гидрокси)бораны [313] или диалкил(метокси)бораны. *B*-Алкоксиборацикланы применяют для получения циклических соединений с меньшим размером цикла [314].

Подобные перегруппировки происходят и с диалкил(α-бромалкенил)боранами, но последние удобнее получать гидроборированием 1-галогеналкинов диалкилбораном (схема 145). Для осуществления перегруппировки [315] необходимо также использовать более сильный нуклеофил, чем вода (обычно метоксид).

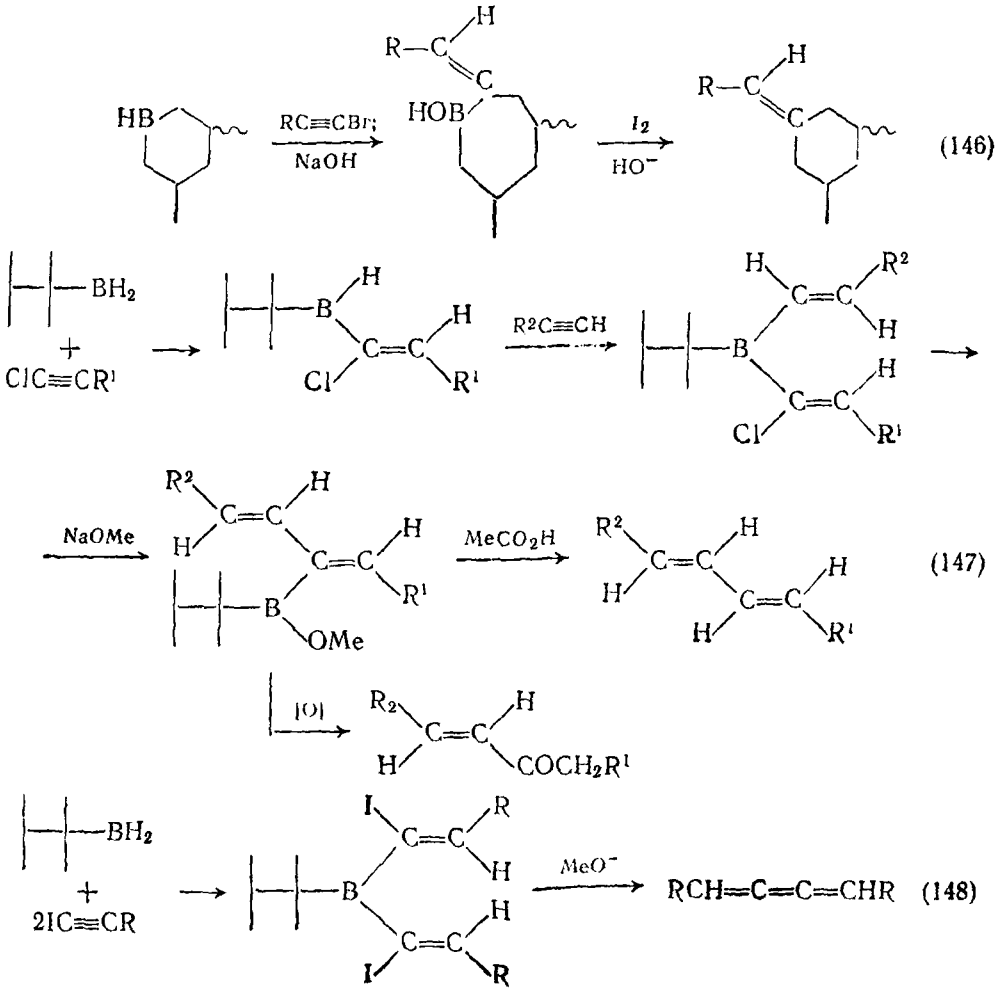


(145)

(42)

Протолитическое расщепление соединений типа (42) карбоновыми кислотами, идущее с сохранением конфигурации, приводит к алкенам; их окисление дает кетоны; кроме того, алкенилборные соединения можно использовать для других превращений. На схеме (146) приведена серия реакций, посредством которых удается осуществить внедрение алкилиденового фрагмента на место бора [316]: гидроборирование бромацетилена, обработка основанием и последующее иодирование алкенилборана (см. раздел 14.3.4.8).

В качестве гидроборирующего агента в таких реакциях использовали алкил(тексил)бораны [317]. С применением α-галоидалкенилборанов осуществлен стереоспецифический синтез (*E*,*E*)-1,3-диенов, получены α,β-непредельные кетоны {схема (147)} [318], а также 1,2,3-триены {схема (148)} [319].



Конечной стадией схемы (148) является, по-видимому, β-элиминирование борсодержащей группы и иода. Такое β-элиминирование часто наблюдается и в случае других β-замещенных орга-

нобораноп. Известны также реакции γ-элиминирования, приводящие к циклопропильным соединениям. Эти реакции до некоторой степени аналогичны реакциям, обсуждаемым в этом разделе, но лучше их рассматривать отдельно, что и сделано в разд. 14.3.7.7. Реакции алкенилборанов с галогенами также близки по своей природе реакциям, обсуждавшимся выше; им посвящен разд. 14.3.4.8.

14.3.4.5. Перегруппировки α-тиоорганоборанов

Образование необычных продуктов при гидроборировании α- и β-(фенилтио)стиролов обусловлено α-переносом — перемещением фенилтиогруппы от α-углеродного атома к бору и водорода от бора — на месте этой группы [320]. В этом отношении α-(органилтио)органилбораны похожи на α-галоген- или α-алкоксиорганобораны, также склонные к перегруппировке. Однако из имеющихся данных следует, что у α-тиоорганилборанов эта тенденция, по-видимому, выражена слабее и для осуществления перегруппировки обычно используется какой-либо другой метод. Легко претерпевают перегруппировку продукты реакций триалкилборанов с сульфониевыми [321] или оксосульфониевыми [268] илидами; при этом образуются новые триалкилбораны, окисление которых приводит к спиртам, содержащим на один атом углерода больше, чем в радикале исходного органоборана {например, по схеме (149)} [268]. Реакции с илидами обсуждаются далее в разд. 14.3.4.9.

$$\overset{-}{C}H_2\overset{+}{S}(O)Me_2 \xrightarrow{R_3B} R_3B\overset{-}{C}H_2\overset{+}{S}(O)Me_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Me_2SO + R_2BCH_2R \xrightarrow{[O]} RCH_2OH \qquad (149)$$

К сожалению, в тех случаях, когда перегруппировки этого типа протекают легко, возникает проблема, связанная с тем, что вновь образующийся триалкилборан реагирует далее с илидом, и такой процесс не всегда удается предотвратить. Эту проблему удается разрешить, используя α-тиокарбанионы с плохо уходящей группой, которые образуют стабильные органобораты. При последующей обработке электрофилом происходит перегруппировка {схемы (150) [322] и (151) [323]}. Эти реакции подробно рассмотрены в разд. 14.4.3.

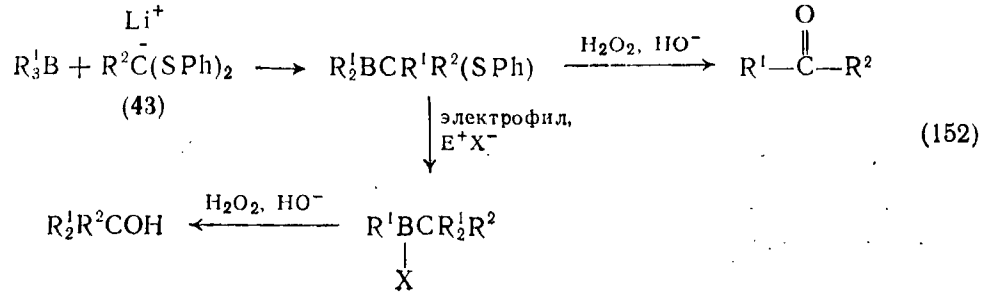
$$^-CHPh(SAr) \xrightarrow{R_3B} R_3B\overset{-}{C}HPh(SAr) \xrightarrow{CuI} R_2BCHRPh \xrightarrow{HO^-} PhCH_2R \qquad (150)$$

$$^-CH_2SMe \xrightarrow{R_3B} R_3B\overset{-}{C}H_2SMe \xrightarrow[-Me_2S]{MeI} R_2BCH_2R \xrightarrow{[O]} RCH_2OH \qquad (151)$$

Стабильные бораты этого типа образуются при обработке триалкилборанов 2-литий-1,3-дитианом [324]; они также перегруппировываются под действием электрофилов.

В синтетическом отношении более интересны реакции с 1-литий-1,1-бис(фенилтио)алканами (**43**) [324—326]. В этих реакциях

перегруппировка путем миграции одной алкильной группы от бора к углероду идет без добавления электрофилов {схема (152)}; при этом образуются сравнительно стабильные α-(фенилтио)органобораны [325], окисление которых приводит к несимметричным кетонам.



(152)

Миграция второй группы легко протекает при действии подходящего электрофила ($HgCl_2$, FSO_3Me); последующее окисление приводит к соответствующему третичному спирту (схема 152) [324, 326]. Эти реакции, приводящие к кетонам и третичным спиртам, напоминают процессы карбонилирования и цианидирования органоборанов, а также реакции органоборанов с анионами, генерируемыми из галоформов. Следует подчеркнуть, однако, что реакции с α-тиоанионами отличаются тем, что при синтезе кетонов и третичных спиртов алкильные группы поступают из разных источников — одна из α-тиосоединения и одна или две — из R_3B.

Указанные процессы имеют важное синтетическое значение, однако у них есть два ограничения. Реакции таких пространственно затрудненных триалкилборанов, как дициклопентилтексилборан, с (**43**, $R^2 = Pr$-*н*) {схема (152)} протекают с низким выходом, хотя с (**43**, $R^2 = H$) альдегиды и вторичные спирты получаются легко даже из таких пространственно затрудненных боранов [324, 325]. Второе ограничение связано с тем, что используется только одна или две алкильные группы R_3B. В некоторых случаях [324, 327] (дициклопентилтексилборан при $R^2 = H$, ди-*н*-октилтексилборан при $R^2 = Pr$-*н*, 9-алкил-9-ББН при $R^2 = Me$) преимущественно мигрирует пространственно менее затрудненная группа; в то же время в реакциях с другими смешанными триалкилборанами наблюдается конкурентная миграция всех групп и получается смесь продуктов [324]. Некоторые из этих проблем, по-видимому, решаются при использовании литиевых производных бензо-1,3-дитиола [327а].

Реакции этоксикарбонил- или диэтиламинокарбонилзамещенных сульфоний-илидов с триалкилборанами и трифенилбораном приводят к сложным эфирам и амидам высших кислот {наращивание радикала R на два углеродных атома, схема (153)} [328] и протекают аналогично реакциям триалкилборанов с α-диазокарбонильными соединениями (см. разд. 14.3.4.6) или аниона-

ми, генерируемыми из α-галогенкарбонильных соединений (см. разд. 14.3.4.3).

$$Me_2\overset{+}{S}\overset{-}{C}HCOX \xrightarrow{R_3B} [R_2BCHRCOX] \longrightarrow R_2BOC(X)=CHR \xrightarrow{H_2O} RCH_2COX \quad (153)$$

$(X = OEt, NEt_2)$

Илид $Me_2S^+{-}CHSiMe_3$ реагирует аналогично [329].

14.3.4.6. Реакции с диазосоединениями

При действии многих соединений бора диазометан дает полиметилен [330]. Полимеризация протекает, вероятно, путем серии миграций, подобных описанным в предыдущем разделе; для синтетических целей этот метод непригоден. Аналогичные реакции с участием алкилазидов рассмотрены в разд. 14.3.3.5. Реакции α-диазокарбонильных соединений с органоборанами протекают с элиминированием N_2 и служат удобным общим методом введения алкильных (и арильных) групп в α-положение к карбонильной группе {схема (154)} [331].

$$\overset{+}{N_2}\overset{-}{C}HCOMe \xrightarrow[-N_2]{R_3B} [R_2BCHRCOMe] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R_2BOC(Me)=CHR \xrightarrow{H_2O} RCH_2COMe \quad (154)$$

Реакции пространственно незатрудненных триалкилборанов с диазопропаноном {схема (154)} идут при комнатной температуре; пространственно затрудненные соединения реагируют в ТГФ только при кипячении, но и после этого выходы обычно низки. Только одна алкильная группа молекулы триалкилборана используется в реакциях с диазокарбонильными соединениями.

Аналогично протекают реакции с диазоацетонитрилом {схема (155)} [332], этилдиазоацетатом {схема (156)} [332] и диазоацетальдегидом {схема (157)} [333], приводящие к соответствующим нитрилам, альдегидам и эфирам органических кислот.

$$R_3B + N_2CHCN \longrightarrow RCH_2CN \quad (155)$$

$$R_3B + N_2CHCO_2Et \longrightarrow RCH_2CO_2Et \quad (156)$$

$$R_3B + N_2CHCHO \longrightarrow RCH_2CHO \quad (157)$$

Бис(диазо)дикетоны подвергаются диалкилированию, при этом получаются симметрично замещенные дикетоны {схема (158)} [334]. Триалкинилбораны {схема (159)} [335] и триаллилбораны {схема (160)} [336] также реагируют с этилдиазоацетатом; последняя реакция (160) протекает без аллильной перегруппировки.

$$2R_3B + N_2CHCO(CH_2)_nCOCHN_2 \longrightarrow RCH_2CO(CH_2)_nCOCH_2R \quad (158)$$

$$(RC{\equiv}C)_3B + N_2CHCO_2Et \longrightarrow RC{\equiv}CCH_2CO_2Et \quad (159)$$

В случае 9-алкил-9-борабицикло[3.3.1]нонанов преимущественно мигрируют углеродные атомы цикла, а не алкильная группа [337, 338]. Поэтому их применение не решает проблемы полного использования алкильных групп. В случае В-алкенил-9-ББН имеет место конкурентная миграция двух групп [337]; алкенильная группа мигрирует от бора к углероду с сохранением конфигурации.

$$(R^1CH{=}CR^2CH_2)_3B + N_2CHCO_2Et \longrightarrow R^1CH{=}CR^2CH_2CH_2CO_2Et \quad (160)$$

Проблему полного использования алкильных групп удалось разрешить, применяя арил- и алкилдихлорбораны. Их реакции с этилдиазоацетатом идут при низкой температуре и приводят к сложным эфирам с выходом 50—100 % {схема (161)} [339]. По-видимому, арилдихлорбораны реагируют более гладко, чем их алкильные аналоги. Аналогично реагируют диалкилхлорбораны [340].

$$RBCl_2 + N_2CHCO_2Et \longrightarrow RCH_2CO_2Et \quad (161)$$

Диазокарбонильный способ гомологизации удобнее реакций органоборанов с α-галогенкарбонильными соединениями, поскольку для его осуществления не требуется сильное основание. При этом не должны затрагиваться многие функциональные группы, хотя это пока не подтверждено экспериментом.

14.3.4.7. Реакции с изоцианидами

Изоцианиды имеют сходную с оксидом углерода электронную структуру. Вместе с тем они обладают большей основностью и менее летучи, чем оксид углерода, что способствует образованию комплексов с триорганилборанами. Такие комплексы способны претерпевать серию перегруппировок, подобных тем, которые наблюдаются в реакциях с оксидом углерода. На схеме (162) приведена серия последовательных реакций, протекающих в отсутствие других реагентов. Реакции соединений бора с изоцианидами рассмотрены в обзорах [341].

$$R^1_3B + \overset{-}{C}{\equiv}\overset{+}{N}{-}R^2 \longrightarrow \underset{(44)}{R^1_3B{-}C{\equiv}\overset{+}{N}R^2} \longrightarrow \underset{(45)}{[R^1_2B{-}C(R^1){=}NR^2]} \longrightarrow$$

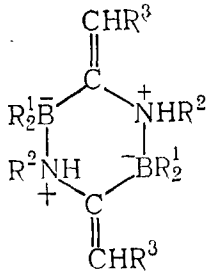
$$\longrightarrow \underset{(46)}{\text{(46)}} \longrightarrow \underset{(47)}{\text{(47)}} \longrightarrow \underset{(48)}{\text{(48)}} \quad (162)$$

Некоторые комплексы (44) можно выделить в индивидуальном состоянии, например при $R^1 = Ph$, но обычно они перегруппировываются в довольно мягких условиях (выше 25 °C). Мономерные

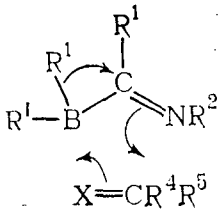
иминобораны (45), образующиеся в результате миграции одной группы R, выделить не удается, поскольку они легко образуют димеры (46).

В некоторых случаях (при $R^1 = R^3CH_2$ и $R^2 \neq Ph$) наряду с соединениями (46) получают их енаминные таутомеры (49). Деборирование соединений (46) (с целью получения органических веществ — продуктов миграции одной группы R^1) почти никогда не идет гладко. Так, окисление обычно сопровождается миграцией второй группы. Описан только один пример, когда автоокисление (46, R^1, R^2 = циклогексил) привело к амиду R^1CONHR^2 с выходом 4,2 % [342]. Соединения типа (46), получаемые из диизоцианидов, являются полимерами [343].

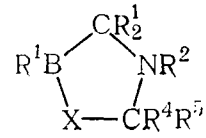
Перегруппировка (46) в (47) протекает только при повышенных температурах (около 200 °С) [341]. Окисление (47) приводит к кетонам R^1_2CO. Дальнейшее нагревание (47) (выше 390 °С) дает (48); последние можно также получить действием $AlCl_3$ на (47) при комнатной температуре [341].



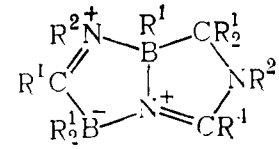
(49) $R^1 = R^3CH_2$



(50)



(51)



(52)

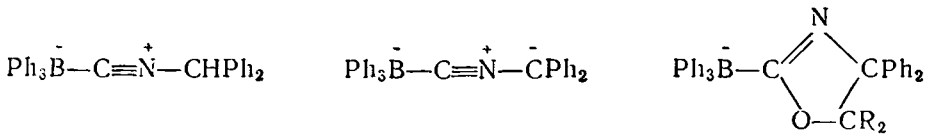
В присутствии 1,3-диполярофилов перегруппировки комплексов (44) протекают в более мягких условиях. Так, в присутствии альдегидов [344], анила бензальдегида [345], дициклогексилкарбодиимида, изоцианатов или изотиоцианатов [346] первоначально образующийся интермедиат {(45) на схеме (162)} вступает в реакцию циклоприсоединения с перегруппировкой. Если принять для 1,3-диполярофила общую структуру $R^4R^5C = X$, то переходное состояние этой реакции можно представить в виде (50), а ее продуктом является (51). Нитрилы R^4CN реагируют с 2 моль-экв интермедиата (45), давая соединение типа (52) [346]. Продукты 1,3-диполярного присоединения при окислении дают кетоны, но синтетические возможности этих реакций пока не раскрыты. Реакция R_3B с изоцианидами и ароматическими альдегидами использована для синтеза замещенных оксазолидинов [344, 346].

В присутствии таких протонных реагентов, как метанол, анилин или тиофенол, миграция второй группы R^1 происходит при умеренной температуре [347]. Вода, фенол и хлорид водорода вызывают миграцию трех групп при температуре ниже 60 °С {схема (163)} [348]. Окисление продукта, полученного из триэтилборана, привела с высоким выходом к 3-этилпентанолу; применимость

этого способа для синтеза других третичных спиртов не показана.

$$R^1_2BCR^1{=}NR^2 \xrightarrow{HX} R^1B(X)CR^1_2NHR^2 \xrightarrow{HX} X_2BCR^1_3 + R^2NH_2 \qquad (163)$$

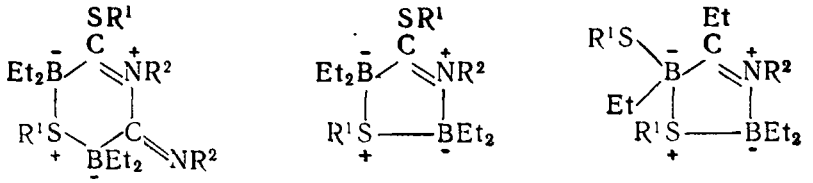
Аддукт (53), полученный из трифенилборана и Ph_2CHNC, при действии литийорганического реагента отщепляет протон, в результате чего образуется (54). Последний реагирует с карбонильными соединениями (R_2CO), давая гетероциклы типа (55) [341].



(53) (54) (55)

В реакциях триалкилборанов с HCN, вероятно, участвует находящийся в равновесии $H{-}{}^+N{\equiv}C^-$, поскольку некоторые из образующихся продуктов аналогичны соединениям, получаемым из изоцианидов [341]. Здесь уместно заметить, что протонирование цианоборатов дает похожие продукты (см. разд. 14.4.3.3). Алкилирование цианоборатов приводит к тем же начальным интермедиатам [348а], что и реакции триалкилборанов с изоцианидами.

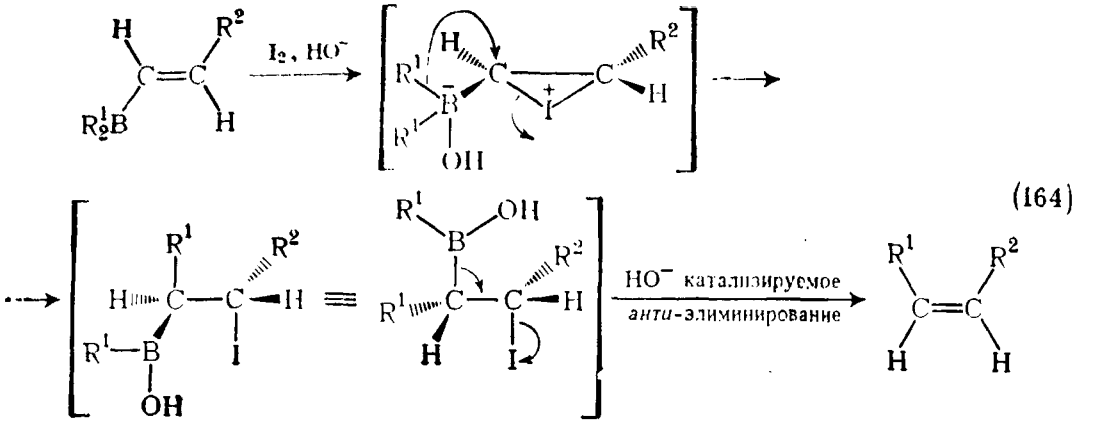
В реакциях изоцианидов с «R_2BH» мигрирует в основном водород, а не алкильная группа [341]. Реакция с Et_2BSR^1 протекает в мягких условиях с миграцией группы R^1S. Образующийся при этом продукт далее реагирует либо со вторым моль первоначально получающегося комплекса $Et_2BSR^1{\cdot}CNR^2$, давая соединение (56), либо со вторым моль Et_2BSR^1, давая (57). Соединение (57) при нагревании изомеризуется в (58) [349].



(56) (57) (58)

14.3.4.8. Реакции алкенилборанов с галогенами и основаниями

Реакции триалкилборанов с иодом в присутствии оснований, приводящие к алкилиодидам, рассмотрены в разд. 14.3.3.4. В этих условиях *B*-алкенильные производные катехолборана дают винилиодиды. В то же время при обработке алкенилдиалкилборанов иодом и гидроксидом натрия стереоспецифично образуются *цис*-алкены {схема (164)} [350]. Реакция идет и без NaOH, но менее стереоселективно.

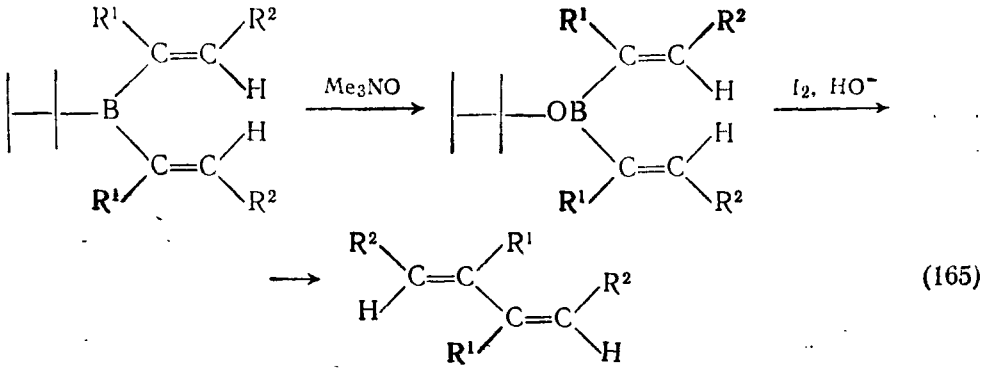


(164)

По-видимому, на первой стадии этой реакции образуется винилборат, который далее реагирует с электрофилом $(I_2)_2$. Однако механизм реакции не установлен.

Поскольку подобные реакции подробно рассмотрены в разд. 14.4.3, обсуждение механизма здесь опущено.

Эту реакцию нельзя использовать для стереоспецифичного синтеза диенов из легко доступных диалкенил(тексил)боранов из-за параллельно протекающей миграции тексильной группы. Однако эфиры, полученные окислением таких соединений оксидом триметиламина, можно превратить в диены с высоким выходом {схема (165)} [351].



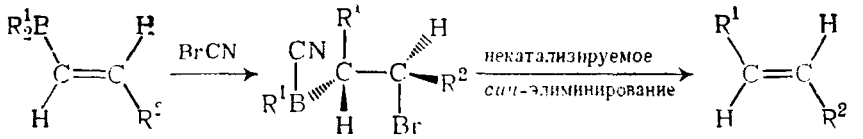
(165)

($R^1 = R^2$ или H)

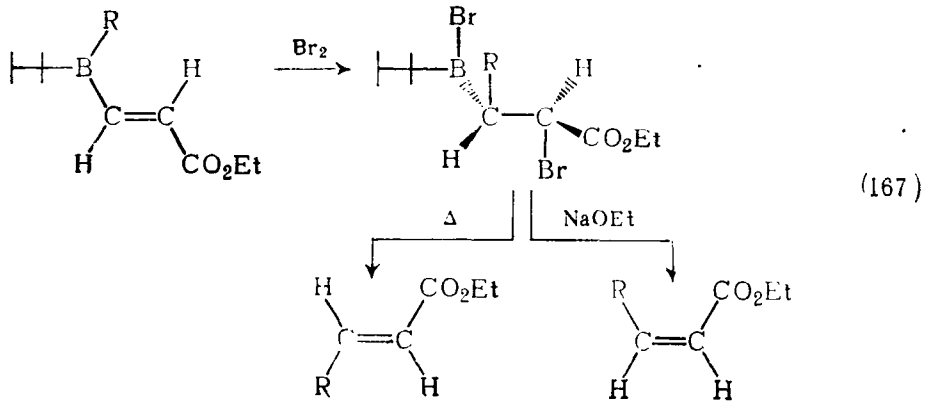
Реакцию можно использовать и в случае алкенилдиалкилборанов, полученных из триалкилалкинилборатов [352] (см. разд. 14.4.3), или алкенилалкилгидроксиборанов, образующихся в результате перегруппировки α-бромвинилборных соединений [316]. Реакция алкенилалкил(метокси)борана с иодом и NaOMe применена при синтезе простагландиновой системы [353]. Более подробно такие превращения рассмотрены в разд. 14.4.3.

Образование (*Z*)-алкена из (*E*)-алкенилдиалкилборана происходит в результате *транс*-элиминирования бора и иода. Это элиминирование протекает в присутствии нуклеофила (например, HO^-), который координируется с бором. В то же время в слабо

нуклеофильном растворителе, дихлорметане, продукт реакции алкенилдиалкилборана с BrCN (вместо иода и основания) претерпевает *цис*-элиминирование {схема (166)}. Эти два процесса можно использовать для синтеза алкенов с противоположной геометрией {схемы (164) и (166)} [354].



(166)

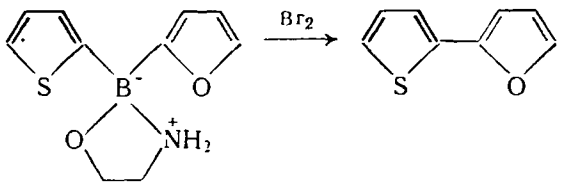


(167)

Реакции, изображенные на схеме (167), основаны на описанных выше принципах. Бромирование органоборана вызывает перегруппировку, а тип элиминирования (*син*- или *анти*-) определяется последующей обработкой. При добавлении нуклеофила (NaOEt) происходит *анти*-элиминирование, приводящее к эфиру (*Z*)-α, β-непредельной кислоты, в то время как термически индуцируемое *син*-элиминирование дает эфир (*E*)-кислоты [355].

Реакции элиминирования β-галогеналкилборных соединений подробнее рассмотрены в разд. 14.3.7.7.

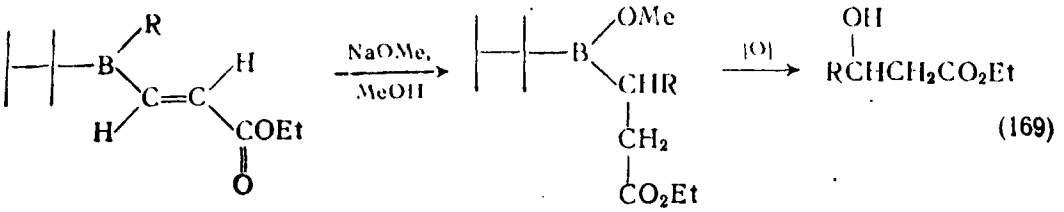
Сдваивание гетарильных групп дигетарил(2-аминоэтокси)боранов при действии брома {например, по схеме (168)} [356] происходит, вероятно, по такому же механизму.



(168)

Эфиры β-диалкилборил-α, β-непредельных кислот {см. схему (167)} представляют особый тип алкенилдиалкилборанов; они перегруппировываются (внутримолекулярная реакция Михаэля) при действии метоксида натрия. Последующее окисление приводит

к эфирам β-гидроксикислот {схема (169)} [357].

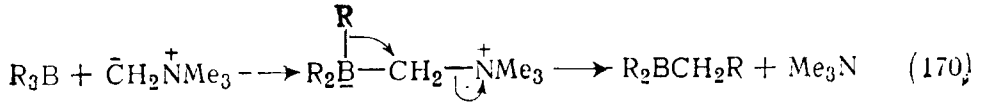


(169)

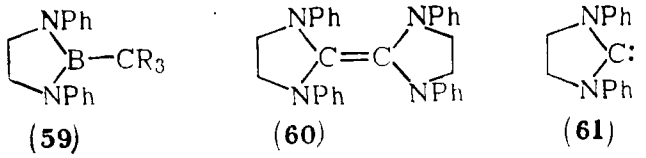
14.3.4.9. Реакции с илидами, карбенами и карбеноидами

В предыдущих разделах обсуждались реакции органоборанов с различными соединениями, имеющими илидную или карбеноидную структуру. Известно множество похожих реакций, не вполне соответствующих рассмотренным категориям; им и посвящен данный раздел.

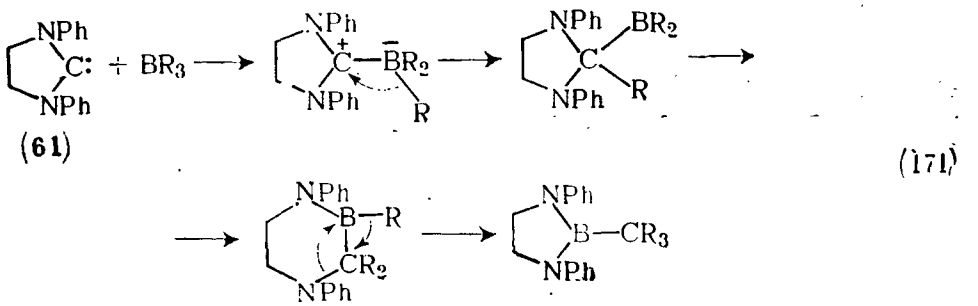
Диазокарбонильные соединения являются, по существу, замещенными илидами. Их реакции с органоборанами представляют метод гомологизации карбонильных соединений (см. разд. 14.3.4.6). Реакции триалкилборанов с сульфониевыми и оксосульфониевыми илидами также применяются в синтезе (см. разд. 14.3.4.5). Метилид триметиламмония реагирует аналогично {схема (170)}, но промежуточные комплексы в этом случае более устойчивы к перегруппировке [358, 359].



(170)



(59) (60) (61)



(171)

Перегруппировка аддуктов метилида трифенилфосфония с органоборанами происходит только при повышенной температуре [360]. Аддукты с трифенилбораном [361] и моноалкилборанами [362] можно выделить, аддукт с триметилбораном легко диссоциирует [361]. Метилид трифениларсония также претерпевает

перегруппировку такого типа [328]. Ни одна из этих реакций пока не представляет большого синтетического интереса.

Реакция триалкилборанов с (**60**) в кипящем толуоле приводит к (**59**), что объясняется образованием карбена (**61**), который, вероятно, выступает в роли нуклеофила {схема (171)} [363].

Дихлоркарбен, генерируемый из бромдихлорметил(фенил)ртути, реагирует с органоборанами [364], давая алкены. Предшественниками алкенов служат, по-видимому, бораны типа (**62**), которые, в свою очередь, образуются из интермедиатов (**63**). Внедрение атомарного углерода в связь B—C и другие связи бор-элемент [365] лучше всего объяснить, рассматривая углерод как двойной карбен. Эти реакции пока мало применяются в синтезе.

$RClBCClR_2$ (62) R_2BCCl_2R (63)

14.3.5. ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ C—C В РЕЗУЛЬТАТЕ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

14.3.5.1 Общее обсуждение *

В литературе имеются противоречивые сведения об участии радикалов в реакциях органоборанов. До начала 60-х годов этот вопрос вообще не обсуждался; для того чтобы появилась возможность наблюдать образование радикалов методом ЭПР, необходимо было создать достаточно высокую их стационарную концентрацию [367, 368]. Фенильные радикалы, генерируемые фотолизом трифенилборана, фиксировались в твердой матрице при 77 K [369]. Замещение алкильных радикалов в органоборанах рассмотрено в обзорах [370, 371].

Для генерации алкильных радикалов из триалкилборанов можно использовать обычные инициаторы радикальных реакций (пероксиды и ультрафиолетовое облучение), а также кислород воздуха, соли серебра и электрохимическое окисление. (Трифенилметил)диэтилборан образует радикалы при нагревании в отсутствие инициаторов [372]. Для предотвращения радикальных реакций триалкилборанов применяют такие мощные ингибиторы, как гальвиноксил [373] или иод [201].

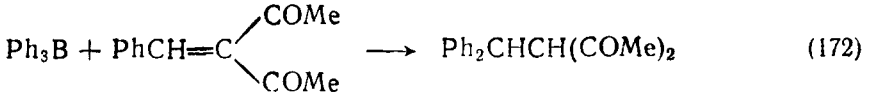
Некоторые важные в синтетическом отношении радикальные реакции, протекающие с переносом алкильных групп от бора к гетероатому, рассмотрены в разд. 14.3.3. Данный раздел посвящен радикальным реакциям, приводящим к образованию связи C—C.

14.3.5.2. Реакции с α,β-непредельными карбонильными и родственными соединениями *

Реакция трифенилборана с α, β-непредельными карбонильными соединениями была открыта в 1963 г. В. А. Сазоновой с сотр. [374]. При нагревании реагентов в пиридине в присутствии мед-

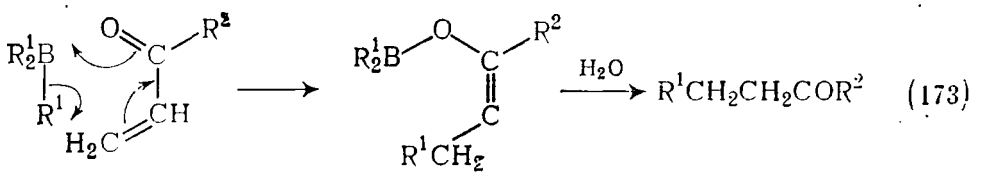
* См. [49д].

ного производного этил-3-оксобутаноата получают соответствующие β-фенильные производные насыщенных карбонильных соединений с практически количественным выходом {например, по схеме (172)}. Для этого превращения был предложен радикальный механизм.



$$Ph_3B + PhCH{=}C(COMe)_2 \longrightarrow Ph_2CHCH(COMe)_2 \qquad (172)$$

Позднее появилось сообщение о восстановительном алкилировании 1,4-бензохинона триалкилборанами, однако для этой реакции был предложен нерадикальный механизм [375]. Первое время предполагали также, что 1,4-присоединение триалкилборанов к бутен-1-ону-3 (метилвинилкетону) [376] и пропеналю (акролеину) [377] протекает не по радикальному механизму, а осуществляется через циклическое шестицентровое переходное состояние {схема (173)}. Выделенные (до гидролиза) продукты действительно представляли собой алкенилоксибораны.



$$R^1_2B\text{–}O\text{–}C(R^2){=}CH\text{–}CH_2R^1 \xrightarrow{H_2O} R^1CH_2CH_2COR^2 \qquad (173)$$

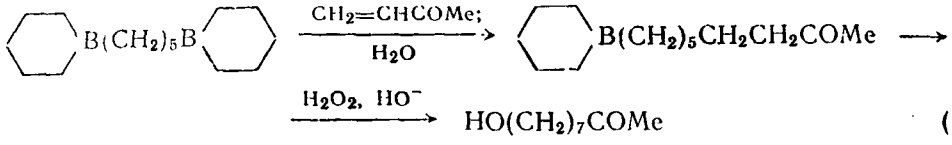
Однако вскоре было установлено, что пентен-3-он-2 и кротоновый альдегид (бутен-2-аль) не реагируют с триалкилборанами даже в жестких условиях. Это привело к пересмотру предложенного механизма. Более того, было показано, что гальвиноксил ингибирует реакции с акролеином и метилвинилкетоном [378], в то время как добавление типичных свободнорадикальных инициаторов [379] или введение воздуха [380] инициирует реакции с кротоновым альдегидом и пентен-3-оном-2. Стало ясно, что эти реакции протекают по радикальному механизму. Интересно сообщение о переносе алкенильных групп к метилвинилкетону, что, как предполагают, осуществляется не по радикальному механизму [381] (см. далее).

С акролеином {схема (174)} и метилвинилкетоном {схема (175)} триалкилбораны реагируют без добавления катализатора [49л]. Аналогичные реакции с циклическими органоборанами, получаемыми гидроборированием диенов, применяют для синтеза ω-гидроксикарбонильных соединений {например, по схеме (176)} [49л].

2-Метилакролеин {схема (177)} и 2-бромакролеин {схема (178)} также легко (без катализатора) алкилируются триалкилборанами с образованием соответствующих 2-замещенных альдегидов [49л].

$$R_3B + CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{H_2O} RCH_2CH_2CHO \quad (174)$$

$$R_3B + CH_2{=}CHCOMe \xrightarrow{H_2O} RCH_2CH_2COMe \quad (175)$$



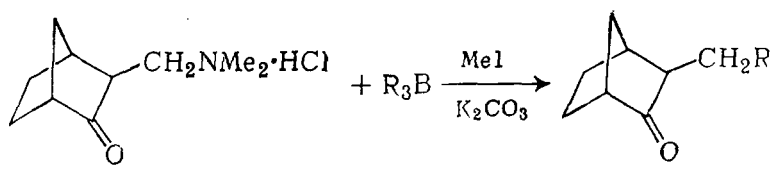
(176)

$$R_3B + CH_2{=}CMeCHO \xrightarrow{H_2O} RCH_2CHMeCHO \quad (177)$$

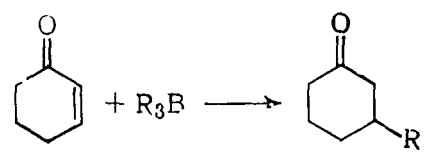
$$R_3B + CH_2{=}\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}CHO \xrightarrow{H_2O} RCH_2\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}HCHO \quad (178)$$

Некатализируемую реакцию можно также использовать для получения других кетонов. Так, 2-метиленциклоалканоны, генерируемые *in situ* из соответствующих оснований Манниха, также алкилируются триалкилборанами без катализатора, например, по схеме (179) [49л].

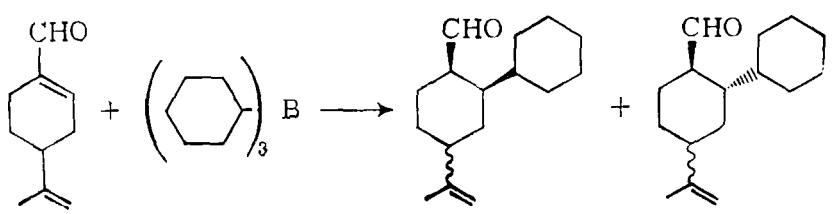
Циклогексен-2-он и другие β-замещенные α,β-непредельные карбонильные соединения реагируют с R_3B при медленном введении небольшого количества воздуха {схема (180)}. Можно применять и другие инициаторы радикальных реакций или облучение УФ-светом [49л]. Избыток пиридина, по-видимому, также катализирует некоторые реакции этого типа [382], однако причина этого не ясна.



(179)



(180)

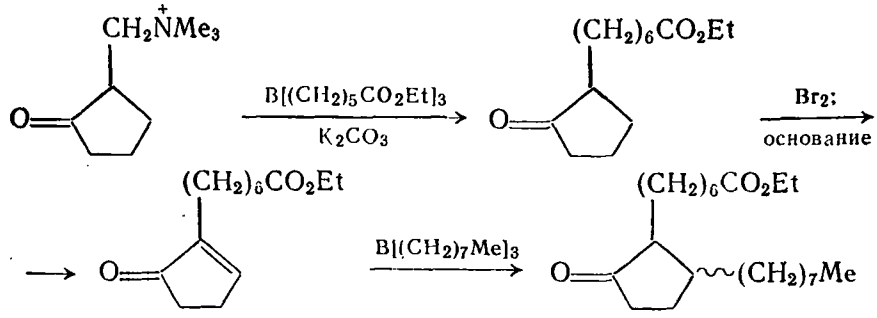


(181)

Алкилирование циклических α,β-непредельных карбонильных соединений {схема (181)} приводит к смеси эпимеров в почти равном соотношении [383]. Соотношение (*E*)- и (*Z*)-изомеров

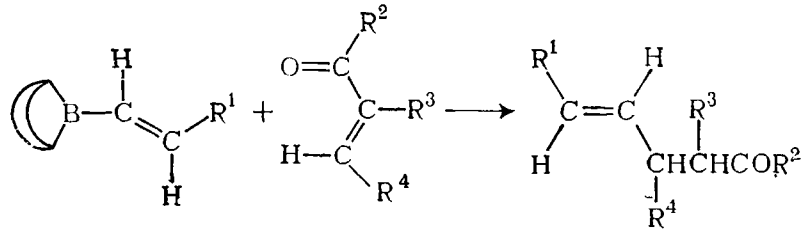
образующихся винилоксиборанов заметно зависит от природы заместителей в α,β-непредельном карбонильном соединении [384].

Важное синтетическое значение этих процессов наглядно иллюстрируется на примере получения соединения простагландинового ряда, где использованы две реакции рассматриваемого типа {схема (182)} [385]. Однако, все описанные выше реакции имеют очевидный недостаток: в них используется только одна из трех алкильных групп у бора. Этот недостаток нельзя устранить, применяя 9-алкил-9-ББН. К счастью, в радикальных реакциях с участием *B*-алкилборинанов преимущественно мигрируют алкильные группы, поэтому такие реакции можно с успехом использовать в синтезе [386].



(182)

Производные *B*-алкенил-9-ББН при нагревании реагируют с некоторыми *цисоидными* енонами путем присоединения алкенильной группы в β-положение [381], причем перенос алкенильной группы происходит с полным сохранением конфигурации {схема (183)}. Эти реакции, по-видимому, имеют не радикальную природу, а проходят через циклическое переходное состояние. Этим способом можно алкенилировать метилвинилкетон [381]. Интересно отметить, что триоктинилборан реагирует с «ацетатом прегненолона» также путем 1,4-присоединения [387].



(183)

В присутствии следов воздуха или небольшого количества воды триалкилбораны алкилируют иноны {схема (184)} [388]. Вода, по-видимому, требуется для гидролиза промежуточного алленового соединения и предотвращения его дальнейших реакций. Кислород инициирует также 1,4-присоединение к кротональдиминам {схема (185)} [389]; в этой реакции используются все три алкильные группы.

$$R_3B + HC{\equiv}CCOMe \longrightarrow RCH{=}CHCOMe \qquad (184)$$

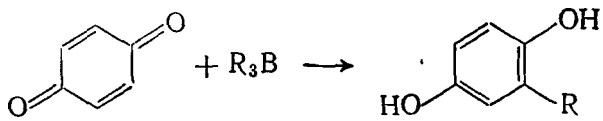
$$R_3B + MeCH{=}CHCH{=}NCHMe_2 \longrightarrow RCH(Me)CH_2CH{=}NCHMe_2 \qquad (185)$$

Катализируемые воздухом реакции с акрилонитрилом протекают гладко только с некоторыми органоборанами, что обусловлено, вероятно, полимеризацией субстрата под действием радикалов. Недавно был разработан более удобный метод алкилирования акрилонитрила. Триалкилборан обрабатывают сначала MeLi, а затем CuBr; при этом образуются боранаты меди, способные присоединяться в 1,4-положение [390]. Этим способом можно алкилировать не только акрилонитрил {схема (186)}, но и этилакрилат. Реакции боранатов меди с 2-винилциклопропилкетонами протекают с раскрытием кольца и приводят к γ,δ-непредельным кетонам {схема (187)} [390]. Механизм этих реакций не ясен, скорее всего они не радикальной природы. Эти реакции приведены здесь из-за сходства общего направления процесса.

$$Cu^+[R_3BMe]^- + CH_2{=}CHCN \longrightarrow RCH_2CH_2CN \qquad (186)$$

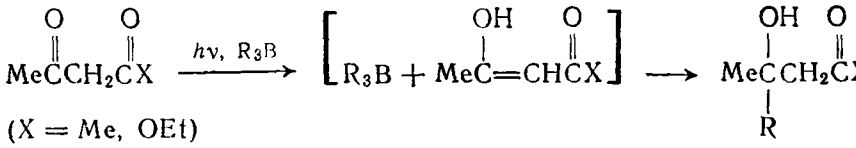
$$Cu^+[R_3BMe]^- + CH_2{=}CH\text{—}\langle\text{cyclopropyl}\rangle\text{—}COPh \longrightarrow RCH_2CH{=}CH(CH_2)_2COPh \qquad (187)$$

Хиноны подвергаются восстановительному алкилированию при действии триалкилборанов. Алкилирование 1,4-бензохинона идет легко и с высоким выходом без добавления катализатора {схема (188)} [375]. Другие хиноны, например 1,4-нафтохинон, не реагируют в этих условиях. Однако при введении небольших количеств воздуха их алкилирование протекает количественно [391]. В ходе реакции не затрагиваются многие функциональные заместители в алкильной группе [392].



$$+ R_3B \longrightarrow \qquad (188)$$

Предполагают, что фотохимическое присоединение трибутилборана к ацетилацетону и этилацетоацетату осуществляется через енольные формы этих соединений. Реакции можно рассматривать как 1,4-присоединение к кетоенолам {схема (189)} [393], однако их общность и применимость для синтетических целей не исследованы. Расширение цикла при взаимодействии дифенилциклопропенона с триалкилборанами в присутствии кислорода [394] также связано с 1,4-радикальным присоединением на первой стадии. Реакции не имеют препаративного значения.

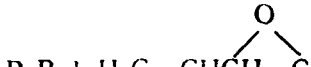


$$MeCCH_2CX \xrightarrow{h\nu,\ R_3B} [R_3B + MeC{=}CHCX] \longrightarrow MeCCH_2CX \qquad (189)$$

$(X = Me, OEt)$

По радикально-цепному механизму протекают катализируемые кислородом воздуха реакции триалкилборанов с винил- и этинилоксиранами, приводящие к α, β-непредельным спиртам. Реакция с моноксидом бутадиена представляет удобный метод получения

аллильных спиртов {схема (190)} [395], из этинилоксиранов в результате перехода одной алкильной группы образуются алленилметанолы с выходом до ≈ 60 % {схема (191)} [396]. Последние реакции лучше проводить в бензоле, но не в ТГФ.



$$R_3B + H_2C{=}CHCH{-}CH_2 \longrightarrow RCH_2CH{=}CHCH_2OH \qquad (190)$$

$$R^1_3B + HC{\equiv}CC{-}CH_2 \longrightarrow R^1CH{=}C{=}CCH_2OH \qquad (191)$$

Реакции триалкилборанов с нитроалкенами протекают, вероятно, аналогично алкилированию ацилалкенов, однако синтетическое использование этих реакций пока ограничено [397]. Стирилсульфоксиды и -сульфоны реагируют иначе — с разрывом связи алкенил—сера; по-видимому, это также радикальный процесс [398]. Реакции можно использовать для препаративного синтеза замещенных этиленов {схема (192)}. В образующейся смеси алкенов обычно преобладает (*E*)-изомер.

$$PhCH{=}CHSO_2Me + R_3B \longrightarrow PhCH{=}CHR \qquad (192)$$

14.3.5.3. Реакции с насыщенными карбонильными соединениями

Большинство простых альдегидов и кетонов реагирует с триалкилборанами только при повышенных температурах и не по радикальному механизму (см. разд. 14.3.7.4). Аналогичная реакция с формальдегидом протекает при значительно более мягких условиях (в инертной атмосфере). Интересно, что при введении небольшого количества воздуха реакция идет по радикальному механизму и приводит к продукту алкилирования {схема (193)} [399].

$$R_3B + CH_2O \xrightarrow{\text{воздух}} R_2BOCH_2R \xrightarrow{H_2O} RCH_2OH \qquad (193)$$

При облучении УФ-светом кетоны реагируют с триалкилборанами с образованием радикалов {схема (194)}, из которых возникают различные продукты [400—402]. Считают, что реакция включает распад триплетного комплекса кетона с бораном. Аналогичные радикалы образуются из триэтилборана и $(Me_3C)_2C{=}NH$ при облучении в присутствии сенсибилизатора [403].

$$R^1COR^2 + R^3_3B \xrightarrow{h\nu} R^1R^2\dot{C}OBR^3_2 + R^3\bullet \qquad (194)$$

14.3.5.4. Реакции сочетания алкильных групп

Реакции арилдигидроксиборанов и диарилгидроксиборанов с водным или аммиачным раствором нитрата серебра приводят к соответствующим ароматическим углеводородам [404, 405]. В то

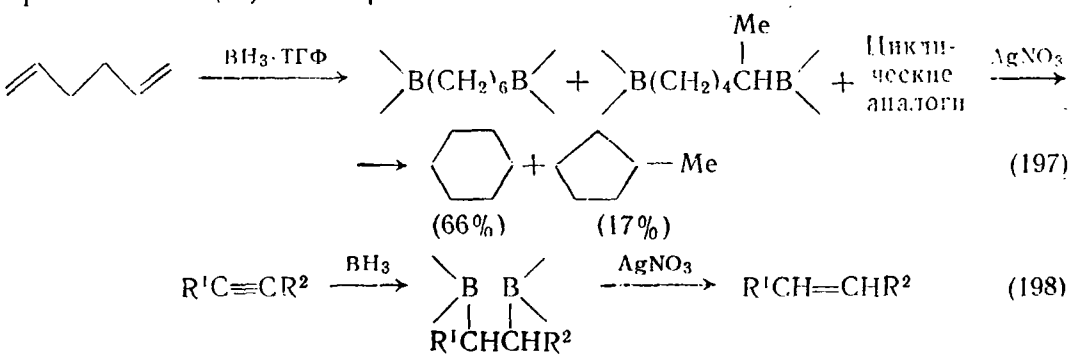
же время алкилдигидроксибораны при действии аммиачного раствора оксида серебра дают продукты сдваивания радикалов — алканы [406, 407]. Эта реакция в случае триалкилборанов {схема (195)} ускоряется при добавлении щелочи [408]. Щелочной водный раствор нитрата серебра является наилучшей системой для осуществления сдваивания первичных алкильных групп. Для вторичных соединений в качестве растворителя рекомендуют применять метанол [409]. В этих условиях выход продукта достаточно высок. Реакцию можно использовать для получения несимметричных соединений {схема (196)}, применяя большой избыток более дешевого триалкилборана [410].

$$2R_3B \longrightarrow 3R{-}R \qquad (195)$$

$$(2n+1)R^1_3B(\text{большой избыток}) + R^2_3B \longrightarrow 3nR^1{-}R^1 + 3R^1{-}R^2 \qquad (196)$$

Полагают, что интермедиатами в этих реакциях служат алкилпроизводные серебра, легко распадающиеся с образованием радикалов. Соединения золота ведут себя аналогично [408]. Об участии радикалов свидетельствует образование алкилгалогенида, если реакцию проводить в CCl_4 [408].

Циклические органобораны, получаемые гидроборированием диенов с открытой цепью, при действии $AgNO_3$ дают циклические соединения с приемлемыми выходами. На практике не обязательно использовать циклические органобораны, поскольку полимерные продукты гидроборирования диенов дают в некоторых случаях те же соединения {схема (197)} [411]. В то же время бициклические органобораны, такие как 9-ББН, образуют соответствующие бициклические продукты «внутреннего сочетания (сшивания)» лишь с небольшим выходом [411, 412]. Из 1,2-дибориланканов, получаемых гидроборированием неконцевых алкинов, в тех же условиях образуются алкены {схема (198)} [413]; обычно преобладает (*E*)-изомер.



(197)

(198)

Сообщалось о получении продукта сдваивания нитрофенильных групп действием $Cu(OAc)_2$ на дигидрокси(2-нитрофенил)боран; выход 50 % [414].

При анодном окислении триалкилборанов также получены продукты сдваивания радикалов с достаточно хорошим выходом

[414, 416]. Оптимальные условия электролиза — метанольный раствор KOH и триалкилборана и гладкие платиновые электроды [415]. В присутствии бутадиена получены продукты (на угольном аноде) взаимодействия промежуточных радикалов с бутадиеном [416]. Анодное окисление алкилдигидроксиборанов также приводит к алканам — продуктам сдваивания радикалов [417].

Реакция сдваивания другого типа протекает при введении воздуха в смесь органоборана и активного алкилиодида, например бензилиодида, аллилиодида [418]. В этом случае образующиеся алкильные радикалы отщепляют иод от активного иодида, в результате чего получается алкилиодид и стабилизованный радикал, который может давать продукт сочетания {схема (199)}.

$$nR_3B + 2PhCH_2I \xrightarrow{O_2} 2RI + PhCH_2CH_2Ph \qquad (199)$$

Еще одна разновидность реакций этого типа представляет собой сочетание алкильной группы органоборана с бензильной группой из бензилгалогенида [419]. Органоборан вначале превращают в соответствующий Cu(I)триалкилметилборат, который далее обрабатывают бензилгалогенидом. Таким путем можно получать алкилированные ароматические соединения {схема (200)}. Пока не ясно, протекают ли эти реакции по радикальному механизму.

$$Li^+[R_3BMe]^- \xrightarrow{CuCN;\ ArCH_2Br} ArCH_2R \qquad (200)$$

14.3.5.5. Различные радикальные реакции образования связей C—C

При электролизе триалкилборанов в ацетонитриле в присутствии тетраалкиламмониевой соли получены высшие нитрилы {схема (201)} [420]. При использовании платиновых электродов выход составляет $\approx 50\ \%$ (на все три алкильные группы). Полагают, что реакция включает образование аниона $[CH_2CN]^-$ и алкилгалогенида (источником галогенида служит соль электролита), которые затем дают продукт. Пропионитрил реагирует с тригексилбораном с образованием 2-метилоктанонитрила, но выход ниже, чем при использовании ацетонитрила [420].

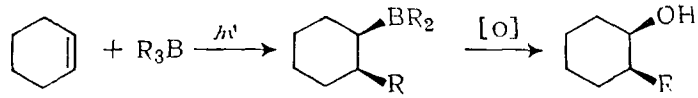
$$R_3B + CH_3CN \xrightarrow[R_4NX]{\text{электролиз}} RCH_2CN \qquad (201)$$

Электролиз в нитрометане (как растворителе) дает возможность получать нитроалканы {схема (202)}; выход $\approx 50\ \%$. Для этой реакции предложен аналогичный механизм [421].

$$R_3B + CH_3NO_2 \longrightarrow RCH_2NO_2 \qquad (202)$$

Триалкилбораны при облучении в присутствии сенсибилизаторов присоединяются к циклоалкенам [106]; в результате окисле-

ния продукта получают *цис*-2-алкилциклоалканолы {например, по схеме (203)}. Предполагают, что в ходе реакции образуются напряженные алкены, а не свободные радикалы.



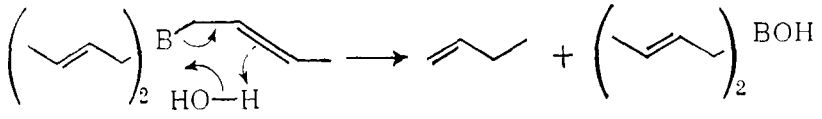
(203)

14.3.6. ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ С—С В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИЙ С β, γ-НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ОРГАНОБОРАНАМИ

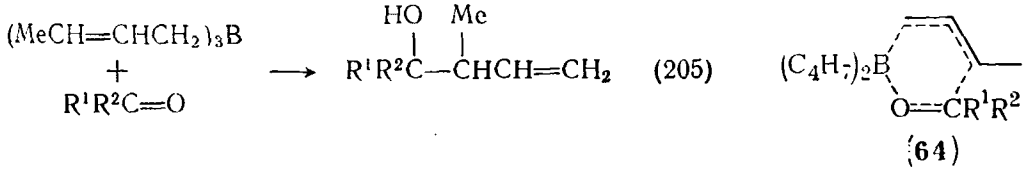
14.3.6.1. Общее обсуждение

Основной вклад в развитие химии аллилборанов внесен советскими химиками. Свойства аллилборанов рассмотрены в обзоре Б. М. Михайлова [31]; краткий обзор [422] посвящен реакциям β, γ-непредельных соединений бора с алкинами и алленами. В этих обзорах много ссылок на оригинальные работы, которые здесь не приводятся.

Аллилбораны и другие β, γ-непредельные соединения бора обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с насыщенными аналогами. Многие их реакции протекают через циклические переходные состояния. Например, легко протекающий гидролиз трикротилборана сопровождается перемещением двойной связи {схема (204)}.



(204)



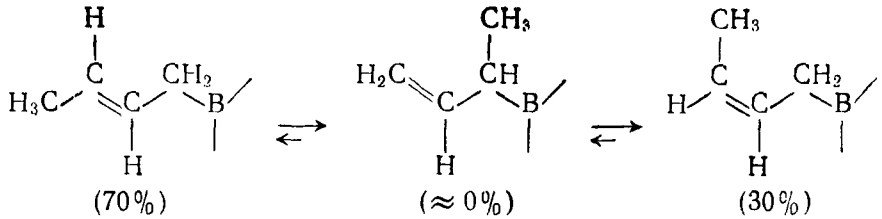
(64)

Подобные перегруппировки наблюдаются и в ходе других реакций аллилборанов; некоторые из них представляют значительный интерес, поскольку приводят к образованию новых связей С—С. Так, реакция триаллилборанов с карбонильными соединениями приводит (после гидролиза) к соответствующим аллилметанолам, т. е. протекает по «типичной» схеме металлоорганического синтеза. Присоединение к карбонильной группе идет с аллильной перегруппировкой {схема (205)}.

Эти реакции можно отнести к термически разрешенным $_{\pi}2_s + _{\pi}2_s + _{\sigma}2_s$-перициклическим реакциям [269], хотя степень «согласованности» [переходное состояние типа (64)] еще не установлена.

Особенно интересны реакции с алкинами, поскольку первичные продукты подвергаются термическим перегруппировкам с образованием новых борсодержащих систем, которые трудно получить другим способом.

Перед рассмотрением реакций β,γ-непредельных боранов необходимо отметить, что многие соединения этого типа при комнатной температуре подвергаются перманентным аллильным перегруппировкам, которые представляют собой (при согласованности) термически разрешенный процесс [269] $_{\pi}2_s + {}_{\sigma}2_a$. В случае несимметричных соединений равновесие сдвинуто в сторону изомера, в котором бор связан с наименее пространственно затрудненным углеродным атомом {например, по схеме (206)} [31]. Наличие π-донорных заместителей у бора или комплексование существенно замедляет перегруппировку [31, 423], но она может протекать и при облучении [424]. Перегруппировка трис(бутенил-2)борана {схема (206)} протекает значительно медленнее, чем в случае триаллилборана; перегруппировка трис(2-метилаллил)борана идет быстрее [31]. Наличие γ-метильных групп обычно замедляет перегруппировку [425].

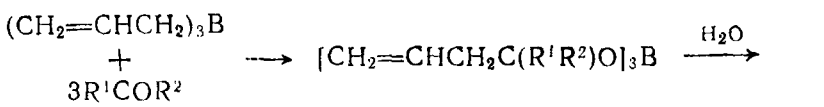


(206)

Многие реакции β,γ-непредельных соединений бора напоминают реакции других β, γ-ненасыщенных систем, имеющих гетероатомы, например винилоксиборанов $R^1_2BOCH{=}CHR^2$, и т. д., однако свойства таких систем рассмотрены отдельно — в разделах, посвященных тем классам соединений, к которым они относятся.

14.3.6.2. Реакции с карбонильными соединениями и нитрилами

Триаллилборан легко реагирует с карбонильными соединениями, однако образующимся продуктам в [426] была приписана неверная структура. В действительности реакции идут с сильным саморазогреванием при температурах от —70 до 20 °С путем 1,2-присоединения по карбонильной группе. При этом используются все три (с альдегидами) или две (с кетонами) аллильные группы; после гидролиза получаются спирты с выходом около 70—90 % {схема (207)} [427]. В некоторых случаях лучше проводить реакцию при соотношении реагентов 1 : 1 и комнатной температуре [428]. В диалкил(аллил)боранах реагирует только аллильный фрагмент молекулы; эти соединения можно использовать для полной утилизации аллильных групп [93, 429].



(207)

(208)

Присоединение осуществляется с перемещением двойной связи, поэтому реакцию можно с успехом использовать для препаративного синтеза пространственно затрудненных третичных спиртов {например, по схеме (208)} [93, 429]. Реакция с формальдегидом приводит к первичным спиртам [430].

Некоторые другие типы β,γ-непредельных органоборанов реагируют аналогично. Например, из пропаргилборных соединений обычно получаются алленовые спирты {схема (209)}, в то время как алленильные производные бора дают ацетиленовые спирты {схема (210)} [431, 432]. В случае пространственно затрудненных кетонов скорость реакции иногда бывает ниже скорости изомеризации исходного борана. Тем не менее в соответствующих условиях иногда удается получить только алленовый или пропаргиловый спирт [432].

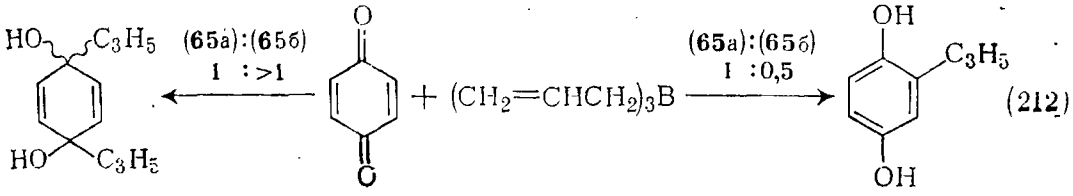
$$R^1C{\equiv}CCH_2B(OBu\text{-}н)_2 + R^2COR^3 \longrightarrow H_2C{=}C{=}CR^1CR^2R^3 \quad (209)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

$$R^1CH{=}C{=}CHB(OBu\text{-}н)_2 + R^2COR^3 \longrightarrow HC{\equiv}CCHR^1CR^2R^3 \quad (210)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

В отличие от насыщенных триалкилборанов (см. разд. 14.3.5.2) аллилбораны присоединяются к α,β-непредельным карбонильным соединениям в 1,2-положение {схема (211)} [426, 433], как и к насыщенным карбонильным соединениям. Успешно осуществлено 1,2-присоединение трис(2-метилаллил)борана к прегнадиен-5,16-ол-3β-ону-20 [434].

$$(CH_2{=}CHCH_2)_3B + CH_2{=}CHCOMe \longrightarrow CH_2{=}CHC(OH)MeCH_2CH{=}CH_2 \quad (211)$$

Реакции аллилборанов с хинонами аналогичны на первых этапах реакциям с непредельными кетонами, но образующиеся первичные продукты способны претерпевать дальнейшие превращения. Так, реакция 1,4-бензохинона с не менее 1 моль-экв триаллилборана (т. е. с избытком аллильных групп) приводит к диолу (66а); при использовании меньшего количества триаллилборана получаются другие продукты {схема (212)} [435].

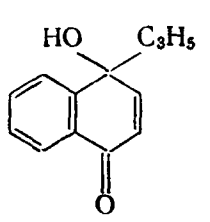


(212)

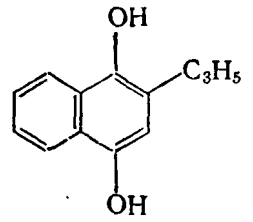
основной продукт (66а) (65а) (65б) основной продукт (66б)

Необычные (перегруппированные) продукты такого типа получены также при реакции аллил(дибутокси)борана с хинонами

[436]. Таким путем из 1,4-бензохинона с хорошим выходом получен (66б); реакция с 1,4-нафтохиноном привела к (67), который способен перегруппировываться в (68).



(67)

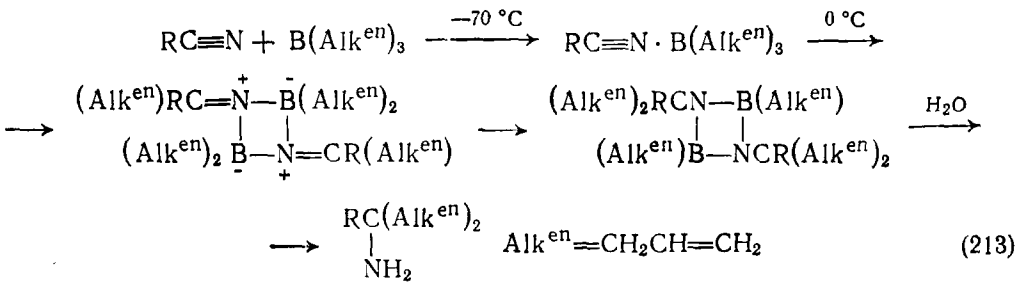


(68)

Реакции с алкил-1,4-бензохинонами, антрахиноном, 1,2-нафтохиноном и другими хинонами приводят к аналогичным продуктам [435, 436].

Нитрилы реагируют с триаллилбораном при низкой температуре, давая вначале соответствующие комплексы, которые затем перегруппировываются (около 20 °С) с образованием димерных иминоборных соединений. Последующее нагревание вызывает вторую перегруппировку; образующиеся при этом диазадиборациклобутаны легко гидролизуются, давая ненасыщенные амины {схема (213)} [437]. Это удобный метод синтеза такого рода аминов.

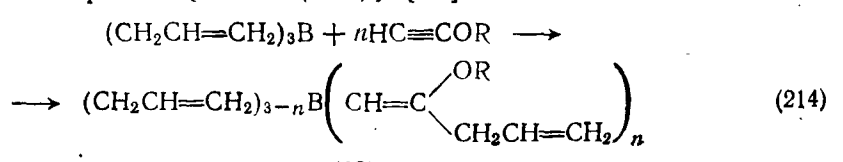
Сообщалось [438] о 1,2-присоединении триаллилборана к метакрилонитрилу (2-метилпропенонитрилу) и имину.



(213)

14.3.6.3. Реакции с алкинами*

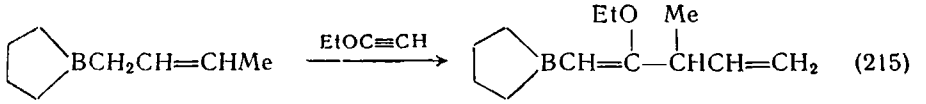
Реакции алкоксиацетиленов с триаллилбораном при температуре ниже комнатной дают (2-алкоксипентадиен-1,4-ил-1)бораны (69). В зависимости от соотношения реагентов происходит одно, два или три внедрения {схема (214)} [31].



(214)

(69)

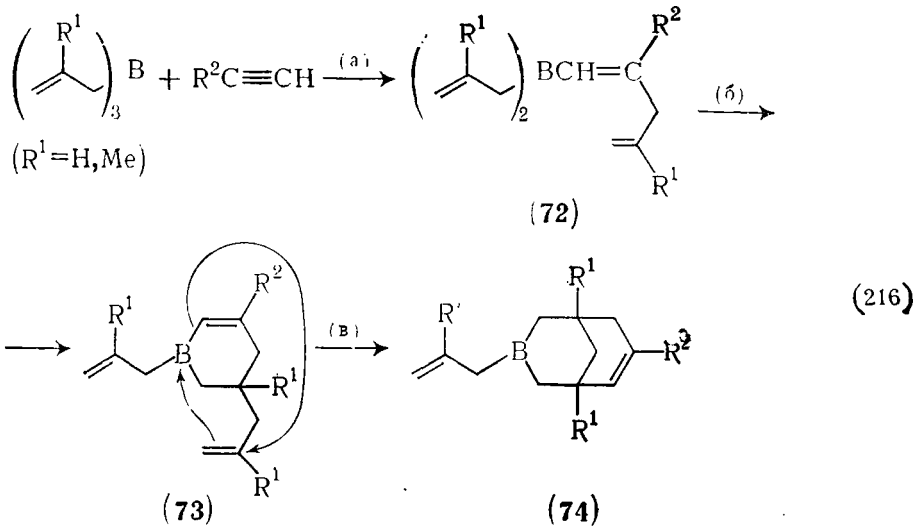
* См. [31, 422].



(215)

(70) (71)

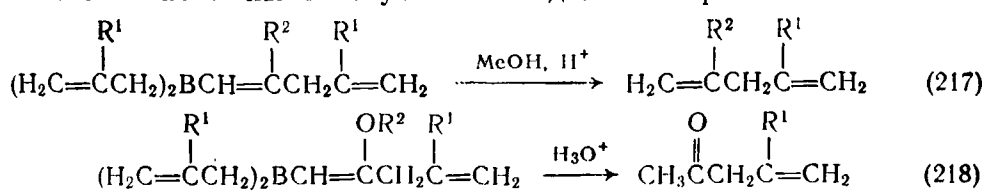
Реакция 1-кротилборациклопентана (**70**) с этоксиацетиленом в соотношении 1 : 1 приводит к соединению (**71**), что свидетельствует о том, что присоединение идет с перегруппировкой {схема (215)}. Аналогичные продукты (**72**) образуются на первой стадии реакции триаллилборанов с различными 1-алкинами (при соотношении реагентов 1 : 1), но во многих случаях эти первичные продукты термически нестабильны и медленно циклизуются даже при 20 °С. На схеме (216) изображены продукты, образующиеся при термических перегруппировках первоначально образующихся алкадиенилдиаллилборанов [422, 439].*



(216)

при R=Alk (а) < 20 °С; (б) ≈ 25 °С; (в) > 130 °С;
при R=AlkO (а) ≈ 20 °С; (б) ≈ 120 °С; (в) 130–180 °С

Хотя соединения (**72**) достаточно легко циклизуются в (**73**), тем не менее их можно выделить в виде некоторых производных и использовать для получения 1,4-диенов {схема (217)} [440] или β,γ-ненасыщенных кетонов {схема (218)} [441]. Циклические продукты (**73**) и бициклические соединения (**74**) термически достаточно стабильны и могут быть выделены перегонкой.

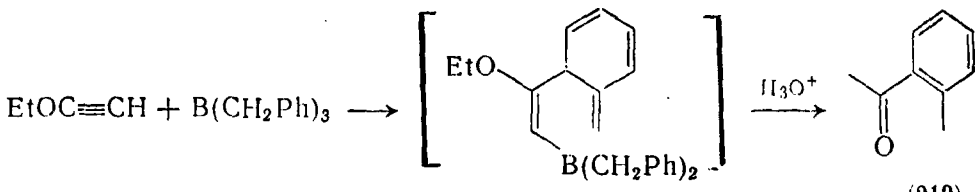


(217)

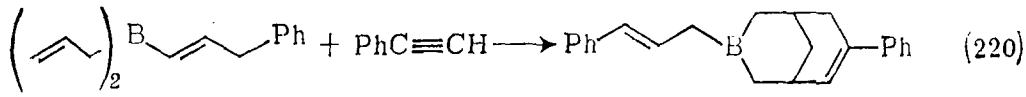
(218)

* Реакция открыта в 1965 г. и названа аллилбор-ацетиленовой конденсацией [543]. — *Прим. ред.*

В реакции смешанного триаллилборана (75) с фенилацетиленом участвуют незамещенные аллильные группы; конечным продуктом служит соединение (76) {схема (220)} [442]. Реакция этоксиацетилена с трибензилбораном — удобный метод синтеза 2-метилацетофенонов {схема (219)} [440].



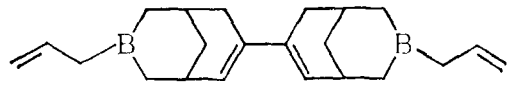
(219)



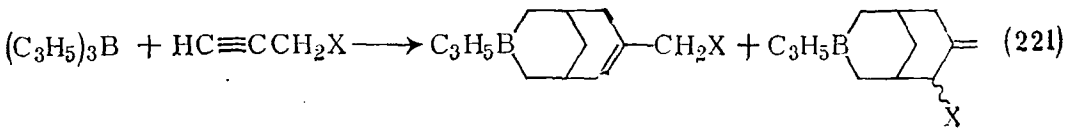
(220)

(75) (76)

Циклогексен-1-илацетилен реагирует с триаллилбораном аналогично простым алкинам с образованием продуктов, соответствующих (73) и (74) ($R^1 = H$, R^2 = циклогексен-1-ил) [443]. Реакция с бутадиином протекает раздельно по каждой тройной связи и приводит к (77) [444]. Бициклическое соединение с сопряженной системой связей, полученное из циклогексенилацетилена, вступает в реакцию Дильса-Альдера с малеиновым ангидридом.



(77)



(221)

Реакции триаллилборана с пропаргилгалогенидами протекают в основном нормально, но образующийся продукт содержит заметное количество (20 % при X = Cl, 25 % при X = Br) продукта перегруппировки аллилгалогенидной части скелета {схема (221)} [31, 445].

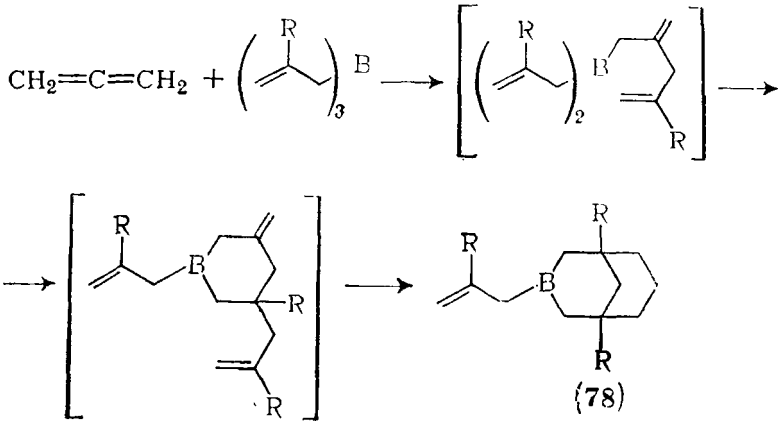
14.3.6.4. Реакции с алленами *

Аллены реагируют с триаллилбораном или триметаллилбораном подобно алкинам. Однако для инициирования реакции необходимы довольно жесткие условия ($\geqslant 150\,^{\circ}C$); при этом образуются производные борабициклононана {(78), схема (222)} [422].

Строение продукта (78) свидетельствует о том, что при первоначальном присоединении *B*-аллильного фрагмента к алленовой

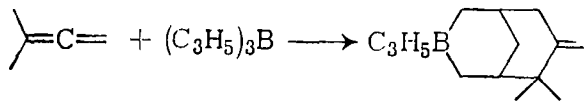
* См. [31, 422].

системе бор локализуется у концевого углеродного атома. Реакция с 3-метилбутадиеном-1,2 приводит к соединению (79) [422].



(222)

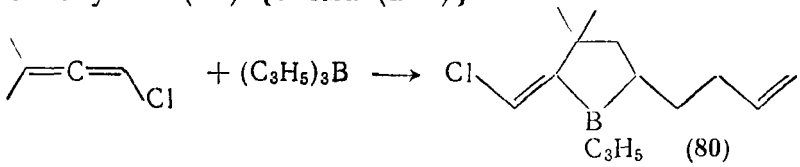
(78)



(223)

(79)

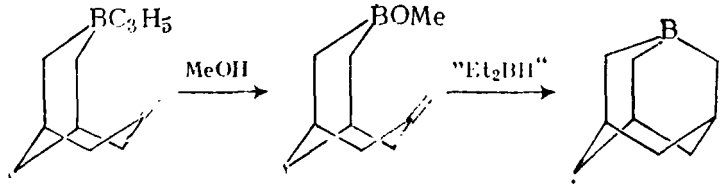
3-Метил-1-хлорбутадиен-1,2 реагирует с триаллилбораном в значительно более мягких условиях — даже при комнатной температуре [31, 422], вероятно в силу большей поляризации π-электронов. На первой стадии борильный фрагмент, по-видимому, присоединяется к центральному атому алленовой системы, а аллильная группа — к углероду, связанному с двумя метильными группами; последующая циклизация осуществляется путем присоединения бора к неконцевому углеродному атому двойной связи, и продуктом служит (80) {схема (224)}.



(224)

(80)

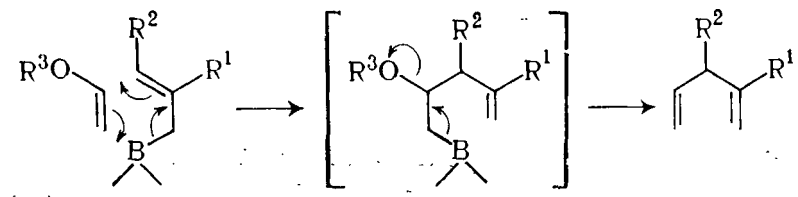
Аллилборирование аллена, приводящее к (78) {см. схему (222)}, использовано в качестве первой стадии синтеза 1-бораадамантана [422]. Метанолиз *B*-аллильной части с последующим гидроборированием дибораном в эфирном растворителе или тетраэтилдибораном приводит к 1-бораадамантану или его эфирным комплексам {схема (225)}, которые карбонилированием превращают в адамантанол-1 [422].



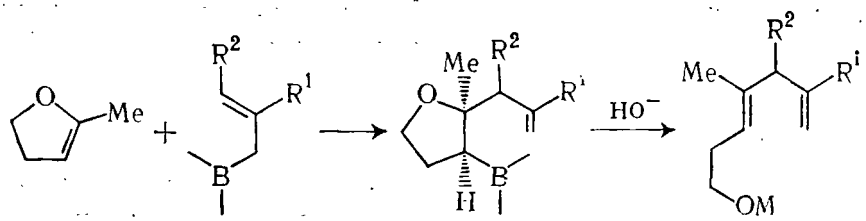
(225)

14.3.6.5. Реакции с активированными алкенами*

Неактивированные алкены, по-видимому, не реагируют с аллилборанами. В то же время некоторые активированные алкены, такие как алкоксиалкены и метилциклопропен, подвергаются аллилборированию. Реакции с виниловыми эфирами протекают при температуре выше 100 °С; в этих условиях образующиеся вначале продукты присоединения — β-алкоксиборные соединения — нестабильны и разлагаются, давая диены (ср. разд. 14.3.7.7). При этом используются две аллильные группы из трех, связанных с бором. Эта реакция представляет (в дополнение к аллилборированию алкинов) удобный метод синтеза 1,4-диенов {схема (226)} [31]. Метод применим не только к ациклическим, но и к циклическим простым виниловым эфирам; в последнем случае образуются диеновые спирты {схема (226а)}. В реакции с виниловыми эфирами успешно использованы аллил-, металлил- и кротилбораны [31].

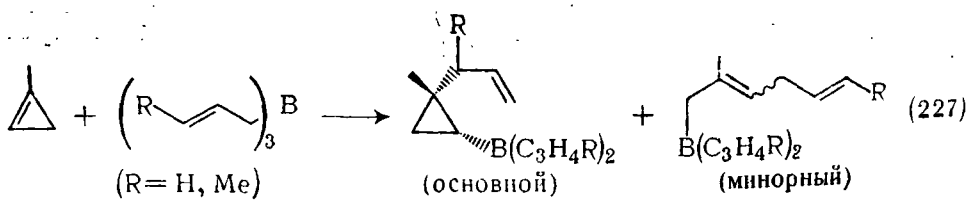


(226)



(226а)

Реакции триаллил- и трикротилборанов с 1-метилциклопропеном протекают при низкой температуре (<0 °С) и приводят к смеси двух продуктов {схема (227)} [446]. Во всех случаях основной продукт (выход 50—60 % в реакции с триаллилбораном, 85—90 % в реакции с трикротилбораном) образуется в результате *цис*-присоединения фрагмента аллил-бор по двойной связи C=C циклопропена. Присоединение идет с аллильной перегруппировкой, что установлено на примере реакции с трикротилбораном. Следовательно, данный процесс обладает типичными признаками реакции аллилборирования.



(227)

* См. [31].

Второй продукт образуется в результате раскрытия кольца. Реакция идет без перегруппировки, что необычно для реакций аллилборирования. Следует подчеркнуть, что реакция триалкилборанов с метилциклопропеном идет только по этому второму направлению — с раскрытием кольца [447]. Другая сильно напряженная система — бициклобутан — также расщепляется при действии аллилборанов (без перегруппировки) [448] (см. разд. 14.3.7.8.).

14.3.7. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ

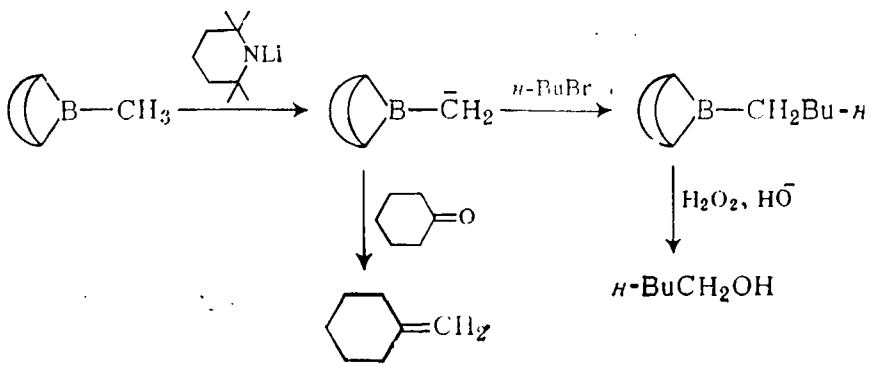
14.3.7.1. Введение

Целый ряд реакций триалкилборанов трудно отнести к какому-либо из рассмотренных в предыдущих разделах типов. К их числу можно отнести термическое элиминирование (ретрогидроборирование, элиминирование R_2BX), обменные реакции, изомеризацию и некоторые реакции циклизации. Очень часто в таких превращениях другие реагенты не участвуют. В этом разделе рассмотрены также реакции органоборанов с ненуклеофильными основаниями и карбоборирование.

14.3.7.2. Реакции с ненуклеофильными основаниями

Образование комплексов при действии нуклеофилов на органобораны рассмотрено в разд. 14.3.1. С другой стороны, слабонуклеофильные, сильно затрудненные основания в некоторых благоприятных случаях могут отщеплять протон из α-положения органоборана с образованием стабилизованных бором карбанионов. Это еще один пример проявления триорганилборанами свойств, аналогичных свойствам карбонильных соединений.

9-Метил-9-ББН селективно депротонируется по метильной группе 2,2,6,6-тетраметилпиперидидом лития [449]. Депротонированный органоборан реагирует с электрофилами, давая соединения с более длинной цепью или другие продукты {схема (228)}.



(228)

Депротонирование других насыщенных триалкилборанов, по-видимому, не представляет большого синтетического интереса из-за трудности осуществления и неспецифичности процесса. Стабили-

зованные бором карбанионы легче получить реакцией 1,1-бис(диалкилборил)алканов с литийорганическими соединениями {схема (229)} [450]. Их используют для дальнейших превращений.

$$(R^1_2B)_2CHCH_2R^2 + R^3Li \longrightarrow R^1_2R^3B + Li^+R^1_2\bar{B}CHCH_2R^2 \qquad (229)$$

В противоположность насыщенным соединениям алкенилдиалкилбораны легко депротонируются тетраметилпиперидидом лития в ТГФ при 25 °С [105]. Реакция образующегося стабилизованного бором аллильного аниона с электрофилами может идти по двум положениям; какое из них предпочтительно, определяется в основном природой электрофила. Вода и метилиодид атакуют α-положение, в результате чего получаются аллильные производные бора, в то время как Me_3SiCl и ацетон атакуют главным образом γ-положение. Алкилирование с последующим окислением представляет удобный способ синтеза аллильных спиртов {схема (230)} [105].

$$R^1_2BCH{=}CHCH_2R^2 \xrightarrow[\text{пиперидид лития}]{\text{2,2,6,6-тетраметил-}} R^1_2BCH{-}CH{-}CHR^2 \xrightarrow[E^+]{\text{электрофил}}$$

$$\longrightarrow R^1_2BCH{=}CHCHR^2 + R^1_2BCHCH{=}CHR^2 \xrightarrow[H_2O_2,\ HO^-]{\text{(для E=Me)}} MeCHCH{=}CHR^2 \qquad (230)$$

(E — над CHCHR² и CHCH=CHR²; OH — над MeCHCH=CHR²)

14.3.7.3. Изомеризация органоборанов

При температуре около 160 °С органобораны подвергаются изомеризации с образованием равновесной смеси продуктов [451], в которых бор находится во всех положениях, но в основном (>80 %) — в стерически более благоприятном — у концевого углеродного атома. Изомеризация идет путем миграции бора от одного углеродного атома к другому {например, схема (231)} [452, 453]. В некоторых случаях при нагревании протекает стереоизомеризация с образованием более стабильного стереоизомера [454].

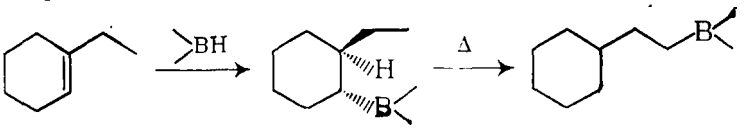
Обычно для полной изомеризации необходимо кипятить органоборан в диглиме в течение нескольких часов в присутствии каталитических количеств «борана» [453].

$$MeCH_2CH{=}CHCH_2Me \xrightarrow{>B-H} MeCH_2\underset{|}{\overset{>B}{C}}HCH_2CH_2Me \xrightarrow{\Delta} Me(CH_2)_4CH_2B< \qquad (231)$$

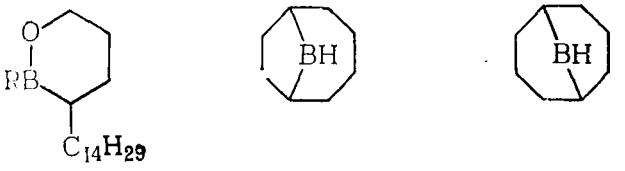
Атом бора не способен мигрировать через четвертичный углеродный атом. Из этого следует, что изомеризация протекает через ряд последовательных стадий, включающих повторяющиеся процессы ретрогидроборирования и повторного гидроборирования. Несмотря на то, что точных данных о механизме почти нет, гипотеза ретрогидроборирование-регидроборирование является удобным

рациональным объяснением наиболее существенных особенностей процесса. На основании параметров активации этого процесса первого порядка полагают, что «свободные» алкены в ходе изомеризации не образуются [455]. Вместе с тем при этом не учитывается такой важный фактор, как катализ соединениями со связью >B—H, что делает приведенные аргументы неубедительными.

Важное значение процесса изомеризации обусловлено двумя факторами. Во-первых, понимание процесса может помочь в разработке методики, позволяющей избежать изомеризации. В частности, в ходе гидроборирования необходимо поддерживать низкую температуру, когда это возможно, и моно- и диалкилбораны не должны храниться в течение длительного времени до превращения в другие продукты. Во-вторых, важно, что изомеризацию можно использовать для препаративной функционализации неактивированных положений углеродного скелета. Например, органоборан из легко доступного 1-этилциклогексена можно превратить в его изомер с атомом бора в экзоциклическом положении {схема (232)} [456]. Последующее переалкилирование (вытеснение одного олефина другим) (см. разд. 14.3.7.4) позволяет осуществить контр-термодинамическую изомеризацию алкена, в частности из этилциклогексена можно получить винилциклогексан. С другой стороны, последовательное проведение реакций гидроборирования, изомеризации и функционализации можно использовать для получения соединений, меченных ^{14}C или ^{3}H в положениях, отделенных от места расположения функциональной группы (двойной связи) [457].



(232)



(81) (82) (83)

При реакции стероидных систем в результате изомеризации часто образуется смесь, в которой преобладает продукт с атомом бора в кольце A и экваториальном положении [458]. В случае стирилборанов образуются значительные количества α-замещенных подуктов [459].

Гидроборирование-окисление β-пинена дает изомиртанол, так как гидроборирование проходит с пространственно менее затрудненной стороны, но если перед окислением провести изомеризацию, то получается миртанол [454]. Сходным процессом является изомеризация пергидро-9*b*-борафенален [460, 461].

Некоторые функциональные группы в органоборане ограничивают передвижение бора по цепи, например за счет образования цикла. Так, изомеризация продукта гидроборирования олеинового спирта приводит к соединению, содержащему бор у концевого углерода — дальнего от гидроксильной группы, а также к его изомеру, в котором бор никогда не бывает ближе к гидроксилу, чем в положении 4, в силу предпочтительного образования циклической структуры типа (81) [462].

Иногда изомеризация протекает при температуре значительно ниже 160 °С. Так, при гидроборировании 1-метилциклооктена бораном в ТГФ одновременно протекает изомеризация. Первоначально образующаяся при гидроборировании циклооктадиена-1,5 бораном смесь соединений (82) и (83) (1 : 1) легко превращается в чистый (83) при кипячении в ТГФ в течение 1 ч (см. гл. 14.2).

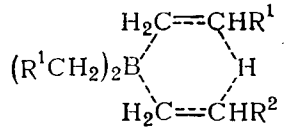
14.3.7.4. Реакции с отщеплением алкенов

При кипячении (125—130 °С) в вакууме (10 мм рт. ст.) трибутилборана медленно выделяется смесь бутенов и получаются бутильные производные диборана $Bu_nB_2H_{6-n}$ [463]. По-видимому, бутены-2 являются продуктами изомеризации бутена-1 при такой высокой температуре. При более низкой температуре (около 80 °С) выделяется только бутен-1 [463]. Триэтилборан элиминирует этилен при 160 °С в газовой фазе, но в закрытой системе устанавливается равновесие с незначительным содержанием в смеси этилена из-за протекания обратной реакции (гидроборирования) [464]. Последовательность реакций ретрогидроборирование-регидроборирование первое время привлекалась для объяснения процесса изомеризации высших триалкилборанов (см. разд. 14.3.7.3). Изучена кинетика выделения этилена в присутствии соединений (циклогексен, ацетилен), которые связывают диэтилборан. Исследования такого рода показывали, что способные связывать диэтилборан добавки не влияют на скорость выделения этилена при пиролизе триэтилборана (реакция первого порядка) [464].

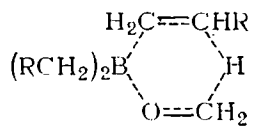
Однако исследование поведения высших триалкилборанов в жидкой фазе показывает, что скорость выделения алкена растет в присутствии вытесняющего алкена. Из этого следует, что отщепление алкена протекает через циклическое переходное состояние (84) [465]. Тем не менее скорость реакции, по-видимому, не зависит от концентрации вытесняющего алкена, и это, как считают, свидетельствует о том, что первоначальное простое ретрогидроборирование происходит без участия вытесняющего алкена [466].

Наконец, отщепление алкенов при действии формальдегида {схема (233)} [399] и азосоединений {схема (234)} [467, 468] протекает при $\leqslant 20$ °С, что свидетельствует об активном участии вытесняющих реагентов; вероятно, элиминирование идет через циклическое переходное состояние [например, (85)], однако

для выяснения механизма требуются дальнейшие исследования.

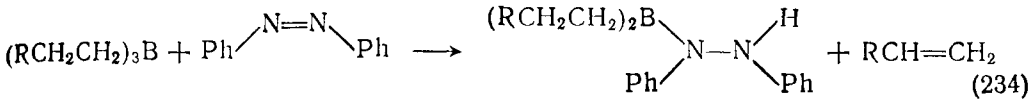


(84)



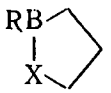
(85)

$$(RCH_2CH_2)_3B + CH_2O \longrightarrow (RCH_2CH_2)_2BOCH_3 + RCH{=}CH_2 \qquad (233)$$



(234)

В качестве вытесняющих алкенов помимо простых олефинов можно применять также замещенные алкены, например винилсиланы; такая реакция использована для получения смешанных боркремнийорганических соединений [469]. Аллильные спирты и амины дают гетероциклические соединения типа (**86**, X = O, NH) [470]. Реакция с диенами приводит к циклическим органоборанам [471, 472].

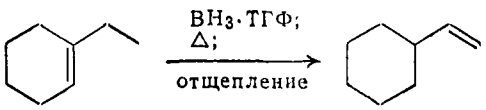


(86)

$(RCH{=}CH)_3B$

(87)

Одно из наиболее полезных применений реакции отщепления алкена, по-видимому, это синтез терминальных триалкенилборанов (87) из триалкилборанов и алкинов-1 в качестве вытесняющих реагентов [473]. Такие соединения нельзя получить путем обычного гидроборирования. Другое интересное и важное применение этой реакции состоит в контр-термодинамической изомеризации олефинов, когда отщепление алкена проводят после изомеризации органоборана {например, по схеме (235)} [466, 474, 475].



(235)

Отщепление алкена наблюдается и при действии на триалкилбораны многих других ненасыщенных субстратов. Так, галогенсодержащие альдегиды медленно восстанавливаются триэтилбораном (например, для восстановления трибромацетальдегида требуется нагревание при 40 °C в течение 4 дней) [476]; ароматические альдегиды легко восстанавливаются при более высокой температуре (80—200 °C) [477, 478]. Бензонитрил [479] и пивалонитрил [480] вызывают элиминирование олефина при температурах от 100 до 200 °C; продуктами служат альдиминобораны.

Ди(алкил)галогенбораны и тиоэфиры $R^1_2BSR^2$ реагируют с алкенами в более жестких условиях, чем триалкилбораны, тогда как

их диалкиламино- и алкоксианалоги вообще не вступают в реакцию [481].

Элиминирование алкенов из органоборанов, имеющих функциональные заместители в β-положении, рассмотрено в разд. 14.3.7.7.

14.3.7.5. Обменные реакции

Обменные реакции между двумя различными триорганилборанами и между триорганилборанами и другими производными бора представлены соответственно схемами (236) и (237).

Диспропорционирование несимметричных триорганилборанов на симметричные — процесс, обратный обменной реакции. Возможность протекания диспропорционирования и обменных реакций необходимо учитывать при синтетическом применении органоборанов. Обширный перечень обменных реакций приведен в [68б, 69, 482].

$$R^1_3B + R^2_3B \longrightarrow R^1_2BR^2 + R^1BR^2_2 \qquad (236)$$

$$R_3B + BX_3 \longrightarrow RBX_2 + R_2BX \qquad (237)$$

Чистые несимметричные триалкилбораны обычно стабильны при температурах ниже 100 °С [164], хотя в более ранних сообщениях утверждалось обратное. Недавно было еще раз подтверждено, что диспропорционирование медленно протекает при умеренных температурах даже в случае низших «смешанных» метил(этил)боранов [483]. В то же время даже следов триалкилалана достаточно для того, чтобы вызвать быстрое диспропорционирование при комнатной или более низкой температуре [164]. Алкилдибораны также катализируют обменные реакции, хотя и несколько менее эффективны.

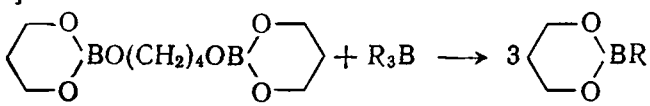
Весьма вероятно, что каталитическое действие триалкилаланов и алкилдиборанов обусловлено их способностью образовывать переходные мостиковые комплексы с мономерными триалкилборанами [484]. Поскольку в двух наиболее общих методах синтеза органоборанов применяют диборан (при гидроборировании) или активные (электронодефицитные) металлоорганические реагенты (при переметаллировании), то совершенно очевидно, что необходима величайшая осторожность при синтезе несимметричных органоборанов. Требуются низкие температуры, отсутствие потенциальных каталитических реагентов и короткое время реакции. До сих пор нет хорошего общего метода синтеза полностью смешанных триалкилборанов, и причина этого отчасти кроется в протекании обменных реакций.

Равновесные смеси, получаемые обменными реакциями двух или более триалкилборанов, известны в очень немногих случаях. Хотя катализируемая триэтилаланом обменная реакция триэтилборана и трипропилборана ведет к почти статистическому распределению продуктов [164], маловероятно, что то же самое произойдет и в том случае, когда алкильные группы стерически отличаются друг от друга. В тех случаях, когда равновесие можно

сдвинуть удалением одного из компонентов смеси, например отгонкой, реакция имеет препаративное значение. Так, трициклопропилборан изящно синтезирован диспропорционированием диалкил(циклопропил)борана [165].

Алкилдибораны также катализируют обмен группами между органоборанами и соединениями бора типа BX_3 {схема (237)}. Скорость реакций и положение равновесия определяются природой X и органических групп. В первом приближении, по-видимому, можно утверждать, что скорость растет с легкостью образования переходного мостика. Так, в случае обменных реакций с трихлорбораном вторичные алкильные группы обмениваются намного медленнее, чем первичные; кроме того, при реакциях с участием *втор*-алкилборанов могут возникнуть проблемы, обусловленные изомеризацией (см. раздел 14.3.7.3) [485]. Основания Льюиса ингибируют обменные реакции [486].

Константы равновесия определены в очень немногих случаях. Обменная реакция между Ph_3B и $B(NMe_2)_3$ дает преимущественно Ph_2BNMe_2 [константа диспропорционирования примерно в 70 раз меньше, чем для $PhB(NMe_2)_2$], в то время как реакционная смесь, полученная из Ph_3B и $B(OMe)_3$, имеет почти статистический состав [487]. Системами, которые в основном дают только один продукт, являются $2R_3B + B(OAr)_3$ (продукт R_2BOAr) [488] и $R_3B +$ соединение (88) {продукт (89), схема (238)} [489]. Что касается систем, состоящих из трипропилборана и тригалогенборанов, то чистый $PrBI_2$ лучше получать из смеси $Pr_3B + 2BI_3$ [490]. По-видимому, Et_2BCl может быть получен в достаточно чистом виде обменной реакцией $2Et_3B + BCl_3$ [490а].



(88) (89) (238)

Для изучения равновесных смесей, получаемых при обменных реакциях, наиболее часто применяют газовую хроматографию [164] и ^{11}B-ЯМР [490—493].

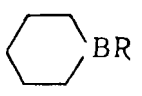
Обменные реакции используют для синтеза борорганических соединений в тех случаях, когда получается чистый продукт или когда можно использовать избыток одного компонента с тем, чтобы выход «смешанного» продукта был максимальным. Этим методом с высоким выходом получены алкилдихлорбораны {схема (239)} [485, 486], «арилбораны» {схема (240)} [494] и алкилди(алкилтио)бораны {схема (241)} [494а].

$$R_3B + 2BCl_3 \xrightarrow{\text{избыток } BCl_3} 3RBCl_2 \qquad (239)$$

$$Ar_3B + 2BH_3 \xrightarrow{\text{избыток } BH_3} 3ArBH_2 \qquad (240)$$

$$R^1_3B + 2B(SR^2)_3 \xrightarrow{\text{избыток } B(SR^2)_3} 3R^1B(SR^2)_2 \qquad (241)$$

Помимо ациклических соединений, таких как $B(OMe)_3$ и $B(SMe)_3$, в реакциях этого типа можно использовать также циклические соединения, как, например, полимерный B_2O_3 [491]. В случае *B*-алкилборацикланов типа (**90**) и (**91**) интересно обратить внимание на то, какая из групп обменивается предпочтительно. В качестве грубого обобщения, по-видимому, можно принять, что в обменных реакциях с участием *B*-алкилборациклогексанов (**90**) редко происходит раскрытие кольца и преимущественно обмениваются *B*-алкильные группы [495], в то время как аналогичные реакции с соединениями (**91**) протекают с расщеплением пятичленного кольца [496].



(**90**)

(**91**)

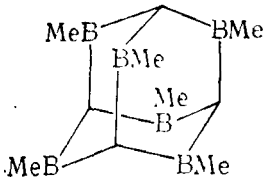
Обмен аллильных групп на тиоалкильные группы или галоген сопровождается аллильной перегруппировкой [497]. Тем самым соединения, содержащие фрагменты $>B—SR$ и $>B$-галоген, катализируют перманентную аллильную перегруппировку. Для обменных реакций данного типа постулируется шестичленное циклическое переходное состояние.

Предпринята попытка провести обменные реакции между триалкилборанами и (изоэлектронными им) карбокатионами R_3C^+. Показано, что перераспределение групп между Ph_3B и $(MeC_6H_4)_3C^+$ в кипящем ацетонитриле не происходит [498].

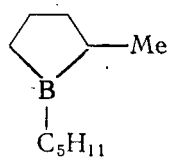
14.3.7.6. Пиролиз органоборанов

При высокой температуре органобораны претерпевают интересные циклизации. Триметилборан — наиболее стабильный среди простых триалкилборанов, по-видимому, из-за того, что не может разлагаться за счет ретрогидроборирования. Его разложение происходит с заметной скоростью только при температуре выше $\approx 400\,^{\circ}C$; основным продуктом служит гексабораадамантан (**92**) ($\approx 20\,\%$, считая на израсходованный Me_3B) [127]. Кроме того, в небольшом количестве получаются карбораны и другие жидкие продукты. Другие низшие триалкилбораны образуют при пиролизе смеси продуктов за счет разрыва связей C—C и B—C, однако эти реакции имеют небольшое препаративное значение [499]. Органобораны с более длинной алкильной цепью циклизуются. Так, при выдерживании трипентилборана и тригексилборана при температуре выше $\approx 250\,^{\circ}C$ происходит элиминирование алкена и водорода и получаются соединения (**93**) и (**94**), наряду с изомерными продуктами [499]. Реакции почти не имеют препаративного значения из-за большого числа образующихся изомеров. Соединения с первичными связями C—H легче всего подвергаются циклизации, поэтому при наличии в молекуле соответ-

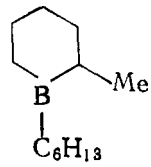
ствующим образом расположенной группы CMe_3 циклизация идет довольно гладко в силу статистического преимущества девяти первичных связей C—H {схема (242)} [500].



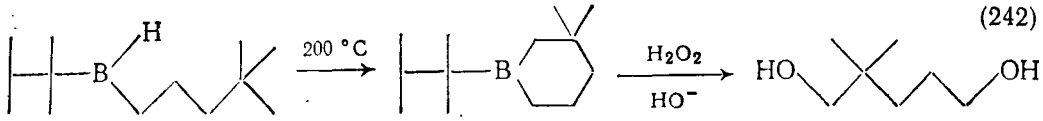
(92)



(93)

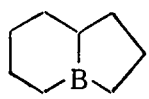


(94)

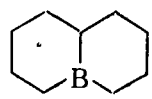


(242)

Триоктилборан и тринонилборан дают с хорошим выходом бициклические соединения (**95**) и (**96**) при ≈300 °C. Из тринонилборана бициклические соединения образуются с общим выходом ≈ 50 %, причем 80 % от этого количества составляет (**96**) [499]. Тем не менее более эффективным методом получения (**96**) и его аналогов представляется гидроборирование нонатриена (см. гл. 14.2). Трициклоалкилбораны также претерпевают интересные трансформации подобного типа. В некоторых случаях продукты циклизации образуются с достаточно высокими выходами, например пергидро-9*b*-борафенален из трициклододецилборана [499].

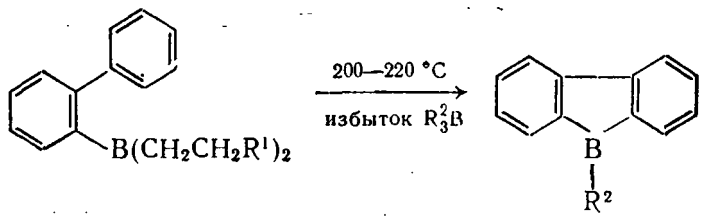


(**95**)



(**96**)

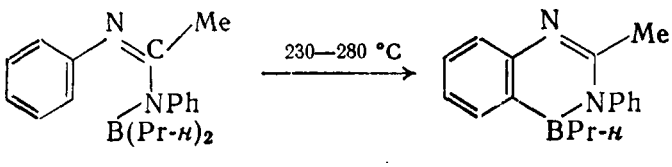
Арил- и аралкилборные соединения циклизуются более специфично и в более мягких условиях, чем их алифатические аналоги. Эта реакция дает изящный метод синтеза некоторых гетероциклических соединений бора {например, по схеме (243)} [124]. Для такой циклизации лучше применять комплексы арилборана с пиридином [501].



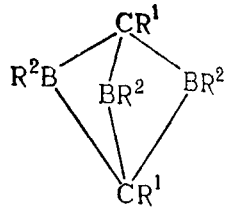
(243)

Подобные реакции можно использовать для получения гетероциклических соединений, содержащих атом бора и второй

гетероатом {например, по схеме (244)} [502].



(244)



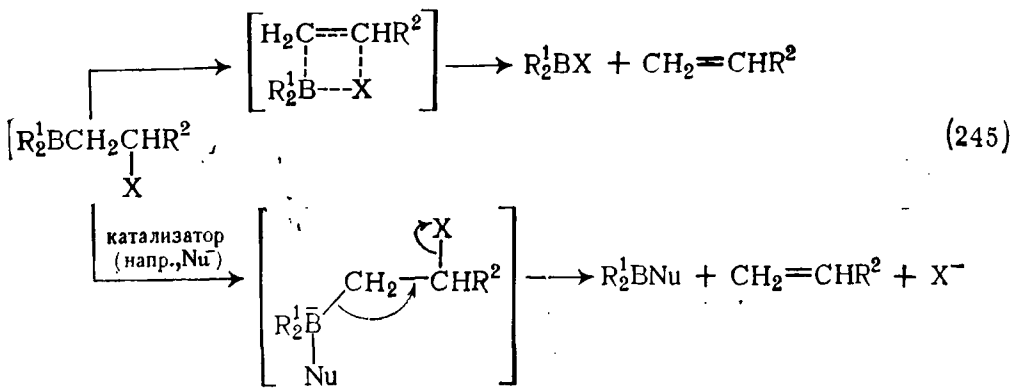
(97)

Пиролиз полиборных соединений, образующихся при гидроборировании диалкилалкинилбораном, приводит к боранам типа (97) [503]. Их называют алкилированными 1,5-дикарба-*клозо*-пентаборанами(5), но в данном случае удовлетворяются требования валентности для всех атомов и потому нет необходимости включать электронодефицитные связи.

Реакции пиролиза органоборанов подробно рассмотрены в [504].

14.3.7.7. Реакции элиминирования β-, γ- и δ-замещенных органоборанов

Элиминирование алкенов при нагревании триалкилборанов рассмотрено в разд. 14.3.7.4. Эти реакции протекают с образованием боранов «R_2BH» в результате отрыва водорода, находящегося в β-положении относительно бора. Триалкилбораны с электроотрицательными заместителями X в β-положении обладают большей склонностью к элиминированию R_2BX. В общем элиминирование, по-видимому, осуществляется по одному (или обоим) из двух механизмов: механизму некатализируемого *син*-элиминирования или катализируемого (кислотой или основанием) *анти*-элиминирования {схема (245)}.



(245)

Легко претерпевают элиминирование β-галогеналкилбораны. Эта реакция — обратная галоборированию (см. гл. 14.5). В случае простых олефинов равновесие сдвинуто в сторону свободных алкенов и галогенида бора [505]. Действительно, β-хлорорганобораны с открытой цепью самопроизвольно распадаются при

0 °C в течение 1 ч в условиях обычного гидроборирования {например, по схеме (246)} [506, 507]. Соответствующие β-фториды так же лабильны [508], тогда как аналогичные иодпроизводные, вероятно, более устойчивы [509]. По-видимому, донорные растворители, обычно используемые в этих реакциях, ведут себя как нуклеофилы и способствуют элиминированию.

$$MeCH{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{BH_3\cdot ТГФ} \left[\begin{array}{c} MeCH_2CHCH_2Cl \\ | \\ >B \end{array}\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow >BCl + MeCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{BH_3\cdot ТГФ} MeCH_2CH_2CH_2B< \qquad (246)$$

2-Хлорциклоалкилборные соединения, получаемые гидроборированием 1-хлорциклоалкенов, обычно несколько стабильнее [510, 511] соответствующих ациклических производных. Так, *транс*-2-хлорциклогексилборные соединения претерпевают быстрое элиминирование при 25 °C в ТГФ, но не в диэтиловом эфире. Это указывает на то, что ТГФ катализирует *анти*-элиминирование. *цис*-Соединение стабильнее в обоих растворителях. Поведение органоборанов, имеющих в β-положении другие уходящие группы (например, ацетокси, бензилокси, тозилокси), очень похоже на поведение соответствующих хлорсодержащих соединений [506, 507, 512].

Дибромиды, получаемые бромированием *транс*-алкенилдиалкилборанов, довольно стабильны. Их расщепление можно проводить двумя путями: некатализируемым термическим *син*-элиминированием и катализируемым водой *анти*-элиминированием. Это позволяет получать в достаточно чистом виде оба изомера соответствующего 1-бромалкена (разд. 14.3.3.4) [229].

β-Хлорорганобораны, в которых уже есть непредельные связи, могут тем не менее подвергаться элиминированию с образованием более ненасыщенных продуктов. Так 2-борил-1-хлоралкены-2, получаемые гидроборированием пропаргилхлоридов, при действии основания дают аллены {схема (247)} [513]. В кислой среде эти соединения не распадаются, а подвергаются протолизу с образованием соответствующих аллилхлоридов {схема (248)} [513]. *транс*-2-Хлорвинил(дигидрокси)боран элиминирует ацетилен при действии оснований {схема (249)} [514]. Реакция (2-хлорфенил)дигидроксиборана с основанием приводит к смеси

$$R^1C{\equiv}CCH_2Cl \xrightarrow{R^2_2BH} \begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ H \end{array}C{=}C\begin{array}{c} CH_2Cl \\ \diagup \\ BR^2_2 \end{array} \xrightarrow{NaOH} \begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ H \end{array}C{=}C{=}CH_2 \qquad (247)$$

$$\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ H \end{array}C{=}C\begin{array}{c} CH_2Cl \\ \diagup \\ BR^2_2 \end{array} \xrightarrow{R^3CO_2H} \begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ H \end{array}C{=}C\begin{array}{c} CH_2Cl \\ \diagup \\ H \end{array} \qquad (248)$$

$$(HO)_2B\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}C{=}C\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ Cl \end{array} \xrightarrow{NaOH} HC{\equiv}CH \qquad (249)$$

продуктов, строение которых указывает на промежуточное образование дегидробензола [515].

β-Алкоксиорганобораны обычно стабильнее β-галогенсодержащих аналогов; они претерпевают *син*-элиминирование при повышенной температуре [516]. Реакции, катализируемые как электрофилами (например, BF_3) [517], так и нуклеофилами (например, ТГФ) [506] протекают как *анти*-элиминирование. Циклические *транс*-соединения достаточно стабильны и при окислении не распадаются, а дают соответствующие *транс*-алкоксициклоалканолы [518]. Кинетические исследования реакций элиминирования β-алкоксиорганоборанов, катализируемых кислотами Льюиса, показали большую отрицательную величину энтропии активации, что свидетельствует о высоко упорядоченном переходном состоянии [519].

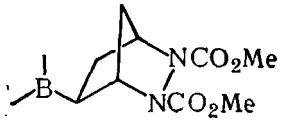
Свойства соединения бора с другими кислородсодержащими заместителями в β-положении аналогичны свойствам β-алкоксиборанов. К ним относятся соединения, содержащие следующие заместители: феноксн- и тетрагидропиранилокси- [507], диалкилборокси- [507, 518] и OLi-группы [520]. β-(Триметилсилилокси)-органобораны ведут себя так же, но в одном случае (может быть, нетипичном) преобладает *син*-элиминирование, даже при действии кислот Льюиса [521]. Полагают, что в ходе элиминирования, катализируемого основанием, генерируется силаалкен {схема (250)} [522].

$$[Me_3SiOSiMe_2CH_2]_3B \xrightarrow{NaOEt} [Me_2Si{=}CMe_2] \longrightarrow \text{Продукты превращений} \qquad (250)$$

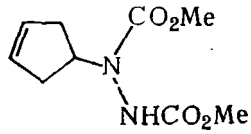
β-Алкилтио- и β-арилтиоорганобораны не подвергаются некатализируемому элиминированию, но претерпевают *анти*-элиминирование при обработке бутиллитием [510].

β-Диалкиламиноборные соединения подвергаются некатализируемому *анти*-элиминированию, вероятно за счет взаимодействия между бором и азотом другой молекулы [510]. Элиминирование ускоряется при добавлении карбоновой кислоты и при нагревании; алкены получаются с высоким выходом [510, 523]. Обычно β-аминоорганобораны, образующиеся при гидроборировании циклических енаминов, достаточно стабильны; если это необходимо, можно с помощью окисления заменить бор на гидроксил (без элиминирования) [524].

Разрыв связи в бициклических β-амидоборных производных (98) индуцируется ионом тетрагидробората; в результате β-элиминирования получаются замещенные алкены (99) [525].

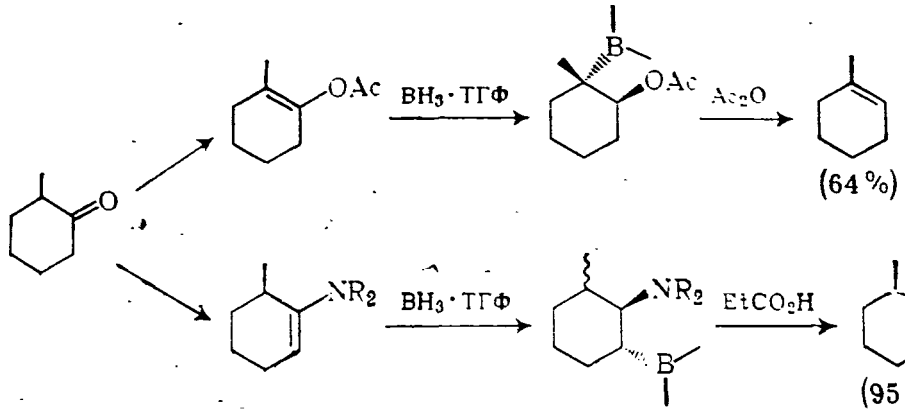


(98)



(99)

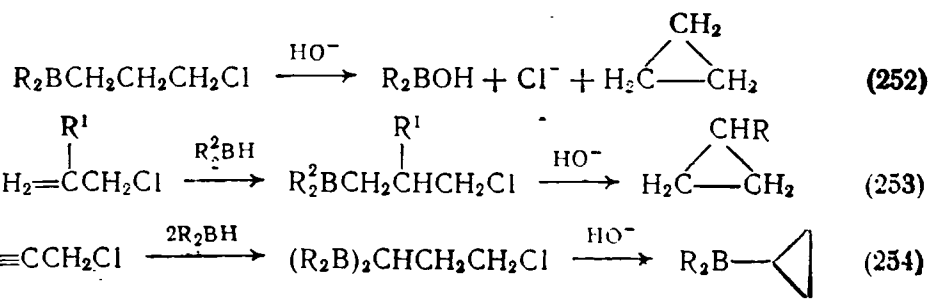
Элиминирование является одной из стадий удобного метода превращения кетонов в алкены через енолацетаты или енамины. Поскольку из кетона получается енолацетат с более замещенной двойной связью, а енамин — с менее замещенной, таким путем можно получать различные алкены {например, по схеме (251)} [526].



(251)

γ-Замещенные органобораны стабильнее их β-аналогов [527]. Тем не менее при обработке γ-хлоралкилборных соединений разбавленным раствором щелочи происходит количественное элиминирование {схема (252)} [528, 529]. Гидроборирование аллилгалогенидов дисиамилбораном [530] или 9-ББН [531] с последующей обработкой щелочью представляет удобный метод получения замещенных циклопропанов {схема (253)}. Этим способом с высокими выходами получены циклопропан, диметилциклопропан, хлорциклопропан и (хлорметил)циклопропан. Применение в этих реакциях гидрида натрия вместо щелочи в качестве нуклеофила позволяет регенерировать исходный диалкилборан, который можно использовать повторно [532].

При действии 2 моль-экв диалкилборана на пропаргилхлорид образуется 1,1-бис(диалкилборил)-3-хлорпропан, из которого при обработке щелочью получают соответствующий диалкил(циклопропил)боран {схема 254} [133, 165].



Подобные реакции γ-элиминирования, индуцируемые основаниями, могут протекать в случае органоборанов, имеющих другие γ-заместители, например аренсульфонилоксигруппы [530].

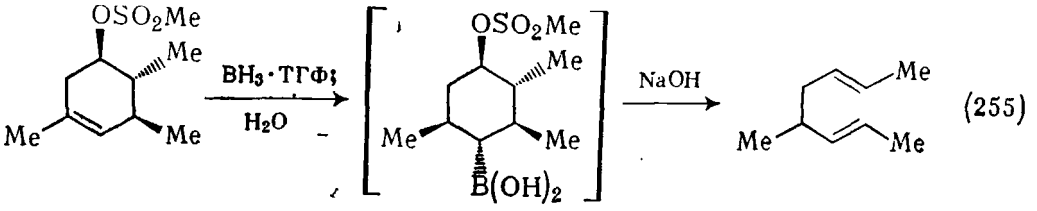
Однако при контролируемых основных условиях γ-замещенные органобораны могут окисляться действием пероксида водорода без элиминирования [530].

γ-Элиминирование происходит с инверсией у *обоих* углеродных атомов, образующих связь [533, 534]. Из 3-хлорпропенилборных соединений циклопропен не образуется. Вместо него получена смесь аллена (95 %) и метилацетилена (5 %) [165].

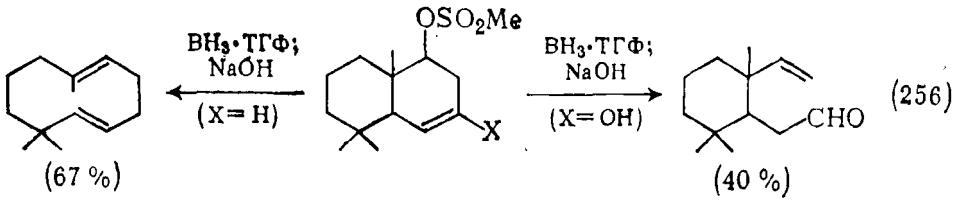
δ-Замещенные органобораны еще стабильнее, чем γ-замещенные аналоги; в этом случае реакции циклизации и элиминирования затруднены. Тем не менее циклобутил-9-ББН был синтезирован при обработке основанием продукта гидроборирования 4-тозилоксибутина-1 посредством 9-ББН [133].

При обработке основанием некоторых органоборанов, имеющих δ-заместители, например алкансульфонилоксигруппы, происходит фрагментация. Это, в частности, наблюдается в случае циклических соединений [533, 535, 536]. В моноциклических системах фрагментация происходит в более замещенном месте кольца {например, по схеме (255)}, хотя могут образовываться смеси продуктов [536]. В декалиновых системах фрагментация обычно идет по центральной связи и образуются циклоалкадиены [535]. Однако соответствующим образом расположенная периферическая гидроксигруппа может изменить направление реакции; тогда получаются ненасыщенные альдегиды {схема (256)} [537, 538].

Органобораны с заместителями, расположенными на расстоянии больше четырех углеродных атомов от атома бора, в большинстве случаев устойчивы к элиминированию и циклизации в различных условиях.



(255)



(256)

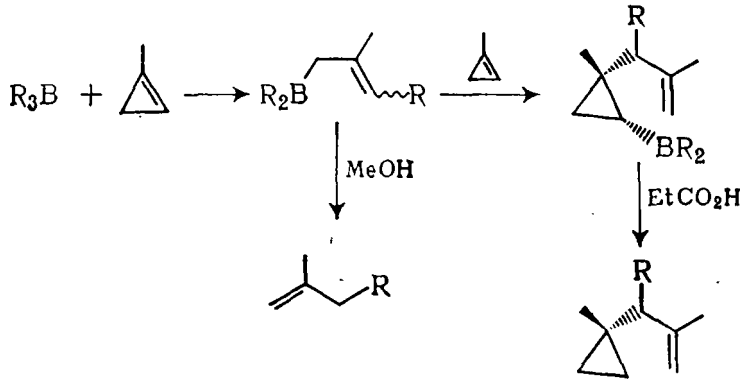
(67 %) (40 %)

14.3.7.8. Карбоборирование и другие реакции органоборанов

В разд. 14.3.6.5 реакции триалкилборанов с напряженными циклическими системами сравнивались с соответствующими реакциями триаллилборанов. Описано [447, 448] необычное карбобо-

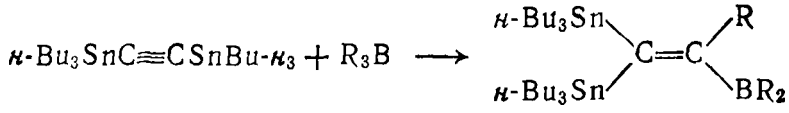
рирование насыщенных связей C — C метилциклопропена или бициклобутана насыщенными органоборанами. Если реакцию триалкилборана с 1-метилциклопропеном проводить в спиртовой среде, то первоначально образующийся аллилдиалкилборан быстро подвергается протолизу с образованием олефина с концевой двойной связью. Реакция с три(*перв*-алкил)боранами служит высокоэффективным методом наращивания углеродной цепи на метилаллильную группу {схема (257)} [447].

В негидроксильных средах образующийся вначале аллилборан присоединяется к 1-метилциклопропену, т. е. он здесь реагирует аналогично простым аллилборанам [447].



(257)

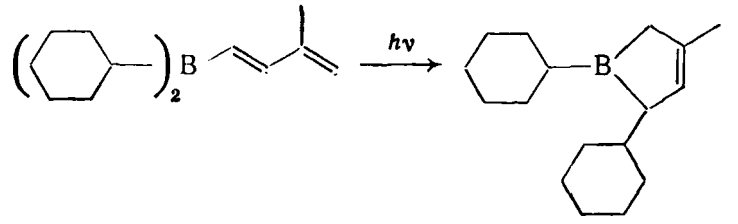
Известно несколько примеров других реакций карбоборирования. Так, триалкилбораны количественно присоединяются к бис(трибутилстаннил)ацетилену {схема (258)} [539]. В случае *B*-фенилборинана преимущественно мигрирует фенильная группа, а в реакции с *B*-фенилбороланом преимущественно участвует циклическая связь B—C. Гексин-1 подвергается фенилборированию при действии хлордифенилборана, хотя выход продукта менее 40 % [539а].



(258)

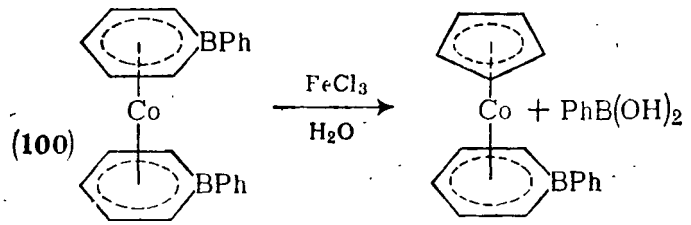
Фотохимическое присоединение триалкилборанов по двойной связи циклогексена приводит к *цис*-2-алкилциклогексилборным соединениям [106]. Реакция, по-видимому, включает полярное присоединение триалкилборана к образующемуся в результате фотолиза очень активному (*E*)-циклогексену (см. разд. 14.3.5.5).

Другая индуцируемая фотохимически реакция карбоборирования представлена на схеме (259) [540]. Первая стадия фото-



(259)

циклизации состоит, по-видимому, в изомеризации *транс*-алкенилборана в *цис*-изомер.



(100) (260)

Бис(1-фенилборабензол)кобальт (**100**) реагирует с водным хлоридом железа(III) с отщеплением дигидрокси(фенил)борана и образованием производного циклопентадиенилкобальта {схема (260)} [541]. Сужение цикла отмечено также при действии $Mn_2(CO)_{10}$ на 1-фенил-4,5-дигидроборепин. Продукт представляет собой трехслойный сэндвич с 1-фенил-2-этилборолом в качестве центрального лиганда [542].

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. Frankland*, J. Chem. Soc. (II), 1876, 618.
2. *M. F. Lappert*, Chem. Rev., 1956, **56**, 959.
3. *H. C. Brown*, «Hydroboration», Benjamin, New York, 1962.
4. *G. M. L. Cragg*, «Organoboranes in Organic Synthesis» Dekker, New York, 1973.
5. *H. C. Brown*, «Organic Synthesis via Boranes», Wiley-Interscience, New York, 1975.
6. *H. A. Lévy and L. O. Brockway*, J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 2085; *L. S. Bartell and B. L. Carroll*, J. Chem. Phys., 1965, **42**, 3076.
7. *F. Zettler, H. D. Hausen, and H. Hess*, J. Organometallic Chem., 1974, 72, 157.

7а. *H. H. Anderson*, J. Chem. Eng. Data, 1963, **8**, 576.

7б. *L. Rosenblum*, J. Org. Chem., 1960, **25**, 1652 [d]see Ref. 31.

8. *T. J. Weismann and J. C. Schug*, J. Chem. Phys., 1964, **40**, 956.
9. *J. F. Blount, P. Finocchiaro, D. Gust, and K. Mislow*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 7019.
10. *H. C. Brown and S. Sujishi*, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2793.
11. *R. J. Kurland, I. I. Schuster, and A. K. Colter*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 2279.
12. *J. P. Hummel, D. Gust, and K. Mislow*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 3679.

12а. *R. T. Morrison and R. N. Boyd*, «Organic Chemistry», Allyn and Bacon, Boston, 1959.

12б. *G. Mann, M. Mühlstädt, J. Brabrand and E. Döring*, Tetrahedron, 1967, 23, 3393.

13. *L. S. Bartell, B. L. Carroll, and J. P. Guillory*, Tetrahedron Letters, 1964, 705.

13а. *H. A. Skinner*, Adv. Organometallic Chem., 1964, **2**, 49.

13б. *A. Finch, P. J. Gardner, E. J. Pearn, and G. B. Watts*, Trans. Faraday Soc., 1967, **63**, 1880.

14. *J. Grotewold, E. A. Lissi, and J. C. Sciano*, J. Organometallic Chem., 1969, **19**, 431.
15. *M. F. Guest, I. H. Hillier, and V. R. Saunders*, J. Organometallic Chem., 1972, **44**, 59.
16. *K. Ohkubo, H. Shimada, and M. Okada*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, **44**, 2025.
17. *D. J. Pasto and P. Balasubramaniyan*, J. Amer. Chem Soc., 1967. **89**. 295.

18. *C. D. Good and D. M. Ritter*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 1162.
19. *J. E. Williams and A. Streitwieser*, Tetrahedron Letters, 1973, 5041.
20. *C. U. Pittman, A. Kress, T. B. Patterson, P Walton, and L. D. Kispert*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 373.
21. *A. K. Holliday, W. Reade, R. A. W. Johnstone, and A. F. Neville*, Chem. Comm., 1971, 51.
22. *B. F. Spielvogel, W. R. Nutt, and R. A. Izydore* J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 1609.
22a. *B. Wrackmeyer and H. Nöth*, Chem. Ber., 1976, **109**, 1075. [c]Ref. 31.
23. *W. McFarlane, B. Wrackmeyer, and H. Nöth*, Chem. Ber., 1975, **108**, 3831.
24. *L. W. Hall, D. W. Lowman, P. D. Ellis, and J. D. Odom*, Inorg. Chem., 1975, **14**, 580.
25. *H. Nöth and H. Vahrenkamp*, J. Organometallic Chem., 1968, **12**, 23.
26. *Y. Yamamoto and I. Moritani*, J. Org Chem., 1975, **40**, 3434.
27. *G. Zweifel, G. M. Clark, T. Leung, and C. C. Whitney*, J. Organometallic Chem., 1976, **117**, 303.
28. *L. W. Hall, J. D. Odom, and P. D. Ellis*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 4527.
29. *A. G. Massey, E. W. Randall, and D. Shaw*, Spectrochim. Acta, 1964, **20**, 379.
30. *L. W. Hall, J. D. Odom, and P. D. Ellis*, J. Organometallic Chem., 1975, **97**, 145.
31. *B. M. Mikhailov*, Organometallic Chem. Rev. (A), 1972, **8**, 1.
32. *L. A. Woodward, J. R. Hall, R. N. Dixon, and N. Sheppard.* Spectrochim. Acta, 1959, **15**, 249.
33. *W. J. Lehmann and I. Shapiro*, Spectrochim. Acta, 1961, **17**, 396.
34. *S. Kato, M. Wada, and Y. Tsuzuki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, **36**, 868.
35. *J. D. Odom, L. W. Hall, S. Riethmiller, and J. R. Durig*, Inorg. Chem., 1974, **13**, 170.
36. *A. K. Holliday, W. Reade, K. R. Seddon, and I. A. Steer*, J. Organometallic Chem., 1974, **67**, 1.
37. *A. G. Davies, D. G. Hare, and L. F. Larkworthy*, Chem. and Ind. (London), 1959, 1519.
38. *B. G. Ramsey*, J. Phys. Chem., 1966, **70**, 611.
39. *J. C. Doty, B. Babb, P. J. Grisdale, M. Glogowski, and J. L. R. Williams*, J. Organometallic Chem., 1972, **38**, 229
40. *R. E. Lyle, E. J. DeWitt, and I. C. Pattison*, J. Org. Chem., 1956, **21**, 61.
41. *B. G. Ramsey and N. K. Das*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 4227.
42. *D. Henneberg, H. Damen, and R. Köster*, Annalen, 1961, **640**, 52.
43. *D. J. Pasto and P. E. Timony*, Org. Mass Spectrometry, 1975, **10**, 222.
44. *W. J. Lehmann, C. O. Wilson, and I. Shapiro*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1959, **11**, 91.
45. *D. J. Pasto*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 136.
46. *M. K. Murphy and J. L. Beauchamp*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1433.
47. *A. Foord, B. Beagley, W. Reade, and I. A. Steer*, J. Mol. Structure, 1975, **24**, 131.
48. *T. P. Onak*, «Organoboron Compounds». Academic, London, 1975; (а) p. 147; (б) p. 21.
49. *H. C. Brown*, «Boranes in Organic Chemistry», Cornell University, Ithaca, 1972; (а) chapters 5—8; (б) chapters 14 and 15; (в) p. 330; (г) p. 295; (д) p. 312; (е) p. 320; (ж) p. 343; (з) p. 399; (и) p. 374; (к) p. 391; (л) p. 410.
50. *G. Wittig and W. Haag*, Chem. Ber., 1955, **88**, 1654.
51 *W A. G. Graham and F. G. A. Stone*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1956, **3**, 164; Chem and Ind (London), 1956, 319.
52 *D L Fowler and C A. Kraus*, J. Amer Chem. Soc., 1940, **62**, 1143.
53 *C. A Kraus and W W Hawes*, J. Amer Chem. Soc., 1933, **55**, 2776.
54 *I. E Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, and D. S. Miller*, J. Amer. Chem Soc., 1970, **92**, 6825, и цитированные там работы; *R. G. Griffin and H. van Willigen*, J. Chem. Phys., 1972, **57**, 86.
54a. *T. J. DuPont and J. L. Mills*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 6375.

55. *E. Krause and P. Nobbe*, Ber., 1930, **63**, 934.
56. *H. E. Bent and M. Dorfman*, J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 2132; 1935, **57**, 1259, 1924.
57. *M. I. Terekhova, Yu. A. Baslerova, V. I. Mel'nikova, E. S. Petrov, K. K. Pivnitski, and A. I. Shatenshtein*, Zhur. obschchei Khim., 1975, **45**, 1899 (Chem. Abs., 1975, **83**, 179178).
58. *H. Grundke and P. I. Paetzold*, Chem. Ber., 1971, **104**, 1136.
59. *W. Grimme, K. Reinert, and R. Köster*, Tetrahedron Letters, 1961, 624.
60. См. сс. 5; (а) chapter 9; (б) chapters 1—4.
61. *N. V. Steere*, «Handbook of Laboratory Safety», Chemical Rubber Company Cleveland, 1967.
62. *G. Schomberg, R. Köster, and D. Henneberg*, Z. analyt. Chem., 1959, **170**, 285; *G. R. Seely, J. P. Oliver, and D. M. Ritter*, Analyt, Chem., 1959, **31**, 1993; see also Ref. 60.
63. *R. H. Pierson*, Analyt. Chem. 1962, **34**, 1642, и цитированные там работы.
64. *K. Smith*, Chem. Soc. Rev., 1974, **3**, 443.
65. *N. N. Greenwood*, in «Comprehensive Inorganic Chemistry», ed., J. C. Bailar, Pergamon, Oxford, 1973, p. 665.
66. *R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig, and P. Binger*, Annalen, 1964, **672**, 1.
67. *C. F. Lane*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 1437.
68. *А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик.* Методы элементоорганической химии. М., Наука, 1964.
69. *M. F. Lappert*, in «Chemistry of Boron and its Compounds», ed. E. L. Muetterties, Wiley, New York, 1967, p. 443.
70. *G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell, and K. Wade*, «Principles of Organometallic Chemistry", Methuen, London, 1968.
71. *W. Gerrard, M. Howarth, E. F. Mooney, and D. E. Pratt*, J. Chem. Soc., 1963, 1582.
72. *H. Gilman and L. O. Moore*, J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 3609.
73. *G. Abeler, H. Bayrhuber, and H. Nöth*, Chem. Ber., 1969, **102**, 2249.
74. *M. F. Lappert and M. K. Majumdar*, J. Organometallic Chem., 1966, **6**, 316.
75. *H. Nöth and W. Storch*, Synth. Inorg. Metal-Org. Chem., 1971, **1**, 197.
76. *D. K. Jenkins and C. Dixon*, Chem. and Ind. (London), 1966, 1887.
77. *Б. М. Михайлов, Т. К. Барышникова, В. С. Богданов*, ЖОХ, 1973, **43**, 1949.
78. *R. Köster, P. Binger, and W. Fenzl*, Inorg. Synth., 1974, **15**, 134.
79. *R. Köster, P. Binger, and W. V. Dahlhoff*, Synth. Inorg. Metal-Org. Chem., 1973, **3**, 359.
80. *E. Krause and P. Nobe*, Ber., 1931, **64**, 2112.
81. *G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby, and A. J. Rutkowski*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 5190; *G. F. Hennion, P. A. McCusker, and A. J. Rutkowski*, ibid., 1958, **80**, 617.
82. *G. W. Kramer and H. C. Brown*, J. Organometallic Chem., 1974, **73**, 1.
83. *J. Blais, J. Soulié, and P. Cadiot*, Compt. rend. (C), 1970, **271**, 589.
83а. *A. K. Holliday and R. E. Pendlebury* J. Organometallic Chem., 1967, **10**, 295.
83б. *J. Hooz and R. B. Layton*, Canad. J. Chem., 1972, **50**, 1105; *E. S. Ashby and W. E. Foster*, J. Org. Chem., 1964, **29**, 3225. [d]Ref. 31.
84. *S. W. Breuer*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 671.
85. *E. Negishi and H. C. Brown*, Synthesis, 1974, 77.
86. *H. C. Brown, E. Negishi, and J.-J. Katz*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 5893.
87. *H. C. Brown and S. K. Gupta*, J. Amer. Soc, 1971, **93**, 1818.
88. *H. C. Brown and S. K. Gupta*, J. Organometallic Chem., 1971, **32**, C1.
89. *A. Pelter and D. N. Sharrocks*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 566.
90. *A. Pelter, K. Rowe and K. Smith*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 532.
91. *D. S. Sethi, G. C. Joshi, and D. Devaprabhakara*, Canad. J. Chem., 1969, **47**, 1083.
92. *L. Chevolot, J. Soulié, and P. Cadiot*, Tetrahedron Letters, 1974, 3435.
93. *Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, О. Д. Рязанова*, ДАН СССР, 1972, **204**, 612.
94. *Ю. Н. Бубнов, В. С. Богданов, И. П. Яковлев, Б. М. Михайлов*, ЖОХ, 1972, **42**, 1313.

95. *J. C. Perrine and R. N. Keller*, J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 1823.
96. *S. Cabiddu, A. Maccioni, and M. Secci*, Gazzetta, 1972, **102**, 555.
97. *P. I. Paetzold and B. Boeke*, Chem. Ber., 1976, **109**, 1011.
98. *J. Deberitz, K. Dirscherl, and H. Nöth*, Chem. Ber., 1973, **106**, 2783.
99. *R. Köster, H.-J. Horstschäfer, and P. Binger*, Annalen, 1968, **717**, 1.
100. *H. Grundke and P. I. Paetzold*, Chem. Ber., 1971, **104**, 1136.
101. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, А. В. Цыбань*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, № 4, 979.
102. *Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Б. Д. Джиошвили*, ЖОХ, 1973, **43**, 2402.
103. *W. Siebert, R. Full, Th. Renk, and A. Ospici*, Z. anorg. Chem., 1975, **418**, 273.
104. *H. C. Brown, A. B. Levy, and M. M. Midland*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 5017.
105. *R. Kow and M. W. Rathke*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 2715.
106. *N. Miyamoto, S. Isayama, K. Utimoto, and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1971, 4597; Tetrahedron, 1973, **29**, 2365.
107. *E. Negishi and T. Yoshida*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 606.
108. *Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома, Н. С. Федотов*, Изв. АН СССР. ОХН, 1957, 589.
108a. *G. W. Kramer and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1964.
109. *H. C. Brown and E. Negishi*, Pure Appl. Chem., 1972, **29**, 527.
110. *Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, Е. А. Шагова*. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 3, 548.
111. *H. C. Brown and M. M. Rogić*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4304.
112. *C. G. Scouten and H. C. Brown*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 4092.
113. *H. C. Brown, R. Liotta, and C. G. Scouten*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 5297.
114. *E. Negishi, P. L. Burke, and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 7431.
115. *P. L. Burke, E. Negishi, and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3654.
116. *E. Negishi and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6757.
117. *H. C. Brown and E. Negishi*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 3567.
118. *A. Pelter, K. Smith, M. G. Hutchings, and K. Rowe*, J. C. S. Perkin I, 1975, 129.
119. *H. C. Brown and C. D. Pfaffenberger*, Tetrahedron, 1975, **31**, 925.
120. *C. L. McCormick and G. B. Butler*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2803.
121. *J. J. Eisch, N. K. Nota, and S. Kozima*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4575.
122. *P. Jutzi*, J. Organometallic Chem., 1969, **19**, P1.
123. *R. Köster*, Prog. Boron Chem., 1964, **1**, 289.
124. *R. Köster, G. Benedikt, W. Fenzl, and K. Reinert*, Annalen, 1967, **702**, 197.
125. *R. Köster, and H.-G. Willemsen*, Annalen, 1974, 1843.
126. *D. J. Collins, C. Lewis, and J. M. Swan*, Austral. J. Chem., 1974, **27**, 2593.
127. *M. P. Brown, A. K. Holliday, and G. M. Way*, J. C.S. Dalton, 1975, 148.
128. *Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 9, 2165.
129. *Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, № 4, 980.
130. *G. E. Herberich and G. Greiss*, Chem. Ber., 1972, **105**, 3413.
131. *G. E. Herberich and H. J. Becker*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1973, **12**, 764.
132. *J. J. Eisch and J. E. Galle*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 4436.
133. *H. C. Brown and S. P. Rhodes*, J. Amer. Chem. Soc, 1969, **91**, 4306.
134. *D. Ulmschneider and J. Goubeau*, Chem. Ber., 1957, **90**, 2733.
135. *J. R. Johnson, H. R. Snyder, and M. G. Van Campen*, J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 115.
136. *S. Trofimenko*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 2139.
137. *E. Wiberg and K. Hertwig*, Z. anorg. Chem., 1948, **257**, 138, и цитированные там работы.
138. *I. Pattison and K. Wade*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2618.
138a. *H. Hartmann and K.-H. Birr*, Z. anorg. Chem., 1959, **299**, 174.

139. *P. D. Maddocks, A. Pelter, and K. Smith*, J. C S. Chem. Comm., in press.
140. *Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 9, 2156.
140а. *H. C. Brown and R. L. Sharp*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 5851.
141. *V. V. Chung, K. Inagaki, M. Tokuda, and M. Itoh*, Chem. Letters, 1976, 209.
142. *H. C. Brown and K. Murray*, J. Amer. Chem Soc., 1959, **81**, 4108.
142а. *D. B. Bigley and D. W. Payling*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1971, **33**, 1157.
143. *H. C. Brown and K. J. Murray*, J. Org. Chem., 1961, **26**, 631.
144. *H. C. Brown and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 1512.
145. *H. C. Brown and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 3834.
146. *L. H. Toporcer, R. E. Dessy, and S. I. E. Green*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 1236.
147а. *H. K. Zimmerman*, J. Org. Chem., 1961, **26**, 5214.
147б. *W. Fenzl, H. Kosfeld, and R. Köster*, Annalen, 1976, 1370.
147в. *В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов*, ЖОХ, 1974, **44**, 1281.
148. *Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов*, ДАН СССР, 1959, **126**, 575.
149. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 12, 2248.
150. *A. Pelter, K. Rowe, D. N. Sharrocks, K. Smith, and C. Subrahmanyam*, J. C. S. Dalton, 1976, 2087.
151. *A. G. Davies, T. Maki, B. P. Roberts, A. Pelter, and D. N. Sharrocks*, J. Organometallic Chem., 1974, **82**, 301.
152. *R. Köster and G. W. Rotermund*, Annalen, 1965, **689**, 40.
153. *M. F. Hawthorne and M. Reintjes*, J. Org. Chem., 1965, **30**, 3851.
154. *R. Köster, K.-L. Amen, H. Bellut, and W. Fenzl*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1971, **10**, 748.
155. *R. Köster and W. Fenzl*, Annalen, 1974, 69.
156. *R. Köster, W. Fenzl, and G. Seidel*, Annalen, 1975, 352.
157. *E. Rothgery and R. Köster*, Annalen, 1974, 101.
158. *R. Köster, K.-L. Amen, and W. V. Dahlhoff*, Annalen, 1975, 752.
159. *W. V. Dahlhoff, W. Schüssler, and R. Köster*, Annalen, 1976, 387.
160. *R. Köster and W. V. Dahlhoff*, Annalen, 1976, 1925.
161. *W. V. Dahlhoff and R. Köster*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2316.
162. *E. Negishi and K.-W. Chiu*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3484.
163. *E. J. Corey and T. Ravindranathan*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 4013.
164. *R. Köster and G. Bruno*, Annalen, 1960, **629**, 89.
165. *P. Binger and R. Köster*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1962, **1**, 508.
166. *A. Stefani*, Helv. Chim. Acta, 1973, **56**, 1192.
167. *R. Köster*, Angew. Chem., 1956, **68**, 383.
168. *R. Köster, G. Bruno, and P. Binger*, Annalen, 1961, **644**, 1.
169. *M. A. Wahab*, Indian J. Chem., 1973, **11**, 137.
170. *J. R. Johnson and M. G. Van Campen*, J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 121.
171. *W. J. Wechter*, Chem. and Ind. (London), 1959, 294.
172. *H. G. Kuivila*, J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 870.
173. *H. C. Brown and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 3834.
174. *H. C. Brown and S. P. Rhodes*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4306.
175. *Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 7, с. 1477.
176. *R. Köster and G. W. Rotermund*, Angew. Chem., 1960, **72**, 138, 563.
177. *Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, В. Г. Киселев*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 1, 146.
178. *H. Minato, J. C. Ware, and T. G. Traylor*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 3024.
179. *H. C. Brown, and C. P. Garg*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 2951.
180. *R. T. Lansbury and E. J. Nienhouse*, Chem. Comm., 1966, 273.
181. *M. M. Bhagwat, I. Mehrota, and D. Devaprabhakara*, J. Organometallic Chem., 1974, **82**, C27.
182. *M. M. Bhagwat, I. Mehrotra, and D. Devaprabhakara*, Tetrahedron Letters, 1975, 167.
183. *J. C. Ware and T. G. Traylor*, J Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 3026.
184. *G. Hesse and H. Witte*, Annalen, 1965, **687**, 1.

185. *R. H. Mueller and R. M. DiPardo*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 565.
186. *R. D. Strahm and M. F. Hawthorne*, Analyt. Chem., 1960, 32, 530.
187. *D. J. Pasto, J. Chow, and S. K. Arora*, Tetrahedron Letters, 1967, 723.
188. *G. Zweifel and H. Arzoumanian*, J. Amer. Chem., Soc. 1967, 89, 291.
189. *R. Köster and Y. Morita*, Annalen, 1967, 704, 70.
190. *A. G. Davies and B. P. Roberts*, J. Chem. Soc. (C), 1968, 1474.
191. *R. Köster, S. Arora, and P. Binger*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1969, 8, 205.
192. *G. W. Kabalka and H. C. Hedgecock*, J. Org. Chem., 1975, 40, 1776.
193. *F. R. Bean and J. R. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 4415.
194. *A. Michaelis*, Annalen, 1901, 315, 19
195. *H. C. Brown and V. H. Dodson*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 2302.
196. *E. Krause and H. Polack*, Ber., 1928, 61, 271.
197. *A. G. Davies and B. P. Roberts*, Chem. Comm., 1966, 298
198. *A. G. Davies and B. P. Roberts*, J. Chem. Soc. (B), 1969, 311.
199. *P. G. Allies and P. B. Brindley*, Chem. and Ind. (London), 1968, 1439.
200. *S. B. Mirviss*, J. Org. Chem., 1967, 32 1713.
201. *M. M. Midland and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 1506.
202. *J. Grotewold, J. Hernandez, and E. A. Lissi*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 182.
203. *P. B. Brindley and J. C. Hodgson*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 202.
204. *T. Sato, K. Hibino, N. Fukumura, and T. Otsu*, Chem. and Ind. (London), 1973, 745.
205. *H. C. Brown, M. M. Midland, and G. W. Kabalka*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 1024.
206. *G. Wilke and P. Heimbach*, Annalen, 1962, 652, 7.
207. *M. M. Midland and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 4069.
208. *T. Taguchi, Y. Takahashi, M. Itoh, and A. Suzuki*, Chem. Letters, 1974, 1021.
209. *L. H. Long and D. Dollimore*, J. Chem. Soc., 1953, 3902, 3906.
210. *H. G. Kuivila and A. R. Hendrickson*, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5068.
211. *H. C. Brown and C. F. Lane*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 6660.
212. *H. C. Brown and C. F. Lane*, Chem. Comm., 1971, 521.
212a. *D. E. Bergbreiter and D. P. Rainville*, J. Organometallic Chem., 1976, 121, 19.
213. *Л. С. Васильев, В. П. Дмитриков, Б. М. Михайлов*, ЖОХ, 1972, 42, 1015.
214. *H. C. Brown, M. W. Rathke, and M. M. Rogić*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 5038.
215. *N. R. De Lue and H. C. Brown*, Synthesis, 1976, 114.
216. *H. C. Brown, N. R. De Lue, G. W. Kabalka, and H. C. Hedgecock*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 1290.
217. *J. Grotewold, E. A. Lissi, and J. C. Scaiano*, J Organometallic Chem., 1969, 19, 431.
218. *C. F. Lane and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 7212.
219. *C. F. Lane and H. C. Brown*, J. Organometallic Chem., 1971, 26, C51.
220. *H. C. Brown and Y. Yamamoto*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 2796.
221. *C. F. Lane and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 1025.
222. *E. A. Lissi and E. Sanhueza*, J. Organometallic Chem., 1971, 26, C59; *M. Abuſhele, C. Andersen, E. A. Lissi, and E. Sanhueza*, ibid., 1972, 42, 19.
223. *R. Shaeffer and L. J. Todd*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 488.
224. *C. F. Lane*, J. Organometallic Chem., 1971, 31, 421.
225. *A. Arase, Y. Masuda, and A. Suzuki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, 47, 2511.
226. *H. C. Brown, T. Hamaoka, and Ravindran*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 5786.
227. *P. W. Collins, E. Z. Dajani, M. S. Bruhn, C. H. Brown, J. R. Palmer, and R. Pappo*, Tetrahedron Letters, 1975, 4217.
228. *H. C. Brown, T. Hamaoka, and N. Ravindran*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 6456.
229. *H. C. Brown, D. H. Bowman, S. Misumi, and M. K. Unni*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 4531.
230. *H. C. Brown, W. R. Heydkamp, E. Breuer, and W. S.* Murphy, J. Amer. Chem Soc., 1964, 86, 3565.
231. *M. W. Rathke, N. Inoue, K. R. Varma, and H. C. Brown*, J. Amer. Chem Soc., 1966, 88, 2870.

232. *Y. Tamura, J. Minamikawa, S. Fujii, and M. Ikeda*, Synthesis, 1974, 196.
232a. *L. A. Levy and L. Fishbein*, Tetrahedron Letters, 1969, 3773.
233. *A. G. Davies, S. C. W. Hook, and B. P. Roberts*, J. Organometallic Chem. 1970, **23**, C11.
233a. *P. M. Draper, T. H. Chan, and D. N. Harpp*, Tetrahedron Letters, 1970, 1687.
234. *A. Suzuki, S. Sono, M. Itoh, H. C. Brown, and M. M. Midland*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 4329.
235. *H. C. Brown, M. M. Midland, and A. B. Levy*, J. Amer. Chem., Soc., 1972, **94**, 2114.
236. *H. C. Brown, M. M. Midland, and A. B. Levy*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 2394.
237. *R. H. Mueller*, Tetrahedron Letters, 1976, 2925.
238. *V. B. Jigajinni, A. Pelter, and K. Smith*, Tetrahedron Letters, 1978, **181**.
239. *A. Suzuki, M. Ishidoya, and M. Tabata*, Synthesis, 1976, 687.
240. *S. J. Brois*, Tetrahedron Letters, 1964, 345.
241. *Z. Yoshida, T. Ogushi, O. Manabe, and H. Hiyama*, Tetrahedron Letters, 1965, 753.
242. *H. C. Brown and M. M. Midland*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 3291.
243. *A. Arase and Y. Masuda*, Chem. Letters, 1975, 419.
244. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов*, ЖОХ, 1959, **29**, 1648.
Z. Yoshida, T. Okushi, and O. Manabe, Tetrahedron Letters, 1970, 1641.
245. *T. Wizemann, H. Müller, D. Seybold, and K. Dehnicke*, J. Organometallic Chem., 1969, **20**, 211.
246. *A. Arase and Y. Masuda*, Chem. Letters, 1976, 785.
247. *A. Arase and Y. Masuda*, Chem. Letters, 1976, 1115.
248. *G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, and P. Raff*, Annalen, 1949, **563**, **110**.
249. *J. B. Honeycutt and J. M. Riddle*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 3051.
250. *J. B. Honeycutt and J. M. Riddle*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 2593.
251. *R. C. Larock and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 2467.
252. *J. J. Tufariello and M. M. Hovey*, Chem. Comm., 1970, **372**; **J.** Amer Chem. Soc., 1970, **92**, 3221.
253. *J. D. Buhler and H. C. Brown*, J. Organometallic Chem., 1972, **40**, 265.
254. *R. C. Larock*, J. Organometallic Chem., 1974, **72**, 35: 1974, **67**, 353.
255. *M. Gielen and R. Fosty*, Bull. Soc. chim. belges, 1974, **83**, 333.
256. *R. C. Larock*, J. Organometallic Chem., 1973, **61**, 27.
257. *D. S. Matteson and P. G. Allies*, J. Organometallic Chem., 1973, **54**, 35.
258. *R. C. Larock and H. C. Brown*, J. Organometallic Chem., 1972, **36**, 1.
259. *R. C. Larock, S. K. Gupta, and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 4371.
260. *F. Challenger and O. V. Richards*, J. Chem. Soc., 1934, 405.
261. *Н. Н. Мельников, М. С. Рокицкая*, ЖОХ, 1938, **8**, 1768
262. *A. D. Ainley and F. Challenger*, J. Chem. Soc., 1930, 2171.
263. *K.-H. Thiele and S. Wagner*, J. Organometallic Chem., 1969, **20**, P25.
264. *G. E. Coates and B. R. Francis*, J. Chem. Soc. (A), 1971, 1308.
265. *K.-H. Thiele and P. Zdunneck*, J. Organometallic Chem., 1965, **4**, 10; *K.-H. Thiele and I. Köhler*, ibid., 1967, **7**, 365.
266. *A. Stefani and P. Pino*. Helv. Chim. Acta, 1972, **55**, 1110.
267. *D. S. Matteson, R. A. Davis, and L. A. Hagelee*, J. Organometallic Chem., 1974, **69**, 45.
267a. *L. Lardicci, G. P. Giacomelli, and L. De Bernardi*, J. Organometallic Chem., 1972, **39**, 245.
268. *J. J. Tufariello and L. T. C. Lee*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 4757.
269. *R. B. Woodward and R. Hoffmann*, Angew Chem. Internat. Edn., 1969, **8**, 781.
269a. *Y. Pocker*, in «Molecular Rearrangements» part I, ed. P. de Mayo, Interscience, New York, 1963, p. 1, 24.
269б. *A. Pelter, M. G. Hutchings, K. Smith, and D. J. Williams*, J. C. S. Perkin I, 1975, 145.
270. *H. C. Brown*, Accounts Chem. Res., 1969, **2**, 65.
270a. *E. Negishi*, Intra-Sci. Chem. Reports, 1973, **7**, 81.

271. *A. B. Burg and H. I. Schlesinger*, J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 780.
272. *K. Smith and K. Swaminathan*, J. C. S. Dalton, 1976, 2297.
273. *E. Negishi and H. C. Brown*, Synthesis, 1972, 197.
274. *A. Pelter, M. G. Hutchings, K. Rowe, and K. Smith*, J. C. S. Perkin **1**, 1975, 138.
275. *К. В. Пузицкий, С. Д. Пирожков, К. Г. Рябова, И. В. Пастухова, Я. Т. Эйдус*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 8, 1817.
276. *H. C. Brown and M. W. Rathke*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 2738.
277. *R. Murphy and R. H. Prager*, Austral. J. Chem., 1976, **29**, 617.
278. *B. A. Carlson and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6876.
279. *E. Negishi, M. Sabanski, J.-J. Katz, and H. C. Brown*, Tetrahedron, 1976, **32**, 925.
280. *E. Negishi and H. C. Brown*, Synthesis, 1972, 196.
281. *M. E. D. Hillman*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 1626.
281a. *M. M. Rogić*, Intra-Sci. Chem. Reports, 1973, **7**, 155.
282. *G. Köbrich and H. R. Merkle*, Chem. Ber., 1967, **100**, 3371.
283. *A. B. Levy and S. J. Schwartz*, Tetrahedron Letters, 1976, 2201.
284. *H. C. Brown and B. A. Carlson*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 2422.
285. *H. C. Brown, J.-J. Katz, and B. A. Carlson*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 3968.
286. *H. C. Brown and B. A. Carlson*, J. Organometallic Chem., 1973, **54**, 61.
287. *B. A. Carlson and H. C. Brown*, Synthesis, 1973, 776.
288. *B. A. Carlson, J.-J. Katz, and H. C. Brown*, J. Organometallic Chem., 1974, **67**, C39.
289. *H. C. Brown, J.-J. Katz, and B. A. Carlson*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 813.
290. *H. C. Brown, M. M. Rogić, M. W. Rathke, and G. W. Kabalka*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 818.
291. *H. C. Brown, M. M. Rogić, M. W. Rathke, and G. W. Kabalka*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 1911.
292. *H. C. Brown, M. M. Rogić, M. W. Rathke, and G. W. Kabalka*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 2150.
293 *H. C. Brown, H. Nambu, and M. M. Rogić*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 6852.
294. *H. C. Brown, N. Nambu, and M. M. Rogić*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 6854.
295. *H. Nambu and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 5790.
296. *H. Nambu and H. C. Brown*, Organometallic Chem. Synth., 1970—1971, **1**, 95.
297. *H. C. Brown and H. Nambu*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 1761.
298. *D. J. Pasto and P. W. Wojtkowski*, Tetrahedron Letters, 1970, 215.
299. *R. H. Prager and P. A. Reece*, Austral. J. Chem., 1975, 28, 1775.
300. *R. H. Prager and J. M. Tippett*, Austral. J. Chem., 1974, **27**, 1457, 1467.
301. *W. E. Truce, L. A. Mura, P. J. Smith, and F. Young*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 1449.
302. *T. Leung and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 5620.
303. *K. Utimoto, N. Sakai, M. Obayashi, and H. Nozaki*, Tetrahedron 1976, **32**, 769.
304. *A. Suzuki, N. Miyaura, and M. Itoh*, Tetrahedron, 1971, 27, 2775.
304a. *C. F. Lane*, Intra-Sci. Chem. Reports, 1973, 7, 133
305. *D. J. Pasto and J. Hickman*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5608.
306. *D. S. Matteson and R. W. H. Mah*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 2599.
307. *J. Rathke and R. Schaeffer*, Inorg. Chem., 1972, **11**, 1150.
308. *H. C. Brown and Y. Yamamoto*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 71.
309. *H. C. Brown and Y. Yamamoto*, Synthesis, 1972, 699.
310. *H. C. Brown and N. R. De Lue*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 311.
311. *Y. Yamamoto and H. C. Brown*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 861.
312. *H. C. Brown, Y. Yamamoto, and C. F. Lane*, Synthesis, 1972, 304.
313. *H. C. Brown and C. F. Lane*, Synthesis, 1972, 303.
314. *Y. Yamamoto and H. C. Brown*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 801.
315. *G. Zweifel and H. Arzoumanian*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5086.
316. *G. Zweifel and R. P. Fischer*, Synthesis, 1972, 557.
317. *E. Negishi, J.-J. Katz, and H. C. Brown*, Synthesis, 1972, 555.

318. *E. Negishi and T. Yoshida*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 606.
319. *T. Yoshida, R. M. Williams, and E. Negishi*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 3688.
320. *D. J. Pasto and J. L. Miesel*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 2118.
321. *J. J. Tufariello, P. Wojtkowski, and L. T. C. Lee*, Chem. Comm., 1967, 505.
322. *T. Mukaiyama, S. Yamamoto, and M. Shiono*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, **45**, 2244.
323. *E. Negishi, T. Yoshida, A. Silveira, and B. L. Chiou*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 814.
324. *R. J. Hughes, S. Ncube, A. Pelter, K. Smith, E. Negishi, and T. Yoshida*, J. C. S. Perkin I, 1977, 1172.
325. *S. Yamamoto, M. Shiono, and T. Mukaiyama*, Chem. Letters, 1973, 961.
326. *R. J. Hughes, A. Pelter, and K. Smith*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 863.
327. *E. J. Corey, R. L. Danheiser, and S Chandrasekaran*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 260.
327a. *S. Ncube, A. Pelter, and K. Smith* (предварительное сообщение).
328 *J. J. Tufariello, L. T. C. Lee, and P. Wojtkowski*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 6804.
329. *J. C. McMullen and N. E. Miller*, Inorg. Chem., 1970, **9**, 2291.
330. *A. G. Davies, D. G. Hare, O. R. Khan, and J. Sikora*, Proc. Chem. Soc., 1961, 172; *H. Meerwein*, Angew. Chem., 1948, **60**, 78.
331. *J. Hooz and S. Linke*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 5936; *H. Kono and J. Hooz*, Org. Synth., 1973, **53**, 77.
332. *J. Hooz and D. M. Gunn*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 6195, и цитированные там работы.
333. *J. Hooz and G. F. Morrison*, Canad. J Chem., 1970, **48**, 868.
334. *J. Hooz and D. M. Gunn*, Chem. Comm., 1969, 139.
335. *J. Hooz and R. B. Layton*, Canad. J. Chem., 1972, **50**, 1105.
336. *Б. М. Михайлов, М. Е. Гурский*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 11, 2644.
337. *J. Hooz and D. M. Gunn*, Tetrahedron Letters, 1969, 3455.
338. *H. C. Brown and M. M. Rogić*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 2146.
339. *J. Hooz, J. N. Bridson, J. G. Calzada, H. C. Brown, M. M. Midland, and A. B. Levy*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 2574.
340. *H. C. Brown, M. M. Midland, and A. B. Levy*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 3662.
341. (а) *J. Casanova* in 'Isonitrile Chemistry', ed. I Ugi, Academic, New York. 1971, p. 109; (б) *A. Haag and G. Hesse*, Intra-Sci. Chem. Reports, 1973, **7**, 105.
342. *T. Okushi, O. Manabe, H. Hiyama, and Z. Yoshida*, Kogyo Kagaku Zasshi, 1969, **72**, 1934 (Chem. Abs., 1970, **72**, 21445).
343. *S. Bresadola, F. Rossetto, and G. Puosi*, Gazzetta, 1966, **96**, 1397.
344. *G. Hesse, H. Witte, and W. Gulden*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1965, **4**, 596.
345. *G. Hesse, H. Witte, and W. Gulden*, Tetrahedron Letters, 1966, 2707.
346. *H. Witte, W. Gulden, and G. Hesse*, Annalen, 1968, **716**, 1.
347. *H. Witte, P. Mischke, and G. Hesse*, Z. Naturforsch., 1967, **22b**, 677.
348. *H. Witte, P. Mischke, and G. Hesse*, Annalen, 1969, **722**, 21.
348a. *D. J. Williams*, Ph. D. Thesis, Swansea, 1974.
349. *A. Grote, A. Haag, and G. Hesse*, Annalen, 1972, **755**, 67.
349a. *G. Zweifel*, Intra-Sci. Chem. Reports, 1973, **7**, 181.
350. *G. Zweifel, H. Arzoumanian, and C. C Whitney*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 3652.
351 *G. Zweifel, N. L. Polston, and C. C. Whitney*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 6243.
352 *G. Zweifel and R. P. Fisher*, Synthesis, 1975, 376.
353. *D. A. Evans, T. C. Crawford, R. C. Thomas, and J. A. Walker*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3947.

354. *G. Zweifel, R. P. Fisher, J. T. Snow, and C. C. Whitney*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 6560.
355. *E. Negishi, G. Lew, and T. Yoshida*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 2321.
356. *G. M. Davies, P. S. Davies, W. E. Paget, and J. M. Wardleworth*, Tetrahedron Letters, 1976, 795.
357. *E. Negishi and T. Yoshida*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6837.
358. *W. K. Musker and R. R. Stevens*, Inorg. Chem., 1969, 8, 255.
359. *F. Bickelhaupt and J. W. F. K. Barnick*, Rec. Trav. chim., 1968, **87**, 188.
360. *R. Köster and B. Rickborn*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 2782
361. *D. Seyferth and S. O. Grim*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 1613.
362. *M. F. Hawthorne*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 367.
363. *G. Hesse and A. Haag*, Tetrahedron Letters, 1965, 1123.
364. *D. Seyferth and B. Prokai*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 1834.
365. *J. E. Dobson, P. M. Tucker, F. G. A. Stone, and P. Schaeffer*, J. Chem. Soc. A, 1969, 1882.
367. *A. G. Davies and B. P. Roberts*, Chem. Comm., 1969, 699.
368. *P. J. Krusic and J. K. Kochi*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 3942.
369. *К. Л. Рогожин, А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 12, 2740.
370. *A. G. Davies*, Pure Appl. Chem., 1974, **39**, 497.
371. *A. G. Davies and B. P. Roberts*, Accounts Chem. Res., 1972, **5**, 387.
372. *H. Hoberg and E. Ziegler*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1967, **6**, 452.
373. *P. D. Bartlett and T. Funahashi*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2596.
374. *В. А. Сазонова, А. В. Герасименко, Н. А. Шиллер*, ЖОХ, 1963, 33, 2042.
375. *M. F. Hawthorne and M. Reintjes*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 951; 1965, **87**, 4585.
376. *A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Rogić, and M. W. Rathke*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 5708.
377. *H. C. Brown, M. M. Rogić, M. W. Rathke, and G. W. Kabalka*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 5709.
378. *G. W. Kabalka, H. C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase, and M. Itoh*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 710.
379. *H. C. Brown and G. W. Kabalka*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 712.
380. *H. C. Brown and G. W. Kabalka*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 714.
381. *P. Jacob and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 7832.
382. *K. Utimoto, T. Tanaka, T. Furubayashi, and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1973, 787.
383. *A. Arase, Y. Masuda, and A. Suzuki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, **49**, 2275.
384. *W. Fenzl, R. Köster, and H.-J. Zimmerman*, Annalen, 1975, 2201.
385. *O. Attanasi, G. Baccolini, L. Caglioti, and G. Rosini*, Gazzetta, 1973, **103**, 31.
386. *H. C. Brown and E. Negishi*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 3777.
387. *R. Pappo and P. W. Collins*, Tetrahedron Letters, 1972, 2627.
388. *A. Suzuki, S. Nozawa, M. Itoh, H. C. Brown, G. W. Kabalka, and G. W. Holland*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 3503.
389. *N. Miyaura, M. Kashiwagi, M. Itoh, and A. Suzuki*, Chem. Letters, 1974, 395.
390. *N. Miyaura, M. Itoh, and A. Suzuki*, Tetrahedron Letters, 1976, 255.
391. *G. W. Kabalka*, J. Organometallic Chem., 1971, **33**, C25; см. также *Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, Н А. Николаева*, ЖОХ, 1971, **41**, 1721.
392. *G. W. Kabalka*, Tetrahedron, 1973, **29** 1159.
393. *K. Utimoto, T. Tanaka, and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1972, 1167.
394. *M. Naruse, K. Utimoto, and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1972, 1605.
395. *A. Suzuki, N. Miyaura, M. Itoh, H. C. Brown, G. W. Holland, and E. Negishi*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 2792.
396. *A. Suzuki, N. Miyaura, M. Itoh, H. C. Brown, and P. Jacob*, Synthesis, 1973, 305.
397. *О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, Л. М. Леонтьева, В. А. Тартаковский*, ЖОХ, 1973, 43, 1127.

398. *N. Miyamoto, D. Fukuoka, K. Utimoto, and H. Nozaki*, Bull. Chem Soc. Japan, 1974, **47**, 503.
399. *N. Miyaura, M. Itoh, A. Suzuki, H. C. Brown, M. M. Midland, and P. Jacob*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 6549.
400. *A. G. Davies and J. C. Scaiano*, J. C. S. Perkin II, 1972, 2234.
401. *J. Grotewold and E. A. Lissi*, Chem. Comm., 1965, 21.
402. *A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts, and J. C. Scaiano*, Chem. Comm., 1971, 196.
403. *J. C. Scaiano and K. U. Ingold*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 878.
404. *A. Michaelis*, Ber., 1894, **27**, 244
405. *E. E. van Tamelen, G. Brieger, and K. G. Untch*, Tetrahedron Letters, 1960, (8), 14.
406. *H. R. Snyder, J. A. Kuck, and J. R. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 105.
407. *J. R. Johnson, M. G. Van Campen, and O. Grummitt*, J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 111.
408. *H. C. Brown, H. C. Hébert, and C. H. Snyder*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 1001.
409. *H. C. Brown and C. H. Snyder*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 1002.
410. *H. C. Brown, C. Verbrugge, and C. H. Snyder*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 1001.
411. *R. Murphy and R. H. Prager*, Tetrahedron Letters, 1976, **463**.
412. *I. Mehrotra and D. Devaprabhakara*, J. Organometallic Chem., 1974, **82**, C1.
413. *K. Avasthi, S. S. Ghosh, and D. Devaprabhakara*, Tetrahedron Letters, 1976, 4871.
414. *Z. Holzbecher*, Chem. listy, 1952, **46**. 17 (Chem. Abs., 1952, **46**, 10998).
415. *T. Tagushi, M. Itoh, and A. Suzuki*, Chem. Letters. 1973, 719.
416. *H. Schäfer and D. Koch*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1972, **11**, 48.
417. *A. A. Humffray and L. F. G. Williams*, Electrochim. Acta, 1972, **17**, 401.
418. *A. Suzuki, S. Nozawa, M. Harada, M. Itoh, H. C. Brown, and M. M. Midland*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1508.
419. *N. Miyaura, M. Itoh, and A. Suzuki*, Synthesis, 1976, 618.
420. *Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, and A. Suzuki*, Chem. Letters, 1975, 523.
421. *Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, and A. Suzuki*, Synthesis, 1976, 616.
422. *Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 5, 1137.
423. *K. G. Hancock and J. D. Kramer*, J. Organometallic Chem., 1974, **64**, C29.
424. *K. G. Hancock and J. D. Kramer*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3425.
425. *Б. М. Михайлов, В. Н. Смирнов, О. Д. Смирнова, В. С. Богданов*, ЖОХ, 1975, 45, 51.
426. *А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова, Е. И. Френкин, М. В. Курашов*, ДАН СССР, 1960, **134**, 364.
427. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 10, 1874.
428. *Г. С. Тер-Саркисян, Н. А. Николаева, Б. М. Михайлов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 4, 876.
429. *I. Mehrotra and D. Devaprabhakara*, J. Organometallic Chem., 1973, **51**, 93.
430. *Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 7, 1477.
431. *E. Favre and M. Gaudemar*, Compt. rend. (C), 1966, **263**, 1543.
432. *E. Favre and M. Gaudemar*, J. Organometallic Chem., 1974, **76**, 297, 305; 1975, **92**, 17.
433. *Г. С. Тер-Саркисян, Н. А. Николаева, Б. М. Михайлов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 11, 2516.
434. *А. А. Ахрем, И. С. Левина, Ю. А. Титов, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 7, 1639.
435. *Г. С. Тер-Саркисян, Н. А. Николаева, В. Г. Киселев, Б. М. Михайлов*, ЖОХ, 1971, **41**, 152.
436. *Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, Н. А. Николаева*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 3, 541.
437. *Ю. Н. Бубнов, В. С. Богданов, Б. М. Михайлов*, ЖОХ, 1968, **38**, 260.
438. *A. Meller and W. Gerger*, Monatsh., 1974, **105**, 684.
439. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, М. С. Григорян, В. С. Богданов*, ЖОХ, 1974, **44**, 2715.

440. *B. M. Michailov et al.*, J. Organometallic chem., 1971, **27**, 165.
441. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, М. Ш. Григорян*, ЖОХ, 1974, **44**, 2466.
442. *Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Б. Д. Джиошвили*, Сообщ. АН Груз. ССР, 1974, **73**, 69.
443. *Б. М. Михайлов, К. Л. Черкасова*, ЖОХ, 1972, **42**, 1744.
444. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, М. С. Григорян*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 10, 2399.
445. *Б. М. Михайлов, Т. К. Косминская, Б. И. Брянцев*, ЖОХ, 1976, **46**, 87.
446. *Ю. Н. Бубнов, О. А. Несмеянова, Т. Ю. Рудашевская, Б. М. Михайлов, Б. А. Казанский*, ЖОХ, 1973, **43**, 127, 135; Tetrahedron Letters, 1971, 2153.
447. *B. M. Mikhailov, Yu. N. Bubnov, O. A. Nesmeyanova, V. G. Kiselev, T. Yu. Rudashevskaya, and B. A. Kazansky*, Tetrahedron Letters, 1972, 4627.
448. *B. A. Kazansky, Yu. N. Bubnov, S. V. Zotova, N. M. Abramova, V. G. Kiselev, and B. M. Mikhailov*, Tetrahedron Letters, 1974, 567.
449. *M. W. Rathke and R. Kow*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 6854.
450. *G. Zweifel, R. P. Fischer, and A. Horng*, Synthesis, 1973, 37.
451. *P. A. McCusker, F. M. Rossi, J. H. Bright, and G. F. Hennion*, J. Org. Chem., 1963, **28**, 2889.
452. *H. C. Brown and B. C. Subba Rao*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 6434.
453. *H. C. Brown and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 1433.
454. *J. C. Braun and G. S. Fischer*, Tetrahedron Letters, 1960, (21), 9.
455. *F. M. Rossi, P. A. McCusker, and G. F. Hennion*, J. Org. Chem., 1967, **32**, 450.
456. *H. C. Brown and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 561.
457. *N. H. Nam, A. J. Russo, and R. F. Nystrom*, Chem. and Ind. (London), 1963, 1876; *R. W. Numrich, N. H. Nam, and R. F. Nystrom*, ibid., 1964, 1269.
458. *J. E. Herz and L. A. Márquez*, J. Chem. Soc. (C), 1969, 2243.
459. *Л. И. Захаркин, Г. Г. Жигарева*, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 2, 369.
460. *G. W. Rotermund and R. Köster*, Annalen, 1965, **686**, 153.
461. *H. C. Brown and W. C. Dickason*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 1226.
462. *T. J. Logan*, J. Org. Chem., 1961, **26**, 3657.
463. *L. Rosenblum*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 5016.
464. *E. Abuin, J. Grotewold, E. A. Lissi, and M. C. Vara*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 1044.
465. *Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, Э. А. Шагова*, ДАН СССР, 1968, **179**, 1344.
466. *H. C. Brown and M. V. Bhatt*, J. Amer. Chem Soc., 1966, **88**, 1440.
467. *A. G. Davies, B. P. Roberts, and J. C. Scaiano*, J. C. S. Perkin II, 1972, 803.
468. *A. Haag and H. Baudisch*, Tetrahedron Letters, 1973, 401.
469. *Б. М. Михайлов, Н. И. Блохина*, ЖОХ, 1960, **30**, 3615.
470. *Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, М. В. Мостовой*, Проблемы органического синтеза, АН СССР, Отдел общ. и техн. химии, 1965, с. 228.
471. *R. Köster*, Angew. Chem., 1959, **71**, 520.
472. *Б. М. Михайлов, Ф. Б. Туторская*, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 6, 1127.
473. *A. J. Hubert*, J. Chem. Soc., 1965, 6669.
474. *H. C. Brown, M. V. Bhatt, T. Munekata, and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 567.
475. *See also R. Köster*, Annalen, 1958, **618**, 31.
476. *H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert, and H. Sönke*, J. prakt. Chem., 1936, **147**, 226.
477. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, В. Г. Киселев*, ЖОХ, 1966, **36**, 62.
478. *T. Okushi, O. Manabe, H. Hiyama, and Z. Yoshida*, Kogyo Kagaku Zasshi, 1969, **72**, 1702 (Chem. Abs., 1970, **72**, 12801).
479. *В. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Л. Н. Михайлова, Ж. А. Матвеева*, ЖОХ, 1968, **38**, 192.
480. *V. A. Dorokhov and M. F. Lappert*, J. Chem. Soc. (A), 1969, 433.
481. *Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, Э. А. Шагова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 3, 548.
482. *M. A. Grassberger*, 'Organische Borverbindungen', Verlag Chemie, Berlin, 1971.

483. *E. J. Stampf and J. D. Odom*, J. Organometallic Chem., 1977, **131**, 171.
484. *R. Köster*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1964, **3**, 174.
485. *H. C. Brown and A. B. Levy*, J. Organometallic Chem., 1972, **44**, 233.
486. *R. Köster and M. A. Grassberger*, Annalen, 1968, **719**, 169.
487. *H. K. Hofmeister and J. R van Wazer*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1964, **26**, 1209.
488. *H. C. Brown and S. K. Gupta*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 2802.
489. *H. C. Brown and S. K. Gupta*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 6983.
490. *J.-P. Costes, G. Cros, and J.-P. Laurent*, Canad. J. Chem., 1976, **54**, 2996.
490a. *R. Köster and P. Binger*, Inorg. Synth., 1974, **15**, 149.
491. *G. Cros, J. Costes, and J.-P. Laurent*, Org. Magn. Resonance, 1975, **7**, 78.
492. *B. Wrackmeyer*, J. Organometallic Chem., 1976, **117**, 313.
493. *Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, В. С. Богданов*, ЖОХ, 1975, **45**, 56.
494. *Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов*, ЖОХ, 1961, **31**, 4020.
494a. *Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев*, ДАН СССР, 1961, **139**, 385.
495. See, for example, *H. C. Brown and E. Negishi*, J. Organometallic Chem., 1971, **26**, C67.
496. *H. C. Brown, E. Negishi, and P. J. Burke*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 6649.
497. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, В. С. Богданов*, ЖОХ, 1975, **45**, 324.
498. *R. W. Alder and H. J. Gorton*, Tetrahedron Letters, 1974, 3427.
499. *R. Köster, W. Larbig, and G. W. Rotermund*, Annalen, 1965, **682**, 21.
500. *H. C. Brown, K. J. Murray, H. Müller, and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1443.
501. *R. van Veen and F. Bickelhaupt*, J. Organometallic Chem., 1973, **47**, 33.
502. *Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 11, 2649.
503. *R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, and P. K. Mattschei*, Annalen, 1975, 1339.
504. *R. Köster*, Adv. Organometallic Chem., 1964, **2**, 257.
505 *F. Joy, M. F. Lappert, and B. Prokai*, J. Organometallic Chem., 1966, **5**, 506.
506 *H. C. Brown and O. J. Cope*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 1801.
507 *H. C. Brown and R. M. Gallivan*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 2906.
508. *T. D. Coyle, J. Cooper, and J. J. Ritter*, Inorg. Chem., 1968, **7**, 1014.
509. *H. Mongeot*, Bull. Soc. chim. France, 1970, 2505.
510. *D. J. Pasto and R. Snyder*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 2777.
511. *D. J. Pasto and J. Hickman*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 4445.
512. *D. B. Bigley and D. W. Payling*, J. Chem. Soc., 1965, 3974.
513. *G. Zweifel, A. Horng, and J. T. Snow*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 1427.
514. *А. Е. Борисов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 402.
515. *G. Cainelli, G. Zubiani, and S. Morrocchi*, Chim Ind. (Milan), 1964, **46**, 1489 (Chem. Abs., 1965, 62. 16 154).
516. *Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина*, Изв. АН СССР, ОХН 1962, № 8, 1373.
517. *D. J. Pasto and C. C. Cumbo*, J. Amer. Chem. Soc. 1964, **86**, 4343.
518. *H. C. Brown and E. J. Knights*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 4439.
519. *D. J. Pasto and P. E. Timony*, J. Organometallic Chem., 1973, **60**, 19.
520. *G. Cainelli, G. Dal Bello, and G. Zubiani*, Tetrahedron Letters, 1966, 4315.
521. *G. L. Larson and A. Hernandez*, J. Organometallic Chem., 1975, **102**, 123.
522. *S. P. Hopper and J. S. Fine*, J. Organometallic Chem., 1974, **80**, C21.
523. *J. W. Lewis and A. A. Pearce*, J. Chem. Soc. (B), 1969, 863.
524. *J.-J. Barieux and J. Gore*, Bull. Soc. chim. France, 1971, 1649, 3978.
525. *E. L. Allred and R. L. Smith*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 3498.
526. *J. W. Lewis and A. A. Pearce*, Tetrahedron Letters, 1964, 2039.
527. *J. G. Sharefkin and S. H. Pohl*, J. Org. Chem., 1964, **29**, 2050.
528. *M. F. Hawthorne and J. A. DuPont*, J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 5830.
529. *M. F. Hawthorne*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 1886.
530. *H. C. Brown and K. A. Keblys*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 1791.
531. *H. C. Brown and S. P. Rhodes*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 2149.
532. *P. Binger and R. Köster*, Tetrahedron Letters, 1961, 156.
533. *J. A. Marshall and J. H. Babler*, Chem. Comm., 1968, 993.

534. *H. L. Goering and S. L. Trenbeath*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 5016.
535. *J. A. Marshall and G. L. Bundy*, Chem. Comm., 1967, 854.
536. *J. A. Marshall and J. H. Babler*, Tetrahedron Letters, 1970, 3861.
537. *M. Miyashita, T Yanami, and A. Yoshikoshi*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 846.
538. *J. A. Marshall and R. D. Peveler*, Synth. Comm., 1973, **3**, 167.
539. *B. Wrackemeyer and H. Nöth*, J. Organometallic Chem., 1975, **108**, C21; см. однако: *L. Killian and B. Wrackmeyer*, ibid., 1977, **132**, 213, для подтверждения, что начальные данные, возможно, некорректны.
539a. *M. F. Lappert and B. Prokai*, J. Organometallic Chem., 1964, **1**, 384.
540. *G. M. Clark, K. G. Hancock, and G. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1308.
541. *G. E. Herberich and W. Pahlmann*, J. Organometallic Chem., 1975, **97**, C51.
542. *G. E. Herberich, J. Hengesback, U. Kölle, G. Huttner, and A. Frank*. Angew. Chem. Internat. Edn., 1976, **15**, 433.
543. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов*. Изв. АН СССР, 1965, 1310; *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. И. Фролов* Там же, 1967, 2290.

14.4. СОЛИ ОРГАНИЛБОРАТОВ

А. ПЕЛТЕР, К. СМИТ (UNIVERSITY COLLEGE OF SWANSEA)

14.4.1. СВОЙСТВА

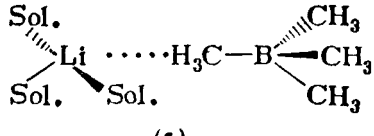
Об истинной структуре тетраорганилборатов известно немного. Они часто ведут себя как ковалентные соединения и, например, тетра-*н*-бутилборат натрия частично растворим в пентане [1]. В кристаллическом состоянии анионы тетрафенилборатов калия и тетраметиламмония показывают, как и ожидалось, тетраэдрическую структуру [2]. Рентгеноструктурный анализ и нейтронографическое исследование тетраметилбората лития указывают на то, что его структура не совсем обычна [3]: в элементарной ячейке содержится четыре молекулы соли. Тетрамер в определенной степени стабилен даже в парах, на что указывает присутствие в масс-спектре пика иона $[Li_4B_4Me_{15}]^+$. Молекула имеет почти линейный мостик B—C—Li с длинами связей B—C 0,164 нм и C — Li 0,236 нм (самая короткая из известных связей металл—метил).

Спектры ^{7}Li-ЯМР показывают, что тетраорганилбораты лития в эфирном растворе можно представить как простые ионные пары {схема (1)} [4].

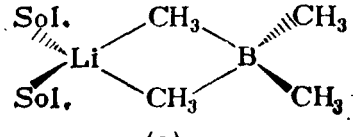
$$[Sol_nLi]^+[BMe_4]^- \rightleftharpoons [Sol_mLi]^+ \| [BMe_4]^- \qquad (1)$$

тесная ионная пара — разделенная растворителем ионная пара

Возможным исключением служит раствор тетраметилбората в диэтиловом эфире, для которого предложены структуры (1) и (2) (Sol. — растворитель).



(1)



(2)

На основании изучения спектров ^{23}Na-ЯМР растворов тетрафенилбората натрия в разнообразных полярных растворителях сделан вывод, что в таких растворителях, как диметилформамид, отсутствуют контактные ионы [5]. Так это или иначе, зависит скорее от донорного числа Гуттмана, чем от диэлектрической проницаемости растворителя. Такие кристаллические комплексы, как выделяемый [6] с хорошим выходом комплекс тетрафенилбората натрия с бензо-15-краун-5, представляют, возможно, пример полной диссоциации и могут быть использованы в качестве эталона для спектроскопических исследований.

По данным спектроскопии ^{1}H-ЯМР тетраметилборат лития в диэтиловом эфире не диссоциирует на метиллитий и триметилборан [7]. Химический сдвиг α-протонов ($\delta = -0{,}5$ млн$^{-1}$) указывает на его гидридный характер, как это наблюдалось в случае других тетраорганилборатов и было предсказано Виттигом [8]. Спин-спиновое взаимодействие с ядрами ^{11}B является причиной того, что сигнал этих протонов наблюдается в виде квартета с компонентами приблизительно равной интенсивности (частично перекрывающимися при комнатной температуре). Наблюдается удовлетворительная корреляция электроотрицательности заместителей в симметричных тетраорганилборатах с величиной химического сдвига в спектре ^{11}B-ЯМР [9]. В случае тетраалкинилборатов такой корреляции нет. Химические сдвиги ^{11}B тетраорганилборатов (например, +20,5 млн$^{-1}$ для тетраметилбората лития и +8,2 млн$^{-1}$ для тетрафенилбората лития) резко отличаются от таковых для триорганилборанов, и потому спектроскопия ^{11}B-ЯМР — удобный метод для установления нахождения данных веществ в растворе [10, 11].

Химические сдвиги тетраалкилборатов тетраалкиламмония в спектрах ^{13}C-ЯМР могут быть соотнесены на основании корреляции с соответствующими изоэлектронными углеводородами [12]. Наблюдается хорошая корреляция со стандартным отклонением для α-, β-, γ- и δ-углеродных атомов в пределах от 0,978 до 0,998. Сигналы α- и γ-углеродных атомов представляют квартеты с интенсивностью 1 : 1 :1 : 1 с константами спин-спинового взаимодействия (с ^{11}B) соответственно $J(C_\alpha{}^{11}B) = 39{,}7$—$40{,}8$ и $J(C_\gamma{}^{11}B) = 3{,}6$—$4{,}2$ Гц. Величины этих констант очень близки к значениям 48,8 и 1,4 Гц, наблюдаемым в случае тетрафенилборат-аниона [13].

Из табл. 14.4.1 видно, как меняются химические сдвиги ^{13}C при замене углерода на отрицательно заряженный бор и положительный азот [12].

Интересно, что тетрафенилборат-анион можно использовать в качестве сдвигающего реагента в спектроскопии ЯМР многих органических катионов [14].

Изучены ИК-спектры целого ряда тетраалкилборатов и смешанных арилалкилборатов лития и натрия [1]. Частоты валентных колебаний C^α — H имеют очень низкие значения

(2760—2780 $см^{-1}$), т. е. они сдвинуты на 100—150 $см^{-1}$ относительно обычной области поглощения. Это подтверждает данные, полученные с помощью ЯМР, о некотором гидридном характере α-протонов в солях данного типа.

Тетраарилбораты обычно весьма стабильны; их часто применяют для анализа щелочных металлов [15, 16], а также используют как объемные ненуклеофильные анионы. Однако эти аспекты химии указанных соединений здесь рассматриваться не будут. Гидролиз тетраалкилборатов лития протекает медленно, а соответствующих тетраалкиламмониевых солей — еще медленнее. Основания не оказывают существенного влияния на гидролиз, который, однако, ускоряется при добавлении уксусной кислоты. Тетраалкилбораты щелочных металлов чувствительны к окислению; тетраалкилфосфониевые и аммониевые соли более стабильны, и их можно кристаллизовать без специальных предосторожностей [1].

Таблица 14.4.1. Изменение химических сдвигов ^{13}C при замене углерода на отрицательно заряженный бор и положительный азот

Углеродный атом	δ, $млн^{-1}$ для $^{-}BR_4$	δ, $млн^{-1}$ для $^{+}NR_4$
α	−7,6	+23,7
β	+2,7	−2,8
γ	+5,6	−4,3
δ	+0,5	−1,4
ε	+0,3	−0,7

Хотя некоторые физические данные указывают на сложность строения тетраорганилборатов, их химическое поведение в таких полярных растворителях, как эфиры, можно рассматривать, исходя из существования мономерных контактных или сольватноразделенных ионных пар, что и будет сделано далее в этой главе.

14.4.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Методы синтеза органоборатов рассмотрены в обзорах [10, 15].

Существуют три основных способа получения этих солей. Первый состоит в реакции галогенида бора с соответствующим металлорганическим соединением {схема (2)}.

$$BF_3 \cdot Et_2O + 4PhLi \longrightarrow Ph_4\bar{B}Li^+ + 3LiF + Et_2O \qquad (2)$$

Исходный галогенид бора не обязательно должен быть тригалогенбораном. Реакция моно- или диорганилборгалогенидов с подхо-

дящим металлорганическим реагентом представляет удобный путь синтеза смешанных органоборатов [17] {схема (3)}.

$$R^1_2BX + 2NaC{\equiv}CR^2 \longrightarrow R^1_2\bar{B}(C{\equiv}CR^2)_2Na^+ + NaX \qquad (3)$$

Второй общий метод включает комплексообразование по схеме (4).

$$R_3B + MX \longrightarrow R_3\bar{B}XM^+ \qquad (4)$$

Реакция использована для получения широкого ряда органоборатов, из которых в этом разделе рассмотрены соединения с X = алкил, арил, алкенил, алкинил и цианогруппа.

Цианотрифенилборат натрия впервые получен в довольно жестких условиях [16, 18]. Вскоре было показано, что три-*п*-толилборан легко реагирует с твердым цианидом натрия в диэтиловом эфире, давая соответствующий цианоборат [19]. В настоящее время ТГФ и диглим предпочитают другим эфирным растворителям [20]. Триалкилцианобораты были получены много позднее именно таким способом [20, 21].

Фенилацетиленид лития реагирует при —80 °С в эфирном растворе с трифенилбораном, давая трифенил(фенилэтинил)борат лития [16].

Метод комплексообразования имеет одно ограничение. При использовании пространственно затрудненных литийалкилов и триалкилборанов может проходить образование борогидридов [10]. Эта реакция представляет удобный способ синтеза тех гидридов бора, которые трудно получить действием гидрида лития на триалкилбораны [22].

Еще один широко применяемый метод получения тетраорганилборатов состоит в реакции триалкилгидроборатов с алкинами, имеющими слабо кислый водород {схема (5)} [17, 23]. Мягкие условия реакции особенно хорошо подходят для тех алкинов, которые содержат функциональные группы, не позволяющие получать из них металлалкины. Отмечено также, что образующиеся продукты реакции чище, чем полученные комплексообразованием {см. схему (4)} [17].

$$R^1_3\bar{B}HNa^+ + HC{\equiv}CR^2 \longrightarrow R^1_3\bar{B}C{\equiv}CR^2Na^+ + H_2 \qquad (5)$$

Следующий путь синтеза органоборатов, который еще мало исследован, — это восстановление алкена триалкилгидроборатом. Реакция (по схеме 6) дает тетраэтилборат натрия с высоким выходом [23].

$$Et_3\bar{B}HNa^+ + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Et_4\bar{B}Na^+ \qquad (6)$$

14.4.3. РЕАКЦИИ

14.4.3.1. Общее обсуждение

Хотя уже давно известно, что промежуточными продуктами многих важных в синтетическом отношении реакций органоборанов служат производные четырехкоординационного бора, применение органоборатов в органической химии началось сравнительно недавно. Действительно, ранее были интенсивно изучены лишь гидролиз и окисление органоборатов, а также реакции, связанные с их применением в качестве аналитических реагентов.

В 1962 г. было установлено, однако, что при действии на тетраалкилбораты электрофилов образуются илиды бора $R^1_3B^-—C^+HR^2$, принципиально отличающиеся от илидов азота и фосфора [24]. В 1965 г. Бингером и Кёстером [25] были исследованы реакции триалкилалкинилборатов с некоторыми электрофилами и впоследствии убедительно показано важное значение этих превращений [17]. Тем не менее стабильные органобораты многие не считали полезными для синтеза веществами до введения цианоборатного процесса [26, 27] {схема (7)}. Высокий выход продуктов наряду с изучением принципов процесса [20, 28] стимулировали исследование этой полезной реакции органоборатов.

$$R_3B \xrightarrow{MCN} R_3\overset{-}{B}CNM^+ \xrightarrow{EX} [R_3BC{\equiv}\overset{+}{N}E] + MX \qquad (7)$$

$$\downarrow$$

$$\text{Различные продукты} \longleftarrow\longleftarrow R_2BC(R){=}NE$$

Органобораты способны реагировать с электрофилами различными путями, показанными на схеме (8) [20]. Одним из них [путь (а)] является атака электрофила в β-положение относительно отрицательно заряженного атома бора. Нейтрализация заряда происходит посредством 1,2-миграции радикала от бора к углероду (или, в общем случае, к атому X) через илид, либо по синхронному механизму. Эта реакция характерна для органоборатов, что отличает их, например, от аналогичных соединений алюминия [10]. Она лежит в основе многих превращений, представляющих интерес для синтетической органической химии.

$$\begin{array}{ccc} \overset{-}{R_3B}—X—Y + E^+ & \xrightarrow[(\beta\text{-атака})]{(а)} & R_2B—X—R + EY \\ \Big\downarrow{\scriptstyle (в)\ \text{отщепление гидрида}} & \Big|\xrightarrow[(\alpha\text{-атака})]{(б)} & R_3B + EXY \\ \overset{+}{R^1}CH\overset{-}{B}R_2XY & & \end{array} \qquad (8)$$

Объектом электрофильной атаки может стать также атом в α-положении к бору [путь (б) на схеме (8)]. При этом происходит простой перенос группы X—Y от бора к электрофилу.

Третий путь электрофильной атаки [путь (в)] — отщепление гидрида от α-углеродного атома с образованием илида.

Возможности, возникающие при атаке в β-положение, исследованы очень широко на большом числе примеров и в общем виде представлены на схемах (9)—(11) [20, 28]. Если с атомом бора связана ненасыщенная группа, то электрофил присоединяется к β-атому и вызывает 1,2-миграцию группы R от бора к атому X {схемы (9) и (10)}.

$$R_3\bar{B}-X=Y \xrightarrow{E^+} R_3\bar{B}-X=\overset{+}{Y}-E \longrightarrow R_2B-X(R)=YE \qquad (9)$$

$$R_3\bar{B}-X=Y \xrightarrow{E^+} R_3\bar{B}-X=\overset{+}{Y}-E \longrightarrow R_2B-XR-YE \qquad (10)$$

$$R_3\bar{B}-X-Y \xrightarrow{E^+} R_3\bar{B}-X-\overset{+}{Y}-E \longrightarrow R_2B-XR + YE \qquad (11)$$

Три группы R, связанные с атомом бора, не обязательно должны быть одинаковыми. Но для полноты использования органических радикалов желательно, чтобы с бором было связано лишь необходимое число мигрирующих групп, тогда как остальные группы играли бы второстепенную роль. Такими вспомогательными группами могут быть алкокси-, амино-, алкилтио- или пространственно затрудненные алкильные группы, поскольку они не проявляют тенденции к миграции и не изменяют хода процесса.

14.4.3.2. Реакции алкил- и арилборатов

Пока известен только один пример переноса алкильной группы от тетраалкилбората к карбонильной группе. 4-*трет*-Бутилциклогексанон медленно реагирует с избытком (5 моль-экв) тетраметилбората (три дня в кипящем бензоле), давая продукт присоединения с выходом 48 % [29]. Стереохимия реакции та же, что и в случае других ат-комплексов, но бораты наименее реакционноспособны из всех изученных комплексов. Реакция с ацилхлоридами {схема (12)} идет гладко и приводит к кетонам без примеси третичного спирта [30, 31], поскольку бораты инертны по отношению к кетонам.

$$R^1_3\bar{B}R^2Li^+ + R^3COCl \longrightarrow R^1_3B + R^2COR^3 + LiCl \qquad (12)$$

Если R^1 — вторичный, а R^2 — первичный алкил, то мигрирует только R^2. Поэтому триалкилборан, из которого готовится борат, можно рассматривать как источник LiR^2. Три-*втор*-алкиларилбораты реагируют с ацилхлоридами с переносом только арильной группы (см. с. 495). Преимущество этой реакции по сравнению с ацилированием по Фриделю — Крафтсу в том, что она региоспецифична и кольцо может содержать дезактивирующие заместители [31]. Арилбораты способны вступать в реакции сочетания с некоторыми аллилгалогенидами [10].

Некоторые реакции арилборатов сопровождаются миграцией радикала в кольцо; эти реакции по своей природе аналогичны превращениям алкенил- и алкинилборатов под действием электрофилов и рассматриваются в разд. 14.4.3.5.

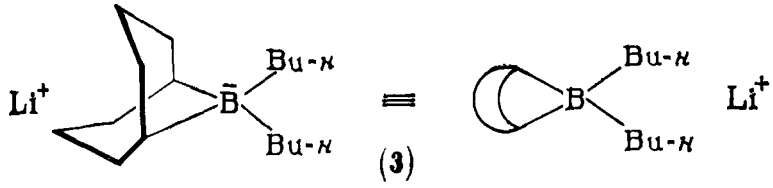
Следующий ряд исследований посвящен изучению превращений продуктов взаимодействия тетраорганилборатов лития с солями Cu(I) [32]. Эти продукты называют тетраорганилборатами меди, хотя их строение еще не вполне ясно. Они способны выступать в качестве переносчиков органических групп в реакциях типа реакции Михаэля и алкилировать бензил- и ацилгалогениды.

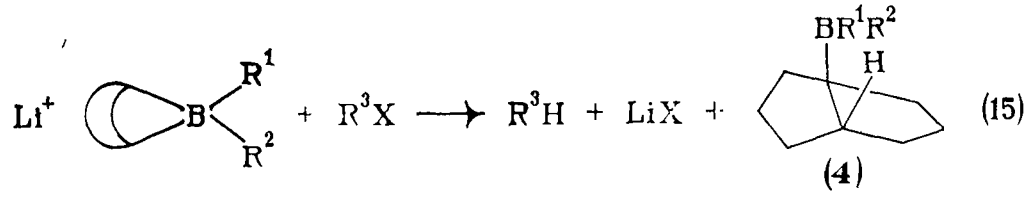
Гидридный характер [8, 18] α-водорода в тетраорганилборатах был впервые выявлен [24] на примере восстановления бензилхлорида тетрабутилборатом лития при 125 °С. Восстановление сопровождается перегруппировкой органобората {схемы (13), (14)}, которая протекает либо с образованием илида в качестве интермедиата, либо синхронно.

$$н\text{-}Bu_4\bar{B}Li^+ + PhCH_2Cl \longrightarrow LiCl + н\text{-}Bu_3\bar{B}-\overset{+}{C}HC_3H_7 + PhCH_3 \quad (88\%) \qquad (13)$$

$$н\text{-}Bu_3\bar{B}-\overset{+}{C}HC_3H_7 \longrightarrow н\text{-}Bu_2BCH(Bu\text{-}н)C_3H_7 \qquad (14)$$

Позднее было показано [33], что тетрабутилборат лития не восстанавливает бензилхлорид при 20 °С за 3 ч; в тех же условиях восстановление три-*втор*-бутил-*н*-бутилборатом происходило на 75 %, а с литийди-*н*-бутил-9-боратобицикло[3.3.1]нонаном (**3**) — количественно.





(15)

Комплексы 9-борабицикло[3.3.1]нонана (9-ББН) восстанавливают третичные и аллильные хлориды и бромиды. Соединение (**3**) инертно по отношению к этил- и *втор*-алкилгалогенидам, но восстанавливает 1,2-дибромстирол до 1-бром-2-фенилэтана с выходом 60 %. Этот ат-комплекс селективно восстанавливает также альдегиды и кетоны. Альдегиды восстанавливаются в присутствии кетонов, а в дикетонах можно восстановить пространственно менее затрудненную карбонильную группу. Стереохимию восстановления циклических кетонов можно контролировать, проводя реакцию в метаноле или в метаноле с добавкой метилата лития. Показано,

что именно мостиковый водород является восстанавливающим агентом {схема (15)}.

Окисление ат-комплексов 9-ББН щелочным пероксидом водорода в той или иной степени всегда сопровождается перегруппировкой [34]. Подробное изучение этой реакции привело к разработке синтеза соединения (4), осуществляемого с высоким выходом действием ацетилхлорида на ат-комплекс. Ацетилхлорид восстанавливается при этом до этилацетата; из (4) получены разнообразные соединения, в том числе 1-функциональные производные *цис*-бицикло[3.3.0]октана.

Необходимость аналитического определения тетраарилборатов [18] стимулировала исследования по окислению этих соединений [8, 35]. Гексахлориридат (IV) количественно окисляет тетрафенилбораты [35] {схема (16)}.

$$^{-}BPh_4 + 2IrCl_6^{2-} + H_2O \longrightarrow Ph_2BOH + Ph{-}Ph + 2IrCl_6^{3-} + H^+ \qquad (16)$$

Высказано мнение, что реакция протекает в две одноэлектронные стадии, что противоречит данным [36] по электрохимическому окислению, приводящему к тем же органическим продуктам; в работе [26] предполагали, что реакция протекает как единый двухэлектронный процесс [36].

При облучении раствора тетрафенилбората натрия в воде, освобожденной от воздуха, получают 97 % 1-фенилциклогексадиена-1,4 [37], который на воздухе превращается в бифенил. Сдваивание колец идет внутримолекулярно, а связь между ними осуществляется за счет углеродных атомов, первоначально связанных с бором. Реакция с синглетным кислородом и бенгальским розовым в качестве сенсибилизатора приводит к бифенилу с выходом до 75 %.

Фотохимическое разложение тетрафенилбората натрия в ТГФ или диметиловом эфире, как считают, идет по двум направлениям [38], причем первый путь {схема (17)} в 2—6 раз важнее второго {схема (18)}.

$$Na^+ \ ^{-}BPh_4 \longrightarrow Na^+ \ ^{-}BPh_2 + Ph{-}Ph \qquad (17)$$

$$Na^+ \ ^{-}BPh_4 \longrightarrow Na^+ \ HBPh_3 \qquad (18)$$

Поскольку при добавлении к облученной смеси AcOD получается D_2, предполагают, что в ходе процесса образуется частица $^{-}BPh_2$, изоэлектронная карбену. При облучении в присутствии дифенилацетилена, возможно, образуется боратоциклопропен, так как последующая обработка AcOD приводит к *цис*-дидейтерированному стильбену. Бифенил получается в результате внутримолекулярного связывания двух арильных групп. Выдвинуто предположение об образовании гидробората $NaBHPh_3$, так как облученный раствор восстанавливает бензилхлорид, но не гидроборирует октен-1.

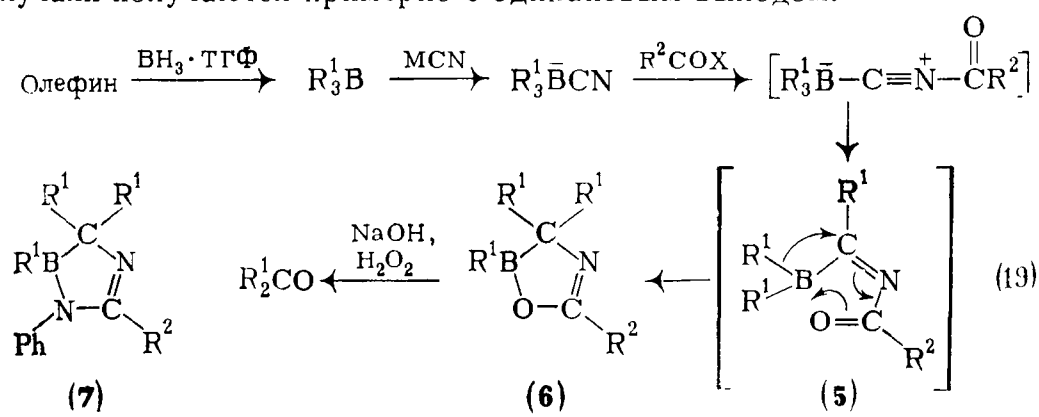
Изучен кислотный гидролиз тетраалкил- и тетраарилборатов [18, 39]. В общем реакция протекает таким образом, что одна

группа отщепляется сравнительно легко с образованием соответствующего углеводорода, а для отщепления трех других требуются более жесткие условия.

14.4.3.3. Реакции цианоборатов

Цианобораты — стабильные соли, кристаллизующиеся из водных растворителей. Гидролиз цианотрифенилбората натрия протекает только при нагревании с кислотой при 100 °С [16, 18]. Для органического синтеза представляют интерес реакции цианоборатов с электрофилами, протекающие с миграцией радикалов от бора к углероду {см. схему (9)} [26, 27]. Особенно интенсивно исследовано ацилирование цианоборатов.

При ацилировании ацетилхлоридом реакция осложняется отщеплением водорода основанием, в результате чего образуется кетен и понижается выход продукта миграции. Поэтому следует применять ацилирующие агенты, не имеющие α-водорода. В работе [27] использовали пивалоилхлорид, а в работе [20] — бензоилхлорид и трифторацетангидрид. Возможный механизм действия этих реагентов приведен на схеме (19). С использованием пивалоилхлорида из цианотриэтилбората синтезирован диэтилкетон с выходом 66 %. Реакция с бензоилхлоридом обычно протекает при нагревании; выход составляет 65—85 %. Наиболее эффективным электрофилом является трифторацетангидрид, который добавляется к эфирному раствору цианобората (приготовленного *in situ*) при —78 °С, и затем реакционной смеси дают нагреться до комнатной температуры. При окислении образуются кетоны с выходом 84—100 %. Соединения (6) охарактеризованы в виде гидратов спектральными методами и рентгеноструктурным анализом. В качестве ацилирующего агента можно применять *N*-фенилбензимидоилхлорид. Его реакция с цианоборатом приводит к соединению (7), окисление которого дает кетон [26]. По-видимому, имидоилхлорид активнее бензоилхлорида, но кетоны в обоих случаях получаются примерно с одинаковым выходом.

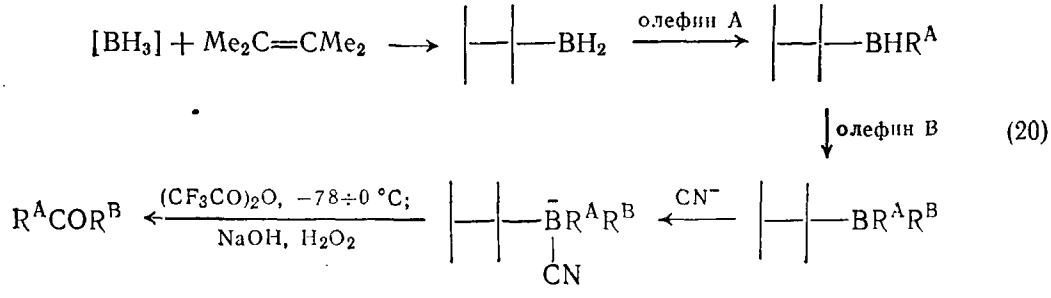


Нет никаких данных, указывающих на достаточно продолжительное существование (5), продукта миграции одной группы.

Влияние присоединенной нуклеофильной группы преобладает, вызывая циклизацию с миграцией второй группы от бора к α-углероду. Расчеты с использованием метода MINDO/3 показали, что циклизация (5) в (6) должна быть экзотермичной (167 кДж/моль).

Важно отметить, что реакции симметричных три(*перв*-алкил)цианоборатов следует проводить в диглиме без избытка трифторацетангидрида, иначе протекает третья миграция (см. ниже). Для цианоборатов с вторичными радикалами можно использовать в качестве растворителя ТГФ.

Тексилдиалкилбораны реагируют в таких же мягких условиях, как и другие несимметричные триалкилбораны, но тексильная группа никогда не мигрирует [20]. Выход кетона по схемам (20), (21) составляет 76—85 %. Этим методом можно получать симметричные или несимметричные кетоны, в том числе кетоны, содержащие иод- и сложноэфирные группы. Существенно, что все стадии синтеза проводят в одном реакционном приборе. Реакцию можно использовать также для стереоспецифического синтеза полициклических кетонов с высоким выходом [20].



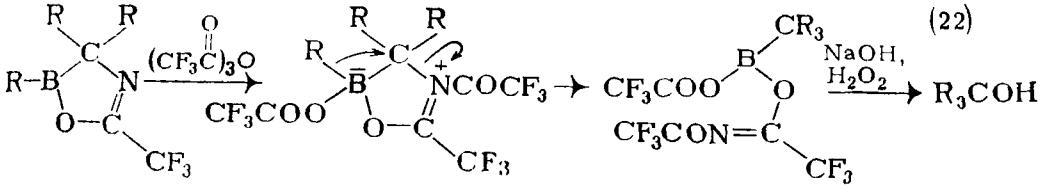
(20)

Олефин A + Олефин B + CN^- $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ R^ACOR^B (21)

Необходимо подчеркнуть, что цианидирование органоборанов с выходом к кетонам осуществляется в более мягких условиях, чем карбонилирование органоборанов. Было проведено сравнение этих методов на примере синтеза тетрагидропиранилгераниола [40]; цианидирование дало этот циклический кетон с выходом 74—84 %, а карбонилирование — 44 %. Низкий выход при карбонилировании обусловлен, вероятно, лабильностью тетрагидропиранильной защитной группы в жестких условиях реакции (давление, 3 ч при 50—60 °С).

При проведении реакции с избытком $(CF_3CO)_2O$ в правильно выбранном растворителе мигрируют все три алкильные группы и образуется продукт, который при окислении дает триалкилметанол с выходом 70—92 % [41]. При этом способностью к миграции обладают даже такие объемные группы, как тексильная или норборнильная. Эта реакция представляет еще один удобный способ синтеза третичных спиртов и дополняет карбонилирование органоборанов и реакцию с дихлорметилметиловым эфиром (см. гл. 14.3).

Механизм миграции третьей группы не ясен, но на схеме (22) приведена достаточно обоснованная гипотеза.

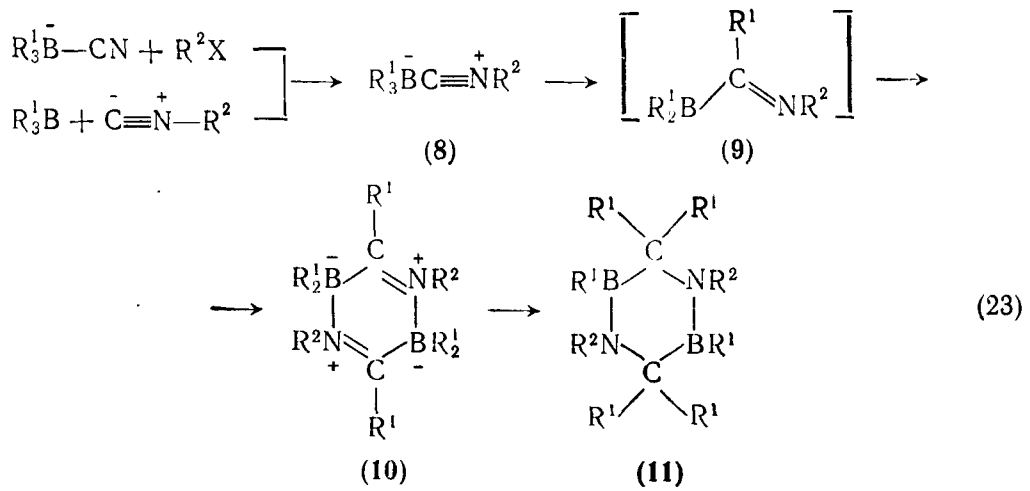


(22)

По легкости миграции алкильные группы располагаются в ряд: первичные > вторичные > третичные, причем миграция каждой группы протекает с сохранением конфигурации [42].

При ацилировании алкенилцианоборатов электрофил атакует в основном цианогруппу и вызывает миграцию алкенильной или алкильной группы [43]. Винильная группа обладает высокой миграционной способностью в цианоборатной реакции. Гидролиз промежуточных соединений протекает легко и приводит к замещенным аллиламидам определенной стереохимической конфигурации.

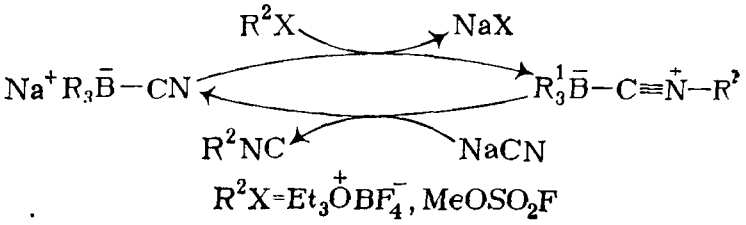
Протонирование триалкилцианоборатов с последующим окислением также дает кетоны через соединения (**11**, $R^2 = H$) {схема (23)} [26, 44]. К сожалению, продукты (**11**) отрывают HCN от интермедиатов (8, $R^2 = H$), и потому выход кетонов составляет лишь 50 %. Соединения (**10**, $R^2 = H$) ранее были получены с низким выходом (2—14 %) действием HCN на триалкилбораны [45].



(23)

Алкилирование цианоборатов приводит к тем же интермедиатам (8), которые получаются при действии изоцианидов на органобораны (см. гл. 14.3) [46]. В результате димеризации (9) получаются циклические соединения (**10**), являющиеся продуктами миграции только одной группы, но, к сожалению, окисление (**10**) приводит к кетонам, которые образуются из (**11**) [46]. При низких температурах интермедиаты (8, $R^1 = Ph$ или *цикло*-C_6H_{11})

не перегруппировываются. Это легло в основу метода получения изоцианидов из цианидов {схема (24)} [47].



(24)

Выход изоцианида в каждом цикле составляет 90—95 %, и цикл можно повторять несколько раз до тех пор, пока образование побочных продуктов не приведет к снижению выхода.

Иод реагирует с триалкилцианоборатами с образованием алкилиодида {схема (25)} [48]. Эта реакция показывает, что α-атака может идти не только по ненасыщенной и сильно полярной цианогруппе, но и в иное положение.

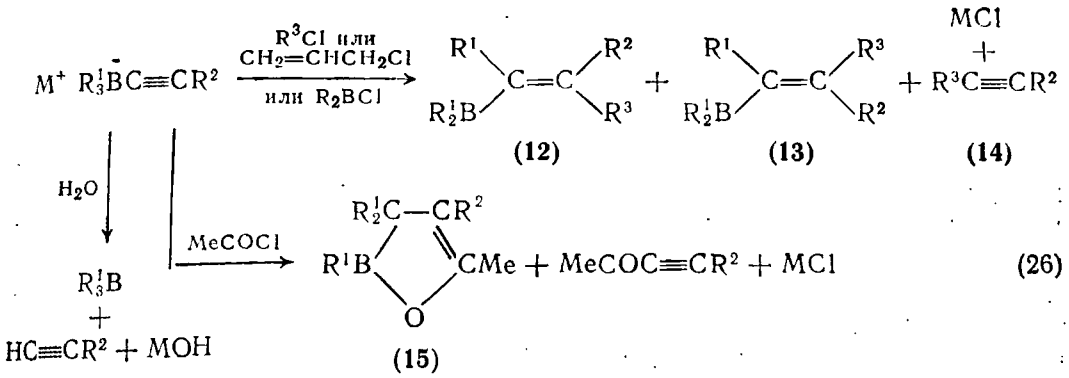
$$Na^+R_3\bar{B}CN \xrightarrow{I_2} R_2BCN + RI \qquad (25)$$

14.4.3.4. Реакции алкинилборатов

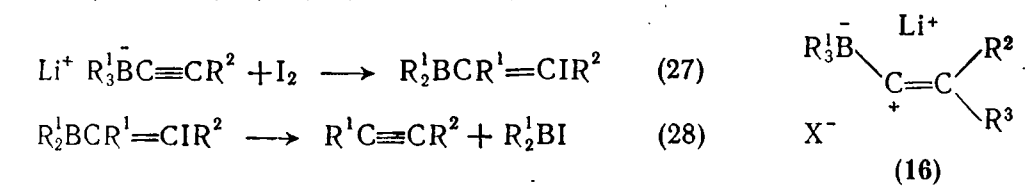
Реакции алкинилборатов привлекли в последнее время внимание многих химиков. В этом разделе вначале рассматриваются реакции простых алкинилтриорганилборатов, а затем — бифункциональных (в том числе диалкинильных) соединений.

В 1951 г. Виттиг и Рафф [16] сообщили, что трифенилфенилэтинилборат лития реагирует с водной кислотой или иодом по типу α-атаки {путь (б) на схеме (8)}, давая соответственно фенилацетилен или иодфенилацетилен. Интересно, что и кислота, и иод в других условиях атакуют β-положение и вызывают миграцию радикала от бора к α-углероду.

В 1965 г. была впервые описана перегруппировка алкинилборатов под действием электрофильных реагентов {схема (26)} [17, 25]. В качестве электрофилов были использованы хлорид водорода в эфире, хлордиалкилбораны, ацилгалогениды и другие соединения. Реакция с хлордиалкилбораном протекает стереоизбирательно и приводит к соответствующим производным *цис*-ди-(диалкилборил)этилена с выходом 65—81 % {см. схему (46)}. Во всех случаях электрофил присоединяется к β-углеродному атому алкинильной группы, а радикал R^1 мигрирует от бора к α-углероду. В результате образуется новая связь С—С. Это открытие П. Бингера и Р. Кёстера положило начало обширным исследованиям, приведшим к разработке новых методов синтеза самых разнообразных типов органических и борорганических соединений.



В 1973 г. два сообщения [49, 50] на совершенно различные темы оживили интерес к химии алкинилборатов. Если к раствору алкинилбората в ТГФ при низкой температуре добавить иод, то образуется дизамещенный ацетилен [49]. Реакция протекает путем атаки электрофила в β-положение и миграции радикала с последующим элиминированием {схемы (27, 28)}. При этом используется только одна из трех алкильных групп у бора. Позднее реакция была использована для получения терминальных ацетиленов {схемы (27), (28), $R^2 = H$} [51].



Окисление интермедиатов (12) и (13) (R^2 = алкил, аллил, бензил или H) дает кетоны с высоким выходом (табл. 14.4.2) [52, 53]. Стереохимия промежуточных алкенилборанов в данном слу-

Таблица 14.4.2. Синтез кетонов посредством алкилирования и протонирования $R^1_3\bar{B}C{\equiv}CR^2$

Электрофил R^3X	Образование кетона $R^1COCHR^2R^3$			
	R^1	R^2	R^3	выход, % *
Me_2SO_4	*н*-C_8H_{17}	*н*-Bu	Me	85
Me_2SO_4	*цикло*-C_5H_9	*н*-C_6H_{13}	Me	84
MeOTs	*н*-C_6H_{13}	*н*-C_6H_{13}	Me	98
$Et_3^+OBF_4^-$	*цикло*-C_6H_{11}	*н*-Bu	Et	83
$CH_2{=}CHCH_2Br$	*н*-C_6H_{13}	*н*-C_6H_{13}	$CH_2{=}CHCH_2$	88
$PhCH_2Br$	*н*-C_8H_{17}	*н*-Bu	$PhCH_2$	79
Me_2SO_4	Ph	*н*-Bu	Me	79
$MeSO_3H$	*н*-C_8H_{17}	*н*-C_6H_{13}	H	78
$MeSO_3H$	*цикло*-C_6H_{11}	*н*-Bu	H	86
$MeSO_3H$	Ph	*н*-Bu	H	83

* Указан выход выделенных и очищенных продуктов.

чае не имеет значения, так как оба изомера дают один и тот же кетон. Алкилирование алкинилтриалкилборатов гладко идет при действии самых разнообразных алкилирующих агентов, причем от бора к α-углероду легко мигрируют как фенильные, так и первичные и вторичные алкильные группы. Таким образом, эта реакция представляет собой общий метод синтеза дизамещенных и тризамещенных кетонов, причем все операции, от получения органоборана до окисления, проводят в одном приборе без его модификации. Единственный недостаток метода в том, что используется только одна из трех алкильных групп у атома бора, и до сих пор не удалось найти такие две группы (связанные с атомом бора), которые бы не мигрировали и не влияли на ход реакции.

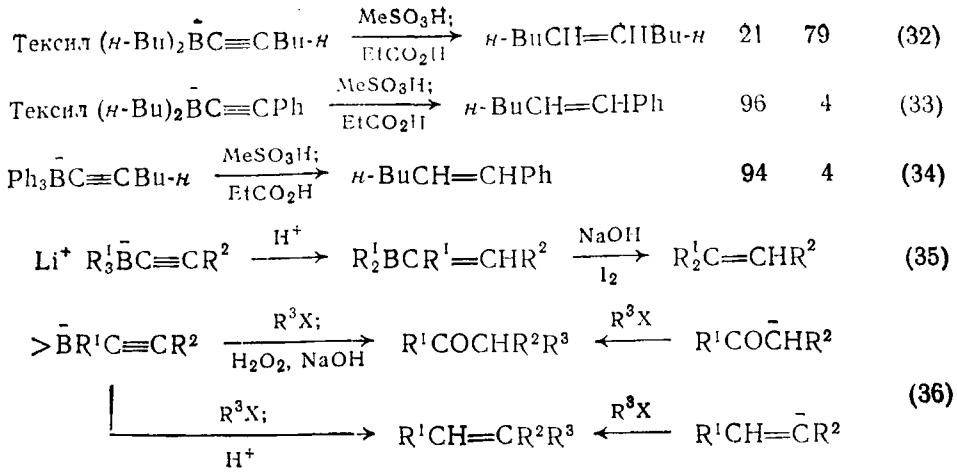
При алкилировании (независимо от растворителя, противоиона или алкилирующего агента) предпочтительно получают винилборан, в котором электрофильная и мигрирующая группы расположены по одну сторону двойной связи {**(12)**:**(13)** ≈ 30 : 70 при $R^2 = Alk$, но для $R^2 = Ph$ реакция более стереоселективна}. Тексильная группа не мигрирует, но увеличивает стереоселективность миграции {**(12)**:**(13)** равно только 8 : 92} [52]. Было показано, что равновесный винильный катион не может быть интермедиатом. На основании расчетов по методу MINDO/3 можно предположить, что предпочтительным является образование интермедиата (**16**), претерпевающего затем миграцию с «сохранением» винильного фрагмента. Чем больше степень изгиба (**16**), тем предпочтительнее становится этот процесс, причем достаточно весьма небольших отклонений от линейности, чтобы реакция стала высоко стереоселективной. Этим можно объяснить влияние, оказываемое объемной тексильной группой [52].

Стереохимия продуктов реакций, протекающих при протонировании алкинилборатов, приведена на схемах (29)—(34) [53, 54]. Разумного объяснения этих данных пока нет. Заметно влияние фенильной группы, независимо от того, мигрирует ли она или связана с ацетиленовым фрагментом. Этим обусловлено образование с высокой стереоселективностью дизамещенных олефинов.

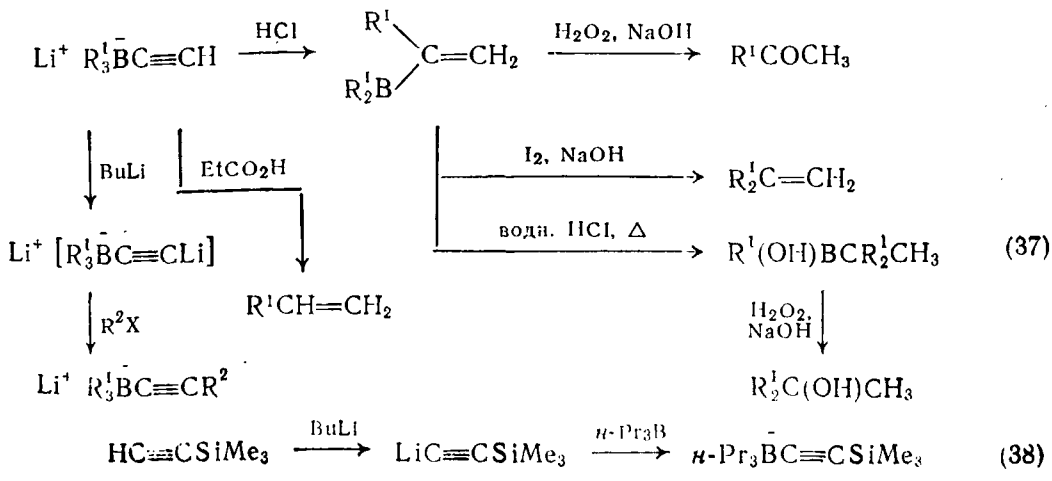
Реакции алкилирования и протонирования протекают региоспецифично и приводят к замещенным винилборанам, которые недоступны другими путями. Эти соединения можно использовать для многих целей. В качестве примера можно привести реакцию (35) [52, 55, 56].

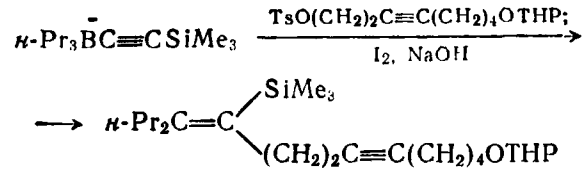
В реакциях с электрофилами алкинилбораты можно рассматривать как необычные эквиваленты карбанионов {схема (36)}

	(*Z*)	(*E*)	
$н\text{-}Bu_3\bar{B}C{\equiv}CBu\text{-}н \xrightarrow{EtCO_2H} н\text{-}BuCH{=}CHBu\text{-}н$	70	30	(29)
$н\text{-}Bu_3\bar{B}C{\equiv}CBu\text{-}н \xrightarrow[EtCO_2H]{MeSO_3H;} н\text{-}BuCH{=}CHBu\text{-}н$	39	61	(30)
$н\text{-}Bu_2\bar{B}C{\equiv}CPh \xrightarrow{EtCO_2H} н\text{-}BuCH{=}CHPh$	77	23	(31)



Протонирование этинилборатов представляет удобный метод синтеза труднодоступных алкенилборанов, которые могли бы получиться, если бы гидроборирование терминальных алкинов протекало по правилу Марковникова {схема (37)} [57]. Последующее окисление дает метилкетоны, а реакция с иодом и основанием вызывает следующую миграцию. При действии пропионовой кислоты вначале идет перегруппировка, а затем следует гидролиз; в результате с умеренным выходом получаются [54] терминальные алкены. Концентрированная HCl вызывает последующую миграцию {схема (37)} [57] в случае большинства алкенилборанов (**12**) и (13) ($R^3 = H$, R^1, $R^2 = Alk$). Однако алкенилбораны (**12**) и (**13**) ($R^1 = R^3 = H$, $R^2 = Alk$) в этих условиях подвергаются гидролизу (α-атака). Триалкилэтинилбораты можно использовать в качестве синтонов для получения почти любых нетерминальных алкинов {см. схему (37)} [58а]. Реакция этих боратов с бутиллитием дает дианионы, алкилированием которых получают соответствующие алкинилбораты. Иодирование последних приводит к нетерминальным алкинам.

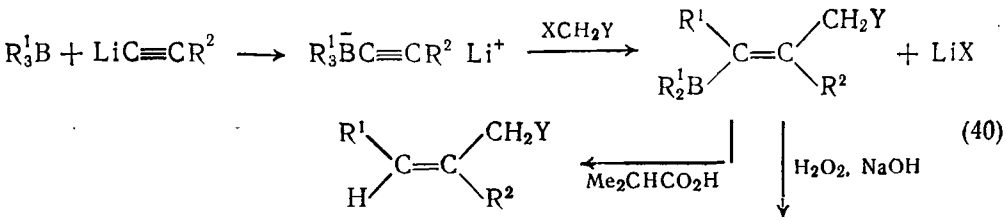




(39)

Синтез пропилура, частично приведенный на схемах (38), (39), иллюстрирует возможности использования некоторых из описанных выше простых реакций для получения сложных продуктов [58б].

Алкилирование боратов α-галогенкетонами, этиловым эфиром бромуксусной кислоты, иодацетонитрилом и пропаргилбромидом протекает стереоспецифично и дает винилбораны, в которых мигрирующая и алкилирующая группы расположены по одну сторону двойной связи [59]. Гидролиз дает функциональные тризамещенные олефины с той же конфигурацией, тогда как при окислении получаются соответствующие 1,4-дикетоны, γ-кетоэфиры, нитрилы и алкины {схема (40)}.

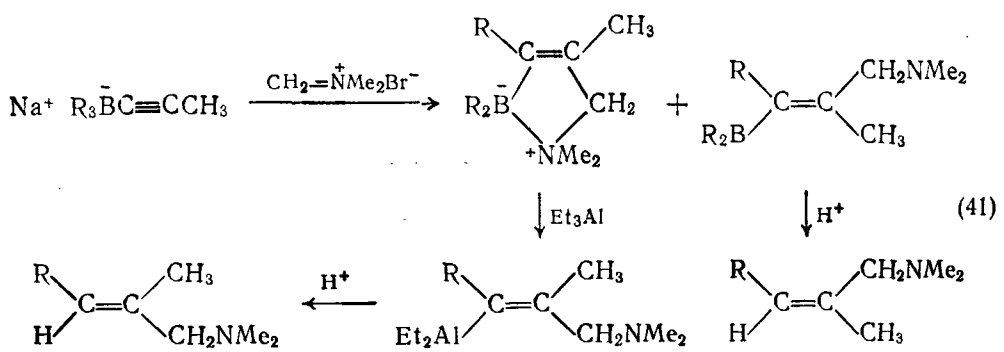


(40)

X = Br; Y = CH≡C, COMe, COPh, CO_2Et; $R^1COCHR^2CH_2Y$

X = I; Y = CN

Диметилметиленаммонийбромид при реакции с триалкил-(пропинил-1)боратами натрия дает с хорошим выходом смесь (*Z*)- и (*E*)-изомеров (1 : 1) соответствующих алкенилборанов. (*Z*)-Изомеры легко гидролизуются с образованием (*Z*)-аллиламинов; для гидролиза (*E*)-изомеров необходима предварительная обработка триэтилалюминием [60] {схема (41)}.

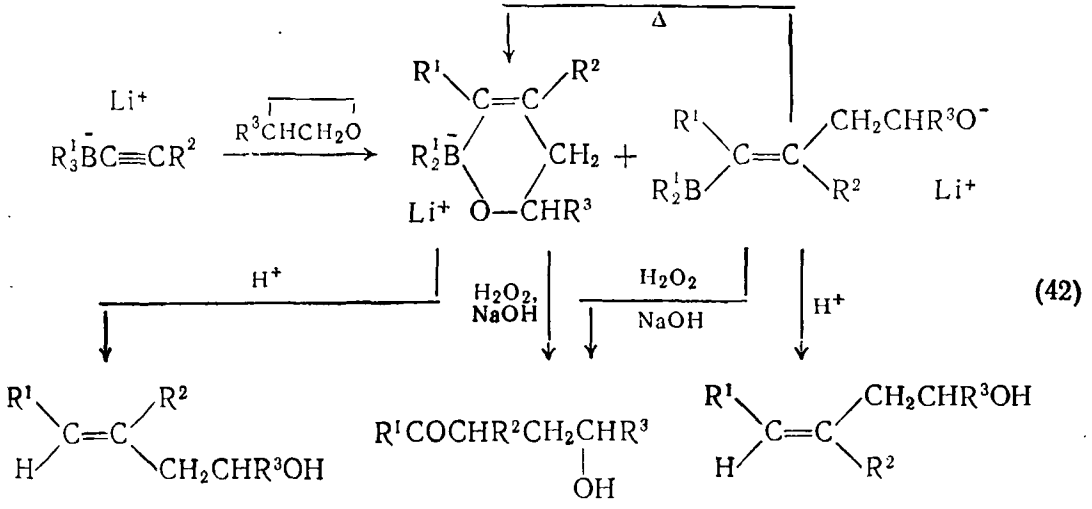


(41)

Алкилирование триалкилалкинилборатов метилхлорметиловым эфиром дает с умеренными выходами смесь (Z)- и (*E*)-изомеров

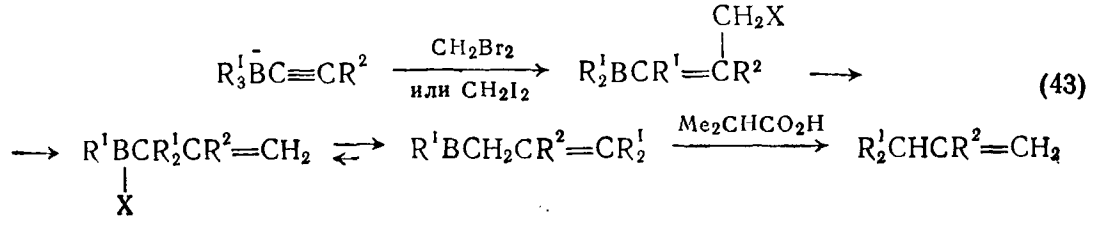
алкилированных продуктов (1 : 1). Алкилирование 3-метоксипропинилтриэтилбората триэтилоксонийборфторидом приводит только к (*E*)-изомеру [61].

Опубликованные данные по изучению реакции оксиранов с триалкилалкинилборатами противоречивы [62, 63]. Вначале утверждалось, что реакция протекает стереоспецифично. Позднее было показано [64], что в дихлорметане получается смесь (*Z*)- и (*E*)-изомеров в соотношении 72 : 28, в ТГФ это соотношение составляет 40 : 60, т. е. реакция не стереоспецифична. При пиролизе продуктов реакции в ТГФ единственным продуктом служит (*E*)-изомер. Гидролиз дает β-гидроксиалкены, при окислении получают γ-гидроксикетоны {схема (42)}.



(42)

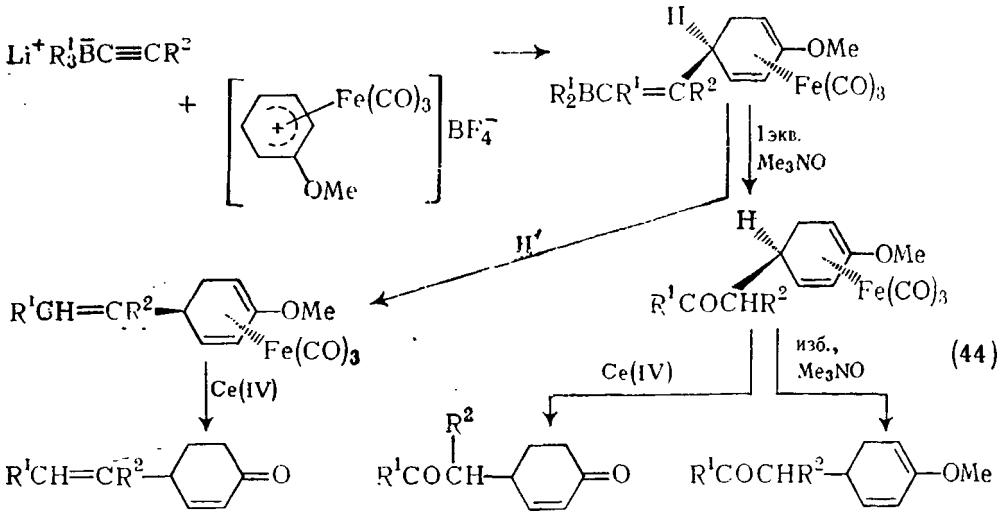
Алкилирование алкинилборатов *гем*-дигалогенидами [55] представляет метод синтеза терминальных олефинов, образующихся в результате двух миграций {схема (43)}. Первая стадия идет обычным путем, но возникающий алкенилборан имеет удачно расположенную уходящую группу. Миграция второй группы легко вызывается атакой (меж- или внутримолекулярной) на галогенид, последующий гидролиз приводит к олефину.



(43)

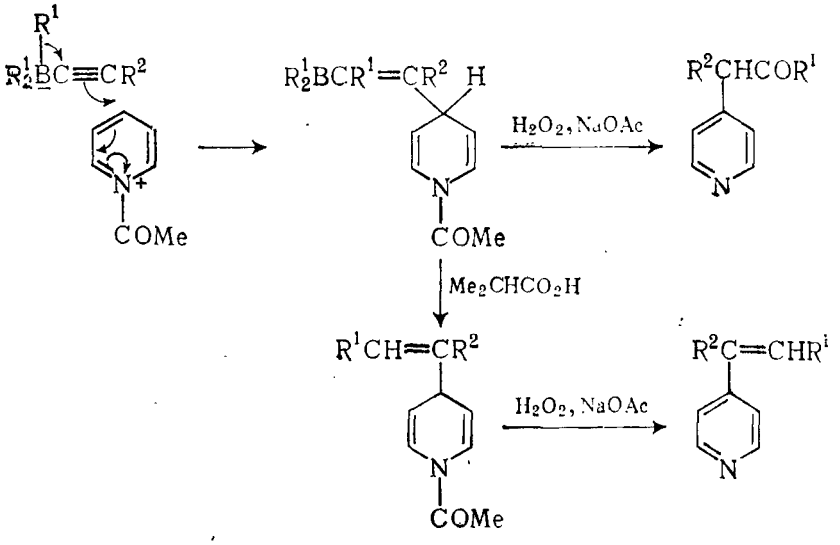
Интересный процесс алкилирования основан на реакции алкинилборатов со стабилизованными металлом катионами [65] {схема (44)}. Реакция носит общий характер; последующее удаление бора и переходного металла приводит к различным региоспецифично замещенным карбоциклическим соединениям. Селективное

удаление переходного металла в настоящее время невозможно.



(44)

Еще один необычный процесс алкилирования был открыт при попытке повторить описанное ранее ацилирование триалкилалкинилборатов [17, 25] в присутствии пиридина с целью получения продукта мономиграции. Оказалось, что реакция протекает как региоспецифичное замещение в γ-положение ацилпиридиниевой соли [66]. Эта реакция дает новый способ получения сложных дигидропиридинов и пиридинов {схема (45)}.

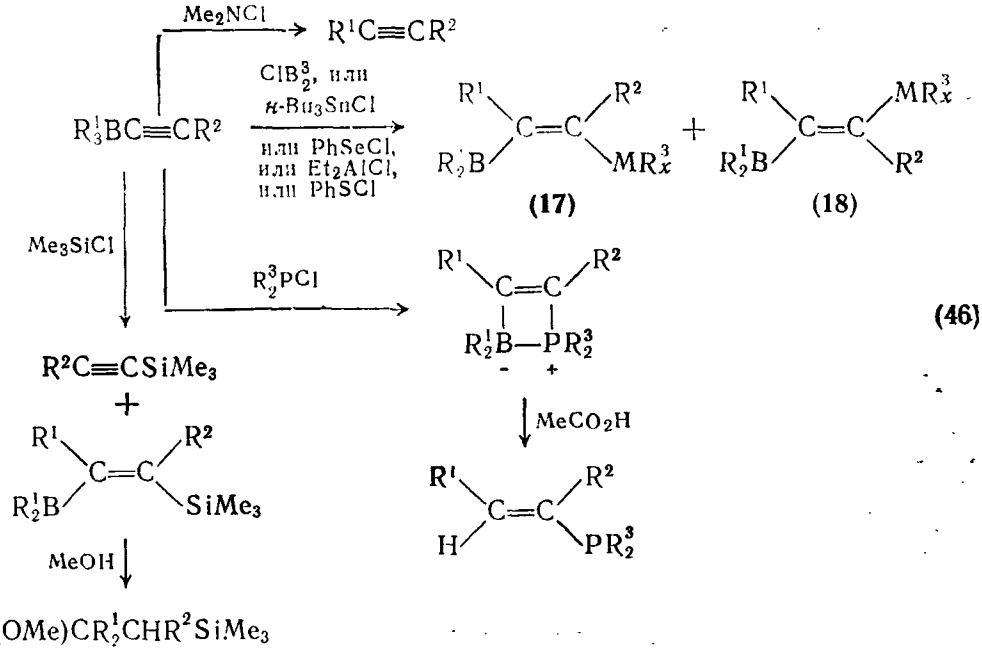


(45)

Ацетилирование триалкилалкинилборатов {см. схему (26)} может протекать аналогично описанному выше ацетилированию цианоборатов [17, 25, 67]. В случае ацетилхлорида небольшие или умеренные выходы обусловлены, вероятно, атакой в α-положение и отсутствием стереоспецифичности [17]. В то же время

при использовании трифторацетангидрида выход циклического продукта достигает 90 % [68]. При обработке алкинилборатов сульфинилхлоридом атакуется β-положение, но вместо циклизации происходит элиминирование, приводящее к нетерминальным алкинам с умеренным выходом [69], т. е реакция приводит к тем же продуктам, что и иодирование.

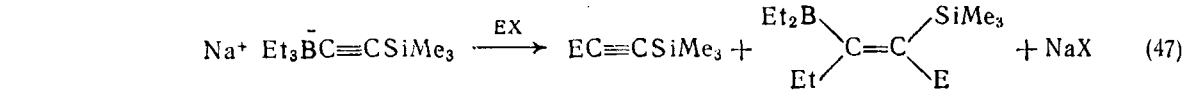
Реакции алкинилборатов с галогенидами непереходных элементов представлены на схеме (46). С галогенидами R^3_2BCl, Bu_3SnCl, Me_3SiCl и PhSeCl они протекают стереоспецифично [25, 70, 71] и приводят к соединениям типа (**17**). В случае R^3_2PCl реакция также стереоспецифична и приводит к циклическому бетаину, гидролиз которого дает алкенилфосфин определенной конфигурации [70в]. Присоединение Et_2AlCl и PhSCl к алкинилборатам идет нестереоспецифично и приводит к смеси (**17**) и (**18**). Использование диметил-*N*-хлорамина позволяет получать нетерминальные алкинам в результате последовательно протекающих реакций присоединения и отщепления. Реакция с хлорстаннаном имеет ограничения; тем не менее, она удачно использована для синтеза стереоспецифично тризамещенных олефинов [71].



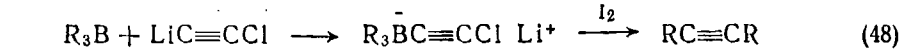
(46)

Некоторые функциональные алкины использованы для получения более сложных алкинилборатов, которые далее обрабатывались электрофилами. Изучены реакции триметилсилилэтинилтриэтилбората с пятью электрофилами {схема (47)}. При этом частично протекало расщепление (α-атака, 17 % в случае алкилирования), но атака в β-положение была исключительно стереоселективной. Этот процесс может оказаться перспективным для

синтеза, так как триметилсилильная группа легко удаляется [72]



(47)

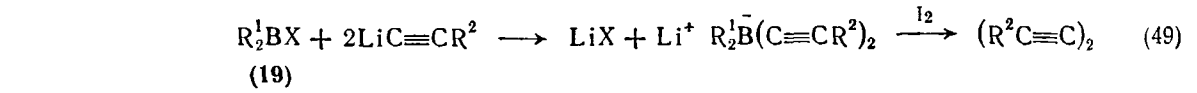


(48)

Хлорацетиленид лития дает органоборат, который при действии иода претерпевает перегруппировку с миграцией двух алкильных групп от атома бора к каждому из углеродных атомов тройной связи {схема (48)}. Предложен возможный механизм для этой необычной реакции, но необходимо ее дальнейшее изучение [73].

Реакция дилитийацетилена с триалкилборанами приводит к этинилбис(триалкилборатам) [74]. Действие иода на эти соли с последующим гидролизом или окислением дает соответственно алкены или кетоны. Реакцию с цианидбромидом можно проводить таким образом, чтобы получать ди-, три- и тетразамещенные олефины. Выходы дизамещенных олефинов колеблются от умеренных до хороших, если мигрирующими группами являются первичные алкильные группы, но понижаются в случае вторичных алкильных групп. Тетразамещенные олефины получаются с выходом 30—35 % лишь в случае первичных алкилборанов и совсем не получаются, если используются бораны с вторичными алкильными группами.

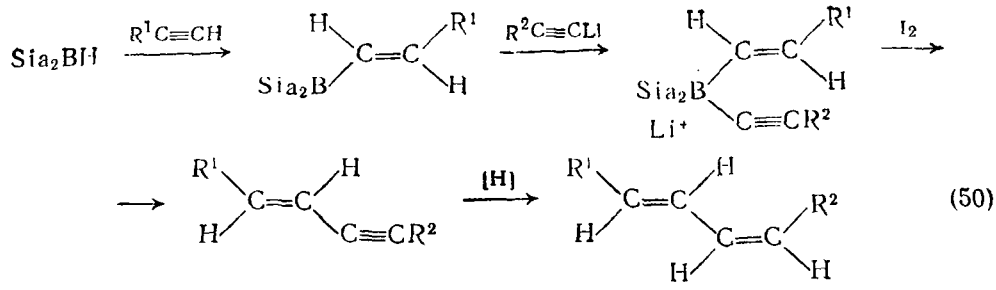
Далее рассмотрены превращения боратов, имеющих две алкинильные группы. Реакция иода с симметричными диалкинилборатами представляет удобный метод синтеза симметричных диинов {схема (49)} [75]. Исходные алкинилбораты получают легко и с хорошим выходом [17]. Для того чтобы реакция протекала в нужном направлении, группа R^1 должна обладать малой склонностью к миграции; такой группой может быть циклогексильная или 1,2-диметилпропильная. Реакцию сочетания проводят при —78 °С, и R^2 может быть алкильной (первичной и третичной) или арильной группой



(49)

(19)

При использовании (**19**, X = OMe [76] или SMe [77]) присоединение к бору двух алкиновых групп можно провести последовательно; это позволяет вводить в реакцию два различных алкина. Последующая обработка иодом приводит к несимметричным диинам. Эта методика позволяет обойти ограничения предыдущего способа и избежать необходимости выделять 1-бромацетилен.



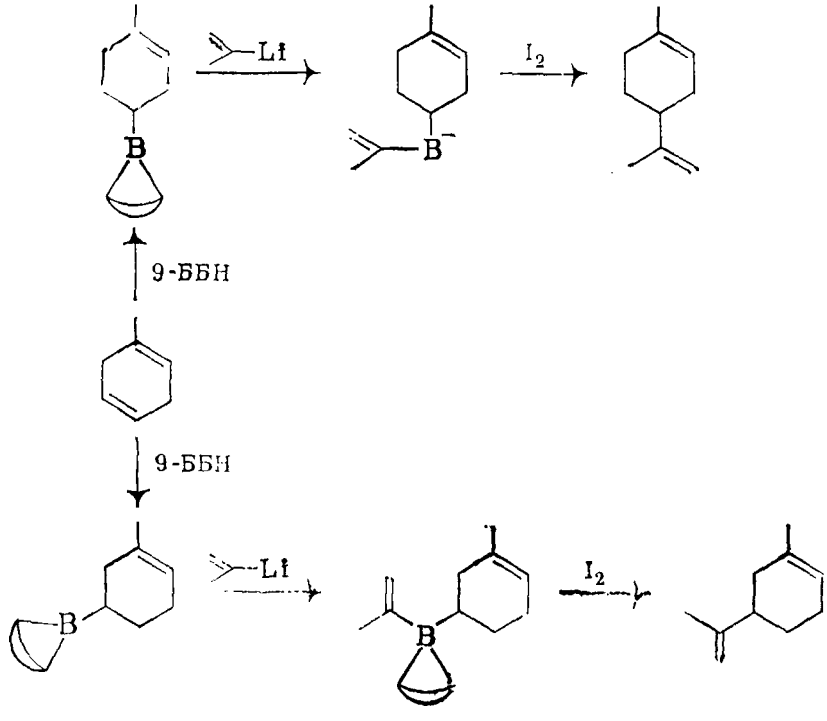
(50)

Аналогичной последовательностью реакций из алкенилалкинилборатов синтезированы (*E*)-енины, которые можно легко превратить в (*Z*, *E*)-диены [78] {схема (50)}. Интересно, что иод атакует только алкиновую группу, аналогично тому, как трифторацетангидрид атакует только цианогруппу в винилцианоборатах. Синтез енинов применен для получения бомбикола [78].

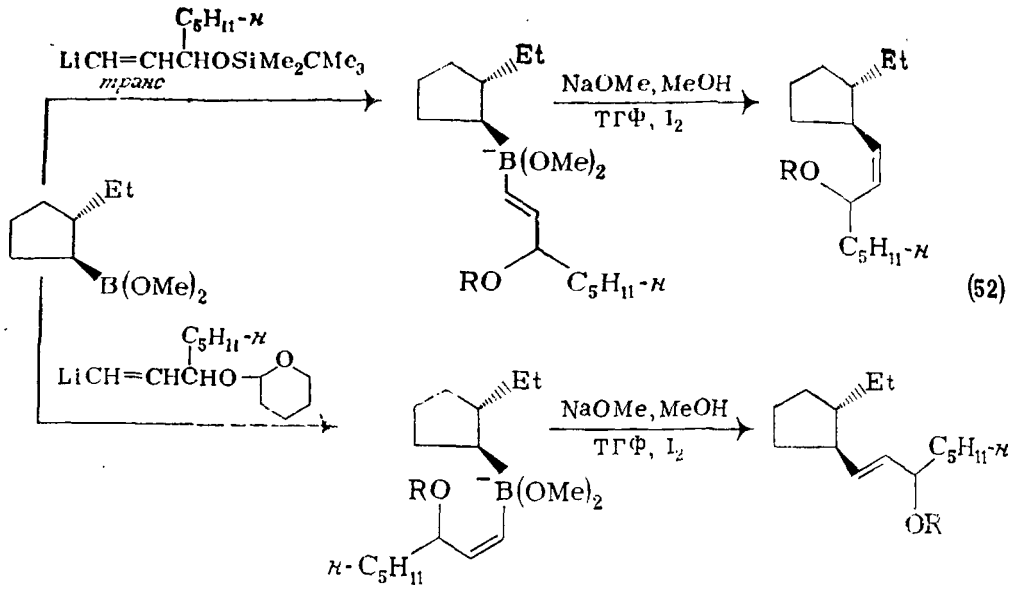
14.4.3.5. Реакции алкенилборатов

Алкенилбораты во многих отношениях ведут себя подобно алкинилборатам, и при атаке электрофила в β-положение происходит миграция группы от бора к углероду {см. схему (10)}.

Реакция иода с 2-этенилтриорганилборатами приводит к алкенам [79]. Как вторичные алкильные, так и арильные группы способны к миграции; следует особо отметить, что применение производных 9-ББН позволяет полностью использовать обе группы, связанные с бором,— алкенильную и алкильную. Реакция применена для синтеза терпенов {схема (51)}.

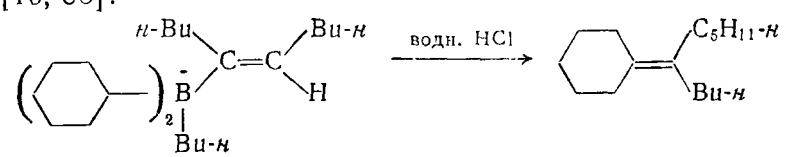


(51)



Иодирование алкенилборатов, имеющих при боре алкоксильную группу, приводит к алкенам-2 в результате миграции одной алкильной группы, при этом алкоксильный заместитель у бора не затрагивается [80]. На схеме (52) приведен синтез соединений простагландинового ряда через органобораны; с целью полного использования алкильных и алкенильных групп иодирование алкилдиметоксиалкенилбората проводили в присутствии основания [81, 82]. Интересно отметить, что обычная методика сдваивания радикалов (см. гл. 14.3) в случае винилтексилциклопентилборана привела лишь к небольшому выходу (10—30 %) продукта из-за протекающей параллельно миграции тексильной группы [81—83].

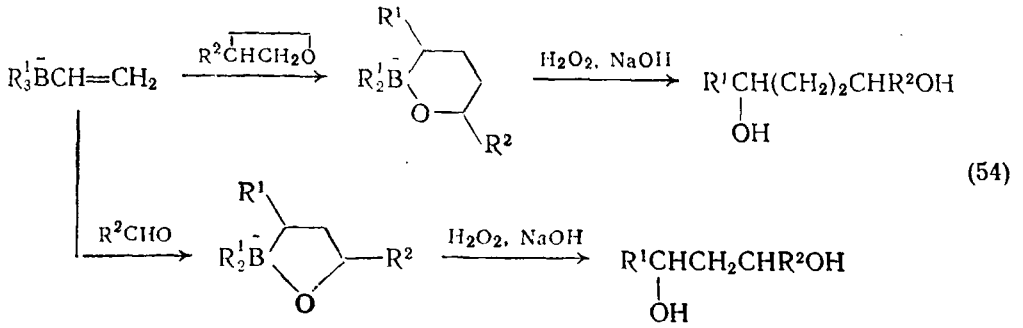
Протонирование этенилтриалкилборатов [57] или алкенилдиалкилметилборатов [84] безводным хлоридом водорода в эфире дает продукт одной миграции. В то же время при использовании водной HCl миграция сопровождается региоспецифическим дегидроборированием и приводит к тетразамещенному алкену {схема (53)} [10, 85].



(53)

Ат-комплекс, образующийся при действии метиллития на *втор*-алкилалкенилбораны, перегруппировывается при добавлении хлорида водорода, причем от бора к α-углероду мигрирует только вторичная алкильная группа; последующее окисление дает карбинол [84]. Сообщалось [10] (без подробностей), что алкилирование алкенилборатов протекает в β-положение с миграцией радикала от бора к α-углероду и сопровождается дегидроборированием с образованием алкенов. Реакция алкенилборатов с оксиранами и

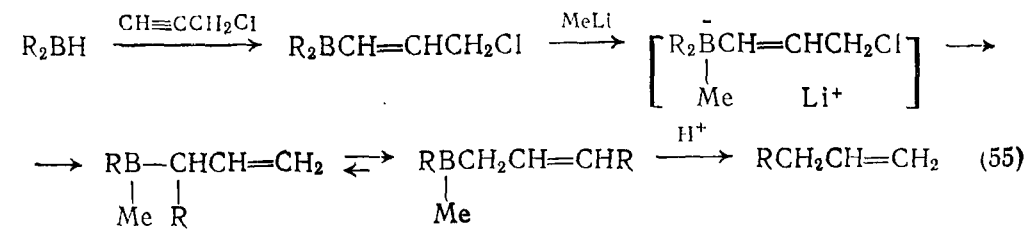
альдегидами идет по схеме (54); окисление образующихся продуктов приводит к 1,4- и 1,3-диолам [86].



(54)

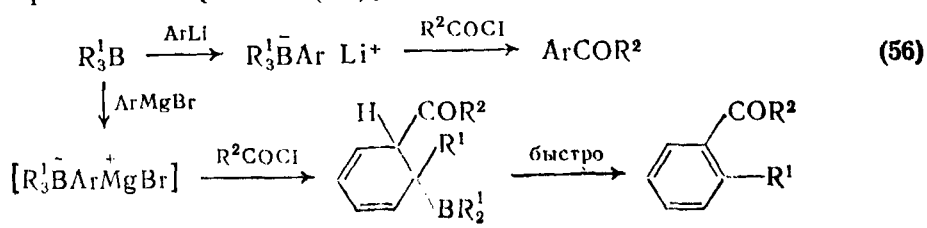
Гидроборирование пропаргилхлорида диалкилборанами дает соответствующие алкенилбораны, которые реагируют с метиллитием по схеме (55). Гидролиз (с перегруппировкой) дает терминальные алкены [87].

Как отмечалось в разд. 14.4.3.1, арилбораты в некоторых реакциях ацилирования и алкилирования ведут себя аналогично алкенилборатам [88]. Это открыло новые пути региоспецифичного замещения в ароматическом ряду. Два примера приведены на схемах (56), (57). Ацилирование литиевой соли триалкиларилбората протекает исключительно как α-атака (см. с. 478) [31]. В то же время при ацилировании комплекса, приготовленного из арилмагнийгалогенида и триалкилборана, получают *о*-алкилфенилкетон [89]. Для выяснения причин различного поведения литиевых ат-комплексов и комплексов R_3B с реагентом Гриньяра (неустановленной структуры) требуются дополнительные исследования.

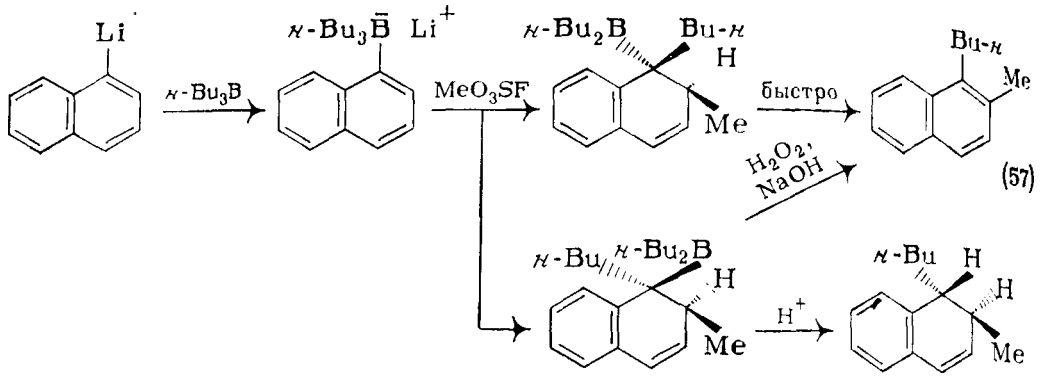


(55)

При метилировании триалкиларилборатов лития метилфторсульфонатом образуются интермедиаты, окисление которых приводит к 1,2-диалкилбензолам. Соответствующий интермедиат из три-*н*-бутил(нафтил-1)бората был подвергнут протонированию и другим превращениям {схема (57)}.



(56)

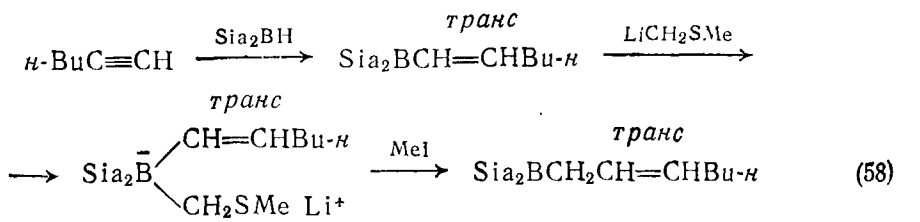


Интересно, что триалкилвинилбораты гидролизуются в мягких условиях при действии оснований; механизм реакции не выяснен [90].

Изучены реакции некоторых бифункциональных алкенилборатов с электрофильными реагентами. Как отмечалось выше, при иодировании алкенилалкинилборатов (см. с. 493) и ацилировании алкенилцианоборатов (см. с. 482) электрофил атакует тройную связь.

14.4.3.6. Реакции α-тиоорганоборатов

Реакции, идущие по схеме (11), достаточно редки. Один из немногих примеров представлен {схема (58)} серией последовательных реакций, приводящих к наращиванию углеродной цепи на один атом (гомологизация). Этот процесс лежит в основе первого стереоспецифичного синтеза аллилборанов. Реакция легко идет и в случае арильных производных, например из арил-9-ББН можно с хорошим выходом синтезировать бензилбораны [91].



ЛИТЕРАТУРА

1. *R. Damico*, J. Org. Chem., 1964, **29**, 1971.
2. *K. Hoffmann and E. Weiss*, J. Organometallic Chem., 1974, **67**, 221.
3. *W. E. Rhine, G. Stucky, and S. W. Peterson*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 6401.
4. *R. J. Hogan, P. A. Scherr, A. T. Weibel, and J. P. Oliver*, J. Organometallic Chem., 1975, **85**, 265.
5. *M. S. Greenberg, R. L. Bodner, and A. I. Popov*, J. Phys. Chem., 1973, **77**, 2449.

6. *D. G. Parsons, M. R. Truter, and J. N. Wingfield*, Inorg. Chim. Acta, 1975, **14**, 45.
7. *K. C. Williams and T. L. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 4134.
8. *G. Wittig*, Angew. Chem., 1958, **70**, 65.
9. *R. J. Thompson and J. C. Davis, Jr.*, Inorg. Chem., 1965, **4**, 1464.
10. *E. Negishi*, J. Organometallic Chem., 1976, **108**, 281.
11. *T. Onak*, 'Organoborane Chemistry', Academic, New York, 1975.
12. *D. J. Hart and W. T. Ford*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 363.
13. *J. D. Odom, L. W. Hall, and P. D. Ellis*, Org. Magn. Resonance, 1974, **6**, 360; cf. ibid., p. 64; Inorg. Chem., 1975, **14**, 580.
14. *G. P. Schiemenz*, Org. Magn. Resonance, 1974, **6**, 276; 1973, **5**, 257; J. Mol. Structure, 1973, **16**, 99; Angew. Chem., 1973, **85**, 404; J. Magn. Resonance, 1972, **6**, 291.
15. *M. F. Lappert*, Chem. Rev., 1956, **56**, 959.
16. *G. Wittig and P. Raff*, Annalen, 1951, **573**, 195.
17. *P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund, and R. Köster*, Annalen, 1968, **717**, 21.
18. *G. Wittig*, Quart. Rev., 1966, **20**, 191; *cf. W. Tochtermann*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1966, **5**, 351.
19. *G. Wittig and W. Herwig*, Chem. Ber., 1955, **88**, 962.
20. *A. Pelter, K. Smith, M. G. Hutchings, and K. Rowe*, J. C. S. Perkin I, 1975, 129.
21. *H. Witte, E. Brehm, and G. Hesse*, Z. Naturforsch., 1967, **22b**, 1083.
22. *E. J. Corey, S. M. Albonico, U. Koelliker, T. K. Schaaf, and R. K. Varma*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1491.
23. *P. Binger and R. Köster*, Inorg. Synth. 1974, **15**, 136.
24. *H. Jäger and G. Hesse*, Chem. Ber., 1962, **95**, 345.
25. *P. Binger and R. Köster*, Tetrahedron Letters, 1965, 1901; *cf. P. Binger*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1967, **6**, 84.
26. *A. Pelter, M. G. Hutchings, and K. Smith*, Chem. Comm., 1970, 1529; 1971, 1048.
27. *E. Brehm, A. Haag, G. Hesse, and H. Witte*, Annalen, 1970, **737**, 70, 80.
28. *A. Pelter*, Intra-Sci. Chem. Reports, 1973, **7** 73.
29. *E. C. Ashby, L.-C. Chao, and J. Laemmle*, J Org. Chem., 1974, **39**, 3258.
30. *E. Negishi, K.-W. Chiu, and T. Yoshida*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 1676.
31. *E. Negishi, A. Abramovitch, and R. E. Merrill*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 138.
32. *N. Miyaura, M. Itoh, and A. Suzuki*, Tetrahedron Letters, 1976, 255; 1977, 173; Synthesis, 1976, 618.
33. *Y. Yamamoto, H. Toi, S. I. Murahashi, and I. Moritani*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 2558; cf. ibid., 1976, **98**, 1965.
34. *G. W. Kramer and H. C. Brown*, J. Organometallic Chem., 1975, **90**, C1; J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1964.
35. *P. Abley and H. Halpern*, Chem. Comm., 1971, 1238.
36. *D. H. Geske*, J. Phys. Chem., 1959, **63**, 1062; 1962, 66, 1743.
37. *J. L. R. Williams, J. C. Doty, P. J. Grisdale, R. Searle, T. H. Regan, G. P. Happ, and D. P. Maier*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 5153; cf. ibid., 1968, **90**, 53; J. Organometallic Chem., 1971, **32**, C35; Chem. Comm., 1967, 109.
38. *J. J. Eisch, K. Tamao, and R. J. Wilcsek*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 895.
39. *G. A. Olah, P. W. Westerman, Y. K. Mo, and G. Klopman*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 7859.
40. *R. Murphy and R. H. Prager*, Austral. J. Chem., 1976, **29**, 617.
41. *A. Pelter, M. G. Hutchings, K. Rowe, and K. Smith*, J. C. S. Perkin I, 1975, 138.
42. *A. Pelter, M. G. Hutchings, K. Smith, and D. J. Williams*, J. C. S. Perkin I, 1975, 145.
43. *A. Pelter, A. Arase, and M. G. Hutchings*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 346.
44. *A. Pelter, M. G. Hutchings, and K. Smith*, Chem. Comm., 1971, 1048.
45. *H. Witte, P. Mischke, and G. Hesse*, Annalen, 1969, **722**, 21.
46. *J. Casanova, Jr.*, in 'Isonitrile Chemistry', ed. I. Ugi, Academic, New York 1971, chapter 6; *A. Haag and G. Hesse* Intra-Sci Chem. Reports, 1973, **7**, 105.
47. *D. J. Williams, Ph. D. Thesis*, University College of Swansea, 1975.

48. *K. Smith*, University College of Swansea (неопубликованное сообщение).
49. *A. Suzuki, N. Miyaura, S. Abiko, M. Itoh, H. C. Brown, J. A. Sinclair, and M. M. Midland*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3080.
50. *A. Pelter, C. R. Harrison, and D. Kirkpatrick*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 544.
51. *M. M. Midland, J. A. Sinclair, and H. C. Brown*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 731.
52. *A. Pelter, T. W. Bentley, C. R. Harrison, C. Subrahmanyam, and R. J. Laub*, J. C. S. Perkin I, 1976, 2419.
53. *A. Pelter, C. R. Harrison, C. Subrahmanyam, and D. Kirkpatrick*, J. C. S. Perkin I, 1976, 2435.
54. *N. Miyaura, T. Yoshinari, M. Itoh, and A. Suzuki*, Tetrahedron Letters, 1974, 2961.
55. *A. Pelter and C. R. Harrison*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 828.
56. *G. Zweifel and R. P. Fisher*, Synthesis, 1975, 376.
57. *H. C. Brown, A. B. Levy, and M. M. Midland*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 5017; *H. C. Brown and M. M. Midland*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 2845.
58. (a) *K. Utimoto, Y. Yabuki, K. Okada and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1976, 3969; (b) *K. Utimoto, M. Kitai, M. Naruse, and M. Nozaki*, ibid., 1975, 4233
59. *A. Pelter, C. R. Harrison, and D. Kirkpatrick*, Tetrahedron Letters, 1973, 4491; *A. Pelter, K. J. Gould, and C. R. Harrison*, ibid., 1975, 3327; J. C. S. Perkin I, 1976, 2428.
60. *P. Binder and R. Köster*, Chem. Ber., 1975, **108**, 395.
61. *P. Binger and R. Köster*, Synthesis, 1974, 350.
62. *M. Naruze, K. Utimoto, and H. Nozake*, Tetrahedron, 1974, **30**, 3037.
63. *M. Naruse, K. Utimoto, and H. Nozake*, Tetrahedron Letters, 1973, 2741.
64. *K. Utimoto, T. Furubayashi, and H. Nozaki*, Chem. Letters, 1975, 397.
65. *A. Pelter, K. J. Gould, and L. A. P. Kane-Maguire*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 1029.
66. *A. Pelter and K. J. Gould*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 347.
67. *M. Naruse, T. Tomita, K. Utimoto, and H. Nozaki*, Tetrahedron, 1974, **30**, 835.
68. *A. Pelter and K. J. Gould* (неопубликованное сообщение).
69. *M. Naruse, K. Utimoto, and H. Nozaki*, Tetrahedron, 1974, **30**, 2159.
70. (a) *P. Binger and R. Köster*, Synthesis, 1973, 309; (b) J. Organometallic Chem., 1974, **73**, 205.
71. *J. Hooz and R. Mortimer*, Tetrahedron Letters, 1976, 805.
72. *R. Köster and L. A. Nagelee*, Synthesis, 1976, 118.
73. *K. Yamada, N. Miyaura, M. Itoh, and A. Suzuki*, Tetrahedron Letters, 1975, 1961.
74. *N. Miyaura, S. Abiko, M. Itoh, and A. Suzuki*, Synthesis, 1975, 669.
75. *A. Pelter, K. Smith, and M. Tabata*, J. C. S. Chem Comm., 1975, 857.
76. *J. A. Sinclair and H. C. Brown*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 1078.
77. *A. Pelter, R. Hughes, K. Smith, and M. Tabata*, Tetrahedron Letters, 1976, 4385.
78. *E. Negishi, G. Lew, and T. Yoshida*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 874.
79. *N. Miyaura, H. Tagami, M. Itoh, and A. Suzuki*, Chem. Letters, 1974, 1411.
80. *D. S. Matteson*, Synthesis, 1975, 147; cf. J. Org. Chem., 1963, **28**, 2171.
81. *D. A. Evans, T. C. Grawford, R. C. Thomas, and I. A. Walker*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3947.
82. *D. A. Evans, R. C. Thomas, and J. A. Walker*, Tetrahedron Leters, 1976, 1427.
83. *A. G. Abatjoglou and P. S. Portoghese*, Tetrahedron Letters, 1976, 1457.
84. *G. Zweifel and R. P. Fisher*, Synthesis, 1974, 339.
85. *K. W. Chiu, E. Negishi, M. S. Plante, and A. Silveira*, Jr., J. Organometallic Chem., 1976, **112**, C3.
86. *K. Utimoto, K. Uchida, and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1973, 4527.
87. *G. Zweifel and A. Horng*, Synthesis, 1973, 672.
88. *E. Negishi and R. E. Merrill*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 860.
89. *K. Utimoto, K. Okada, and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1975, 4239.
90. *E. Negishi and K.-W. Chiu*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3484.
91. *E. Negishi, T. Yoshida, A. Silveira, Jr., and B. L. Chiou*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 814.

14.5. ГАЛОГЕНИДЫ БОРА

А. ПЕЛТЕР, К. СМИТ (UNIVERSITY COLLEGE OF SWANSEA)

Галогениды бора исследованы очень широко, но большинство работ скорее относится к неорганической химии, чем к органической. Имеется обширный обзор по химии боргалогенидов, несодержащих других элементов (BX_3, X_2BBX_2 и т. д.), и тетрагалогенборатов [1]. Поэтому литература по этим группам соединений в данной главе представлена мало. Химия алкил(галоген)боранов рассмотрена ниже, но в тех случаях, когда их свойства аналогичны свойствам триалкилборанов, даны отсылки на соответствующие разделы. В случае галогенборанов H_nBX_{3-n} наибольший интерес представляют восстановление и гидроборирование; эти реакции рассмотрены в гл. 14.2.

14.5.1. СВОЙСТВА

Физические свойства некоторых галогенидов бора приведены в табл. 14.5.1. Соединения типа R_nBCl_{3-n}, в которых R — низшие алкильные группы, представляют пирофорные летучие подвижные жидкости или газы, в то время как высшие члены ряда также легко окисляются на воздухе, но не воспламеняются. Все галогениды бора легко гидролизуются, и работать с ними нужно в сухой атмосфере.

Таблица 14.5.1. Физические свойства галогенидов бора [1, 2]

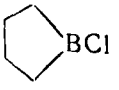
Соединение	Т. кип., °С	Плотность, г/см³	Длина связи B—X, нм	Энергия связи B—X, кДж/моль
BF_3	—99,9	—	0,130	645
BCl_3	12,5	1,3494	0,175	444
BBr_3	91,3	2,6084	≈ 0,190	368
BI_3	210 (т. пл. 50 °С)	—	0,210	266
B_2Cl_4	65,5	—	0,174	—
B_2F_4	—34	—	0,132	—
$MeBCl_2$	11,1			
$MeBBr_2$	60			
$EtBCl_2$	49—54			
цикло-$C_6H_{11}BCl_2$	~ 167			
$PhBCl_2$	66 (при 11 мм рт. ст.)			
Me_2BCl	4,9			
Me_2BBr	31,3			
Et_2BCl	78,5			
(*цикло*-$C_6H_{11})_2BCl$	82—86 (при 12 мм рт. ст.)			
Ph_2BCl	272 (т. пл. 22 °С)			
	54—56 (при 100 мм рт. ст.)			

Таблица 14.5.2. Химические сдвиги ^{11}B [7] и частоты валентных колебаний B—Cl [8, 9] галогенидов бора

Величины δ даны относительно $(BF_3 \cdot OEt_2)=0$; сдвиги положительны в сторону слабых полей

Соединение	δ (^{11}B), млн$^{-1}$	ν (B—Cl), см$^{-1}$	Соединение	δ (^{11}B), млн$^{-1}$	ν (B—Cl), см$^{-1}$
$NaBF_4$	−1,1	—	$MeBCl_2$	62,3	—
$Me_3N \cdot BCl_3$	10,2	—	$EtBCl_2$	63,4	—
BF_3	11,6	—	$PhBCl_2$	54,8	944, 910
BCl_3	46,5	955	Et_2BCl	78,0	—
BBr_3	39,4	—	Ph_2BCl	61,0	910
BI_3	−7,1	—			

Молекулы симметричных тригалогенборанов имеют планарное строение с тригональным бором в центре [1]. В твердом B_2Cl_4 обе группы BCl_2 лежат в одной плоскости, но они расположены под прямым углом друг к другу в жидком и газообразном состоянии [1]. Длина связи B—B составляет ≈0,175 нм.

Говоря о прочности связей B—X (см. табл. 14.5.1), особо следует отметить связь B—F, которая является одной из самых прочных одинарных связей. Вероятно, в галогенборанах имеет место значительное π-перекрывание, что следует из данных фотоэлектронных спектров и расчетов методом МО [3, 4]. Расчеты предсказывают также непланарность молекулы B_2Cl_4 [5]. Электроноакцепторное влияние группы BCl_2 обусловливает значительный π-характер связи C—B в плоских молекулах фенилдихлорборана и (4-метилфенил)дихлорборана; в то же время в 2-метилфенилдихлорборане, который не может быть планарным, связь B—C имеет существенно меньший π-характер, о чем можно судить по энергии этой связи [6].

В табл. 14.5.2 приведены химические сдвиги в спектрах ^{11}B-ЯМР и частоты валентных колебаний B—Cl ряда галогенидов бора [7—9]. Значительное различие в химических сдвигах ^{11}B соединений $EtBCl_2$ и $PhBCl_2$ обусловлено, вероятно, тем, что связь B—C в $PhBCl_2$ имеет частично характер π-связи [7]. Измерены ИК-спектры некоторых других органил(галоген)борных соединений [10].

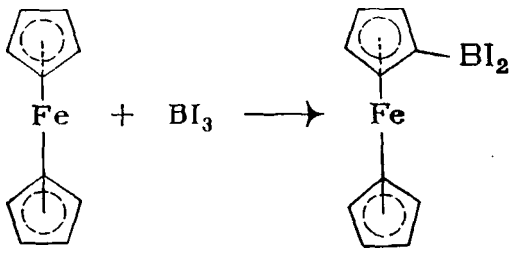
14.5.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Методы получения соединений типа BX_3 и B_2X_4 рассмотрены в [1]; необходимо отметить также недавно предложенный способ получения B_2Cl_4, состоящий в конденсации BCl_3 с парами меди [10а]. Методы синтеза галоген(органил)боранов рассмотрены в обзоре, охватывающем литературу вплоть до 1965 г. [2].

Наиболее важные методы синтеза органил(галоген)боранов включают следующие реакции: (а) металлоорганических реагентов с тригалогенборанами {схема (1) см. разд. 14.3.2} [2]; (б) BI_3 с ароматическими соединениями {например, по схеме (2)} [11] или арилиодидами [12] {схема (3), см. разд. 14.5.3.7};

(в) галогенборанов с алкенами {схема (4)} или алкинами {схема (5), см. гл. 14.2} [13, 14]; (г) тиоборанов с бромом {схема (6)} [15]; (д) триорганилборанов с тригалогенборанами {схема (7), см. разд. 14.3.7.5}; (е) ненасыщенных соединений, в частности алкинов, с тригалогенборанами {схема (8), см. разд. 14.5.3.4} и (ж) ненасыщенных соединений или циклопропанов с B_2Cl_4 {схема (9), см. разд. 14.5.3.5)}.

$$\frac{1}{n}R_nM + BX_3 \longrightarrow \frac{1}{n}MX_n + RBX_2 \qquad (1)$$



(2)

$$ArI + BI_3 \longrightarrow ArBI_2 + I_2 \qquad (3)$$

$$2RCH{=}CH_2 + H_2BCl \longrightarrow (RCH_2CH_2)_2BCl \qquad (4)$$

$$RC{\equiv}CH + HBCl_2 \longrightarrow RCH{=}CHBCl_2 \qquad (5)$$

$$2R_2BSMe + Br_2 \longrightarrow 2R_2BBr + MeSSMe \qquad (6)$$

$$R_3B + 2BCl_3 \xrightarrow[\text{избыток } BCl_3]{} 3RBCl_2 \qquad (7)$$

$$RC{\equiv}CH + BX_3 \longrightarrow RCX{=}CHBX_2 + X_2BCR{=}CHX \qquad (8)$$

$$R^1CH{=}CHR^2 + Cl_2BBCl_2 \longrightarrow Cl_2BCH(R^1)CH(R^2)BCl_2 \qquad (9)$$

Гидроборирование хлорборанами служит, пожалуй, наиболее удобным методом получения алкил(хлор)боранов, если этому не препятствуют имеющиеся алкильные группы. Бромбораны могут быть получены аналогичным путем (см. гл. 14.2), но в данном случае удобнее реакции диалкил(алкилтио)боранов с бромом. Диалкил(метилтио)бораны можно получать *in situ* из легко доступных триалкилборанов и метантиола и превращать их далее в бромбораны. В отсутствие растворителя или в инертных растворителях типа пентана реакция идет настолько гладко, что простое удаление летучих компонентов дает аналитически чистые диалкилбромбораны [15].

Обменные реакции {схема (7)} позволяют полностью использовать алкильные радикалы, но они не очень удобны, поскольку требуют жестких условий, при которых может происходить изомеризация алкильных групп [15а]. В обменные реакции с тригалогенборанами вступают не только триорганилбораны, например бис- и трис(дихлорборил)метаны получены из трихлорида бора и соответствующих борных эфиров {схема (10)} [16].

$$[(MeO)_2B]_nCH_{4-n} + BCl_3 \xrightarrow[\text{большой избыток}]{} (Cl_2B)_nCH_{4-n} \qquad (10)$$

Широко применяют реакции галогенборанов с металлорганическими реагентами. Для синтеза соединений типа $ArBCl_2$ удобно использовать тетраарилстаннаны [17]. Реакции металлорганических соединений с галогенборанами рассмотрены в разд. 14.3.2, а также в ряде обзоров [2, 9, 17, 18]. Хотя реакции, описываемые схемами (2), (3), (8) и (9), применяются довольно редко, в некоторых специфических случаях их также можно использовать.

14.5.3. РЕАКЦИИ

14.5.3.1. Общее обсуждение

Галогены относятся к числу наиболее легко заменяемых у бора групп, что обусловлено стабильностью образующихся ионов и полярностью связей B—X. Так, галогенбораны легко реагируют с соединениями, содержащими активный водород, например со спиртами, первичными и вторичными аминами, тиолами {схема (11)}. Эти реакции рассмотрены в гл. 14.6, 14.7 и 14.8. Галогенбораны реагируют также с металлическими производными указанных соединений, например тиолатами свинца (см. разд. 14.8.2) или литийамидами (см. разд. 14.7.2). Все эти реакции пригодны для синтеза соединений бора с различными заместителями.

$$YH + XB< \longrightarrow HX + YB< \qquad (11)$$

(X = Hal, Y = например, OR, SR, NR_2)

Галогенбораны обладают также высокой реакционной способностью по отношению к целому ряду металлорганических соединений и при взаимодействии с ними дают органобораны. Реакции этого типа освещены в разд. 14.3.2 и в ряде обзоров [2, 9, 17, 18]. Обменные реакции между триалкилборанами и тригалогенборанами обсуждены в разд. 14.3.7.5, а обменные реакции между галогенборанами и другими соединениями бора рассмотрены в обзорах [1, 2, 9, 19, 20].

Галогенбораны являются сильными кислотами Льюиса благодаря наличию у бора вакантной *p*-орбитали и электроотрицательности галогена. Они образуют прочные комплексы с различными донорными молекулами. Например, комплексы BF_3 с диметиловым и диэтиловым эфирами перегоняются без разложения при температуре свыше 100 °C (при 123—126 °C при атмосферном давлении). Галогенбораны по прочности образуемых комплексов располагаются в ряд: $BI_3 > BBr_3 > BCl_3 > BF_3$ [1, 9]. Галогенбораны как кислоты Льюиса широко используются в качестве катализаторов, но обсуждение их применения в этом плане выходит за рамки данной главы [1, 9, 21—23].

В данной главе обсуждаются те реакции галоген(органил)-боранов, в которых участвуют органические группы, или те, кото-

рые приводят к образованию новых связей бор-углерод. Кратко рассмотрены реакции со щелочными металлами, упоминаются также реакции расщепления эфиров.

14.5.3.2. Реакции с разрывом связи B—C, родственные реакциям триорганилборанов

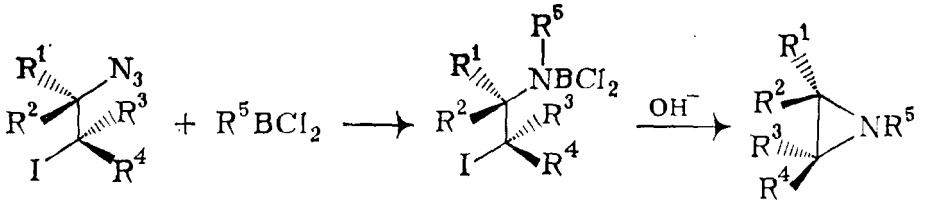
Некоторые реакции диалкилхлорборанов и алкилдихлорборанов протекают аналогично реакциям триорганилборанов, но в более мягких условиях, поскольку галогениды бора являются более сильными кислотами Льюиса. Более того, если нужно использовать менее трех алкильных групп триалкилборана, то это удобнее осуществить с помощью алкил(галоген)боранов.

Основные реакции органил(галоген)боранов рассмотрены в соответствующих разделах, посвященных химии триорганилборанов, а здесь они лишь перечислены. К ним относятся: автоокисление с образованием гидропероксидов {схема (12)} [24] (см. разд. 14.3.3.3); реакции с алкилазидами, приводящие к вторичным аминам {схема (13)} [25] или азиридинам {схема (14) [26] (см. разд. 14.3.3.5); реакция с дихлорметилметиловым эфиром, позволяющая получать алкены или кетоны {схема (15)}, и реакции с диазоуксусным эфиром, приводящие к α-алкилированным продуктам {например, по схеме (15)} [28, 29] (см. разд. 14.3.4.6).

Нельзя заранее сказать, может ли та или иная из известных реакций триалкилборанов быть так же эффективно проведена с алкил(галоген)боранами. В лаборатории авторов данного обзора несколько таких попыток окончились полной неудачей.

$$RBCl_2 + O_2 \longrightarrow ROOBCl_2 \xrightarrow{H_2O} ROOH \qquad (12)$$

$$R^1BCl_2 + R^2N_3 \xrightarrow[-N_2]{} [Cl_2BNR^1R^2] \xrightarrow{H_2O} R^1R^2NH \qquad (13)$$



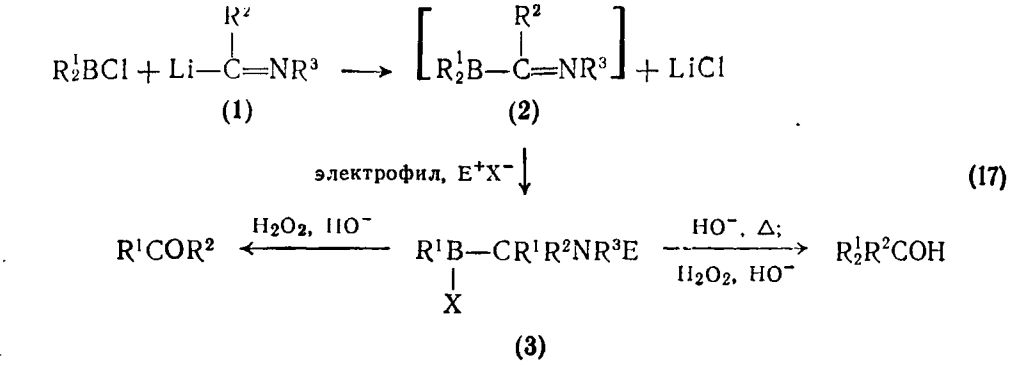
(14)

$$(RCH_2)_2BCl + {}^{-}CCl_2OMe \longrightarrow (RCH_2)_2CCl{-}BCl(OMe)$$

$$\xrightarrow[AgNO_3]{} RCH_2CH{=}CHR \qquad \xrightarrow[H_2O_2,\ HO^-]{MeOH,\ MeO^-;} (RCH_2)_2CO \qquad (15)$$

$$RBCl_2 + N_2CHCO_2Et \longrightarrow RCH_2CO_2Et \qquad (16)$$

14.5.3.3. Реакции диалкилхлорборанов с С-литийальдиминами



(17)

Соединения типа (1) {схема (17)} реагируют с диалкилхлорборанами с образованием, по-видимому, димеров (2). Последние при действии электрофилов, из которых наиболее удобным реагентом является тиогликолевая кислота $HSCH_2CO_2H$, превращаются в интермедиаты (3), дающие после окисления несимметричные кетоны [30]. Алкилдихлорбораны реагируют аналогично, но дают более низкий выход продуктов.

Если интермедиат (3) до окисления нагревать со щелочью, то происходит перегруппировка с миграцией второй алкильной группы и после окисления получаются несимметричные триалкилметанолы {схема (17)} [31]. Триалкилбораны также дают третичные спирты [31], но этот метод недостаточно разработан. Указанные реакции служат альтернативой реакциям триалкилборанов со стабилизированными серой эквивалентами ацил-карбанионов (см. разд. 14.3.4.5).

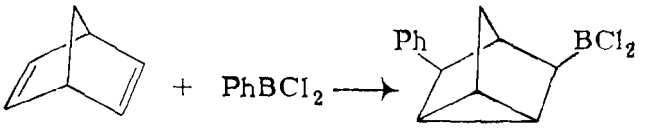
14.5.3.4. Реакции галоборирования

Присоединение различных производных бора к соединениям с кумулированными связями, например изоцианатам, подробно обсуждается в разд. 14.7.3.1. Галогенбораны способны также реагировать с кумуленами Более того, арил(хлор)бораны реагируют с расщеплением связи B—C, а не B—Cl {схема (18)} [32].

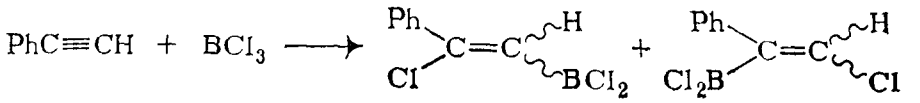
$$PhBCl_2 + PhNCO \longrightarrow ClCON(Ph)B(Cl)N(Ph)COPh \qquad (18)$$

Следует подчеркнуть, что галогенбораны не присоединяются к ненапряженным алкенам. Исключением служит реакция $PhBCl_2$ с норборнадиеном, причем и в этом случае происходит разрыв связи B—C, а не B—Cl {схема (19)} [33]. Присоединение BCl_3 к алкинам {схема (20)} идет легко [34], так как образующиеся β-хлоралкенилбораны стабильнее β-хлоралкилборанов. При этом

получаются как *син*-, так и *анти*-изомеры [35].



(19)



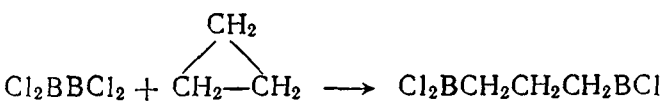
(20)

14.5.3.5. Диборирование

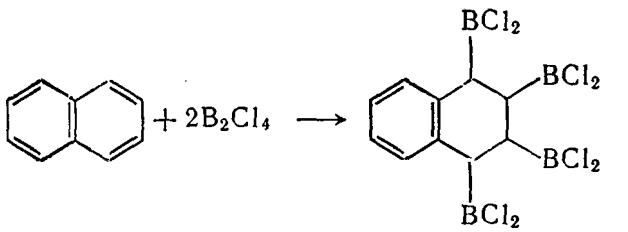
Тетрахлордиборан Cl_2BBCl_2 (**4**) вступает во многие реакции с расщеплением связи B—B [1, 36]. Если субстратом служит алкен, алкин, циклопропан или ароматический углеводород, то образуются соединения со связью B—C; такие реакции можно рассматривать как метод синтеза органоборанов. Реакции с этиленом, ацетиленом, циклопропаном и нафталином протекают при комнатной или более низкой температуре {схемы (21)—(24)}.

$$Cl_2BBCl_2 + H_2C{=}CH_2 \longrightarrow Cl_2BCH_2CH_2BCl_2 \quad (21)$$

$$Cl_2BBCl_2 + HC{\equiv}CH \longrightarrow Cl_2BCH{=}CHBCl_2 \xrightarrow{B_2Cl_4} (Cl_2B)_2CHCH(BCl_2)_2 \quad (22)$$



(23)



(24)

14.5.3.6. Реакции органил(галоген)боранов со щелочными металлами

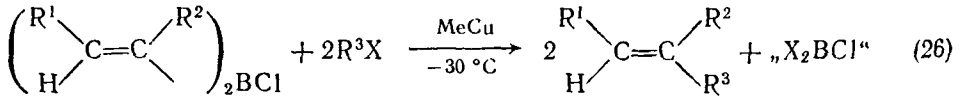
Диалкилгалогенбораны медленно реагируют со сплавом Na/K в диэтиловом эфире в две стадии. Вопреки данным [37], конечные продукты не содержат нуклеофильных групп R_2B^- [38]. На первой стадии образуются, вероятно, сложные диалкилбораны [39], а конечными продуктами служат, по-видимому, циклические триалкилгидроборaты [38]. Сообщение об образовании смешанных триалкилборанов или диалкил(ацил)боранов при алкилировании или ацилировании не следует принимать в расчет [38]. К сообщению [40] о синтезе ряда необычных соединений бора реакцией метилдихлорборана с калием в присутствии циклогексена также следует отнестись с осторожностью.

Реакции диметоксихлорборана с литием в присутствии таких субстратов, как CCl_4 или $SiCl_4$, дают полиборилметаны и -силаны {например, по схеме (25)} [41].

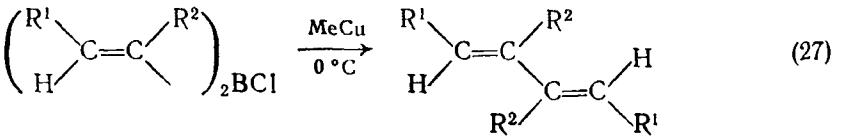
$$4(MeO)_2BCl + 4Li + MCl_4 \longrightarrow [(MeO)_2B]_4M + 4LiCl \quad (25)$$
$$(M = C,\ Si)$$

14.5.3.7. Другие реакции

Диалкенилхлорбораны вступают в реакцию сочетания с активными алкилгалогенидами, в частности с аллилгалогенидами, при низкой температуре под действием метилмеди {схема (26)} [42]; интермедиатами могут служить алкенильные производные меди. В отсутствие алкилгалогенида и при $\approx 0\,^\circ C$ протекает сочетание двух алкенильных групп с образованием с высоким выходом чистых диенов {схема (27)} [43].



(26)



(27)

В отличие от других галогенборанов, иодбораны реагируют с органическими иодидами с элиминированием иода {см. схему (3)}. Так, ICN и 1-иодалкины дают цианo- и алкинилбораны {схема (28)} [44]; в этой же работе можно найти сведения и о более ранних исследованиях.

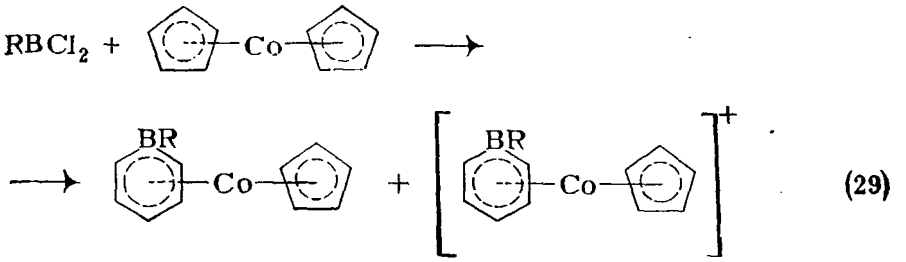
$$R_2BI + IC{\equiv}Y \longrightarrow R_2BC{\equiv}Y + I_2 \qquad (Y = N,\ CPh) \quad (28)$$

При пиролизе 1,2-бис(дихлорборил)этана с небольшим выходом получают гексахлоргексабораадамантан [45], являющийся хлорсодержащим аналогом продукта, синтезированного пиролизом триметилборана (см. разд. 14.3.7.6).

При действии органилдихлорборанов на кобальтоцен происходит внедрение группы RB< в одно из циклопентадиенильных колец с образованием комплексных производных борабензола {схема (29)} [46]. Легкость, с которой протекает такая необычная реакция, обусловлена, вероятно, парамагнитной «19-электронной» природой молекулы кобальтоцена. В работе [47] можно найти литературные данные, касающиеся борабензольных соединений.

Галогенбораны расщепляют эфиры {схема (30)}. Эти реакции подробно рассмотрены в монографии [9] и здесь не обсуждаются. Возможность протекания таких реакций следует всегда учитывать и с осторожностью использовать эфирные растворители при

работе с галогенборанами *.



(29)

$$R_2O + BX_3 \longrightarrow RX + ROBX_2 \xrightarrow{BX_3} RX + X_2BOBX_2 \quad \text{и т. д.} \qquad (30)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *N. N. Greenwood and B. S. Thomas*, in 'Comprehensive Inorganic Chemistry', ed. J. C. Bailar, Pergamon, Oxford, 1973 vol. 1, p. 956.
2. *K. Niedenzu*, Organometallic Chem. Rev., 1966, **1**, 305.
3. *H.-O. Berger, J. Kroner, and H. Nöth*, Chem. Ber., 1976, **109**, 2266.
4. *H. J. Fitzpatrick and N. J. Mathews*, J. Organometallic Chem., 1975, **94**, 1.
5. *M. F. Guest and I. H. Hillier*, J. C. S. Faraday II, 1974, 398.
6. *A. Finch, P. J. Cardner, N. Hill, and K. S. Hussian*, J. C. S. Dalton, 1973, 2543.
7. *H. Nöth and H. Vahrenkamp*, Chem. Ber., 1966, **99**, 1049.
8. *F. C. Nahm, E. F. Rothergy, and K. Niedenzu*, J. Organometallic Chem., 1972, **35**, 9.
9. *W. Gerrard*, 'The Organic Chemistry of Boron', Academic, London, 1961 (*В. Джерард.* Химия органических соединений бора. М., Химия, 1966).
10. *W. Haubold and J. Weidlein*, Z. anorg Chem., 1974, **406**, 171; 1976, **420**, 251.

10a. *P. L. Timms*, J. C. S. Dalton, 1972, 830.

11. *W. Ruf, M. Fueller, and W. Siebert*, J. Organometallic Chem., 1974, **64**, C45.
12. *W. Siebert, F. R. Rittig, and M. Schmidt*, J. Organometallic Chem., 1970, **25**, 305.
13. *H. C. Brown and N. Ravindran*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1785.
14. *H. C. Brown and N. Ravindran*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1798.
15. *A. Pelter, K. Rowe, D. N. Sharrocks, K. Smith, and C. Subrahmanyam*, J. C. S. Dalton, 1976, 2087.

15a. *H. C. Brown and A. B. Levy*, J. Organometallic Chem., 1972, **44**, 233.

16. *D. S. Matteson and P. K. Mattschei*, Inorg. Chem., 1973, **12**, 2472.
17. *K. Smith*, Chem. Soc. Rev., 1974, **3**, 443.
18. *А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик.* Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., Наука, 1964.
19. *H. Steinberg*, 'Organoboron Chemistry', Interscience, New York, 1964, vol. 1.
20. *H. Steinberg and R. J. Brotherton*, 'Organoboron Chemistry', Interscience, New York, 1966, vol. 2.
21. *A. G. Massey*, Adv. Inorg. Radiochem., 1967, **10**, 1.
22. *А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин.* Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии. М., Изд. АН СССР, 1950.
23. *H. S. Booth and D. R. Martin*, 'Boron Trifluoride and its Derivatives', Wiley, New York, 1949.
24. *M. M. Midland and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 4069.
25. *H. C. Brown, M. M. Midland, and A. B. Levy*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 2114; 1973, **95**, 2394.
26. *A. B. Levy and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 4067.

* Тригалогениды бора расщепляют также сульфиды [48] и восстанавливают сульфонильные производные [49]. — *Прим. ред.*

27. *H. C. Brown, J.-J. Katz, and B. A. Carlson*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 813.
28. *J. Hooz, J. N. Bridson, J. G. Calzada, H. C. Brown, M. M. Midland, and A. B. Levy*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 2574.
29. *H. C. Brown, M. M. Midland, and A. B. Levy*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 3662.
30. *Y. Yamamoto, K. Kondo, and I. Moritani*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, **48**, 3682.
31. *Y. Yamamoto, K. Kondo, and I. Moritani*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 3644.
32. *M. F. Lappert and B. Prokai*, J. Chem. Soc., 1963, 4223.
33. *F. Joy and M. F. Lappert*, Proc. Chem. Soc., 1960, 353.
34. *M. F. Lappert and B. Prokai*, J. Organometallic Chem., 1964, **1**, 384 и цитированные там работы.
35. *J. R. Blackborow*, J. C. S. Perkin II, 1973, 1989.
36. *T. D. Coyle and J. J. Ritter*, Adv. Organometallic Chem., 1972, **10**, 237.
37. *R. W. Auten and C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3398.
38. *K. Smith and K. Swaminathan*, J. C. S. Dalton, 1976, 2297 и цитированные там работы.
39. *R. Köster and G. Benedikt*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1963, **2**, 219.
40. *S. M. van der Kerk, J. Boersma, and G. J. M. van der Kerk*, Tetrahedron Letters, 1976, 4765.
41. *R. J. Wilcsek, D. S. Matteson, and J. G. Douglas*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 401, and references cited therein.
42. *Y. Yamamoto, H. Yatagai, A. Sonodo, and S.-I. Murahashi*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 452.
43. *Y. Yamamoto, H. Yatagai, and I. Moritani*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 5606.
44. *W. Seibert, R. Full, T. Renk, and A. Ospici*, Z. anorg. Chem., 1975, **418**, 273.
45. *M. S. Reason, A. G. Briggs, J. D. Lee, and A. G. Massey*, J. Organometallic Chem., 1974, **77**, C9.
46. *G. E. Herberich and G. Greiss*, Chem. Ber., 1972, **105**, 3413.
47. *G. E. Herberich and W. Pahlmann*, J. Organometallic Chem., 1975, **97**, C51.
48. *M. Z. Atossi, T. M. Perlstein*, Tetrahedron Letters, 1972, 1861.
49. *G. Olah, S. C. Norang, R. Karples*, J. Org. Chem., 1981, **46**, 2408.

14.6. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА

А. ПЕЛТЕР, К. СМИТ (UNIVERSITY COLLEGE OF SWANSEA)

Известные к 1962 г. данные по неорганической химии и физическим свойствам боркислородных соединений приведены в обстоятельном исследовании [1]. Химия алкил(алкокси)боранов подробно рассмотрена в [2]; последние достижения в неорганической химии боркислородных соединений содержатся в [3, 4].

Если неорганическая химия и физические свойства смешанных боранов ROBXY (X, Y = NR^1_2, OR^2, Hal, SR^2) исследовались довольно интенсивно, то органическая химия боркислородных соединений развивалась слабо, вследствие чего в данной главе нет систематического обсуждения реакций с участием этих соединений. Бороксолы также редко применяются в органическом синтезе (за исключением их использования в качестве интермедиатов при дегидратации спиртов борной кислотой), и поскольку свойства этих соединений достаточно подробно освещены в обзорах, их химия далее обсуждаться не будет.

Некоторые аспекты применения бор-кислородных соединений в органическом синтезе отражены в [5, 6]. Здесь основное внима-

ние сосредоточено на их применении для защиты спиртовых групп, обсуждены свойства борных эфиров енолов и реакции алкил(алкокси)боранов, протекающие с миграцией органических групп от бора к другому атому, в которых алкоксильная группа выполняет роль «блокирующей» группы и не мигрирует. Реакции последнего типа достаточно подробно рассмотрены в гл. 14.3. Следующий интересный вопрос — это стабилизация карбанионов диалкоксиборильными группами. Гидроборирование с применением катехолборана рассмотрено в гл. 14.2 и здесь не обсуждается.

14.6.1. СВОЙСТВА

Триалкоксибораны, получаемые из низших спиртов, представляют собой бесцветные летучие жидкости, а производные фенолов и высших спиртов — бесцветные твердые вещества. Они обычно легко гидролизуются в нейтральной, кислой или щелочной среде, но в некоторых случаях гидролиз сильно замедляется из-за стерических препятствий. Известны примеры, когда затрудняется не только гидролиз, но и переэтерификация, восстановление алюмогидридом лития или гидридом натрия и реакции с бутиллитием или щелочным пероксидом водорода [7].

Все известные данные (молекулярная масса и константы Трутона) указывают на то, что алкоксибораны мономерны. Триалкоксибораны являются очень слабыми кислотами Льюиса и не образуют донорно-акцепторных комплексов с азотистыми основаниями [8]. Способностью образовывать такие комплексы обладают триарилоксибораны, в которых электроноакцепторные арильные кольца действуют как акцепторы электронов на неподеленные электронные пары атома кислорода. Отсюда вытекает, что в триалкоксиборанах имеет место некоторое $p_\pi - p_\pi$-связывание между бором и кислородом. Результаты исследования парахора и дипольных моментов согласуются с этим предположением [1]. Исследование триметоксиборана методом дифракции электронов [1] показало, что фрагмент BO_3 в (1) является планарным, но метильные группы заметно отклонены от этой плоскости ($\approx$ на 40°, согласно оценке из величины дипольного момента). Измерение дипольных моментов диалкоксиалкилборанов указывает [9] на то, что молекулы этих соединений имеют аналогичную конформацию. Из значения длины связи B—O (0,138 нм) (сумма ковалентных радиусов бора и кислорода 0,154 нм) логично предположить, что эта связь частично имеет двоесвязанный характер [10]. Это согласуется с энергией ионизации, распределением π-зарядов и величинами химических сдвигов ^{11}B, а также с расчетными и измеренными дипольными моментами алкоксиборанов [11]. Степень двоесвязанности связи B—O в моноалкоксиборанах меньше, чем для связи B—N в соответствующих аминоборанах. Это различие меньше в случае тризамещенных боранов главным образом в силу понижения степени двоесвязанности связи B—N, обусловлен-

ной несвязанными взаимодействиями. Спектры ^{1}H-ЯМР нескольких алкоксидиарилборанов, измеренные при низких температурах, указывают на затрудненное вращение как вокруг связи B—O ($\Delta G^{\neq} = 55{,}2 - 56{,}4$ кДж/моль для димезитилметоксиборана), так и вокруг связей O—C ($\Delta G^{\neq} = 49{,}3$ кДж/моль) [12]. Отмечена заторможенность вращения в метоксидиметилборане и оксибисдиметилборане $(Me_2B)_2O$ (с $\Delta G^{\neq} \approx 35{,}5$ кДж/моль). В то же время в случае диизопропилового эфира никакого ограничения вращения не наблюдалось даже при —100 °C [13].

Приведенные факты согласуются с основностью этих соединений и также указывают на некоторое π-связывание в соединениях бора [13]. Изучены ИК- и КР-спектры триметоксиборана [14, 15]; из силовых констант для связи B—O вычислен ее порядок, равный 1,30 [14]. Как следует из этих работ, атомы углерода находятся в той же плоскости, что и группа BO_3. Это противоречит данным по дифракции электронов и дипольным моментам. Стерические затруднения, вероятно, влияют на конформацию, так как сигнал ^{11}B три-*трет*-бутоксиборана сдвинут в сторону сильных полей по сравнению с сигналами три-*н*-бутокси-, три-*втор*-бутокси- и триизобутоксиборанов приблизительно на 2,5 млн$^{-1}$ [16].

(1)

B—O	0,138 ± 2 нм
C—O	0,143 ± 3 нм
B—O—C	113 ± 3°
O—B—O	120°

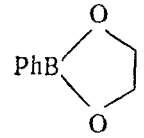
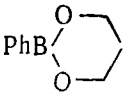
Химические сдвиги в спектрах ^{11}B-ЯМР алкоксиборанов зависят от числа кислородных атомов, связанных с атомом бора, а также от типа заместителя (табл. 14.6.1) [17]. Наблюдается прекрасная корреляция между δ (^{11}B) п-замещенных дигидрокси(фенил)боранов и σ-константами Гаммета для заместителей [18]. Соответствие этих данных настолько хорошо, что измерение химических сдвигов производных борана предложено в качестве метода определения констант σ тех заместителей, для которых она еще неизвестна. Для циклических диоксаборанов [19] наблюдается корреляция между величиной кольца и δ(^{11}B). Гибридизация бора в алкоксиборанах определена из констант спин-спинового взаимодействия ^{13}C—H [20].

Определены средние значения энергии диссоциации B—O-содержащих систем [21]. Величина $\bar{D}$(B—OMe) составляет 493,7 и $\bar{D}$(B—OPh) 437,0 кДж/моль, причем различие согласуется с льюисовой кислотностью этих соединений.

Изучены масс-спектры триметоксиборана [22]. Циклические и ациклические диалкокси(фенил)бораны дают интенсивный пик боратропилиевого иона [23].

Некоторые физические свойства ряда боркислородных соединений приведены в табл. 14.6.1.

Таблица 14.6.1. Физические константы некоторых алкоксиборанов

Боран	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	d_4^{25}	n_D^{20}	$\delta(^{11}B)^*$, млн$^{-1}$
$(MeO)_3B$ [1]	68—70	—29	0,9260 (20)	1,3548 (25)	18,3 [17]
$(EtO)_3B$ [1]	118—119 (743)	—84,8	0,8635 (20)	1,3741	—
$(PhO)_3B$ [1]	155 (0,05)	89	—	—	—
$PhB(OH)_2$ [5]	—	216	—	—	33,5 [20]
$PhB(OMe)_2$ [5]	74—75 (11)	—	1,0024	1,4926 (25)	28,7 [19]
	47—48 (0,15) [19а]	—	1,060 [19б]	—	30,8 [19]
	50—52 (0,15) [19а]	—	1,051 [19б]	—	26,3 [19]
$MeB(OMe)_2$ [5]	53,5	—	—	—	—
Me_2BOH	—	—	—	—	54,8 [20]
Me_2BOMe [5]	21	—	—	—	—
$н$-Bu_2BOBu-$н$ [5]	120—121 (24)	—	0,7933	1,4254	—
$(Ph_2B)_2O$ [5]	210—213 (1)	116—118	—	—	52,5 [17]
$Et_2B)_2O$	—	—	—	—	28,5 [17]

* $\delta(BF_3 \cdot Et_2O)=0$, сдвиги в сторону слабых полей положительны.

14.6.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

14.6.2.1. Реакции замещения

Замещение водорода, галогено- амино-, алкокси- и гидроксигрупп при действии спиртов {схема (1)} подробно описано в [1].

$$>B—X + ROH \longrightarrow >B—OR + HX \qquad (1)$$

X = H, NR_2, OR^1, OH, OAc, галоген, SR^2 (см. [23а, б]) X = R^3, R = H (см. [24]).

Обычно алкоксибораны получают путем замещения галогена, чаще всего хлора. Замещение водорода используют при получении алкоксидиалкилборанов, например *B*-метокси-9-ББН [25]. Переэтерификацию обычно применяют для синтеза производных высококипящих спиртов или диолов. Тригидроксиборан (борная кислота), тригидроксибороксин (метаборная кислота) и борный ангидрид реагируют со спиртами, давая триалкоксибораны [26]. Реакции 1,2- и 1,3-диолов с борной кислотой, алкил(дигидрокси)-боранами и бороксинами протекают очень быстро; их используют для получения соответствующих циклических диалкоксиборанов [27]. Спирты легко реагируют с амино- и алкилтиоборанами

[23а, 23б] (связь B—O гораздо прочнее связей B—S и B—N [65]). Методы замещения алкильной группы в триалкилборанах на группу OR обобщены в [24].

Пивалиновая кислота, являющаяся эффективным катализатором деалкилирования триалкилборанов, использована для синтеза производных углеводов (см. ниже). Замещение водорода, галогено-, амино- и алкилтиогрупп применяется для получения ацилоксиборанов [1, 59, 60].

14.6.2.2. Обменные реакции

Обменные реакции {например, по схеме (2)} подробно рассмотрены в разд. 14.3.7.5 и в книгах [1, 28]. Применение в качестве катализаторов гидридов трехвалентного бора, образующих мостиковые интермедиаты, позволяет снизить температуру обменных реакций и тем самым предотвратить изомеризацию алкильных групп.

$$B(OR^1)_3 + 2R^2_3B \xrightarrow{>BH} 3R^2_2BOR^1 \qquad (2)$$

Реакции этого типа протекают особенно легко при R^1=Ar [29].

14.6.2.3. Окисление органилборанов

Наиболее подходящими реагентами для окисления органилборанов {схема (3)} служат пероксикислоты [30] и триметиламиноксид [31]. Эту реакцию применяли для получения алкокси- и феноксиборанов.

$$>B—R \xrightarrow{[O]} >B—OR \qquad (3)$$

14.6.2.4. Восстановление боранами

Восстановление и гидроборирование катехолбораном рассмотрены в гл. 14.2. Восстановление кетонов бораном или алкилборанами {схема (4)} также дает алкоксибораны.

$$>B—H + R^1COR^2 \longrightarrow >B—OCHR^1R^2 \qquad (4)$$

14.6.2.5. Реакции с металлорганическими соединениями

Реакции этого типа {схема (5)}, широко применяемые в химии бора, рассмотрены в монографии [1].

$$R^1O—\overset{\overset{Y}{|}}{B}—X + MR^2 \longrightarrow R^1O—\overset{\overset{Y}{|}}{B}—R^2 + MX \qquad (5)$$

Реакцию реагента Гриньяра с триметоксибораном легко остановить на стадии моноалкилирования и получить таким путем алкилдиметоксиборан. Если Y представляет собой HC≡C и X = OR^1,

то при действии арилмагнийгалогенидов происходит замещение алкоксигруппы. В то же время алкильные реагенты Гриньяра замещают ацетиленовую группу и дают диалкоксиалкилбораны [32]. В реакциях этого типа можно использовать самые разнообразные металлорганические соединения, включая натрийалкины [33] и стерически затрудненные литийарилы [34]. Последующее окисление арил(дигидрокси)боранов, образующихся из ArLi и триалкоксиборанов, представляет новый метод получения фенолов [34].

14.6.2.6. Реакции внедрения

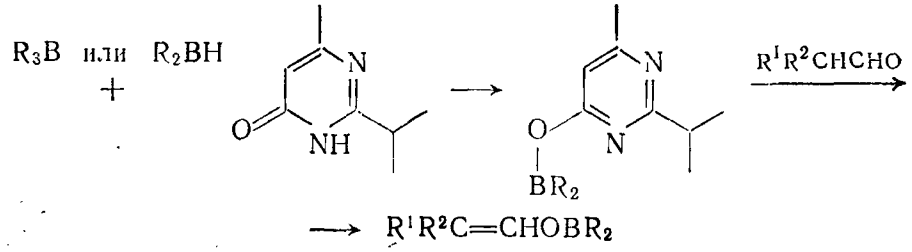
Реакции (6) [35] и (7) [36] идут с отличными выходами. Реакции других альдегидов с триалкилборанами также приводят к алкоксиборанам [36] в результате отщепления одной алкильной группы в виде алкена.

$$CH_2{=}C{=}CHB(OBu\text{-}н)_2 + н\text{-}PrCHO \longrightarrow CH{\equiv}CCH_2CH(Pr\text{-}н)OB(OBu\text{-}н)_2 \quad (6)$$

$$н\text{-}Bu_3B + CH_2O \longrightarrow н\text{-}Bu_2BOCH_2Bu\text{-}н \quad (7)$$

14.6.2.7. Реакции, ведущие к алкенилоксиборанам

Реакции триалкилборанов с α,β-ненасыщенными кетонами [37] или диазокетонами, приводящие к алкенилоксиборанам, рассмотрены в гл. 14.3. Триэтилборан реагирует с кетонами в присутствии пивалиновой кислоты в качестве катализатора, давая соответствующие алкенилоксидиэтилбораны [38]. Последние можно получать взаимодействием диалкилхлорборанов и енолятов натрия. Специфический метод получения винилокси(диалкил)боранов в мягких условиях приведен на схеме (8) [39].



$$\longrightarrow R^1R^2C{=}CHOBR_2 \quad (8)$$

14.6.3. РЕАКЦИИ

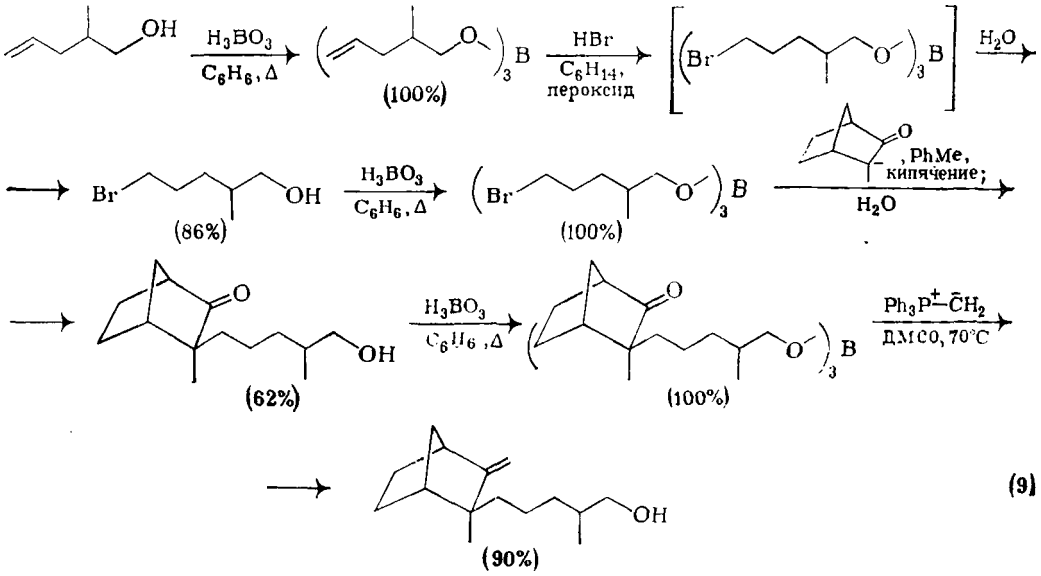
14.6.3.1. Применение алкоксиборанов для защиты функциональных групп

Использование алкоксиборанов для защиты функциональных групп ограничено главным образом химией углеводов. На схеме (9) приведен один из примеров применения таких групп в органическом синтезе. Алкоксибораны устойчивы по отношению к безводным кислотам и основаниям, но в течение нескольких минут полностью гидролизуются водой. При попытке провести превра-

щение карбонильной группы в метиленовую группу {схема (9)} без защиты гидроксигруппы протекала окислительно-восстановительная реакция Меервейна-Пондорфа, и в результате получалась смесь продуктов [40].

Циклические алкил- или арилдиалкоксибораны, очень легко образующиеся из диолов [27, 40а], использованы при получении специфически ацетилированных сахаров [41], которые особенно пригодны для исследований методом масс-спектрометрии-ГЖХ (хромато-масс-спектрометрия). Окисление таких производных до кетонов в среде ацетангидрид-ДМСО можно провести без разрыва связей B—O [42]. В частности, хорошо исследованы *B*-этил- и *B*-фенил-диоксабороланы, причем применение первого из них особенно удобно [40а]. Вместе с тем трудно рекомендовать для получения этих соединений самопроизвольно возгорающийся триэтилборан, в то время как дигидроксибораны образуют аналогичные соединения при комнатной температуре в ДМФА [42].

B-Метилдиоксабороланы использованы при исследовании кортикостероидов [42], но лучше применять *B*-фенилдиоксабороланы, поскольку они являются кристаллическими веществами. Они дают молекулярные ионы в масс-спектрах и хорошо разрешенные спектры ^{1}H-ЯМР [43, 44]. Некоторые реакции полифенолов с арилдиалкокси- и арилдигидроксиборанами рассмотрены в монографии [47]. Гелеобразные полимеры, приготовленные с применением дигидроксифенилборана, использованы для разделения сахаров, олигосахаридов [45] и нуклеотидов [46]; разделение этих веществ основано на различном комплексообразовании.

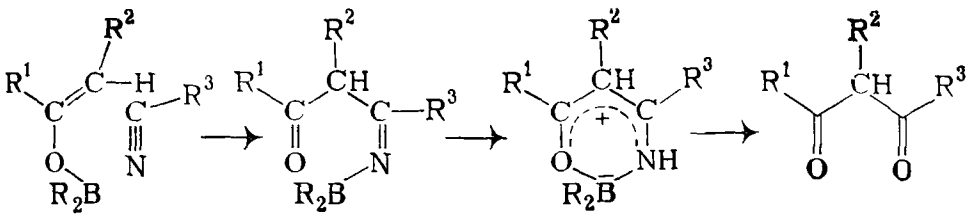


(9)

Использованный в [45, 46] борсодержащий гель представляет собой сополимер тетраметилендиметакрилата и *м*-(дигидроксиборил)анилида метакриловой кислоты.

14.6.3.2. Реакции алкенилоксидиалкилборанов

Алкенилоксидиалкилбораны во многих реакциях ведут себя как типичные еноляты металлов. Они имеют определенные преимущества по сравнению с другими енолятами, поскольку их можно получать несколькими путями (часто регио- и стереоселективно). Существенно, что они подвергаются электрофильной атаке по углероду, а не по кислороду. Описано галогенирование алкенилоксидиалкилборанов [39, 48] и конденсация с основаниями Манниха [49]. Они легко превращаются с сохранением конфигурации в еноляты лития, которые можно использовать далее без выделения [50]. Конденсации с альдегидами [51] и нитрилами [52] протекают, как предполагается, по циклическим механизмам {например, по схеме (10)}. Некоторые методы получения алкенилоксиборанов рассмотрены в [52].



(10)

14.6.3.3. Этерификация карбоновых кислот

Этерификация карбоновых кислот посредством триэтоксиборана была первой из описанных реакций алкоксиборанов [53]. Она использована для получения ацетатов из терпеновых спиртов и фенолов; выделение алкоксиборана при этом не обязательно [5]. Этот перспективный способ этерификации в мягких нейтральных условиях все еще не развит в достаточной степени.

14.6.3.4. Восстановление алкоксиборанов

Восстановление алкоксиборанов в бораны рассмотрено в гл. 14.2. Обменные реакции алкоксиборанов с диалкил- и тетраалкилдиборанами обсуждаются в монографиях [28, 28а].

14.6.3.5. Получение алкил- и арилгалогенидов

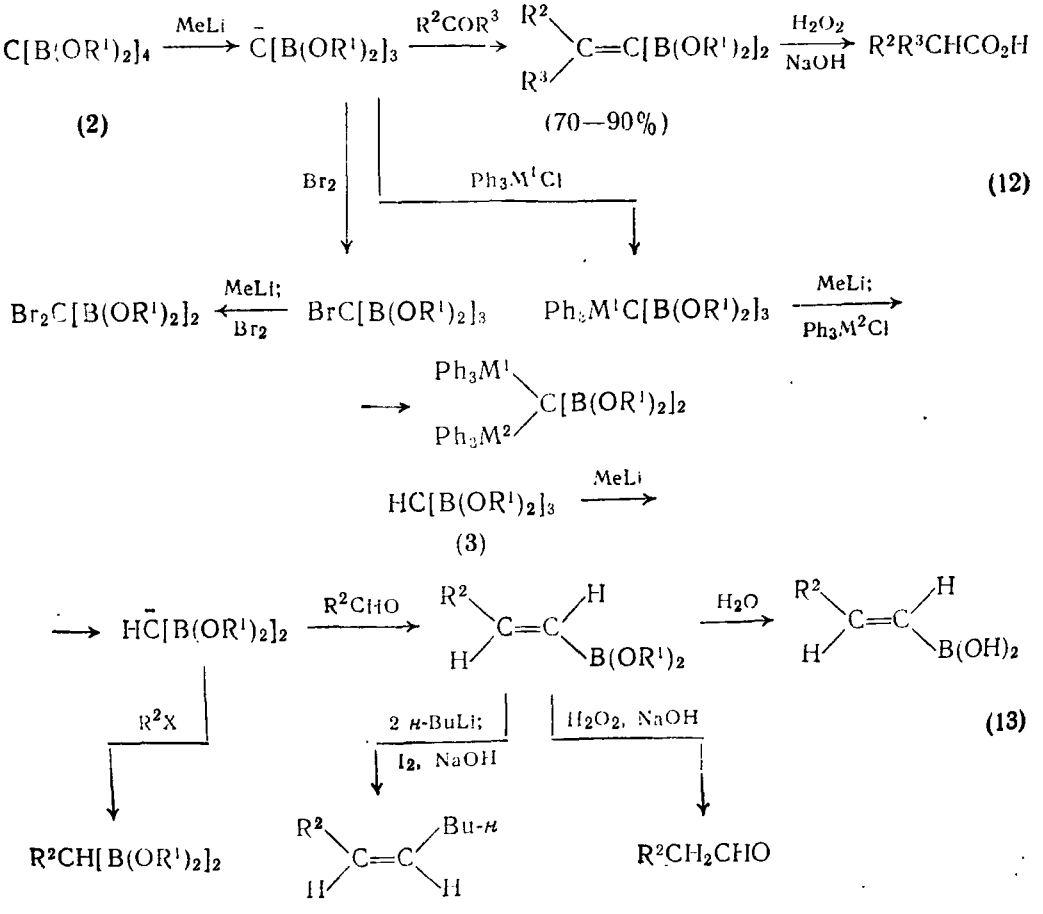
Арилдигидроксибораны реагируют с галогенидами меди, давая соответствующие арилгалогениды [28] {схема (11)}.

$$ArB(OH)_2 + 2CuX_2 + H_2O \longrightarrow ArX + 2CuX + HX + H_3BO_3 \qquad (11)$$

Некоторые триалкоксибораны (алкил = CMe_3, $PhCH_2$) реагируют с хлоридом водорода, давая соответствующие алкилгалогениды [5].

14.6.3.6. Реакции тетракис- и трис(диалкоксиборил)-метанов

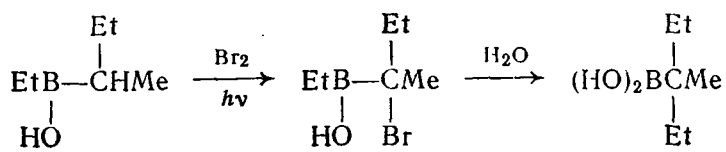
Методы получения и свойства тетракис- и трис(диалкоксиборил)метанов (2) и (3) {схемы (12), (13)} рассмотрены в [54]. При действии на эти соединения оснований, как и в случае 1,1-диборных соединений (см. гл. 14.3), происходит расщепление связи B—C; для этой цели лучше всего использовать метиллитий. Образующиеся стабилизованные карбанионы представляют новый тип одноуглеродных синтонов. Соединения (2) и (3) могут быть производными спиртов или диолов; они дают гамму карбанионов, каждый из которых в той или иной степени пригоден для проведения реакций, изображенных на схемах (12), (13). Продукты, получаемые из метанола, этандиола-1,2, пропандиола-1,3 и пинакона, наиболее перспективны для органического синтеза. Помимо гомологизации (наращивание цепи на один углеродный атом) промежуточно образующиеся алкенилбораны находят широкое применение в синтезе. Заслуживает внимания получение смешанных металло-метанов.



14.6.3.7. Другие реакции боркислородных соединений

Моногидроборирование терминальных алкинов катехолбораном приводит к соответствующим алкенилборным соединениям. При последующем бромировании получают алкенилбромиды с обращением конфигурации sp^2-гибридизованного атома углерода, связанного с атомом бора. В то же время гидролиз с последующим иодированием образовавшегося алкенилдигидроксиборана дает алкенилиодиды, в которых конфигурация сохраняется [25] (см. гл. 14.3 и 14.2).

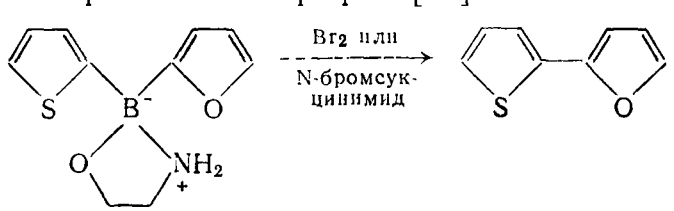
Бромирование диалкил(гидрокси)боранов (в особенности тех, у которых по меньшей мере одна из алкильных групп имеет третичный атом водорода в α-положении по отношению к атому бора) с последующим добавлением воды приводит к миграции алкильной группы {схема (14)} [25]. Аналогичную перегруппировку претерпевают алкоксидиорганилбораны, в которых одна из органических групп содержит иод в α-положении [54а]. Реакции органоборанов с бромом подробно обсуждены в разд. 14.3.4.4.



(14)

В реакциях алкоксидиалкилборанов с дихлорметоксиметаном (метилдихлорметиловым эфиром) в присутствии пространственно затрудненных оснований две алкильные группы мигрируют от бора к углероду [25]. Последующее окисление продуктов дает с высоким выходом кетоны (см. гл. 14.3).

Реакция по схеме (15) открывает новый путь региоспецифичного сочетания гетероароматических групп в мягких условиях [55]. При действии электрофильных реагентов на фенилборную кислоту (дигидроксифенилборан) протекает замещение водорода, а не дигидроксиборильной группы. Реакции электрофильного замещения подробно рассмотрены в монографии [28].



(15)

По данным [56], замещение бора в диалкоксиалкилборанах на ртуть протекает с сохранением конфигурации.

Триизопропокси- [5, 57], -изобутокси- [5] и -аллилоксибораны [5] превращают альдегиды в спирты.

Реакции сочетания с использованием алкенилциклопентилдиметоксиборатов в синтезе соединений простагландинового ряда обсуждены в разд. 14.4.3.5 [58].

14.6.3.8. Реакции ацилоксиборанов

Ацилоксибораны, как показано, являются интермедиатами при получении амидов из карбоновых кислот и трис(алкиламино)-боранов [59] (см. гл. 14.7) и при синтезе тиоэфиров из кислот трис(алкилтио)боранов (см. гл. 14.8) [60]. Ацилоксидиалкокси-бораны использованы в пептидном синтезе; реакции протекают в мягких нейтральных условиях и рацемизация происходит лишь в незначительной степени [61]. Эти же соединения применялись для ацилирования ароматических соединений [5, 62, 63]. Трис-(трифторацетокси)боран снимает бензильную, бензилоксикарбонильную, *п*-метоксибензильную и тозильную защитные группы, а также нитрогруппу в соответствующих производных пептидов [64]. Ацилоксибораны являются интермедиатами при восстановлении карбоновых кислот дибораном (см. разд. 14.2.3.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Steinberg*, «Organoboron Chemistry», Wiley Interscience, New York, 1964, vol. 1.
2. «Progress in Boron Chemistry», ed. H. Steinberg and A. L. McCloskey, Pergamon, Oxford, 1964, vol. 1.
3. *N. N. Greenwood* in «Comprehensive Inorganic Chemistry», ed. J. C. Bailar, Pergamon, Oxford, 1973, vol. 1, pp. 893—909.
4. *R. H. Cragg*, in «M. T. P. International Review of Science, Inorganic Chemistry», ed. M. F. Lappert, series 1, 1972, vol. 1, p. 202; series 2, 1975, vol. 1, p. 150.
5. *M. F. Lappert*, Chem. Rev., 1956, **56**, 959.
6. *W. Gerrard*, «The Organic Chemistry of Boron», Academic, New York, 1961 (*В. Джерард.* Химия органических соединений бора. М., Химия, 1966).
7. *H. A. Staab and B. Meissner*, Annalen, 1971, **753**, 80.
8. *J. W. Wilson*, J. C. S. Dalton, 1973, 1628.
9. *O. Exner and V. Jehlicka*, Coll. Czech. Chem. Comm., 1972, **37**, 2169.
10. *W. H. Zachariasen*, Acta Cryst., 1963, **16**, 385.
11. *H.-O. Berger, J. Kroner, and D. Nöth*, Chem Ber., 1976, **109**, 2266.
12. *P. Finocchiaro, D. Gust, and K. Mislow*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 7029.
13. *G. F. Lanthier and W. A. G. Graham*, Chem. Comm., 1968, 715.
14. *J. E. de Moor, G. P. van der Kelen, and Z. Eekhaut*, J. Organometallic Chem., 1967, **9**, 31.
15. *A. Meller and M. Wojnowska*, Monatsh., 1969, **100**, 1489.
16. *F. A. Davis, I. J. Turchi, and D. N. Greeley*, J. Org. Chem. 1971, **36**, 1300.
17. *H. Nöth and H. Vahrenkamp*, Chem. Ber., 1966, **99**, 1049.
18. *H. C. Beachell and D. W. Beistel*, Inorg. Chem., 1964, **3**, 1028.
19. *R. H. Cragg and J. C. Lockhart*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1969, **31**, 2282.

19а. *R. A. Bowie and O. C. Musgrave*, J. Chem. Soc., 1963, 3945.

19б. *A. Finch and J. C. Lockhart*, J. Chem. Soc., 1962, 3723.

20. *J. E. de Moor and G. P. van der Kelen*, J. Organometallic Chem., 1966, **6**, 235.
21. *J. T. F. Fenwick and J. W. Wilson*, J. C. S. Dalton 1972, 1324; cf. A. Fich and P. J. Gardner, Progr. Boron Chem. 1970, **3**, 177
22. *R. H. Cragg, J. F. J. Todd, and A. F. Weston*, J. C. S. Dalton, 1972, 1373.
23. *R. H. Cragg, G. Lawson, and J. F. J. Todd*, J. C. S. Dalton, 1972, 878; *R. J. Bose and M. D. Peters*, Canad. J. Chem., 1971, **49**, 1766; *C. Cone, M. J. S. Dewar, R. Golden, F. Maseles, and P. Rona*, Chem. Comm., 1971, 1522.

23а. *J. M. Lalancette, F. Bessette, and J. Brault*, Tetrahedron Letters, 1965, 2547.

23б. *I. Kronawitter and H. Nöth*, Chem. Ber., 1972, **105**, 2423.

24. *R. Köster, H. Bellut, and W. Fenzl*, Annalen, 1974, 54.
25. *H. C. Brown*, «Organic Syntheses via Boranes», Wiley, New York, 1975.

26. *W. V. Hough, C. R. Guibert, and G. T. Hefferan*, Ger. Offen. 2209047 (1972).
27. *C. B. Reese*, in «Protective Groups in Organic Chemistry», ed. J. F. W. McOmie, Plenum, New York, 1973, p. 135.
28. *T. Onak*, «Organoborane Chemistry», Academic, New York, 1975.
29. *H. C. Brown and S. K. Gupta*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 2802.
30. *J. R. Johnson and M. G. V. Campen*, J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 121.
31. *R. Köster and Y. Morita*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1966, **5**, 580; *R. Köster*, Ger. Pat., 1294964 (1969).
32. *D. S. Matteson and K. Peacock*, J. Organometallic Chem., 1964, **2**, 192.
33. *J. Soulié and P. Cadiot*, Bull. Soc. chim. France, 1966, 3846.
34. *D. Q. Quan*, Bull. Soc. chim. France, 1973, 767.
35. *E. Favre and M. Gaudemar*, J. Organometallic Chem., 1974, **76**, 297.
36. *N. Miyaura, M. Itoh, A. Suzuki, H. C. Brown, M. M. Midland, and P. Jacob*, III, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 6549.
37. *R. Köster, H. J. Zimmermann, and W. Fenzl*, Annalen, 1976, 1116.
38. *W. Fenzl and R. Köster*, Annalen, 1975, 1322.
39. *W. Fenzl, H. Kosfeld, and R. Köster*, Annalen, 1976, 1370.
40. *W. J. Fanta and W. F. Erman*, Tetrahedron Letters, 1969, 4155.
40a. *W. V. Dahlhoff and R. Köster*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2316.
41. *J. Wiecko and W. R. Sherman*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 7631.
42. *C. J. W. Brooks and I. Maclean*, J. Chromatog. Sci., 1971, **9**, 8; cf. Analyt. Chem., 1972, **44**, 30.
43. *R. J. Ferrier*, Methods Carbohydrate Chem., 1972, **6**, 419.
44. *P. J. Wood and I. R. Siddiqui*, Carbohydrate Res., 1974, **33**, 97; cf. Carbohydrate Res., 1974, **36**, 247.
45. *M. Reske and H. Schott*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1973, **12**, 417.
46. *H. Schott*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1972, **11**, 824.
47. *E. Haslam*, in Ref. 27, p. 145.
48. *J. Hooz and J. N. Bridson*, Canad. J. Chem., 1972, **50**, 2387.
49. *J. Hooz and J. N. Bridson*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 602.
50. *D. J. Pasto and P. W. Wojtkowski*, J. Org. Chem., 1971, **36**, 1790.
51. *K. Inomata, M. Muraki, and T. Mukaiyama*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, **46**, 1807; J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 967.
52. *R. Köster and W. Fenzl*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1968, **7**, 735.
53. *H. Schiff*, Annalen, Suppl., 1867, **5**, 154.
54. *D. S. Matteson*, Synthesis, 1975, 147.
54a. *D. S. Matteson, R. A. Bowie, and G. Srivastava*, J. Organometallic Chem., 1969, **16**, 33; cf., D. J. Pasto and K. McReynolds, Tetrahedron Letters, 1971, 801.
55. *G. M. Davies, P. S. Davies, W. E. Paget, and J. M. Wardleworth*, Tetrahedron Letters, 1976, 795.
56. *D. S. Matteson and R. A. Bowie*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 2587.
57. *H. Iida, H. Kitamura, K. Seita, and K. Yamada*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, **47**, 1028.
58. *D. A. Evans, R. C. Thomas, and J. A. Walker*, Tetrahedron Letters, 1976, 1427.
59. *A. Pelter and T. E. Levitt*, Tetrahedron, 1970, **26**, 1899.
60. *A. Pelter, T. E. Levitt, and K. Smith*, Chem. Comm., 1969, 435.
61. *A. Pelter, T. E. Levitt, and P. Nelson*, Tetrahedron, 1970, **26**, 1539.
62. *Ю. К. Юрьев и др.*, ЖОХ, 1960, **30**, 415.
63. *H. W. Whitlock, Jr., C.-Y. Hsu, and Sundaresan*, Tetrahedron Letters, 1965, 4821.
64. *J. Pless and W. Bauer*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1973, **12**, 147.

14.7. БОРАЗОТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

А. ПЕЛТЕР, К. СМИТ (UNIVERSITY COLLEGE OF SWANSEA)

Интерес к природе связи B—N обусловил появление большого числа работ по синтезу и изучению свойств боразотных соединений. Химия этих соединений довольно подробно рассмотрена в

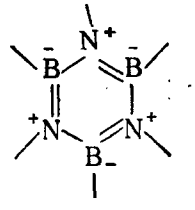
книгах [1, 2]. Опубликованы труды конференции по боразотной химии [3] и несколько обзоров [4—9], два из которых [6, 7] посвящены, в частности, гетероциклическим боразотным соединениям. Объектами обзорных статей являлись азидобораны [10] и боразины [1, 2, 11—13]. Получение аминоборанов рассмотрено в обзоре [14]. Имеется обзор по неорганической химии боразотных соединений (включая химию боразинов) [14а].

Проведено углубленное исследование физических свойств боразинов и аминоборанов с тем, чтобы оценить, вносят ли формы (**1**) и (2) существенный вклад в основное состояние. Интенсивно исследована неорганическая химия такого рода соединений [15, 16]. В то же время известно лишь несколько органических реакций с их участием. Ациклические аминобораны присоединяются к кумулированным ненасыщенным системам [17] и являются мощными амидирующими реагентами [18]. Боразины не нашли практического применения в органической химии и в этой главе почти не рассматриваются. Донорно-акцепторные комплексы органоборанов с аминами [1, 2] обсуждены в разд. 14.3.1.9. Ациклические аминобораны, содержащие связи B—H, являются плохими гидроборирующими агентами [1] и редко применяются в синтезе.

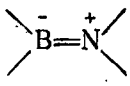
Найдено, что некоторые гетероциклические соединения, такие как (**4**), обладают высокой активностью против грамотрицательных бактерий [18а].

14.7.1. СВОЙСТВА

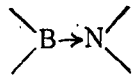
Трис(амино)бораны, полученные из низших аминов,— бесцветные жидкости, а производные высших аминов — белые твердые вещества (табл. 14.7.1). Они растворимы в большинстве органических растворителей. Из-за чувствительности к гидролизу с ними необходимо работать в условиях, исключающих доступ влаги. Аминобораны легко реагируют также со спиртами и кис-



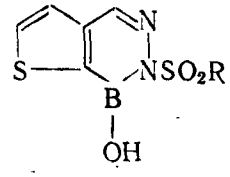
(1)



(2)



(3)



(4)

лотами. Трис(амино)бораны [2] и алкил(амино)бораны [19] мономерны в бензольном растворе; соединения X_2BNMe_2 (X = H, F, Cl, Br, I) могут существовать как в мономерной, так и в димерной форме.

Теплота образования трис(диметиламино)борана равна 322,3 кДж/моль, из чего энергия связи B—N оценивается в 374,9 кДж/моль [20]. Фрагмент BN_3 трис(диметиламино)борана

в газовой фазе планарен, но метильные группы выведены из плоскости [21]. Предполагается, что в аминоборанах имеет место существенное π-связывание, вызывающее укорочение связи B—N до 0,1431 нм по сравнению с 0,156 нм в случае $H_3N \cdot BH_3$. Предположение, что π-связывание между азотом и другим атомом должно обязательно вызывать плоское расположение связей у азота, подвергнуто сомнению [22]. Эффективность перекрывания стерически выгодного пирамидального азота составляет примерно 0,8 эффективности перекрывания планарного азота, и поэтому последнее более выгодно, так как должно давать больший выигрыш в резонансной энергии. Результаты исследований, проведенных методом дифракции электронов, допускают, что в трис(диметиламино)боране атомы азота имеют плоскую конфигурацию [21], хотя найденные параметры для диметиламиногрупп близки описанным для диметиламина. Изучение кристаллической структуры диметил(диметиламино)борана и циклического трис(амино)борана — 1,8,10,9-триазаборадекалина [22a] — показало, что в этих соединениях атомы азота планарны.

Из значений силовых постоянных диалкил(амино)боранов следует, что связь B—N в этих соединениях имеет порядок 1,8 [2]. На высокий порядок связи указывают также расчеты молекул трис(амино)борана [23] и ди(амино)алкилборанов [24]. Эти данные свидетельствуют, что связь B—N имеет в значительной степени характер двойной связи, как изображено в (2). Но общее распределение зарядов определяется различием электроотрицательности бора и азота, в силу чего электронное облако смещается в сторону азота (3). Дипольные моменты аминодиалкилборанов почти равны нулю [25], что согласуется с расчетами МО [26]; это указывает на незначительный перенос электронов от бора к азоту.

Боразотные соединения широко и подробно исследованы методами ЯМР на ядрах ^{11}B и ^{14}N [27—29]. Показано, что в случае соединений R_2NBX_2 значение $\delta(^{11}B)$ больше зависит от мезомерного эффекта группы X, чем от ее электроотрицательности [27a, 29]. Найдена линейная зависимость между $\delta(^{14}N)$ амидов, мочевин и гуанидинов и соответствующих изостерических аминоборанов [27e]. Обнаружено также линейное соотношение между $\delta(^{13}C)$ карбокатионов и $\delta(^{11}B)$ изоэлектронных аминоборанов. В общем, при обсуждении химических сдвигов аминоборанов всегда принимается во внимание относительный вклад свободной электронной пары азота в π-связывание B—N [27e], а также несвязанные взаимодействия, которые могут снижать копланарность групп у атома бора [28]. Важное значение имеет исследование конформаций аминоборанов. Посредством спектроскопии ЯМР на ядрах ^{11}B и ^{1}H определены барьеры вращения вокруг связи B—N в простых аминоборанах, оказавшиеся равными $\approx$50 кДж/моль [22, 30] и сильно зависящими от природы заместителей. Так, в ди(амино)боранах барьер понижен по сравне-

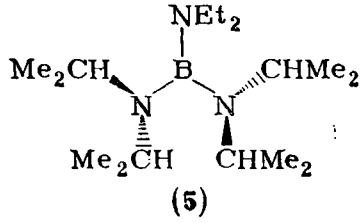
Таблица 14.7.1. Физические константы некоторых аминоборанов

Боран	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	δ (^{11}B) *, млн$^{-1}$	δ (^{14}N) **, млн$^{-1}$
$B(NMe_2)_3$	39 (10) [2]	—10	27,3 [27г]	365 [27г]
B(пирролидинил)$_3$	164 (13) [2]	49 [2]	24,8 [27д]	388 [27д]
$MeB(NMe_2)_2$	29—32 (15) [1]	—	33,5 [27г]	308 [27г]
$PhB(NMe_2)_2$	59 (3) [1]	—	32,5 [27г]	282 [27г]
MeB(пирролидинил)$_2$	88—90 (1) [27в]	—	30,8 [27д]	304 [27д]
Me_2BNMe_2	63—65 [1]	—	44,6 [27г]	296 [27г]
Ph_2BNMe_2	102—104 (0,05) [1]	—	41,8 [27г]	257 [27г]
Me_2B(пирролидинил)	42 (35) [27в]	—	44,9 [27д]	272 [27д]
$B(NHNMe_2)_3$	50 (0,01) [27в]	[104, 1]	23,1 [27в]	317,273 [27в]
$MeB(NHNMe_2)_2$	60 (38) [27в]	—	30,8 [27в]	314, 248 [27в]
$[(Me_2N)_2B]_2$	25 (0,5) [1]	—	36,6 [27д]	330 [27д]
$(HNBH)_3$	55 [1]	—57 [1]	29,1 [27ж]	278 [27ж]
$(MeNBMe)_3$	—	97—99 [1]	35,8 [27ж]	275 [27ж]
$(PhBNH)_3$	—	183—185 [1]	33,8 [27ж]	268 [27ж]
$(ClBNH)_3$	—	83—83,5 [1]	29,6 [27ж]	—

* $\delta(BF_3 \cdot Et_2O)=0$, сдвиги в сторону слабых полей положительны.
** $\delta(NO_3^-)=0$.

нию с моноаминоборанами, что указывает на уменьшение порядка связи B—N [31]. По данным спектроскопии ^{13}C- и ^{11}B-ЯМР, диалкиламинобис(диизопропиламино)бораны (*изо*-$Pr_2N)_2BNR_2$ имеют хиральную конформацию типа пропеллера (5) [32]. Величины химических сдвигов ^{11}B и ^{14}N ряда боразотных соединений приведены в табл. 14.7.1.

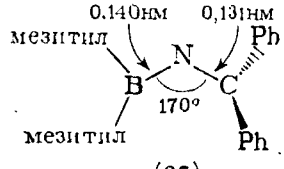
В фотоэлектронных спектрах соединений Me_2BX (X = OMe, SMe, NMe_2) полосы с самой низкой энергией обусловлены ионизацией π-орбитали [33, 34]. В этих соединениях степень π-характера связи B—X уменьшается в ряду $NMe_2 > F \approx OMe > SMe > Cl$. Однако в случае BX_3 за счет стерических взаимодействий степень π-связывания каждой связи B—X аномально понижена для $X = NMe_2$ по сравнению с X = OMe. Эти выводы подтверждаются данными по измерению дипольных моментов [34].



(5)

(мезитил)$_2$B—N=CPh$_2$

(6а)



(6б)

Ациклические и циклические фенилбораны, содержащие по меньшей мере одну связь B—N, дают в масс-спектрах пики, соот-

ветствующие боротропилиевому и борациклопентадиенильному ионам [35, 36].

В кристаллическом трис(2,2-диметилгидразинил)боране фрагмент BN_6 является плоским, а метильные группы расположены выше и ниже этой плоскости [37]. В 2,2-диметилгидразиноборанах наблюдаются внутримолекулярные водородные связи (с энергией $\approx$0,5 кДж/моль), но спектры ^{11}B-ЯМР указывают на то, что бор во всех случаях является трехкоординационным [27в, 38].

Кетиминобораны в растворе могут быть либо димерны, либо мономерны. Мономеры имеют $\nu_{макс}$ 1765—1840 см$^{-1}$, в зависимости от других заместителей у бора, тогда как четырехчленные циклические димеры имеют $\nu_{макс}$ 1612—1643 см$^{-1}$ [39]. Данные ИК-спектроскопии указывают, что мономеры имеют структуру алленового типа (в результате π-связывания). Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа соединения (**6а**), которое имеет геометрию, длины связей и углы между связями, соответствующие соединению алленового типа (**6б**) [40].

Аналогия и различия между бензолом и боразином подробно рассмотрены в [1].

ИК-, УФ- и ЯМР-(^{14}N и ^{11}B)-спектры, а также термодинамические свойства боразина освещены в обзорах [1, 13]. Система боразина была объектом многочисленных теоретических исследований, которые суммированы в [41]. Атом бора в боразине заряжен положительно в силу того, что перенос заряда B→N (0,46 *e*) превышает π-перенос заряда N→B (0,40 *e*). Это согласуется с химическими свойствами боразина. Теплота образования боразина в парах равна 518,7 $\pm$ 13,4 кДж/моль [1].

14.7.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Методы получения боразотных соединений можно разделить на три группы {схемы (1)—(3)}. Эти методы рассмотрены в обзорах [1, 2, 5, 8, 14], а новые данные можно найти в других цитируемых ниже работах.

$$-\overset{|}{B}-X + HNR^1R^2 \longrightarrow -\overset{|}{B}-NR^1R^2 + HX \qquad (1)$$

X = Cl (см. [4, 2, 14, 43]); SR (см. [2, 42, 44, 44а]); OR (см. [42]); OAr (см. [42]); NR^3R^4 (см. [1, 2, 42]); H (см. [45])

Чаще всего боразотные соединения получают замещением какой-либо группы у атома бора под действием амина. В случае борхлоридов необходимо использовать избыток амина для нейтрализации образующейся кислоты. Очень легко и в мягких условиях замещается тиоалкильная группа. Для получения трис(амино)боранов используют сульфид бора [44а]. Замена одной (замещенной) аминогруппы на другую (переаминирование) часто применяют при получении циклических аминоборанов [1, 2].

Второй метод синтеза аминоборанов, в особенности трис(алкиламино)боранов, представляют реакции типа (2) ($M = Li$, $X = F$). Аминопроизводные алюминия или магния можно готовить *in situ* [48б]. Реакция (3) особенно удобна для получения

$$-\overset{|}{B}-X + MNR^1R^2 \longrightarrow -\overset{|}{B}-NR^1R^2 + MX \qquad (2)$$

$M = Li$, $X = Cl$ (см. [42, 45]); F (см. [42]); OR (см. [46]); H (см. [47])

$M = Mg$, $X = F$ (см. [1, 2, 42])

$M = Al$, $X = OR$ (см. [48])

$M = Si$, $X = Cl$ (см. [49, 50])

B-органилборазинов из выпускаемого промышленностью *B*-трихлорборазина [51] (последний получают взаимодействием трихлорборана с хлоридом аммония). Реакции (1)—(3) можно использовать также для синтеза гидразидоборанов [48б], азидоборанов [10], альдиминоборанов [39б] и боразинов [1, 2, 44]. Боразины можно получать, кроме того, обменными реакциями *B*-алкилборазинов с металлорганическими реагентами [52], а также пиролизом трис(алкиламино)боранов [53].

$$R^1R^2N-\overset{|}{B}-X + RM \longrightarrow R^1R^2N\overset{|}{B}-R + MX \qquad (3)$$

$M = Li$, $X = Cl$ (см. [39б]); $M = Mg$, $X = Cl$ (см. [1])

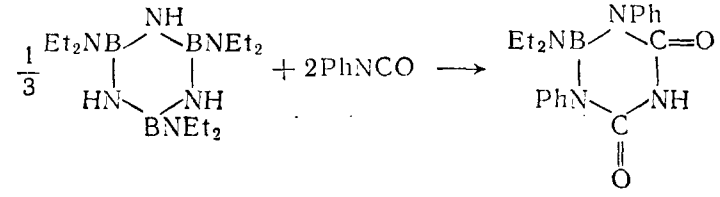
14.7.3. РЕАКЦИИ

Здесь рассматриваются лишь те реакции, которые представляют интерес для химиков-органиков.

14.7.3.1. Реакции присоединения к ненасыщенным соединениям

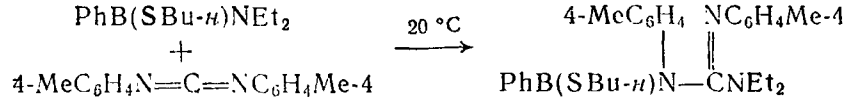
Многие производные бора типа Y_2BX присоединяются (с фрагментацией Y_2B и X) к двойной связи ненасыщенных кумуленовых соединений (например, RNCO, RNCS, CH_2CO, COS, PhNSO) [17]; при этом способность к миграции групп X падает в ряду: $NHR > NR_2 > SR > Ph > Cl > OR$. Имеются указания, что по относительной реакционной способности 1,2-диполи располагаются в ряд: карбодиимид > изоцианат > изотиоцианат [17]. В случае несимметричных ненасыщенных соединений, в частности содержащих серу, имеется некоторая неясность в отношении направления атаки. Но в общем реакции такого типа контролируются термодинамически [17], и часто их направленность можно предсказать, исходя из прочности разрывающихся и образующихся связей. Некоторые типичные примеры приведены на схемах (4)—(9); все они, за исключением реакции (9) [54], взяты из работы [17].

$$PhB(NMe_2)_2 + 2EtNCO \xrightarrow{20\ ^\circ C} PhB(EtNCONMe_2)_2 \quad (4)$$

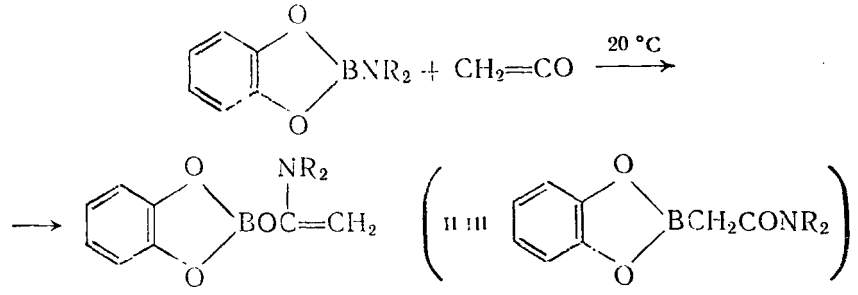


(5)

$$B(NMe_2)_3 + 3PhNCS \xrightarrow{20\ ^\circ C} B(NPhCSNMe_2)_3 \quad (6)$$



(7)

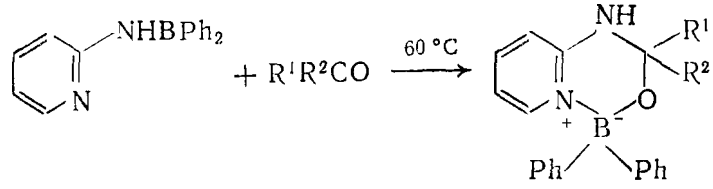


(8)

$$B(NHNMe_2)_3 + 3CO_2 \longrightarrow B(OCONHNMe_2)_3 \quad (9)$$

Известно несколько примеров присоединения аминоборанов к ненасыщенным некумулированным системам {схемы (10) [17] и (11) [55]}.

$$B(NMe_2)_3 + 3EtO_2CC{\equiv}CCO_2Et \xrightarrow{30\ ^\circ C} B[C(CO_2Et){=}C(CO_2Et)(NMe_2)]_3 \quad (10)$$



(11)

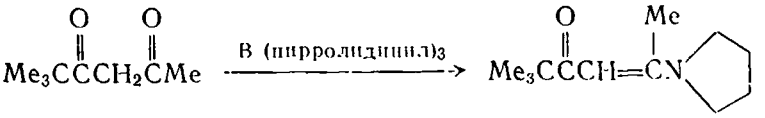
14.7.3.2. Реакции амидирования

Трис(диалкиламино)бораны и трис(алкиламино)бораны реагируют с карбоновыми кислотами, давая амиды [18, 56]. Реакцию можно проводить в бензоле или ТГФ; выход амидов из монокарбоновых кислот составляет 90—95 %, а диамидов из дикарбоновых кислот — 74—83%. Этим способом можно получать амиды ароматических и стерически затрудненных алифатических кислот [56]. Ценность метода в том, что в качестве исходных соединений используют сами кислоты и нет необходимости активировать последние переводом в хлорангидриды. Для выделения амида требуется лишь добавление воды и последующая экстракция.

На первой (быстрой) стадии реакции получают комплекс амина с триацилоксибораном, а затем следуют медленные реакции, приводящие к образованию амида. Для достижения высоких выходов необходимо использовать эквимольное соотношение реагентов [56]. К тому же типу относится реакция триалкилборанов с карбоновыми кислотами и аминами, приводящая к амидам с высоким выходом [56].

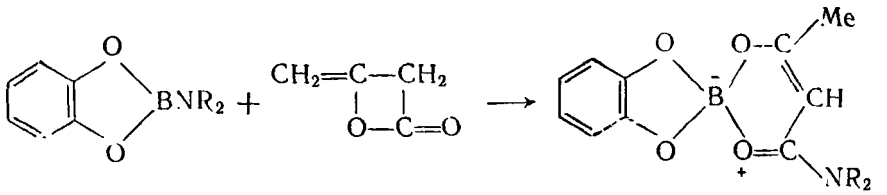
Трис(моноалкиламино)бораны реагируют с кетонами, давая с отличным выходом основания Шиффа. И в этом случае следует применять эквимольное соотношение реагентов [56а]. Трис(диалкиламино)бораны реагируют с кетонами медленно, давая енамины с выходом 70—80 %. В присутствии свободного амина и кислого катализатора реакция идет быстро (ацетофенон, 30 мин; холестанон, 45 мин), и енамины получают с выходом 70—84 %. Можно использовать аминобораны, приготовленные как из циклических, так и из ациклических аминов. Этот метод удобнее обычно применяемого способа (амин/H^+) получения енаминов. Так, диизобутилкетон дает соответствующий пирролидиниленамин с выходом 84 % без заметной примеси продуктов самоконденсации. Однако пинаколин (3,3-диметилбутанон-2) реагирует настолько медленно, что его самоконденсация протекает со сравнимой скоростью.

1,3-Дикетоны без катализатора быстро реагируют на холоду, давая енаминокетоны с выходом 67—75 %. В случае несимметричных 1,3-дикетонов селективно атакуется стерически менее затрудненная карбонильная группа {схема (12)} [18]. Сложные



(12)

эфиры медленно реагируют с $B(NR_2)_3$, давая амиды. В то же время реакция β-кетоэфиров протекает экзотермично и приводит к β-енаминоамидам [18]. Это напоминает реакцию аминоборанов и дикетена, в результате которой получают енолаты β-кетоамидов



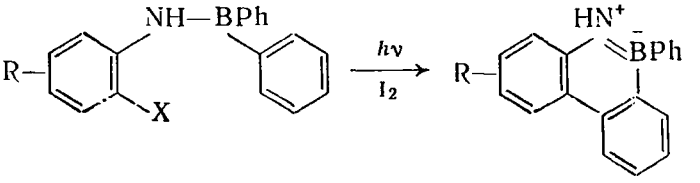
(13)

{схема (13)} [57]. Аминобораны превращают эфиры сульфеновых кислот в сульфенамиды {схема (14)} [58].

$$(R_2N)_3B + 3PhSOMe \longrightarrow (MeO)_3B + 3R_2NSPh \qquad (14)$$

14.7.3.3. Фотохимические реакции

Фотохимические реакции аминоборанов обобщены в [59]. Отмечены превращения с разрывом связей B—C и B—N, а также геометрическая изомерия, протекающая при низких температурах. Окислительная электроциклизация {например, по схеме (15)} представляет новый метод получения серии гетероароматических соединений, представляющих определенный теоретический интерес [60]. Группы, находящиеся у тех углеродных атомов, ко-



(15)

торые затем образуют мостик, могут отщепляться или мигрировать в процессе циклизации [60].

При фотолизе аллил(амино)боранов наблюдается изомеризация аллильной группы [61], а при облучении тетракис(диметиламино)дибораноB(4) происходит разрыв связи B—B [62]. Многие из этих реакций аминоборанов не имеют аналогии в фотохимии изоэлектронных им алкенов, однако аналогию можно найти в фотохимии кетонов, вероятно из-за сходного распределения зарядов в аминоборанах и кетонах (на боре имеется небольшой положительный заряд) [61, 62].

14.7.3.4. Термолиз азидоборанов

Термолиз диалкил- и диарилазидоборанов приводит к веществам полимерного строения, образование которых сопровождается миграцией органических групп от бора к азоту [63] {схема (16)}. Установлен порядок миграции групп в реакции такого

$$R_2BN_3 \xrightarrow[-N_2]{} [RB{=}NR] \longrightarrow (RBNR)_x \qquad (16)$$

(7)

типа и высказано предположение, что реакция скорее протекает синхронно, чем через образование нитрена. В то же время пиролиз в присутствии циклогексена [64] дает продукт внедрения по двойной связи (получается производное N,N′-циклогексенилдиазадиборетана).

ЛИТЕРАТУРА

1. *K. Niedenzu and J. W. Dawson*, «Boron-Nitrogen Compounds», Springer-Verlag, Heidelberg, 1965 (*К. Ниденцу, Дж. Даусон.* Химия боразотных соединений. М., Мир, 1968).
2. *H. Steinberg and R. J. Brotherton*, «Organoboron Chemistry», Interscience, New York, 1966, vol. 2.
3. «Boron-Nitrogen Chemistry», Adv. Chem. Ser., 1964, 42.
4. *H. Nöth*, Prog. Boron Chem., 1964, 3, 211.

5. *J. K. Ruff*, «Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry», ed. C. B. Colburn, Elsevier, Amsterdam, 1966, vol. 1, p. 470.
6. *A. Finch, J. B. Leach, and J. H. Morris*. Organometallic Chem., Rev. (A), 1969, **4**, 1.
7. *D. A. Payne, Jr. and E. A. Eads*, J. Chem. Educ., 1964, **41**, 334.
8. *W. Gerrard*, «Organic Chemistry of Boron», Academic, London, 1961, p. 161. (*В. Джерард*. Химия органических соединений бора. М., Химия, 1966).
9. *R. H. Cragg*, «M. T. P. International Review of Science, Inorganic Chemistry», ed. M. F. Lappert, series 1, 1972, vol. 1, p. 196; series 2, 1975, vol. 1, p. 143.
10. *P. I. Paetzold*, Fortschr. Chem. Forsch., 1967, **8**, 437.
11. *V. Gutmann and A. Meller*, Chem. Ztg., 1965, **66**, 324.
12. *J. C. Sheldon and B. C. Smith*, Quart. Rev., 1960, **14**, 200.
13. *E. K. Mellon, and J. J. Lagowski*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1963, **5**, 259.
14. *R. A. Geanangel and S. G. Shore*, Prep. Inorg. Reactions, 1966, **3**, 123.
14a. *N. N. Greenwood*, in «Comprehensive Inorganic Chemistry», ed. J. C. Bailar, Pergamon, Oxford, 1973, pp. 916—949.
15. *S. Trofimenko*, Accounts Chem., Res., 1971, **4**, 17.
16. *I. B. Atkinson and B. R. Currell*, Inorg. Macromol. Rev., 1971, **1**, 203.
17. *M. F. Lappert and B. Prokai*, Adv. Organometallic Chem., 1967, **5**, 225.
18. *A. Pelter and P. Nelson*, J. Chem. Soc., 1965, 5142.
18a. *K. Niedenzu*, J. Organometallic Chem., 1973, **53**, 395.
20. *H. A. Skinner and N. B. Smith*, J. Chem. Soc., 1950, 3481; 1953, 4025; 1954, 2324, 3930; *Б. М. Михайлов и др.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 209; *Г. Л. Гальченко и др.* ЖФХ, 1973, **47**, 1606.
21. *A. H. Clark and G. A. Anderson*, Chem. Comm., 1969, 1082.
22. *M. J. S. Dewar and P. Rona*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 2259.
22a. *G. J. Bullen, and N. H. Clark*, J. Chem. Soc. (A), 1969, 404; 1970, 992.
23. *K. Niedenzu, K. E. Blick and I. A. Boenig*, Z. anorg. Chem. 1972, **387**, 107.
24. *J. W. Dawson, P. Fritz, and K. Niedenzu*, J. Organometallic Chem., 1966, **5**, 13; *cf. J. E. Burch* et al., Spectrochim. Acta, 1962, **18**, 1403.
25. *H. J. Becher*, Z. anorg. Chem., 1952, **270**, 273.
26. *R. Dorschner and G. Kaufmann*, Inorg. Chim. Acta, 1975, **15**, 71.
27. (а) *H. Nöth and H. Vahrenkamp*, Chem. Ber., 1966, **99**, 1049; (б) *H. Nöth and H. Vahrenkamo*, J. Organometallic Chem., 1968, **12**, 23; (в) *H. Nöth, B. Wrackmeyer* et al., Chem. Ber., 1971, **104**, 558; (г) ibid., 1972, **105**, 2883; (д) ibid., 1973, **106**, 1145; (е) ibid., 1974, **107**, 3089; (ж) ibid., 1976, **109**, 1075, 3480.
28. *F. A. Davis, I. J. Turchi, and D. N. Greeley*, J. Org. Chem., 1971, **36**, 1300.
29. *K. N. Scott and W. S. Brey, Jr.*, Inorg. Chem., Soc., 1969, **8**, 1703.
30. *K. Niedenzu and J. W. Dawson*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 4223.
31. *D. Imbery, A. Jaeschke, and H. Friebolin*, Org. Magn. Resonance, 1970, **2**, 271.
32. *K. K. Curry and J. W. Gilje*, Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 8262.
33. *H. Bock and W. Fuss*, Chem. Ber., 1971, **104**, 1687.
34. *H.-O. Berger, J. Kroner, and H. Nöth*, Chem. Ber., 1976, **109**, 2266.
35. *R. H. Cragg, J. F. J. Todd, R. B. Turner, and A. F. Weston*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 206.
36. *C. Cone, M. J. S. Dewar, R. Golden, F. Maseles, and P. Rona*, Chem. Comm., 1971, 1522.
37. *H. Nöth, R. Ulmann, and H. Vahrenkamp*, Chem. Ber., 1973, **106**, 1165.
38. *H. Nöth and H. Suchy*, Chem. Ber., 1971, **104**, 549.
39. (а) *C. Summerford and K. Wade*, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2010; (б) *M. R. Collier, M. F. Lappert, R. Snaith, and K. Wade*, J. C. S. Dalton, 1972, 370.
40. *G. J. Bullen*, J. C. S. Dalton, 1973, 858.
41. *M. F. Guest, I. H. Hillier, and I. C. Shenton*, Tetrahedron, 1975, **31**, 1943.
42. *W. R. Purdum and E. M. Kaiser*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1974, **36**, 1465.
43. *K. Niedenzu and J. W. Dawson*, Inorg. Synth., 1967, **10**, 135.
44. *D. Nölle and H. Nöth*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1971, **10**, 126.
44a. *S. Jerumanis and J. M. Lalancette*. J. Org. Chem., 1966, **31**, 1531.
45. *H. Bellut and R. Köster*, Annalen, 1970, **738**, 86.
46 *T. Cuvigny and H. Normant*, J. Organometallic Chem., 1972, **38**, 217.

47. *P. C. Keller*, Inorg. Chem., 1975, **14**, 438.
48. (а) *J. K. Ruff*, J. Org. Chem., 1962, **27**, 1020; (б) *R. A. Kovar, R. Culbertson, and E. C. Ashby*, Inorg. Chem., 1971, **10** 900; ibid. p 1524.
49. *E. W. Abel and R. P. Bush*, J. Organometallic Chem., 1965, **3**, 245.
50. *H. Nöth and W. Storch*, Chem. Ber., 1974, **107**, 1028.
51. *C. A. Brown and A. W. Laubengayer*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 3699.
52. *J. L. Adcock and J. J. Lagowski*, Inorg. Nuclear Chem. Letters, 1971, **7**, 473.
53. *D. W. Aubrey and M. F. Lappert*, J. Chem. Soc., 1959, 2927.
54. *A. Meller and A. Ossko*, Monatsh., 1972, **103**, 577.
55. *B. R. Cragg, R. E. Handshoe, and K. Niedenzu*, J Organometallic Chem., 1976, **116**, 135.
56. *A. Pelter and T. E. Levitt*, (а) Nature, 1966, **211**, 299; (б) Tetrahedron 1970, **26**, 1539, 1545, 1899.
57. *J. R. Horder and M. F. Lappert*, J. Chem. Soc. (A), 1969, 173.
58. *R. H. Cragg, J. P. N. Husband, G. C. H. Jones, and A. F. Weston*, J. Organometallic Chem., 1972, **44**, C37.
59. *K. G. Hancock, Y. Ko, D. A. Dickinson, and J. D. Kramer*, J. Organometallic Chem., 1975, **90**, 23.
60. *M. E. Glogowski, P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, and T. H. Regan*, J. Organometallic Chem., 1973, **54**, 51.
61. *K. G. Hancock and J. D. Kramer*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3425.
62. *K. G. Hancock, A. K. Uriarte, and D. A. Dickinson*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6980.
63. *P. J. Paetzold, P. P. Habereder, and R. Müllbauer*, J. Organometallic Chem., 1967, **7**, 45.
64. *P. J. Paetzold and G. Maier*, Chem. Ber., 1970, 103, 281.

14.8. СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА

А. ПЕЛТЕР, К. СМИТ (UNIVERSITY COLLEGE OF SWANSEA)

По химии серусодержащих соединений бора вплоть до 1967 г. имеется несколько обзоров [1—5], которые могут быть использованы для ознакомления с более ранними работами *.

Известны различные типы соединений, содержащих связь B—S {некоторые примеры представлены структурами (**1**)—(**8**)} [2], однако большинство из них редко применяются в органическом синтезе. Полезными для химиков-органиков оказались только сульфид бора (**1**), триалкилтиобораны (**2**) и смешанные органил(органилтио)бораны (**3**). Некоторые соединения со связями B—H и B—S находят ограниченное применение в качестве восстановителей; соответствующие примеры рассмотрены в гл. 14.2. Соединения, не имеющие практической ценности для химика-органика, в этом обзоре упомянуты лишь кратко.

14.8.1. СВОЙСТВА

Сульфид бора — полимерное твердое вещество. Некоторые физические константы отдельных представителей тиоборанов приведены в табл. 14.8.1 [2]. Интересно, что температуры кипения триалкилтиоборанов намного выше, чем температуры кипения аналогичных триалкоксиборанов и даже триалкоксиборанов,

* Применение тионпроизводных бора в органическом синтезе подробно рассмотрено в [35]. — *Прим. ред.*

Таблица 14.8.1. Физические константы некоторых серусодержащих соединений бора

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}
Me_2BSMe	71/760	—	—
$MeB(SMe)_2$	154/9	—	—
$(MeS)_3B$	76—8/1,5	1,5778	1,0980
	(213—216/760)	—	—
$(EtS)_3B$	93—96/2	1,5465	1,0191
$PhB(SMe)_2$	145—148/25	—	—

Таблица 14.8.2. Величины химических сдвигов некоторых тиоборанов

Соединение	δ (^{11}B) (а), млн$^{-1}$	δ (^{1}H) (б), млн$^{-1}$		δ (^{13}C) [6](б), млн$^{-1}$	
		(S—Me)	(B—Me)	(S—Me)	(B—Me)
Me_3BSMe	73,3 [6]	—2,15 [8]	—0,78 [8]	12,1	9,9
$MeB(SMe)_2$	66,0 [6]	—2,20 [8]	—0,86 [8]	12,5	—7,2
$B(SMe)_3$	60,3 [6]	—	—	12,4	—
$B(SEt)_3$	60,3 [7] (в)	—	—	—	—
$PhB(SMe)_2$	64,3 [7] (в)	—	—	—	—

(а) $\delta(BF_3 \cdot OEt)_2 = 0$, сдвиги в сторону слабых полей положительны. (б) $\delta(Me_4Si) = 0$.
(в) Значения, указанные для различных эталонов, исправлены в соответствии с уравнением $\delta(BF_3 \cdot OEt_2 = 0) = \delta[B(OMe)_3 = 0] + 18{,}3$.

имеющих сравнимые молекулярные массы [например, ср. $(MeO)_3B$, т. кип. 70 °С; $(EtO)_3B$, т. кип. 120 °С при 760 мм рт. ст.].

В табл. 14.8.2 приведены данные ЯМР для некоторых тиоборанов [6—8]. В ИК-спектрах частоты $\nu(BS_3)$ находятся в области 890—1100 см$^{-1}$, тогда как в спектрах соединений $XB(SR)_2$ и X_2BSR поглощение, обусловленное валентными колебаниями B—S, наблюдается в области более низких частот [2, 7, 9]. В масс-спектрах тиоборанов наблюдаются ионы, содержащие как атом B, так и атом S [7, 10]. Трифенилбортиин дает очень интенсивный пик молекулярного иона (28 % от общего ионного тока при 70 эВ) [11].

B_2S_3 (1)
сульфид бора

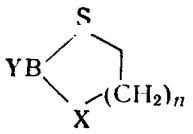
$(RS)_3B$ (2)
триалкилтиобораны

$R^1_nB(SR^2)_{3-n}$ (3)
алкилди(алкилтио)бораны
диалкил(алкилтио)бораны

$(R^1S)_nBX_{3-n}$ (4)
смешанные соединения (X = H, Hal, OR^2, NMe_2)

R^1SBXY (5)
полностью смешанные соединения (X, Y = H, Alk, Hal, OR^2, NMe_2)

$XYBSC(=S)NMe_2$ (6)
тиокарбамоилтиоборные соединения



(7)

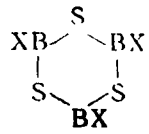
дитиабораланы (X = S, n = 1)

дитиаборинаны (X = S, n = 2)

тиаза-бораланы и -боринаны (X = NMe)

тиокса-бораланы и -боринаны (X = O)

(Y = H, Alk, Hal, OR, NMe_2, SR для всех случаев)



(8)

замещенные бортиины (X = H, Alk, Hal, SR, OR, NMe_2)

Методом дифракции электронов показано, что газообразный триметилтиоборан имеет плоский фрагмент BS_3 с длиной связи B—S, равной 0,1805 нм [12]. Информация, полученная с помощью фотоэлектронных спектров, свидетельствует о том, что π-связывание B—S незначительно [13]. Тем не менее из минимального числа имеющихся данных [1, 2, 14] явствует, что энергия диссоциации связи B—S в алкилтиоборанах имеет значения в интервале 290—375 кДж/моль, т. е. она значительно меньше, чем у связей B—O, и меньше также, чем у связей B—N и B—C.

Тиобораны легко гидролизуются, и потому с ними необходимо работать в сухой атмосфере. Эти соединения обладают очень неприятным запахом, обусловленным, по крайней мере частично, гидролизом их до тиолов.

14.8.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

14.8.2.1. Сульфид бора

Сульфид бора получают реакцией B_2O_3 с Al_2S_3 или реакцией элементарного бора с H_2S или элементарной серой [15]. Рекомендован последний метод {схема (1)}. Эта реакция идет при высокой температуре; при этом возникают трудности, связные с взрывоопасностью и коррозией стекла. Реакцию обычно проводят в присутствии избытка серы, которую затем удаляют с помощью CS_2. Сырой продукт содержит 10—12 % элементарного бора, который в большинстве случаев не мешает дальнейшему использованию.

$$2B + 3S \longrightarrow B_2S_3 \qquad (1)$$

14.8.2.2. Триорганилтиобораны

Соединения типа $(RS)_3B$ получают различными методами [1, 2], из которых наиболее удобны реакции галогенборанов, особенно BCl_3, с алкантиолами или с алкантиолатами тяжелых металлов. Реакции галогенборанов с алкантиолами {схема (2)} идут медленно; рекомендовано использовать тиолаты свинца {схема (3)}.

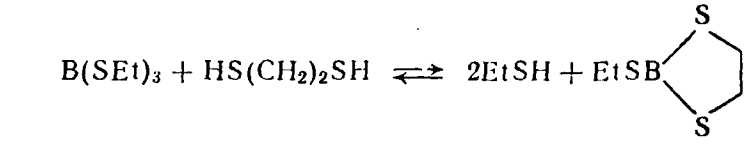
Симметричные триорганилтиобораны рекомендовано [16] получать по реакции эфирата трифторида бора с тетраорганилтиоалюминатами лития {например, по схеме (4)}, получаемыми

$$BCl_3 + 3RSH \xrightarrow{Et_3N} (RS)_3B + 3HCl \quad (2)$$

$$2BCl_3 + 3Pb(SR)_2 \longrightarrow 2(RS)_3B + 3PbCl_2 \quad (3)$$

in situ. «Смешанные» циклические производные получают из симметричных соединений реакцией с дитиолами {например, по схеме (5)} [17].

$$3LiAl(SEt)_4 + 4BF_3 \cdot OEt_2 \longrightarrow 3LiAlF_4 + 4B(SEt)_3 \quad (4)$$



(5)

14.8.2.3. Органил(органилтио)бораны

Соединения типа $R^1B(SR^2)_2$ и $R^1_2BSR^2$ можно получать из R^1BCl_2 и R^1_2BCl теми же методами, что и симметричные триалкилтиобораны [2, 18]. Существуют и другие способы, из которых можно отметить обменные реакции между триорганилборанами и триорганилтиоборанами {например, по схеме (6), см. разд. 14.3.7.5} [2], реакции триалкилборанов с тиолами {схема (7), см. разд. 14.3.3.2] [5] и реакции иодборанов с дисульфидами {схема (8)} [19].

$$R_3B + 2B(SEt)_3 \rightleftarrows 4RB(SEt)_2 \quad (6)$$

$$R^1_3B + R^2SH \xrightarrow{\text{радикальный катализ}} R^1_2BSR^2 + R^1H \quad (7)$$

$$RBI_2 + MeSSMe \longrightarrow RB(SMe)_2 + I_2 \quad (8)$$

Катализируемые кислородом воздуха реакции триалкилборанов с тиолами {схема (7)} особенно удобны для синтеза диалкил(алкилтио)боранов из-за доступности исходных веществ [20] (см. также [35]).

14.8.2.4. Другие тиобораны

Соединения типа $XB(SR^1)_2$ и X_2BSR^1 (X = например, NR^2_2, OR^2) могут быть синтезированы из соединений X_nBCl_{3-n} или обменными реакциями подобно органил(органилтио)боранам. Этим же методом можно получать циклические соединения [2,

21] и вводить экзоциклический заместитель к атому бора [21]. Для получения бортиинов вместо тиолов или тиолатов применяют сульфид водорода или сульфиды металлов [1, 2].

14.8.3. РЕАКЦИИ

14.8.3.1. Общее обсуждение

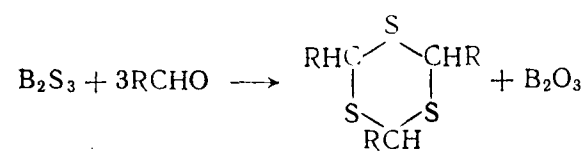
Связь B—S лабильна по отношению к разнообразным реагентам, в силу чего легко осуществим перенос серусодержащей группы к органическому соединению.

Так как степень π-связывания в тиоборанах довольно мала, а различие в электроотрицательности бора и серы значительно, то неудивительно, что триалкилтиобораны являются довольно сильными кислотами Льюиса и образуют стабильные комплексы, например с пиридином [2].

14.8.3.2. Реакции сульфида бора

Сульфид бора реагирует с соединениями, содержащими подвижный водород, давая H_2S и соответствующее производное бора. Так, спирты, тиолы и амины реагируют с образованием триалкоксиборанов, триалкилтиоборанов и соединений со связью B—N, тогда как карбоновые кислоты дают ацилоксибораны, но почти наверняка не триацилоксибораны, как указано в [22]. Эти реакции применяются редко, так как сульфид бора является труднодоступным веществом.

Сульфид бора реагирует с неенолизуемыми альдегидами, давая тримерные тиоальдегиды {схема (9)} [15]. Реакции с простыми кетонами, по-видимому, не дают тиокетоны [15], но хромоны превращаются в тиохромоны в мягких условиях [22а].



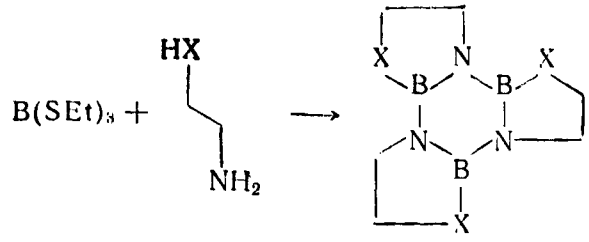
$$B_2S_3 + 3RCHO \longrightarrow \text{(1,3,5,2,4-trithiaborinane)} + B_2O_3 \qquad (9)$$

14.8.3.3. Реакции триорганилтиоборанов

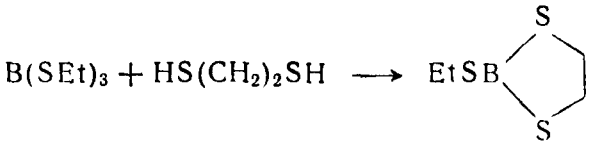
Реакции триалкилтиоборанов с соединениями, имеющими активный водород, легко идут с выделением тиолов и приводят к триалкоксиборанам {схема (10)} [2], (диалкиламино)боранам {схема (11)} [2], циклическим соединениям типа боразинов {например, по схеме (12)} [23] или к дитиабороланам {схема (13)} [17].

$$B(SEt)_3 + 3ROH \longrightarrow B(OR)_3 + 3EtSH \qquad (10)$$

$$B(SEt)_3 + nR_2NH \longrightarrow B(SEt)_{3-n}(NR_2)_n + nEtSH \qquad (11)$$



(12)



(13)

При действии на триалкилтиобораны карбоновых кислот также выделяется тиол и первоначальным продуктом являются ацилоксибораны, однако это не триацилоксибораны, как сообщалось ранее [22], а смесь оксибис(диацилоксиборанов) и ангидрида карбоновой кислоты {схема (14)} [24]. Под действием выделившегося тиола и избытка тиоборана образовавшиеся вначале продукты превращаются в тиоэфиры {схемы (15), (16)}, что представляет удобный метод синтеза тиоэфиров [24]. Кратковременное кипячение в растворителе типа бензола или 1,2-диметоксиэтана обычно бывает достаточным для полного превращения кислоты в тиоэфир. Реакция применима к кислотам алифатического и ароматического рядов, включая пространственно затрудненные кислоты.

$$2B(SEt)_3 + 6RCO_2H \longrightarrow 6EtSH + [(RCO_2)_2B]_2O + (RCO)_2O \quad (14)$$

$$[(RCO_2)_2B]_2O + \underset{\text{(избыток)}}{B(SEt)_3} \longrightarrow 4RCOSEt \quad (15)$$

$$(RCO)_2O + EtSH \xrightarrow{B(SEt)_3} 2RCOSEt \quad (16)$$

Триалкилтиобораны реагируют также с альдегидами и кетонами, давая тиоацетали {схема (17)} [25]. В то же время из изопропилкетонов получают главным образом эфиры тиоенолов {например, по схеме (18)} [26].

$$3R^1COR^2 + 2B(SR^3)_3 \longrightarrow 3R^1R^2C(SR^3)_2 + B_2O_3 \quad (17)$$

$$3EtCOCHMe_2 + 2B(SEt)_3 \longrightarrow 3EtC(SEt)=CMe_2 + 3EtSH + B_2O_3 \quad (18)$$

По данным [25в], коричный альдегид дает тиоацеталь в результате протекающей обычным путем реакции с триэтилтиобораном. В то же время при действии трифенилтиоборана на еноны (другие, чем метилвинилкетон) образуется смесь изомерных сульфидов {схема (19)} [27].

$$R^2CH=CR^1COR^3 + B(SPh)_3 \longrightarrow R^2CH(SPh)CR^1=CR^3SPh \quad (19)$$

Триалкилтиобораны присоединяются к соединениям с различно поляризованными кратными связями, например к таким кумуленам, как RNCO, RNCS или RN=C=NR {схема (20)} [2]. Реакция с алкоксиацетиленами приводит к замещенным винилборанам {схема (21)} [28]. В реакциях с гетерокумуленами относительная способность к миграции различных связанных с бором групп падает в ряду: амино > алкилтио > Ph [2]

$$>B-SR^1 + R^2N=C=X \longrightarrow \begin{matrix} >B \\ | \\ R^2N-C \\ \\ SR^1 \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ =X \\ \\ \\ \end{matrix} \qquad (20)$$

$$HC\equiv COEt + B(SMe)_3 \longrightarrow (MeS)_2BCH=C \begin{matrix} SMe \\ \\ OEt \end{matrix} \qquad (21)$$

Обменные реакции между триалкилборанами и триалкилтиоборанами {см. схему (6)} [2] рассмотрены в разд. 14.3.7.5. С другими соединениями бора триалкилтиобораны также вступают в такого рода реакции [2]. Поскольку тиобораны имеют как электрофильный (B), так и нуклеофильный (S) центры, они способны образовывать комплексы [2] с такими нуклеофилами, как пиридин, или с такими электрофилами, как $HgCl_2$. Атом серы может быть переведен в более высокую степень окисления реакцией с MnO_2 [2].

14.8.3.4. Реакции органил(органилтио)боранов

Свойства соединений типа $R^1_2BSR^2$ и $R^1B(SR^2)_2$ аналогичны свойствам триалкилтиоборанов и потому здесь не рассматриваются. К ним относятся реакции со спиртами, аминами и другими протолитическими реагентами [2], образование кеталей из тиокетонов и R_2BSR^1 [25а], тиоацеталей из альдегидов и $PhB(SEt)_2$ [25в], обменные реакции [2] и присоединение к некоторым гетерокумуленам [2]. Из органил(диорганилтио)боранов особенно удобно получать гетероциклические соединения с органическим радикалом при боре, например по реакции с диолами, диаминами и т. п. [17, 21]. Восстановление диалкил(алкилтио)боранов действием $LiAlH_4$ рассмотрено в гл. 14.2.

Окислительно-восстановительная реакция диалкил(алкилтио)борана с бромом протекает по схеме (22) [20]. Если $R^2 = Me$, то образующийся диметилдисульфид легко удаляется и остается практически чистый диалкилбромборан. Это наиболее удобный способ синтеза высших диалкилбромборанов [20]. Интересно, что окислительно-восстановительная реакция между подборанами и дисульфидами протекает в обратном направлении {см. схему (8)} [19]. Применение триалкоксистибинов вместо спиртов в ре-

акциях с диалкил(алкилтио)боранами дает еще один метод синтеза диалкил(алкокси)боранов ([29].

$$2R^1_2BSR^2 + Br_2 \longrightarrow 2R^1_2BBr + R^2SSR^2 \qquad (22)$$

Реакции диалкил(алкилтио)боранов с изоцианидами рассмотрены в разд. 14.3.4.7. На первой стадии этих реакций образуется комплекс изоцианида с органобораном, который далее перегруппировывается. С другой стороны, те же тиобораны присоединяются к ацетонитрилу по тройной связи с разрывом связи B—S [30], хотя другие исследователи полагают, что с фенилацетонитрилом образуются простые комплексы, а не продукты внедрения [31].

Присоединение диалкил(алкилтио)боранов к кетену дает винилоксибораны {схема (23)} [32], которые являются чрезвычайно реакционноспособными интермедиатами (см. гл. 14.6). Другой тип борных эфиров, енолов, содержащих алкилтиогруппу, получают действием диалкил(алкилтио)боранов на сопряженные кетоны {схема (24)} [33]. Эта реакция подобна реакции триалкилборанов с енонами (см. разд. 14.3.5.2).

Реакции органилтиоборанов с металлорганическими реагентами не нашли широкого применения для синтеза органоборанов. Описано получение смешанных диалкинилборатов последовательной обработкой тиоборана двумя различными 1-литийалкинами {схема (25)} [34]. Этот способ имеет существенные преимущества по сравнению с использованием галоген- или алкокси-производных бора для синтеза сопряженных диинов (см. гл. 14.4)

$$R^1_2BSR^2 + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow CH_2{=}C\begin{matrix}\diagup SR^2\\ \diagdown OBR^1_2\end{matrix} \qquad (23)$$

$$R^1_2BSR^2 + CH_2{=}CHC(=O)Me \longrightarrow R^2SCH_2CH{=}C\begin{matrix}\diagup Me\\ \diagdown OBR^1_2\end{matrix} \qquad (24)$$

$$R^1_2BSR^2 \xrightarrow{R^3C{\equiv}CLi} Li^+[R^1_2B(C{\equiv}CR^3)SR^2]^- \xrightarrow{R^4C{\equiv}CLi} \longrightarrow Li^+[R^1_2B(C{\equiv}CR^3)(C{\equiv}CR^4)]^- \qquad (25)$$

Органил(органилтио)бораны чувствительны к атмосферному кислороду, который окисляет *B*-алкильные группы.

14.8.3.5. Другие реакции

Смешанные производные бора типа $X_nB(SR)_{3-n}$ не получили пока существенного применения в органической химии. Реакции группировки B—SR в этих соединениях аналогичны реакциям других тиоборных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1 *H. Steinberg*, «Organoboron Chemistry» Interscience, New York, 1964, vol. 1, chapter 20.
2 *R. H. Cragg and M. F. Lappert*, Organometallic Chem. Rev., 1966, **1**, 43.
3 *E. L. Muetterties*, «The Chemistry of Boron and its Compounds» Wiley, New York, 1967, p. 647.
4. *R. H. Cragg*, Quart, Reports Sulfur Chem., 1968, **3**, 1.
5. *Б. М. Михайлов*, Усп. хим., 1968, 37, 2121.
6. *W. McFarlane, W. Wrackmeyer, and H. Nöth*, Chem. Ber., 1975, **108**, 3831.
7. *R. H. Cragg, J. P. N. Husband, and A. F. Weston*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1973, **35**, 3685
8. *H. Nöth and H. Varhrenkamp*, J. Organometallic Chem., 1968, **12**, 23.
9. *H. Vahrenkamp, J.* Organometallic Chem., 1968, **28**, 181.
10. *R. H. Cragg, J. P. N. Husband, and A. F. Weston*, J. C. S. Dalton, 1973, 568; *R. H. Cragg, J. F. J. Todd, and A. F. Weston*, ibid , 1972, 1373.
11. *R. H. Cragg and A. F. Weston*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 22.
12. *R. Johansen, E. Wisloff Nilssen, H. M. Seip, and W. Siebert*, Acta Chem. Scand., 1973, **27**, 3015.
13. *J. Kroner, D. Noelle, and H. Nöth*, Z. Naturforsch., 1973, **28b**, 416.
14. *A. Finch, P. J. Gardner, and E. J. Pearn*, Trans. Faraday Soc., 1966, **62**, 1072.
15. *S. Jerumanis and J. M. Lalancette*, Canad. J. Chem., 1964, **42**, 1928.
16. *W. Siebert, W. Ruf, and R. Full*, Z. Naturforsch., 1975, **30b**, 642.
17. *R. H. Cragg and M. Nazery*, J. Organometallic Chem., 1976, **120**, 35.
18. *R. H. Cragg, J. P. N. Nusband, and A. F. Weston*, J. Inorg. Nuclear Chem., 1973, **35**, 3685.
19. *M. Schmidt, W. Siebert, and F. Rittig*, Chem. Ber., 1968, **101**, 281.
20. *A. Pelter, K. Rowe, D. N. Sharrocks, K. Smith, and C. Subrahmanyam*, J. C. S. Dalton, 1976, 2087.
21. *R. H. Cragg, J. Dudman, and J. P. N. Husband*, J. Organometallic Chem., 1976, **116**, 281.
22. *J. M. Lalancette, F. Bessette, and J. M. Cliche.* Canad. J. Chem. 1966, **44**, 1577, и цитированные там работы.
22a. *F. M. Dean, J. Goodchild, and A. W. Hill*, J. Chem. Soc., 1969, 2192.
23. *R. H. Cragg and A. F. Weston*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 79.
24. *A. Pelter, T. E. Levitt, and K. Smith*, Chem. Comm., 1969, 435; J. C. S. Perkin I, 1977, 1672.
25. (а) *Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 999; (б) *F. Bessette, J. Brault, and J. M. Lalancette*, Canad. J. Chem., 1965, **43**, 307; (в) *R. H. Cragg and J. P. N. Husband*, Inorg. Nuclear Chem. Letters, 1970, **6**, 773.
26. *R. H. Cragg and J. P. N. Husband*, Inorg. Nuclear Chem. Letters, 1971, **7**, 221.
27. *T. Cohen, D. A. Bennett, and A. J. Mura*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2506.
28. *Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, Л. И. Лавринович, В. С. Богданов*, ЖОХ, 1974, **44**, 2185; *Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова*, ЖОХ, 1974, **44**, 2193.
29. *R. H. Cragg, M. Nazery, and A. F. Weston*, Inorg. Nuclear Chem. Letters, 1973, **9**, 497.
30. *Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, И. П. Яковлев.* Изв. АН СССР, сер. хим. 1966, 332.
31. *T. Mukaiyama, K. Inomata, and S. Yamamoto*, Tetrahedron Letters, 1971, 1097.
32. *K. Inomata, M. Muraki, and Mukaiyama*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, **46**, 1807; J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 967.
33. *M. Muraki, K. Inomata, and T. Mukaiyama*, Bull Chem. Soc. Japan, 1975, **48**, 3200.
34. *A. Pelter, R. J. Hughes, K. Smith, and M. Tabata*, Tetrahedron Letters, 1976, 4385.
35. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов.* Бороорганические соединения в органическом синтезе. М., Наука, 1977, с. 470–489.

Адамантан
2-амино- **43**
гексабора- 385, 452, 506
1-гидрокси- 406, 443
Адамантанон-2 43
Азидобораны 520, 524, 527
Азиридины 13, 39
Азобензол 338
Азоксибензол 300
Акриловая кислота, эфиры 100, 103, 433
Акрилонитрил 101, 339, 433
2-метил- 440
Акролеин 328, 430
2-бром- 430
2-метил- 430
Алкоксибораны 238, 508 сл.
Аллен 269, 443
Аллилбор-ацетиленовая конденсация 441
Аллилиодид 436
Аллилхлорид 343
Альгиновая кислота 270
Альдиминобораны 524
Аминобораны 238, 521 сл.
Анизол, 4-хлор- 339
Анилин
N-производные 346, 384
4-хлор 339
Антрахинон 307, 440
селенопроизводные 19, 30, 41
Антрацен, 9-бром- 335
Артемизиакетон 167
Аспарагиновая кислота 307
Ацетальдегид, трибром- 449
Ацетангидрид, трифтор- 481, 482, 490, 493
Ацетилацетон 433
Ацетилен 343, 505
бис(трибутилстаннил)- 459
дилитий- 212, 492
литийхлор- 492
фенил- 101, 442
этокси- 441, 442
Ацетилхлорид 480, 481, 490
Ацетон 32, 324, 326, 353
хлор- 48, 49
Ацетонитрил 47, 536
иод- 488
фенил- 536
Ацетоуксусная кислота, эфир 433
Ацетофенон 342
4-гидрокси- 328
Ацилоиновая реакция 119

9-ББН 236, 240, 242
комплексы 479, 480
получение 253, 268, 302
реакции 252, 257, 273, 302 сл., 457, 458
структура 238
9-ББН (производные)
B,B-ди-*н*-бутил- 479
9-изопропропил- 418
9-метил- 445
9-метокси- 384, 418, 511
циклобутил- 458
Бензальдегид 209, 214, 342
селено- 45
Бензамид, селено- 48
Бензилиодид 436
Бензиловый спирт, α-триметилсилил- 178
Бензилхлорид 282, 313, 479, 480
Бензимидоилхлорид, *N*-фенил 481
Бензоилфенилселеноновый эфир 30
Бензоилфенилселеноксид 30
Бензоилхлорид 307, 341—343, 481
Бензойная кислота 278, 279
производные 42, 272, 339, 341

Бензол 44
бром- 209, 335
иод- 335
1-иод-2-нитро- 334
нитрохлор- 19, 33
триметилсилил- 70
триэтилсилил- 156
хлор- 335
Бензолселененилбромид 23, 31
2-нитро- 30—32, 35, 40
Бензолселененилтиоцианат, 2-нитро- 35, 39
Бензолселененилхлорид, 2-нитро- 31, 32)
Бензолселеновые кислоты 22, 30, 31, 44
эфиры 23, 31
Бензолселениновые кислоты 40, 41
Бензолселенол 14, 16, 21, 35
2-амино- 17
Бензолсульфокислота, 4-хлор- 339
Бензолтеллурол, производные 52
Бензонитрил 449
4-хлор- 339
Бензофенон 105, 209, 352
1,4-Бензохинон 430, 433, 439
Бензоциклобутан 157
триметилсилил- 157
Бис(2-аминоэтил)селенол 13
Бис(9-борабицикло[3.3.1]нонан) см. 9-ББН
Бис(борепаны) 267, 308
Бис(боринаны) 240, 267, 308
Бис(пинанил-3β-боран) см. Диизопинокамфеилборан
Бис(триметилсилил)ртуть 210
Бомбикол 493
Бора
азотпроизводные 519 сл.
галогенпронзводные 238, 499 сл.
кислородные производные 508 сл.
органические соединения 233 сл.
серусодержащие 529 сл.
Бораадамантан 385, 406, 443
Борабензол, производные 285, 506
9-Борабицикло[3.3.1]нонан см. 9-ББН
9-Борабицикло[3.3.1]нонилгидрид лития, *B*-метил- 354
Боразины 236, 520, 523, 524
Боразолы см. Боразины
Боран(3) 235, 244, 257 сл., 279
Боран(производные)
аллилбутокси- 439
бис(2,3-диметилбутил-2)- см. Дитексилборан
бис(3-метилбутил-2)- см. Дисиамилборан
бис(2-метилциклогексил)- 254, 291, 301
бис(пинанил-3β)- см. Диизопинокамфеилборан
бис(фенилтио)- 255
бутил- 292, 293
втор-бутилдицикло пентил- 406
μ-бутилдихлор- 244
трет-бутилдиизобутил- 379
винил- 366
винилгексилциклопентил- 494
винилдиметил- 367
винилдициклогексил- 301, 368
гидроксидиметил 387
дейтерированный 285
дибензилметокси- 388
дибензилокси- 272
ди-*н*-бутил- 242
дигексил- 266
дигидроксикротил- 388
дигидрокси(2-нитрофенил)- 435
дигидрокси(фенил)- 399, 460, 511, 514, 517
дигидроксихлор- 399
дигидрокси(2-хлорвинил)-455

Боран(производные)
диизопинокамфенил- см. Диизопинокамфенилборан
диизопропил- 266, 310, 372
димезитил- 248, 250, 255
димезитилметокси- 510
димезитилфтор- 250
диметил- 309
2,3-диметилбутил-2- см. Тексилборан
диметил(диметиламино)- 521
диметил(метилтио)- 530
диметилметокси- 510
диметил-*н*-пропил- 363
ди(метилтио)фенил- 530
диметилфенил- 511
диметилхлор- 236, 451
диметилхлорметил- 395, 416
диметилэтил- 363
диметоксихлор- 506
ди-*н*-пропил- 266, 309—311
дисиамил- см. Дисиамилборан
дитексил- 240, 266, 286
дитексилхлор- 321
дифенилхлор- 459, 500
дихлор- 244, 255, 285, 321, 322
дихлор(этил)- 500
дициклогексил- 253, 254, 300—302
диэтил- 309, 310, 344, 377, 448
изопинокамфеил- 291, 313
мезитил- 293
3-метилбутил-2- 291
метилди(метилтио)- 530
метилдиметокси- 511
метилдиэтил- 363
(метилфенил)дихлор- 500
2-метилциклогексил- 254, 291, 301
2-метилциклопентил- 291 с
сиамил- 291
тексил- см. Тексилборан
тексилдихлор- 321
триаллил- 363, 367 сл., 374, 379 сл., 388, 437 сл.
три(аллилокси)- 517
трибензил-
комплексы 373, 379
получение 375, 380
реакции 387, 388, 442
физ. свойства 363
трибром- 379, 502
три(бутенил-2)- 438
трибутил-
реакции 269, 387, 437, 448
спектры 368, 379
структура 365
три(бутилокси)- 378, 379, 510, 517
тривинил- 268, 270, 366, 367, 380, 453
тригексил- 436, 452
тригидрокси- см. Борная кислота
триизопропокси- 250, 517
трииденил- 379
триод- 379, 499, 500, 502
трикротил- 369, 388, 391, 437, 444
триметил- 343
кислотность 371
комплексы 371, 372
получение 375, 379
реакции 385, 387, 428, 452, 506
спектры 367 сл.
структура 364—366
физ. свойства 363, 374
три(метилтио)- 452, 530
триметокси- 236, 237, 250, 452, 509 сл.
тринафтил- 373
триneопентил- 375
тринонил- 453
три(норборнил-2)- 388, 394
триоктил- 375, 376, 453
триоктинил- 432
трипентил- 452
Боран(производные)
трипропил- 363, 450, 451
трис(бутенил-2)- 438
трис(диметиламино)- 520, 521
трис(диметилгидразинил)- 523
трис(2-метилаллил)- 369, 438, 439, 442
трис(норборнил-2)- 388, 394
трис(трифторацетил)- 518
трис(фенилтио)- 255, 534
три(толил)- 476
Трифенил-
получение 379
реакции 399, 409, 410, 425, 451, 476
спектры 367
структура 364 сл.
физ. свойства 363
фотохимия 429
(трифенилметил)диэтил- 429
три(фенилтио)- 255, 534
трифеноксн- 511
трифтор- 374, 379, 499, 502
трихлор- 236
комплексы 244, 502
реакции 255, 322, 379, 451, 524
спектры 500, 501
структура 364
токсичность 374
трициклогексил- 413
трициклододецил- 453
трициклопентадиенил- 380
трициклопентил- 365
трициклопропил- 451
триэтил-
комплексы 372
получение 311, 379
реакции 309, 343 сл., 366, 389, 390, 424, 448 сл.
спектры 367 сл.
структуры 365, 366
физ. свойства 363, 374
фотохимия 434
три(этилтио)- 530, 534
три(этокси)- 511, 515
фенил- 293, 384
фенилди(метилтио)- 530
фенилдифтор- 293
фенилдихлор- 500, 504
фенилтио- 244, 255
хлор-244, 255, 264, 285, 319 сл.
циклогексил- 291
циклопентадиенилдиэтил- 373, 400
этил- 311
Бораны 238 сл., 362 сл., 431 сл., 508 сл.
Борат(ы) 245 сл., 473 сл.
анионы 236, 245, 247
гидротри(изопропокси)- см. Борат(ы), три(изопропокси)гидро-
гидротриметокси- см. Борат(ы), триметоксигидро-
гидротрисиамил-, лития 251, 346
гидротрис(3-метилбутил-2)-, лития 251
гидротрис(2-метилциклопентил)-, лития 251
гидротрифенил- 343
гидротриэтил-, лития 251, 257, 343, 344, 354
дигидродимезитил-, лития 244, 250, 343, 346
димезитилдигидро-, лития 244, 250, 343, 346
дифенилиодонийтетрафтор- 24
3-метоксипропинилтриэтил- 489
тетрабутил- 473, 479
тетрагидро-
алюминия 324
аммония замещенного 249, 251, 341 сл.
калия 245 сл., 251, 323
кальция 323
лития

Борат(ы)
получение 248, 249
реакции 251, 257, 277, 327, 339, 340, 344
спектры 246
структура 246
физ. свойства 245, 323
магния 323
натрия
«активированный» 338 сл.
дейтерированный 349
получение 248, 249
реакции 250 сл., 323 сл.
спектры 246, 247
структура 275
сульфурированный 352, 353
физ. свойства 245
рубидия 246
цинка 249, 342
тетраметил-, лития 473, 474, 479
тетрафенил- 473, 474, 480
три-*втор*-бутилгидро- 250, 343, 347, 348
три-(*втор*-бутил)-*трет*-бутил- 479
три(*трет*-бутил)нафтил-1- 495
тригидроциано- см. Борат(ы), цианотригидро-
тризопропоксигидро- 250, 348, 352, 353
(триметилсилилэтинил)триэтил- 491
триметоксигидро-, натрия 245, 246, 250, 323, 353
трисиамилгидро-, лития 251, 346
три(3-метилбутил-2)гидро-, лития 251
трис(2-метилциклопентил)гидро-, лития 251
трифенилгидро- 343
трифенил(фенилэтинил)- 476, 484
трифенилциано-, натрия 476, 481
триэтилгидро-, лития 251, 257, 343, 344, 354
цианотригидро-
калия 250
лития 247, 250, 271
натрия 250, 257, 284, 318, 348 сл.
цианотрифенил-, натрия 476, 481
9b-Борафенален, пергидропроизводные 389, 447, 453
Борациклогексаны см. Боринаны
Борациклогептаны см. Борепаны
Борациклопентаны см. Бороланы
Борациклопропен 366
Борепаны 236, 253, 384
Борепин, дигидро-, производные 460
Борил- 236
Боринаны 236, 253, 290, 293, 384, 459
Боринаты 236
Борная кислота 374, 511
фенил- см. Бораи, дигидроксифенил-
Борный ангидрид 511
Бороводороды 239 сл.
Бороксин 236, 292, 511
Бороксол см. Бороксин
Бороланы 236, 252, 267, 281, 293, 302, 459
диокса- 514
тиа- 531
Боронаты 236
Борсульфолы см. Бортинины
Бортинины 236, 53Л сл.
Бутадиен-1,2
3-метил- 443
3-метил-1-хлор- 443
Бутадиен-1,3 254, 292, 293, 297
2,3-диметил- 44
монооксид 14, 433
1-триметилсилил- 204
Бутадиин 442
Бутан
1,4-дибром- 20
1,4-дивод- 59
Бутанол 323
Бутанон-2, 3-метил- 348
Бутанон-2, 3-метил-348
Бутен-1 293, 294, 313
3,3-диметил- 294, 304
2-метил- 266
3-метил- 294, 304
Бутен-2 294, 308, 312
2,3-диметил- 286, 303, 304, 309, 319
2-метил- 304, 305, 308
Бутен-2-аль 430
Бутен-3-ин-1,2-метил- 302
Бутенон-3 328, 430
Бутин, 2-метил- 100

Вагнера-Меервейна перегруппировка 286, 404
Вербенен 301
Вильямсона реакция 18
Винилфенилселенид 27
Виттига реакция 182, 185
Вольфа перегруппировка 203

Галоборирование 504
Галогенбораны 238, 431 сл.
Галогенселенистые кислоты 51
Галогенсиланы 73 сл., 172 сл.
Гексабораадамантан 385, 452
гексахлор- 506
Гексадиен-1,5 289, 297, 320
2,5-диметил- 267, 320
Гексан, 2,3-диметил-2-тозилокси- 245
Гексаналь 307
Гексаноилхлорид 307, 308
Гексен-1, 265, 294, 304 сл., 321
Гексен-2 269, 310
Гексен-3 304, 305
2,5-диметил- 304
Гексин-1 292, 294, 322, 459
1-бром- 290
1-хлор- 290
Гексин-3 268, 294, 303
Гептадиен-1,6 320
Гептановая кислота, эфиры 307, 308
Гидриды
бора 239 сл.
кремния 75, 92 сл., 105 сл.
Гидроборирование 151 сл., 257 сл., 375 сл.
Гидроксибораны 508 сл.
Гидроксисиланы 178 сл.
Гидросилилирование 99 сл.
Глутаминовая кислота 37
Глюкоза, пентакис(силиловый эфир) 113
β-Горгонен 182

Дамаскон 167
Дегидробензол 35
Децен-1 315
Джинджерол 127
Диазаборациклобутан, производные 440
1,3-Диазины 49
Диазоацетальдегид 422
Диазоацетонитрил 422
1,3-Диазолы 137
Диазометан 35, 55, 147, 173
триметилсилил- 201
Диазопропанон 422
Диазоуксусная кислота, эфиры 422, 503
триметилсилил- 201
Дибензилдиселенид 34, 41
Ди(бензосульфонил)диселенид 41
Диборан 236
дейтерированный 285
комплексы 239, 242 сл., 251 сл., 263 сл.
получение 249, 251, 252
реакции 234, 239, 250, 253 сл., 263 сл., 297, 306, 309, 319
спектры 240, 241
структура 237, 240
физ. свойства 238, 240

Диборан (производные)
1,1-диметил- 241
1,2-диметил- 240, 241
1,2-дитексил- 240
метил- 241
тексил- 240
тетраизопинокамфенил- 253
тетраметил- 240, 241
тетраметилен- 254
тетра(2-метилциклогексил)- 240
тетрапропил- 254
тетраспамил- 240
тетрахлор- 499, 500, 505
тетрациклогексил- 240
тетраэтил- 253, 309
триизопинокамфенил- 253
триметил- 241
1,6-Диборациклодекан 255
Диборирование 505
Дибутилкетон, селено- 45
Дивинилселенид 18
Диизобутилкетон 526
Диизопинокамфенилборан 236, 240, 311 сл.
Дикарба-*клозо*-пентабораны 454
Дикетен 526
Дикмана конденсация 119
Дильса-Альдера ретрореакция 216
Диметилселенид, перфтор- 18
Диметилсульфид 398
Диметилсульфоксид 322
Динафтилселенид, 2,2′-дигидрокси- 18
Динафтилселеноксид 41
1,3,2-Диоксаборинан, бензо- см. Катехолборан
1,3,4-Диоксаборолан 400
Ди-*н*-пропилсульфоксид 322
Диселенаспирогептан 20
Диселениды
получение 30 сл., 38, 43, 45, 398
реакции 25, 32, 35, 40
2,2-Диселенодибензойная кислота 34
Дисиамилборан 236
получение 253 сл.
реакции 256, 257, 264, 279, 292 сл., 301, 303, 307, 309, 311, 319, 457
структура 238
Дисилазан, гексаметил- 129, 135, 136
Дисилан 211
гексаметил- 204, 205
гексахлор- 204, 205
Дисилоксан
гексаметил- 75, 110—112
гексафенил- 111
гексаэтил- 111
Дитексилборан 240, 266, 286
Дителлуриды 52, 55, 56
1,3-Дитиан, силилпроизводные 188
Дифенилдиазометан 45
Дифенилдиселенид 22, 34, 35
2,2′-динитро- 33
Дифенилселенид 24, 25, 34
4,4′-динитро- 19
Дифенилселенниновый ангидрид 42, 43
Дифенилселенодисульфид 39
Дифенилселеноксид 27, 30
Дифенилсульфид 398
Дифенилсульфоксид 322
Дифенилтиодиселенид 39
Дифенилтриселенид 34
Дихлорметилметиловый эфир 411, 412, 503, 517
Дициклогексилселенид 18
Диэтилдиселенид 34
Диэтилселенид 25
Диэтилтриселенид 34

Зандмейера реакция 37
Защитные группы
азотсодержащих функций 113, 133 сл.
алкенов 15, 48, 210
Защитные группы
алкинов 150
альдегидов 331
гидроксильных групп
спиртов 74, 116 сл., 509
углеводов 390, 513, 514
кетонов 210, 331
серусодержащих групп 143
силильные 74, 114 сл., 143, 150, 179

Изодамаскон 167
Изоксазолы 337
Изопинокамфенилборан 291, 313
Изоселеназол 38
Изоселеномочевина 13
Изоселеноцианаты 47, 49
Изохинолины 336
Имидазолы 276
Индолы 37, 336 сл., 340
Инсулин 341

Камфора 300, 306, 347, 352
нор- 300, 347
Капроновый ангидрид 272
Карбоборирование 458 сл.
Карболины 331
Карбонилирование органоборанов 404 сл.
Карбораны 235, 452
Карвенон 328
Кариофиллен 295
Катехолборан 236
получение 255
реакции 315, 517
спектры 240, 245, 315
структура 314
физ. свойства 240, 245, 315
Катехолборан, алкилпроизводные 255, 315, 396, 400, 425
Кетен 536
Кетениминобораны 523
Кетосиланы 188 сл.
Кляйзена конденсация 119
Кляйзена-Коупа перегруппировка 123
Кобальтоцен 506
Комплексы с переносом заряда 204
Коричная кислота 329
Коричный альдегид 291, 306, 307, 342, 534
Кортикостероиды 514
Кремния органопроизводные 66 сл.
Кротиловый спирт 292
Кротилхлорид 209
Кротоновая кислота, эфиры 103
Кротоновый альдегид 430
Кумарины 273
Курциуса перегруппировка 140

Лантионин 11
Лейцин, эфир 283
Лимонен 384
Логанин 169

Манниха реакция 17, 125
Меервейна-Пондорфа реакция 514
Ментен-3 313
Метаборная кислота 511
Метан
бис(диметоксиборил)- 400
бис(триметилсилил)- 71
триметилсилил- 71
триметилсилилхлор- 73
трис(триметилсилил)- 71
Метанол 323
Метанселененилхлорид, фтор- 42
Метилфенилселенид 24, 24
Метилфенилселеноксид 25
Метил(хлорметиловый) эфир 488
Метионин, селенопроизводное 14
Миртанол 447
Михаэля реакция 125, 199, 427

Нафталин 209, 503
2-бром- 335
1-метоксикарбонил- 337
Нафталин-2-теллуренилиодид 523
β-Нафтол 18
Нафтохиноны 433, 440
Неопентан, хлор- 73
Нонатриен-1,4,8 385
Норборнадиен 297
Норборнен 297, 304, 308, 312, 315, **504**

Оксазолы 276, 424
Оксибисдиметилборан 510
Оксираны
реакции с боранами 257, 278, 317, 433
— — боратами 257, 258, **346**, 350, 353, 489, 494
— — кремнийсодержащими 161 сл., 210
— — селенсодержащими 13 сл.
Октадиен-1,6,3,7-диметил- 311
Октадиен-1,7 320
Октан
1-бром 344
тозилокси- 345
1-хлор- 344
Октановая кислота 307
Октен 294, 304, 308, 315, 480
Оленновый спирт 448

Пентадиен-1,4 267, 289, 292, 297, 311, 320
2,4-диметил- 267, 308
Пентан
2-метил-1-тозилокси- 345
1,5-дибром- 20
Пентен-1 294
2-метил- 304, 306
2,4,4-триметил- 294, 315
2-хлорметил- 311
Пентен-2 265, 305
4,4-диметил- 269
4-метил- 269, 294, 304
Пентен-3-он-2 430
Пентин-2
4,4-диметил- 269
4-метил- 269, 312
Петерсона реакция 181 сл., 196, 203
Пивалоилхлорид 481
Пивалонитрил 449
Пинаколин 526
β-Пинен 447
Пиперитон 328, 329
Пиридины 47, 104, 131, 336, 339, 490
дигидро- 104, 336, 490
тетрагидро- 331, 336
Пирокатехин 112
Пиррол, дигидро- 331
Полисиланы 212
Порфирины 276
Прегнадиен-5,16-ол-3-он-20 439
Прегненолон, производные 432
Прогестерон 329
Пропан
1-бром-2,2-диметил- 344
2-хлор- 343
Пропандиол-1,3 516
Пропанол-2 323
Пропаргилбромид 488
Пропаргиловый альдегид **37**
Пропаргилфенилселенид 21
Пропаргилхлорид 457, 495
Пропелланы, азотборсодержащие 281
Пропен 170, 292
3-бром- 311
1,3-дибром- 20
2-метил- 292, 298
2-метил-3-хлор- 311
1-фенил- 269, 304
3-хлор- 311
3-циклопропил- 304
Пропеналь см. Акролеин

Пропилур 488
Пропин, 1-фенил- 269
β-Пропиолактон 37
Пропионитрил 436
Пропионовая кислота 487
β-бензоил- 340
β-селеноцианато- 37
Простагландины 426, 432, 494
Протодесилилирование 76

Робинсона аннелирование 199
Ронгалит 17

Салициловая кислота 270
Селектриды 251, 313
Селена, органопроизводные 12 сл.
Селеназолы 39, 48, 49
Селенан 20
Селенаты 51
Селенациклоалканы 20
Селененилгалогениды 25, 31 сл., 38, 44
Селененилсульфиды 38
Селененилтиоцианаты 35, 36
Селененовые кислоты 30 сл., 41
Селенетаны 20, 24, 41
Селениды 14 сл., 25, 28, 32, 34, 35
Селенилирование 32
Селенинилгалогениды 44
Селениновые кислоты 30 сл., 40 сл.
Селенираны 20, 32
Селенистая кислота 51
Селениты 51
Селения производные 25 сл., 29, 32, 41
Селеноальдегиды 45
Селеноамиды 47, 48
Селеноацетали 15, 21, 35
Селеновая кислота 51
Селенодисульфиды 39, 40
Селенокарбазиновые кислоты, производные 50
Селенокарбаминовые кислоты 50
Селенокарбоновые кислоты 40
Селенокетали 15
Селенокетоны 45
Селеноксиды 14, 16, 20, 22, 23, 28 сл.
Селенолактоны 46
Селенолан 20
Селенолы 12 сл., 33, 34, 38, 40, 41, 45
Селеномочевины 13, 17, 47 сл.
Селенониевые соединения 23—25
Селеноновые кислоты 35, 44, 45
Селеноны 20, 29, 30
Селеносемикарбазиды 47, 49, 50
Селеносемикарбазоны 49
Селеносульфаты 38, 39
Селенотиокарбоновые кислоты 46
Селенотиосульфаты 39
Селено-тиурониевые соли 17
Селеноугольные кислоты 46, 50
Селеноцианаты 13, 19, 25, 31 сл., 36 сл., 40
Селеноцианиды 37
Спамилборан 291
Силан 92, 98
аллилтриметил- 170
аллилтрихлор- 93
трет-бутилдиметилхлор- 74
ди-*трет*-бутилхлор- 99
ди-*трет*-бутилхлор- 99
диметилдихлор-
получение 74, 93
реакции 67, 73, 74, 111, 112, 130
диметилфенилхлор- 74
диметилхлор- 130
диметил(циклопропил)- 96
литийтрифенил- 209
метилдифенилхлор- 74
метилдихлор- 93
метил(нафтил-1)фенилхлор- 83
метилтрихлор- 73, 74

Силан
тетраметил- 147, 149
тетрафенил- 149
тетрахлор- 73, 74, 78, 204
три-*трет*-бутил- 99
три-*трет*-бутилхлор- 82, 99
триметил- 96, 102, 103
триметилнатрий- 208
триметилфтор- 78
триметилхлор-
получение 74
реакции 67, 73, 110, 112, 119, 120, 128, 145
триметил(хлорметил)- 149
трифенил- 105
трифенилфтор- 78, 79, 80
трифенилхлор- 74, 128
трифенилэтокси- 79
трихлор- 92, 100 сл., 108, 145
триэтил- 81, 93, 97, 102 сл., 145
фенил- 96
(2-фенилэтил)трихлор- 103
фтор- 76
фтортриэтил- 78
хлор- 128
хлортриэтил- 78, 93, 128
Силанолы 72, 75, 79, 82, 95, 110, 111
Силанохлороформ см. Силан, трихлор-
Силантиол, трифенил- 72
Силаны 73 сл., 147 сл.
«Силатран» 90, 106
Силацикланы 212, 213, 217
Силаэтилены 213 сл.
«Силикон» 67
Силиконовые масла 111
Силиконы 111
Силилазиды 129, 137, 140
Силилальдегиды 185, 195
Силиламины 72, 75, 128 сл.
Силилдиазоалканы 201—203
Силилены 211—213
Силилкетоны 185, 188 сл.
Силилнитрилы 195, 198
Силиловые эфиры
простые 75, 94, 112 сл.
сложные 112, 113, 188
Силилпероксид, триметил- 116
Силилсульфиды 141 сл.
Силилсульфоксиды 68
Силилтиоцианаты 129
Силилфосфиды 141 сл.
Силилфосфины 72
Силилцианаты 129
Силилцианид, триметил- 194, 195
Силильные
защитные группы 74, 114 сл., 143, 150, 179
радикалы 210, 211
Силилэфиры 195 сл.
Силициды металлов 92
Силоксаны 110, 111
Стирилбораны 447
Стирол 100 сл., 304, 306, 315, 322
дибром- 479
α-метил- 294, 304
α-метокси- 304
трифторметил- 304
циклопропил- 304
Супергидрид см. Борат(ы), гидротриэтил-

Тексилборан 236
получение 253, 286
реакции 257, 287 сл., 293, 306, 384
структура 238
Тексилборан (производные) 255, 287 сл., 408, 421, 426
B-Тексилборацикланы 287 сл.
Теллурацикланы 59
Теллуренилгалогениды 52
Теллуриды 56—58
Теллуриновые кислоты 53, 55
Теллуроксиды 57
Теллуролы 52
Теллурония соединения 58
Теллуроны 57, 58
Теллурорганические соединения 52 сл.
Тетрадекадиен-1,13 320
Тетраметиленсульфоксид 322
Тетрафенилтеллур 58, 59
Тиазолы, тетрагидро- 276
Тиогликолевая кислота 504
Тиодиселениды 39, 40
Тиоорганобораны 420 сл.
Тиоселенаты 40
Тиофенол 39
Триазаборадекалин 521
1,2,4-Триазины 49
Триптофан, эфир 283
Триселениды 34, 35
Трисилазан, нонаметил- 129
Трисиланы 212
Трифторметилфенилселеноний 30
Тропилийбромид 18

Углеводы, гидроборирование 325
Угольная кислота
селенопроизводные 46, 50
хлор-, эфиры 43
Уксусная кислота, бром- 428
Умбеллулон 328

Фенилаланин, эфир 283
Фенилселенийтригалогениды 25, 26
Фенилселеногликолевая кислота 40
Фенилселеноцианат, 4-нитро- 40
Фенилхлорметилселенид 19
Фенилцианамид 48
Фенол, 4-хлор- 339
Фенхон, селено- 45
Ферроцен 501
Флуорен 44
Флуоренселеноновая кислота 44
Формальдегид 434, 439
Фуран 146

Хинолины 331, 338
Хлорамин Т 57, 398
Хлоропрен 177
Холестадиен-5,25-ол-3 312
5α-Холестан, производные 16, 335
Холестены 16, 297
Холестенон 328
Хромоны 273

Цианамид 48
Циклобутан, бензо-, 3-триметилсилил- 157
Циклобутанкарбоновая кислота, 10-бром- 36
Циклогексадиен 297
Циклогексан, тозилокси- 345
Циклогександиол-1,2 112
Циклогексанон
реакции с боранами 307, 308
— — боратами 326, 327, 341, 342, 347
Циклогексанон (производные)
2-бром- 414
трет-бутил- 300, 478
2,6-дибром- 414
2-изопропил- 300
метил- 300, 347, 353
циклогексил- 300
этил- 300
Циклогексен 19, 212, 260 сл., 294, 304, 309, 459
1,4-дибутил- 261
1-метил- 100, 102, 304
оксид 14
3-хлор- 311
4-этенил- 297, 310
1-этил- 447, 449

Циклогексен-2-ол 14
Циклогексенон 307, 431
Циклогептан, бром- 344
Циклогептен 294, 304
Циклодекадиен-1,6 268
Циклодекатриен-1,5,9 280
Циклододекатриен-1,5,9 385
Циклононадиен-1,5 268
Циклооктадиены 268, 298, 311, 448
Циклооктан, бром- 344
Циклооктен 294
1-метил- 259, 448
Циклопентадиен, триметилсилил- 171
Циклопентан, тозилокси- 345
Циклопентанон
2-метил- 347
2-фенил- 300
2-циклогексил- 300
Циклопентатрион-1,2,4 325
Циклопентен 294, 304, 308
1-метил- 304, 312
3-метил- 260
3-хлор- 311
Циклопентенон 307
Циклопропан 505
дибензоилфенил- 24
1,1-дибром- 335
Циклопропен
винил- 304
метил- 444, 445, 459
Циклопропенон, дифенил- 433
Цистеин, селенопроизводное 14
Цистин, селенопроизводные 14
Цитроиеллол 311

Шиффа основания, восстановление 284

Эпоксисиланы 122, 161 сл., 196
Эпоксиды см. Оксираны
Этан
1,2-бис(дихлорборил)- 506
тетрабром- 334
тетранод- 334
Этандиол 516
Этанол 323
2-гидроселено- 13
трифенилсилил- 210
Этанселененовая кислота, 2-амино- 31
Этанселенол 34
2-амино- 13
Этен 212, 505
бис(триметилсилил)- 200
1-литий-1-метокси- 410
тетрациано- 170, 171
Этиламин 128
Этилен см. Этен

Ювабион 408
эпи- 408

ОБЩАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТОМ 6

СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА, КРЕМНИЯ И БОРА

Редактор
О. И. СЛУЦКИЙ
Художник
Н. В. НОСОВ
Технический редактор
Г. И. КОСАЧЕВА
Корректор
Т. В. СМИРНОВА

ИБ № 1593

Сдано в набор 16.06.83. Подп. в печать 19.01.84. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 34,0. Усл. кр.-отт. 34,0. Уч.-изд. л. 43,6. Тираж 15 000 экз. Зак. № 671. Цена 3 р. 60 к. Изд. № 2059а

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия» 107076, Москва, Стромынка, 21/2

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

Фотографировал Семенюченко Владимир
chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru

ОБЩАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

6