ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ВАСИЛЬЕВ

Леонид Сергеевич

1,2-ОКСА(АЗА)БОРИНАНЫ, -БОРЕПАНЫ, -БОРАГОМОАДАМАНТАНЫ И 1,2,3-ОКСАБОРАЗИНЫ. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
доктора химических наук

Научные консультанты: чл.-корр. АН СССР **Михайлов Борис Михайлович**
профессор, доктор химических наук **Дорохов Владимир Алексеевич**

Москва – 2016

Оглавление

Введение ……..…...5

Глава 1. **Гетероциклические соединения бора, содержащие фрагменты CBO и CBN в цикле** (литературный обзор)……10

1.1. 1,2-Оксабороланы ……10

1.2. 1,2-Азаборолидины ……..…16

1.3. 1,2-Оксаборинаны и 1,2-оксаборепаны ……..……21

1.4. 1,2-Азаборинаны и 1,2-азаборепаны ……..…23

1.5. 1,2,3-Оксаборазины с координационной B←N связью и делокализованной системой π-электронов ……31

1.6. Хелаты бора на основе β-аминовинилкетонов (енаминонов) ……..32

1.7. β-Дикетиминаты бора ……..43

Глава 2. Синтез 1,2-окса(аза)борацикланов (обсуждение результатов)….52

2.1. Гидроборирование 1,3-бутадиена ……...53

2.2. Синтез бутан-1,4-диборных и аза-борациклических соединений……60

2.3. Бромирование 1-алкилбороланов и синтез δ-бромбутилборанов……63

2.4. 1,2-Окса- и 1,2-азаборинаны …….....69

2.5. δ-Замещенные бутилбораны. Внутримолекулярная координация в δ-диалкиламинобутилборных соединениях ……75

2.6. 1,2-Окса- и 1,2-азаборепаны ……85

Глава 3. Синтез окса(аза)-гетероциклов бора из 1-бораадамантана…...105

3.1. Бромирование 1-бораадамантана ……..106

3.2. Перегруппировка Маттесона-Пасто. Синтез производных 3-борабицикло[4.3.1]деканов ……115

3.3. Синтез 4,4-диметил-3-борагомоадамантана и 4,4-диметилгомоадамантан-3-ола ……..122

Глава 4. Шестичленные 1,2,3-оксаборазины с координационной B←N связью и делокализованной системой π-электронов……..125

4.1. Синтез Cl_3C- и F_3C-замещенных β-аминовинилкетонов (АВК)…….125

4.2. Дифенилборные хелаты АВК, содержащих Cl_3C- и F_3C-группы……...127

4.3. Дифенилборные комплексы 2-имино-5,5,5-тригалогенпент-3-енов (дииминаты бора) …….…129

4.4. 4-Гидрокси-2-тригалогенметилпиридины ……..132

4.5. CF_3-Содержащие 4-амино(алкиламино)пиридины и 1,6-нафтиридины ……..134

4.6. Дифенилборные комплексы 4-амино-4(-пиридил)-бут-3-ен-2-она……143

4.7. Хелатный синтез 2,2`-бипиридин-4она ……150

4.8. Синтез трифторацетимидоильных производных алкиламино-(амино)винилкетонов – новых потенциальных реагентов гетероциклического синтеза ……..152

4.9. Синтез 5-метил-4-трифторметилпиридо[4,3-*d*]пиримидина и его 1,4-дигидропроизводных …….....157

Глава 5. Экспериментальная часть……...162

5.1. Синтезы борорганических соединений на основе продуктов гидроборирования 1,3-бутадиенов ……...166

5.2. Бромирование 1-алкилбороланов. Синтез δ-замещенных бутилборанов ……..172

5.3. Получение 1,2-окса(аза)борананов и δ-диалкиламинобутилборанов…178

5.4 . 1,2-Окса- и 1,2-азаборепаны ……..186

5.5. Бромирование 1-борадамантана. Синтез 7-замещенных 3-борабицикло[3.3.1]нонана, окса- и азаборагомоадамантана ……..192

5.6. Скелетная перегруппировка замещенных 3-борабицикло[3.3.1]нонана в 3-борабицикло[4.3.1]декановую систему ……199

5.7. Синтез 4,4-диметил-3-борагомоадамантана и 4,4-диметилгомоадамантан-3-ола ……209

5.8. Синтез $CF_3(CCl_3)$-замещенных β-аминовинилкетонов и дифенилборных хелатов ……211

5.9. Синтез производных 2-трифтор(трихлор)-пиридинов и 1,6-нафтиридин-4(1*H*)-онов ……..222

5.10. Дифенилборные хелаты β-аминовинилкетонов и дикетонов,

содержащих пиридиновое кольцо. Синтез
2,2`-бипиридин-4-она ……228
5.11. Синтез CF_3-ацетимидоильных производных
алкиламино(амино)винилкетонов ……...231
5.12. Получение производных 4-трифторметилпиримидинов,
5-метил-4-трифторметилпиридо[4.3-*d*]пиримидинов и их
1,4-дигидропроизводных ……233
Основные результаты и выводы ……239
Список литературы……241
Приложение …….. …….. 271

ВВЕДЕНИЕ

С середины прошлого века наблюдается бурное развитие химии бора, что было связано с важными практическими аспектами применения соединений бора в начале в ядерной физике, затем как высокоэнергетическое топливо (бороводороды), а также в медицине (противоопухолевые препараты и нейтронозахватывающая терапия). Введение понятия о многоцентровых связях в бороводородах было важным вкладом в теорию строения молекул. Три Нобелевские премии по бору свидетельствуют о важности этих исследований в новой области органической химии. За этот период было открыто множество оригинальных реакций, что позволило разработать новые, перспективные методы синтеза разнообразных классов соединений бора, где важную роль сыграли работы, выполненные в ИОХ РАН под руководством Б.М.Михайлова. В последние годы возрос интерес к гетероциклическим соединениям бора, содержащим фрагмент C-B-N(O)-окса(аза)борацикланам. На их основе получены препараты против вируса гепатита С. Актуальными стали шестичленные 1,2-дигидроазоборины, которые, как было найдено, обладают ароматическими свойствами. Среди 1,2,3-оксаборазинов особый интерес представляют четырехкоординированные соединения бора, которые в большинстве своем устойчивы на воздухе, что стимулирует поиск путей их практического использования. Среди этих соединений найдены высокоэффективные антивирусные, антикокцидиальные, противораковые вещества, сокатализаторы полимеризации аминоолефинов, а также новый класс флуоресцентных соединений которые уже используются в качестве ячеек солнечных батарей, молекулярных зондов в фотодинамической терапии и как лазерные красители. В этой связи разработка методов синтеза и изучение свойств гетероциклических соединений бора 1,2-окса(аза)борацикланов а также четырехкоординированных шестичленных соединений бора и поиск путей их применения в препаративной органической химии является актуальной задачей. К началу нашей работы (за исключением конденсированных с ароматическим кольцом) шестичленные 1,2-окса(аза)боринаны и семичленные

окса(аза)борепаны практически не были известны. Эта работа была начата в ИОХ АН СССР под руководством член-корр. АН СССР Б.М.Михайлова, а затем продолжена под руководством профессора В.А.Дорохова.

Целью исследования являются:

1) разработка методов синтеза 1,2-окса(аза)боринанов и -борепанов и изучение их свойств. Для этого предусматривалось использовать гидроборирование бутадиена-1,3, гидрокси(оксо)- и бромолефинов.

2) исследование бромирования 1-бороадамантана и использование продуктов реакции для синтеза окса(аза)гомоадамантанов.

3) получение CF_3-содержащих β-аминовинилкетонов, у которых CF_3- и NH_2-группы находятся у одного атома углерода, синтез на их основе дифенилборных комплексов.

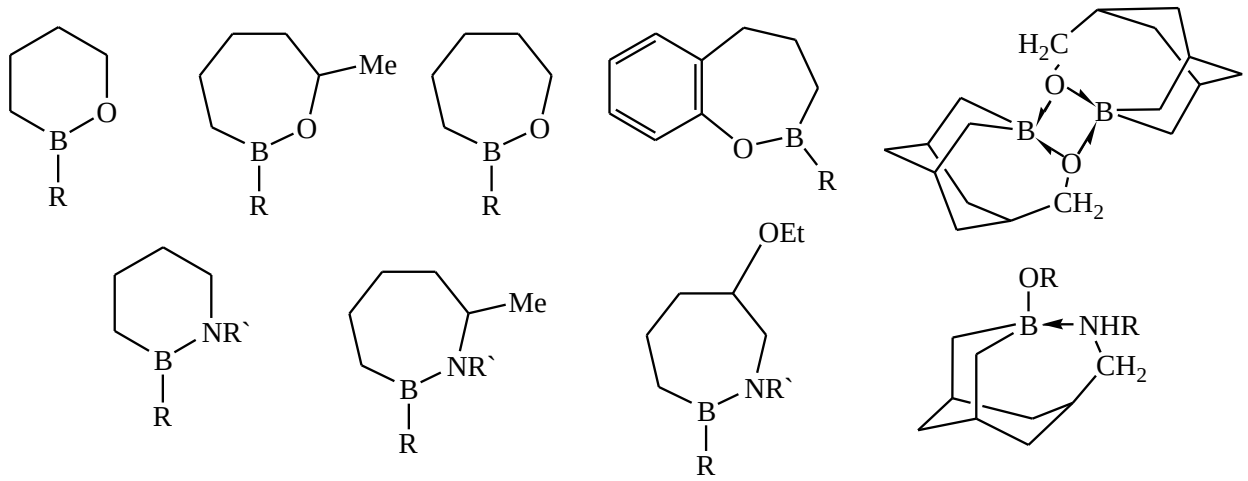
4) разработка методологии хелатного синтеза функционализованных CF_3-содержащих моно- и бициклических N-гетероциклов на основе дифенилборных комплексов.

В первой главе представлен литературный обзор по синтезу 1,2-окса(аза)бороланов, -боринанов и -борепанов а также 1,2-азаборинов. Рассмотрены также ненасыщенные циклические борные хелаты со связью B←N. Во второй, третьей и четвертой главах обсуждаются результаты наших исследований.

Во второй главе приводятся данные по гидроборированию 1,3-бутадиена. Несмотря на образование сложной смеси изомеров, удалось разработать простой метод выделения бутан-1,4-диборных соединений и получить разнообразные их производные, в том числе азадиборацикланы и 1-алкилбороланы. Исследовано бромирование пиридинатов 1-алкилбороланов, что позволило получить ранее неизвестные δ-бромбутилборные соединения. Взаимодействием последних с водным KOH или первичными аминами были получены 1,2-окса(аза)боринаны. Вторичные амины образуют соответствующие δ-диалкиламинобутилбораны, которые представляют собой равновесную смесь циклической (с координационной связью B←N) и открытой

форм, причем этот процесс протекает со скоростью $>10^3$/сек. Определены ΔH и ΔS этого процесса. В этой же главе описаны методы синтеза 1,2-окса(аза)борепанов и исследованы их свойства по отношению к спиртам и аминам. Определены значения ΔH и ΔS комплексов 1,2-оксаборацикланов с аминами.

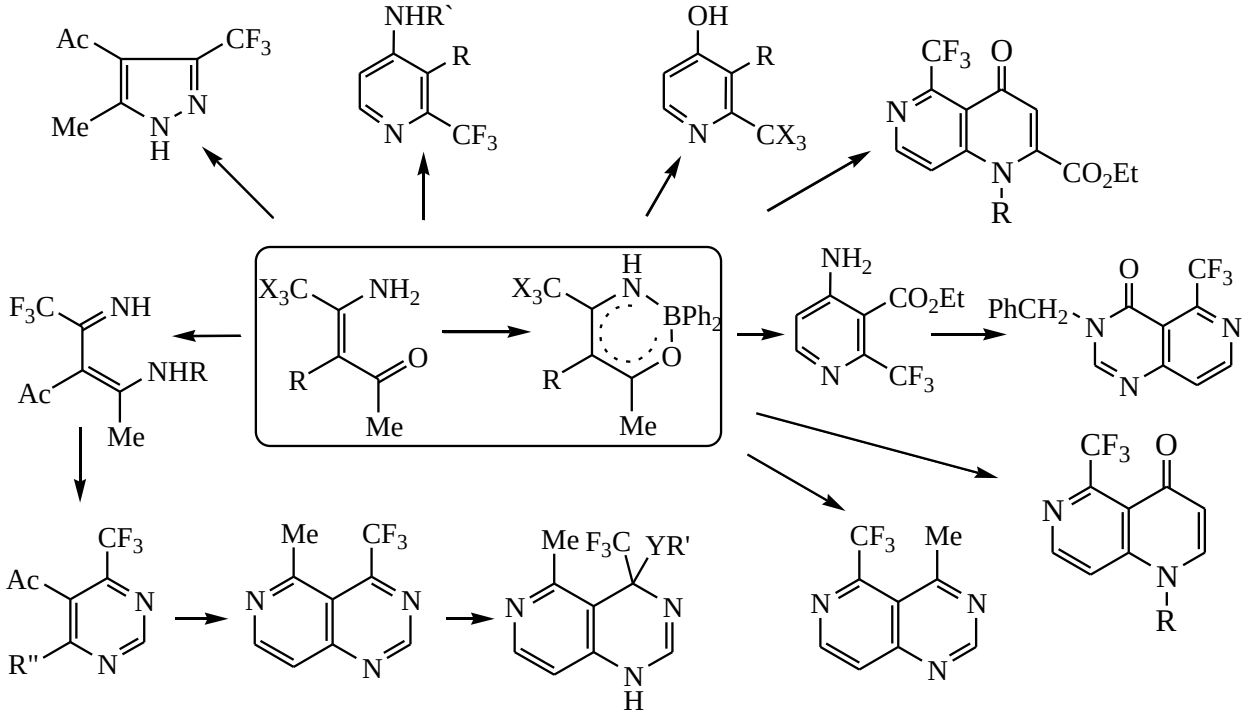
Третья глава посвящена синтезу окса(аза)борагомоадамантановых структур, причем для этого использовался 7-бромметил-3-борабицикло[3.3.1]нонан, полученный в результате бромирования 1-бораадамантана. Найдено что синтезированный 4,3-оксаборагомоадамантан существует в димерной форме и все четыре B-O связи в нем равноценны и являются полукоординационными, причем атом кислорода, который принимает участие в координации с атомом бора, находится не в sp^3 а в sp^2-гибридизации. Открыта скелетная перегруппировка 3-изопропенильных производных 3-борабицикло[3.3.1]нонанов под действием спиртов в присутствии каталитических количеств минеральных кислот в борабицикло[4.3.1]декановую систему. Разработан метод синтеза 4,4-диметил-3-борагомоадамантана, из которого получен ранее неизвестный 4,4-диметилгомоадамантан-3-ол. Таким образом, получены ранее неизвестные 1,2-окса(аза)боринаны, -борепаны и окса(аза)гомоадамантановые структуры.



R = H, алкил, алкоксил.

В четвертой главе рассматриваются методы синтеза шестичленных дифенилборных хелатов на основе β-аминовинилкетонов, содержащих $CF_3(CCl_3)$ и NH_2-группы у одного атома углерода. Установлено, что в результате комплексообразования резко меняются химические свойства лигандов: упрочняются CX_3- и Ac-группы по отношению к нуклеофильным реагентам и, наоборот, активируются C=O группа борсодержащего кольца по отношению к аминам, а Me-группа ацетила, связанная с циклом, в очень мягких условиях реагирует с ДМА ДМФА. Используя эти новые свойства хелатированных лигандов, удалось разработать простые методы синтеза разнообразных ранее неизвестных CF_3-содержащих моно- и бициклических N-гетероциклов, таких как 4-амино(гидрокси)пиридины, в том числе 4-амино(гидрокси)никотиновые кислоты, пиразолы, 1,6-нафтиридин-4-оны.

С применением методологии хелатного синтеза из 2-цианопиридина и ацетилацетона через дифенилборный комплекс был получен 2,2`-бипиридин-4-он, обладающий высокой комплексообразующей способностью. Установлено, что реакция дифенилборного хелата 4-амино-3-ацетил-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-она с первичными аминами протекает в две стадии. Нам удалось остановить эту реакцию на первой стадии и получить ранее неизвестные 4-алкиламино(амино)-3-трифторацетимидоилпент-3-ен-2-оны – новые потенциальные реагенты гетероциклического синтеза. На их основе получены CF_3-содержащие пиримидины, пиридо[4.3-*d*]пиримидины, а также их 1,4-дигидропроизводные. Таким образом, внесен существенный вклад в химию CF_3-содержащих моно- и бициклических гетероциклов.



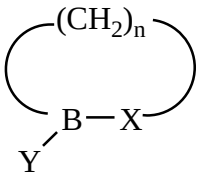
R = H, Ac, EtO_2C, R'= H, алкил; R"= Me, $Me_2NCH{=}CH$; X = F, Cl; Y = O, NH

Пятая глава – экспериментальная часть. В ней приводятся методики синтеза полученных в работе соединений, константы, данные элементных анализов, а также спектральные характеристики.

Глава 1. Гетероциклические соединения бора, содержащие фрагменты CBO и CBN в цикле.

(Литературный обзор)

В данном обзоре будут рассмотрены гетероциклы общей формулы:

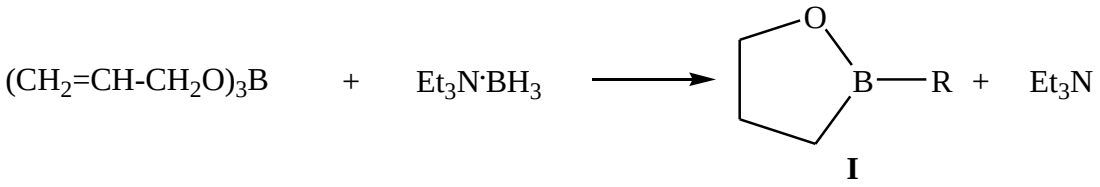


n = 3-5;
X = O, N;
Y = Alk, OAlk, Cl, NH_2

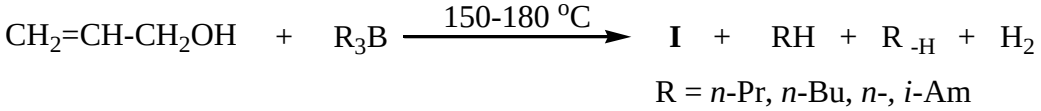
Трех- или четырехчленные циклы с такими фрагментами пока неизвестны. Пятичленные циклы – 1,2-окса- и 1,2-азабороланы – являются первыми членами этого ряда.

1.1 1,2-Оксабороланы.

Впервые схема получения 2-алкил-1,2-оксабороланов (I) была предложена Кёстером [1] в 1960 г.



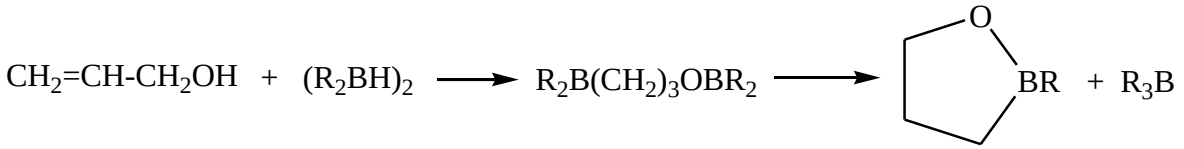
Однако, кроме этой схемы, никаких условий реакции, ни одного представителя этого класса, ни в этой статье, ни позднее не были описаны. Лишь в 1964 г. Михайловым и Дороховым [2,3] при действии аллилового спирта (или аллилоксидиалкилборанов) на триалкилбораны были получены и охарактеризованы первые представители 2-алкил-1,2-оксабороланов.



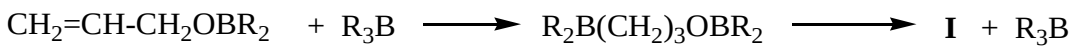
R = *n*-Pr, *n*-Bu, *n*-, *i*-Am

Реакция сводится к промежуточному образованию из триалкилборанов тетраалкилдиборанов, которые и реагируют с аллиловым спиртом.

И действительно, 1,2-оксабороланы образуются при действии тетраалкилдиборанов на аллиловый спирт в соотношении 1:1 [3].

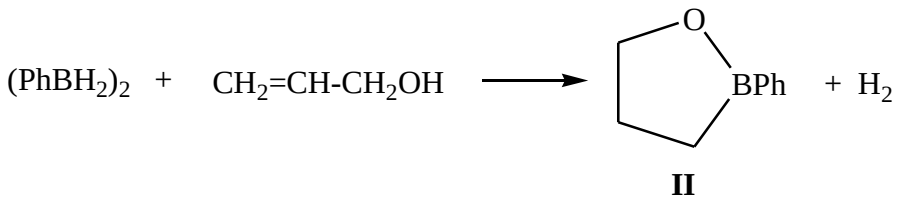


Аллиловый эфир диалкилборной кислоты при нагревании с триалкилборанами также превращается в 1,2-оксаборолан, при этом снова регенерируется триалкилборан.



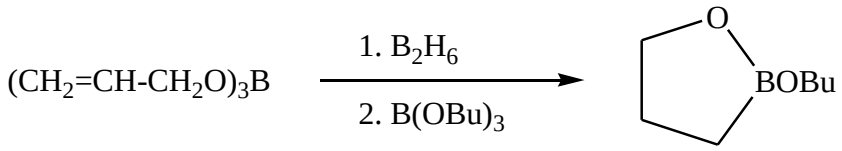
Поэтому данную реакцию можно провести в присутствии лишь каталитических количеств триалкилборана [2,3].

Взаимодействием аллилового спирта с дифенилдибораном был получен 2-фенил-1,2-оксаборолан (**II**) [4].



Значительно позднее в реакции с аллиловым спиртом (или аллилортоборатом) вместо тетраалкилдиборанов было предложено использовать олефин и комплекс борана с диметилсульфидом [5].

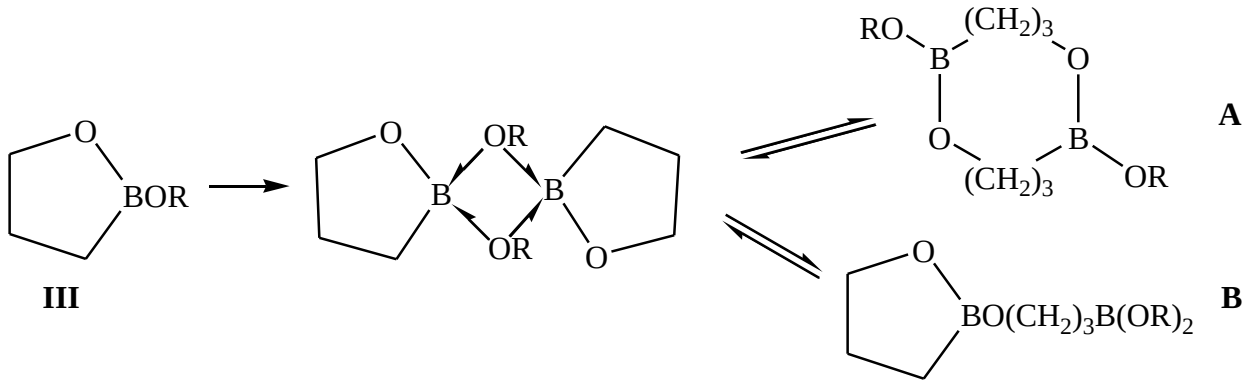
2-*н*-Бутокси-1,2-оксаборолан (**III**) был получен действием диборана на избыток триаллилбората (или аллилового спирта) и последующим нагреванием с трибутилборатом [6].



III

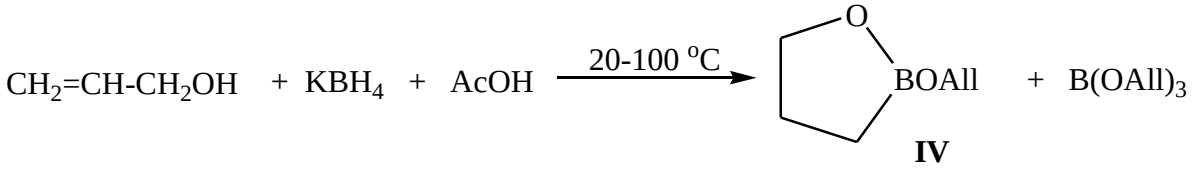
С помощью обменных реакций были получены другие производные 1,2-оксабороланов.

На основании данных ИК-спектров авторы предполагают, что 2-алкокси-1,2-оксабороланы частично ассоциированы [4]. Однако, возможно и другое объяснение, связанное с участием B-OR групп в обменных реакциях [7,8], приводящих к образованию соединений **A** и **B** (а возможно и линейных полимеров). При перегонке же 2-алкокси-1,2-оксабороланы отгоняются как наиболее низкокипящие и сдвигают эти равновесные процессы в сторону образования соединения **III** [9].



III

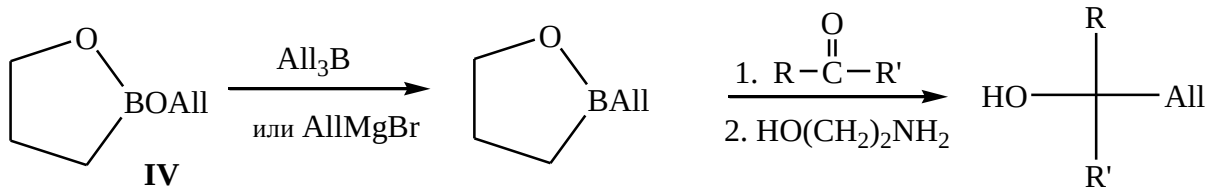
Вейк с сотрудниками [10,11] синтезировали 2-алллилокси-1,2-оксаборолан (**IV**) с умеренным выходом (31-37%) из аллилового спирта, причём в качестве источника диборана были выбраны KBH_4 и AcOH.



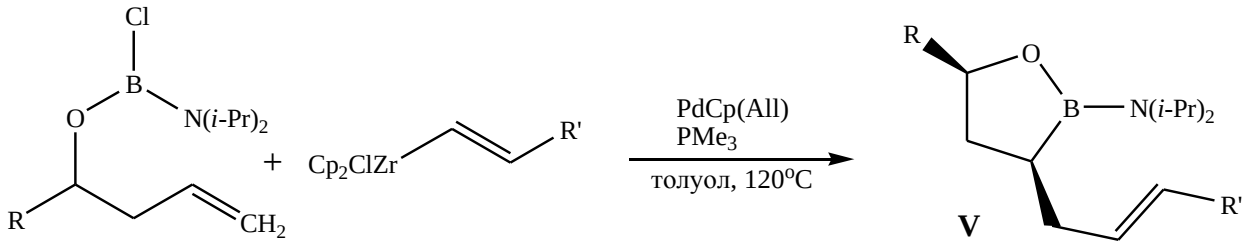
IV

Оксаборолан (**IV**) был использован для синтеза различных 2-хлор-, 2-амино-, 2-алкил-, 2-H и других производных **IV**.

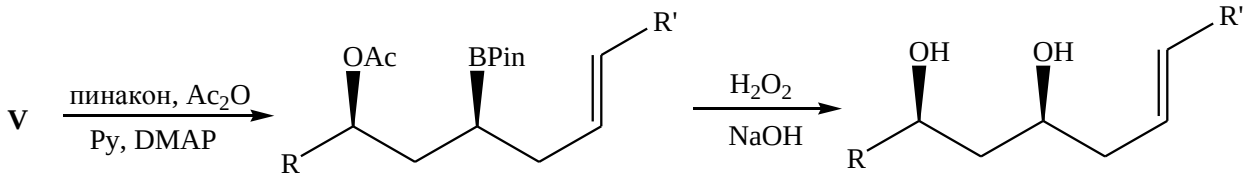
Позднее, полученный 2-аллил-1,2-оксаборолан был введён в реакции с альдегидами и кетонами для синтеза моноаллиловых спиртов [12]. Однако никаких преимуществ перед триаллилбораном не было отмечено.



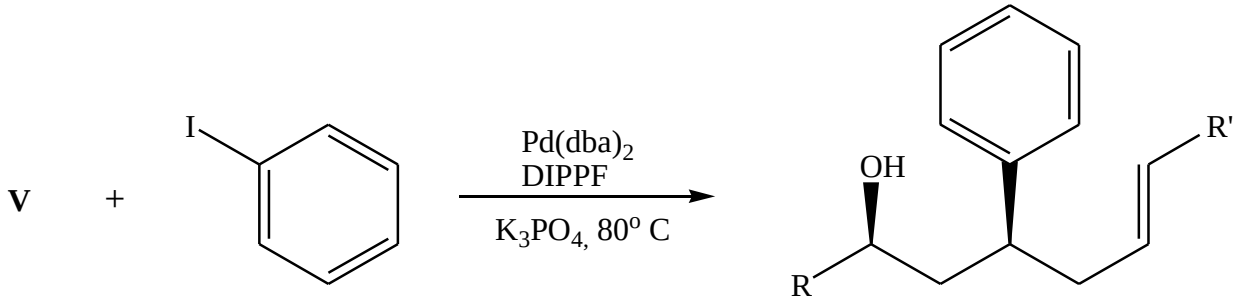
Недавно [13] в присутствии палладиевых катализаторов удалось присоединить хлор-(диизопропиламино)борные эфиры гомоаллиловых спиртов к алкенилциркониевым реагентам, при этом образуются *цис*-3,5-дизамещенные 2-изопропиламино-1,2-оксабороланы **V**.



Последние были использованы для синтеза соответствующих *цис*-диолов.



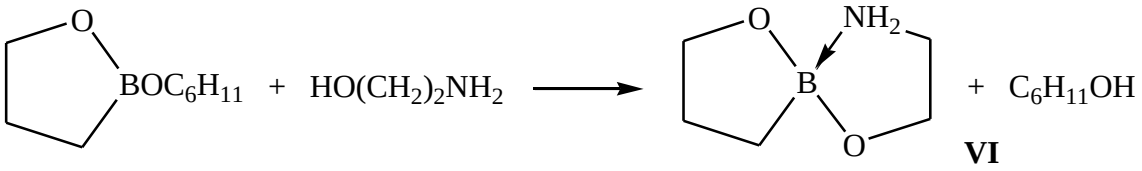
Оксаборолан **V** был также введен в реакцию кросс-сочетания с иодбензолом в присутствии палладиевого катализатора и диизопропилфосфиноферроцена (DIPPF), при этом сохраняется стереоселективность углеродных атомов.



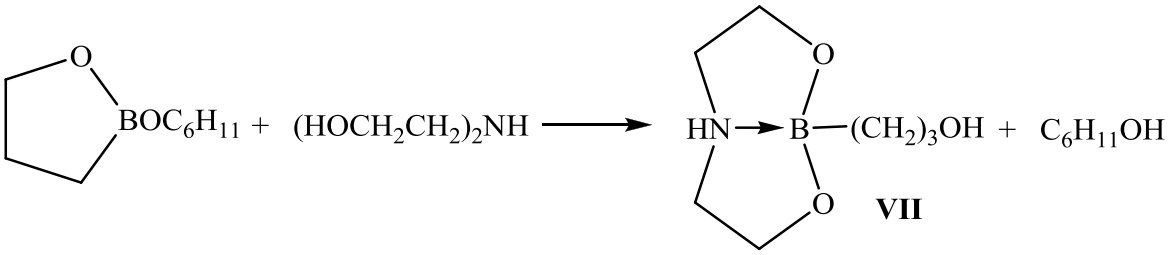
Циклическая напряжённая пятичленная структура 1,2-оксабороланов благоприятствует их повышенной комплексообразующей способности.

Так, 2-*н*-бутил-1,2-оксаборолан образует кристаллические комплексы с Me_2NH и пиперидином [4,6].

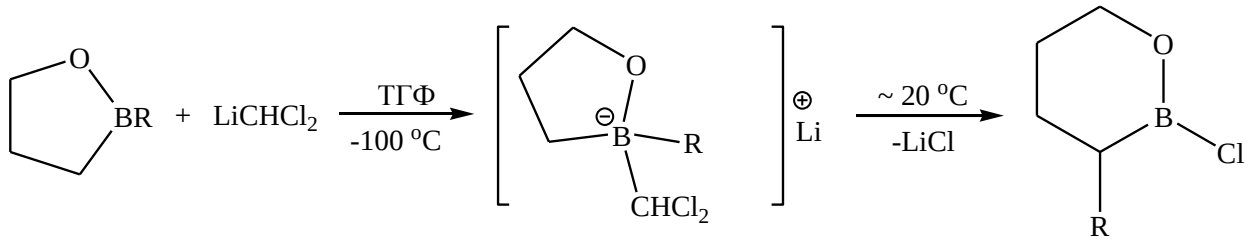
При действии этаноламина на 2-циклогексилокси-1,2-оксаборолан происходит разрыв экзоциклической B-O-связи и образуется внутрикомплексный эфир (**VI**) [6].

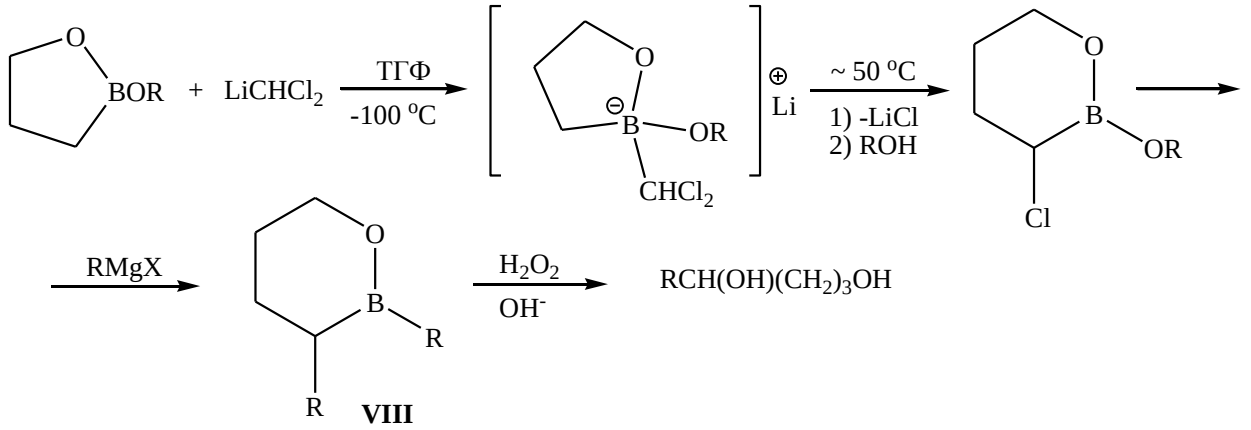


При действии диэтаноламина происходит раскрытие и эндоциклической B-O-связи с образованием комплекса (**VII**).



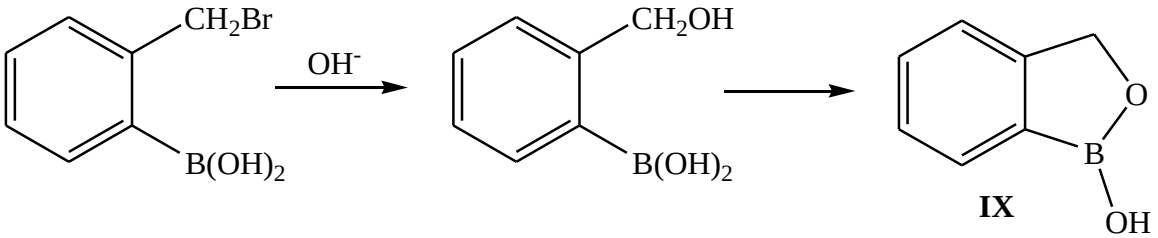
Используя открытую Маттесоном [14] реакцию $LiC(R)Cl_2$ с эфирами алкилборных кислот, Вейк с сотр. [15,16] применили её для расширения бороланового цикла до шестичленного – боринанового.



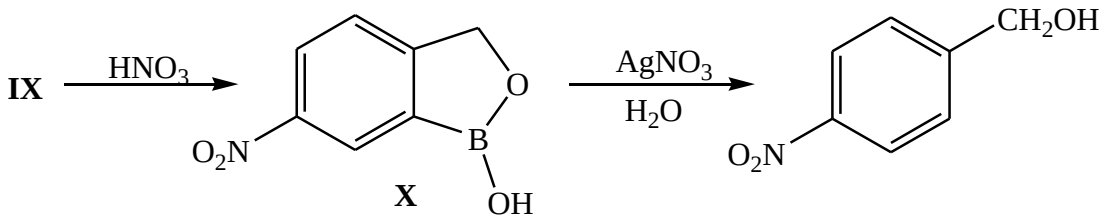


При окислении **VIII** H_2O_2 были получены алкан-1,4-диолы, и этот процесс можно рассматривать как новый метод синтеза алкан-1,4-диолов из аллилового спирта.

1,2-Оксаборолан, конденсированный с бензольным кольцом («боронафталид») был получен независимо друг от друга Торсселем [17] и Снайдером с сотрудниками [18,19] в результате гидролиза *о*-бромметилфенилборной кислоты.

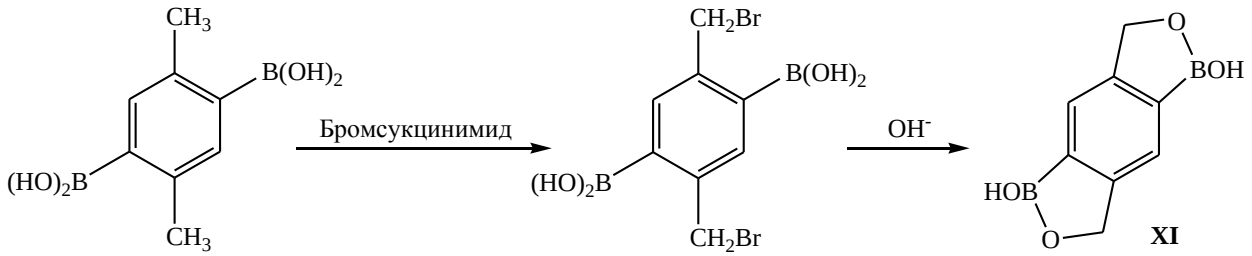


Это соединение оказалось очень стабильным и не претерпевало изменений при действии соляной кислоты или $SOCl_2$, а при взаимодействии с дымящей HNO_3 происходило нитрование в бензольное кольцо и образование соединения **X**, при деборировании которого под действием $AgNO_3$ был получен *п*-нитробензиловый спирт.



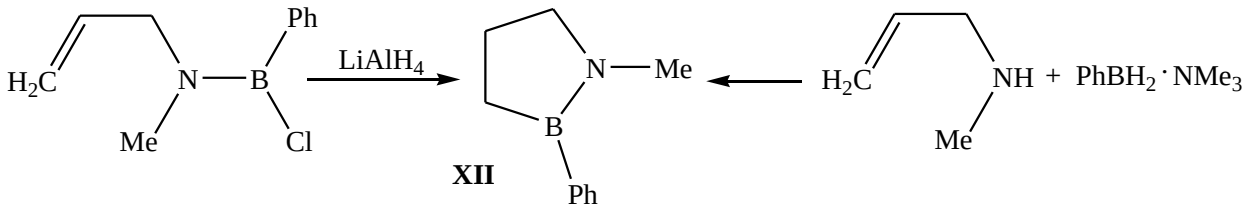
Из “боронафталида” **IX** были получены также различные алкильные, алкоксильные, хлорпроизводные [20].

Из 1,4-ксилилен-2,5-диборной кислоты действием бромсукцинимидом и последующим гидролизом был получен боролан (**XI**) [21].

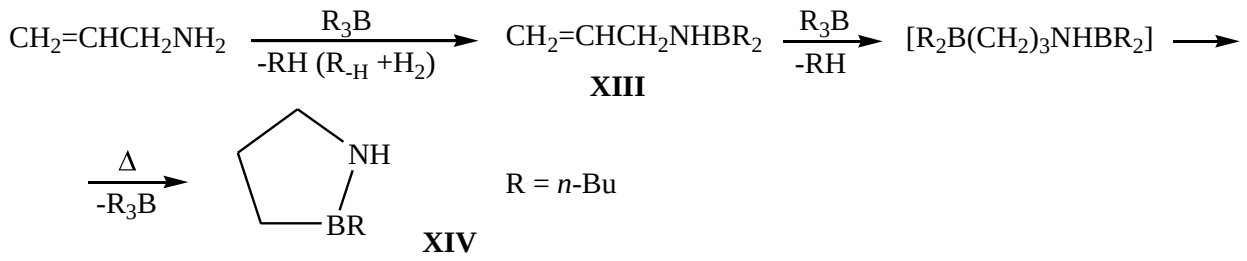


1.2. 1,2-Азаборолидины.

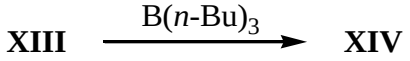
Впервые 1-метил-1,2-азаборолидин (**XII**) с умеренным выходом (36-39%) был получен Уайтом [22] реакцией фенил-(N-метил-N-аллиламино)хлорборана с $LiAlH_4$ или гидроборированием N-метил-N-аллиламина комплексом $PhBH_2 \cdot NMe_3$.



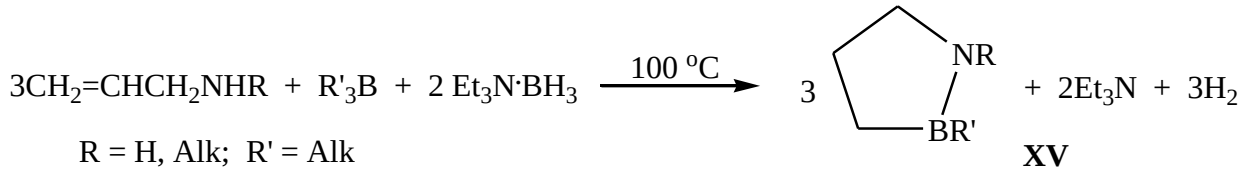
Одновременно с Уайтом, Михайловым и Дороховым с сотрудниками [3,23] взаимодействим аллиламина с три-*н*-бутилбораном был синтезирован 2-*н*-бутил-1,2-азаборолидин (**XIV**).



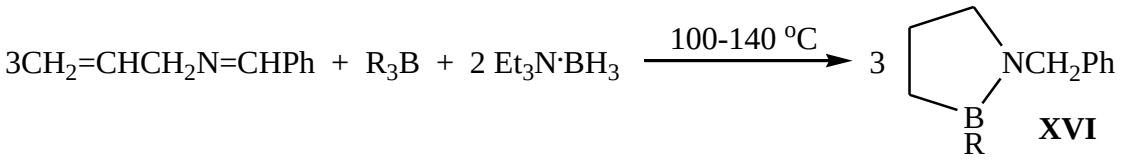
Поскольку R_3B возвращается на второй стадии реакции, то ими был разработан способ получения азаборолидина **XIV** непосредственно из **XIII** и каталитических количеств три-*н*-бутилборана [3].



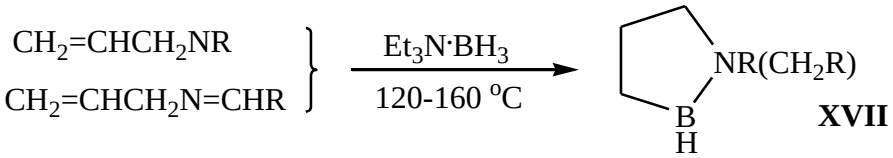
В дальнейшем Михайловым, Дороховым с сотрудниками был разработан целый ряд методов синтеза разнообразных 1,2-азаборолидинов. Так, прибавлением аллиламина или его замещенных к нагретой до 100° С смеси триалкилборана и триэтиламинборана были синтезированы 2-алкил- и 1,2-диалкил-1,2-азаборолидины (**XV**) [24,25].



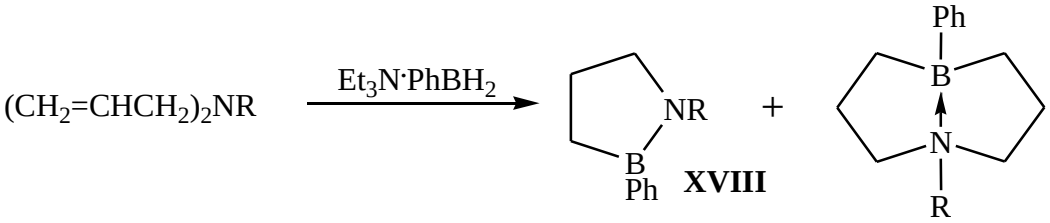
Гидроборированием смесью R_3B и $BH_3{\cdot}NEt_3$ азометиновых соединений, полученных из аллиламина и бензальдегида получены 2-алкил-1-бензил-1,2-азаборолидины (**XVI**) [24].



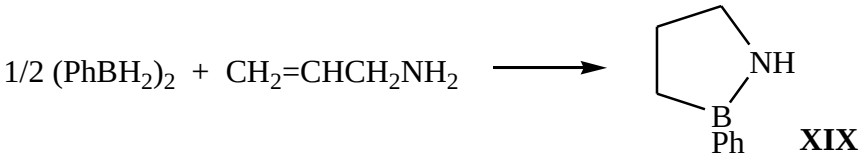
Если же замещенные аллиламина или азометиновые соединения гидроборировать триэтиламинбораном в отсутствии R_3B, то образуются незамещенные по бору азаборолидины (**XVII**) [25].



При взаимодействии замещенных диаллиламина с $PhBH_2 \cdot NEt_3$ Балтером с низкими выходами (22-31%) были получены 1-алкил-2-фенил-1,2-азаборолидины (**XVIII**) наряду с 1-алкил-5-фенил-1-аза-5-борабицикло[3.3.0]октанами [26,27].

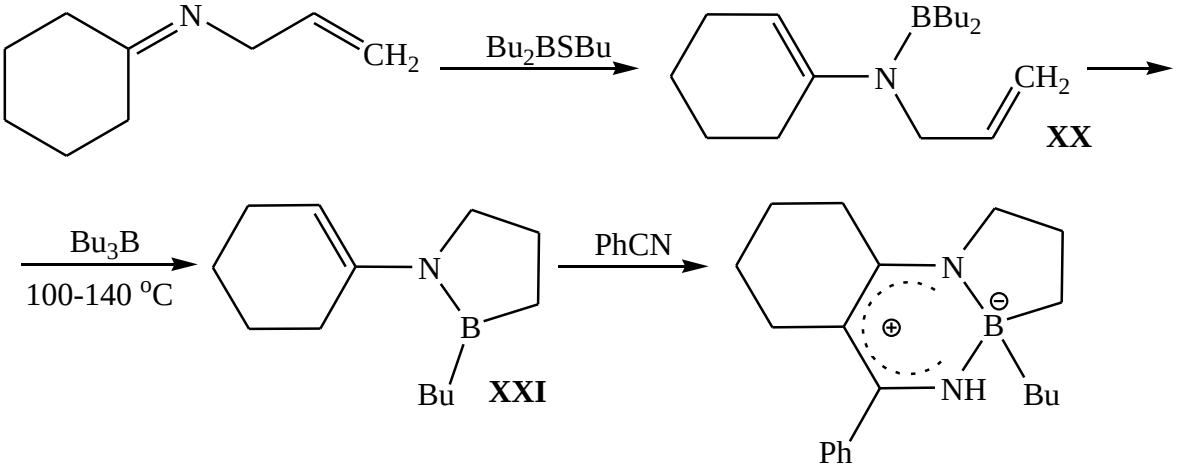


При гидроборировании аллиламина дифенилдибораном был синтезирован 2-фенил-1,2-азаборолидин (**XIX**) [24].

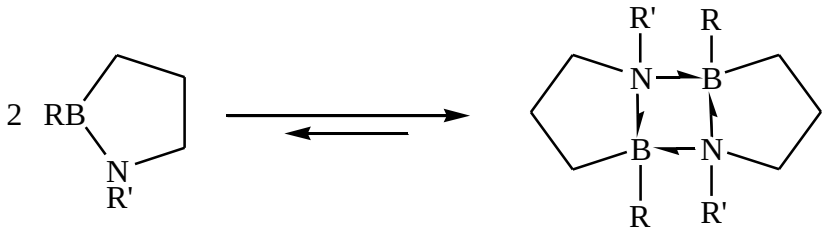


Ди-*н*-бутил-(N-аллил-N-циклогекс-1-енил)аминоборан (**XX**), полученный из Bu_2BSBu и N-аллилциклогексалиденамина [28], циклизуется при нагревании с Bu_3B в 2-*н*.-бутил-1-(циклогекс-1-енил)-1,2-азаборолидин (**XXI**), который

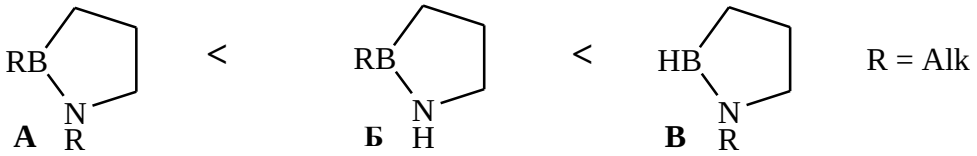
реагирует при нагревании с бензонитрилом с образованием 1-(2-бензимидоилциклогекс-1-енил)-2-*н*.-бутил-1,2-азаборолидина [31].



Пятичленный цикл 1,2-азаборолидинов способствует димеризации этих соединений за счет вакантной орбитали у атома бора и свободной пары электронов у атома N соседней молекулы.



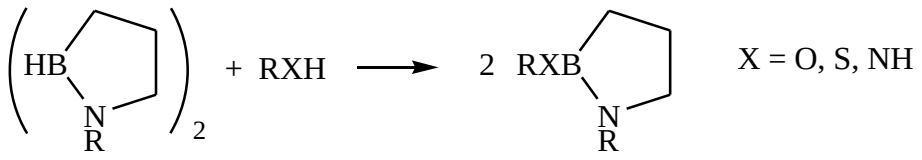
Этот процесс равновесный и зависит как от температуры, так и от заместителей при атомах B и N. По склонности к димеризации 1,2-азаборолидины можно расположить в следующий ряд [24]:



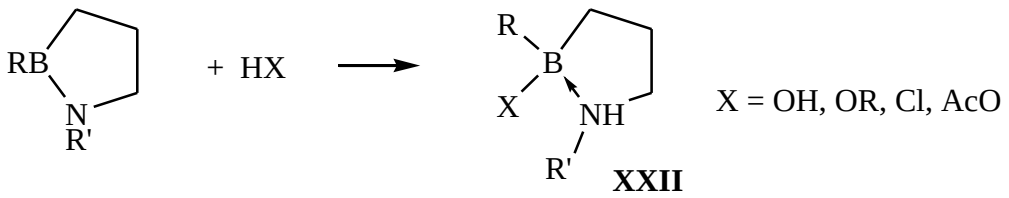
Соединения **А** – мономерные, структуры **Б** обычно являются смесью димер-мономер, а **В** – димеры.

Последние относительно устойчивы к влаге воздуха и при комнатной температуре не реагируют со спиртами и водой, хотя при нагревании 80-100° C

они вступают в реакцию, при этом образуются соответствующие производные 1,2-азаборолидинов,

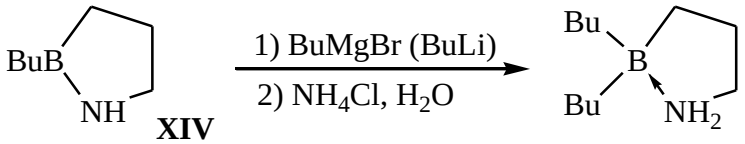


в то время как, 2-алкил-1,2-азаборолидины образуют внутрикомплексные соединения (**XXII**).



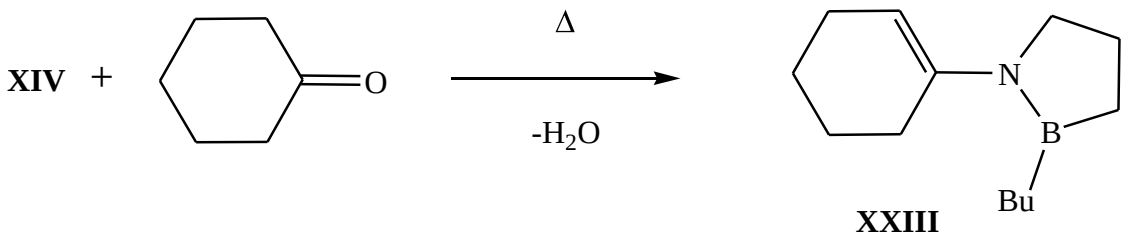
XXII

При действии BuMgBr или BuLi на 2-*н*.-бутил-1,2-азаборолидин с последующим гидролизом было получено внутрикомплексное соединение – γ-аминопропил-(дибутил)боран [30].



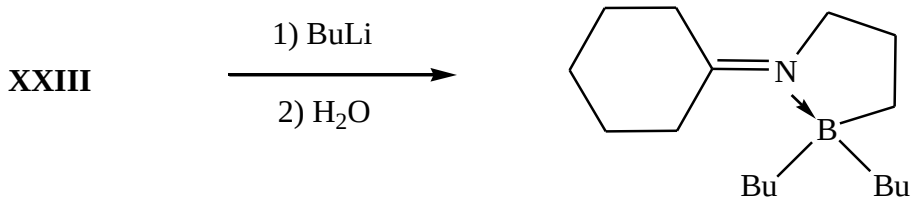
XIV

Необычно протекает реакция азаборолидина **XIV** с циклогексаноном, которая приводит к образованию 1-циклогекс-1-енил-(2-бутил)-1,2-азаборолидина (**XXIII**) [31].

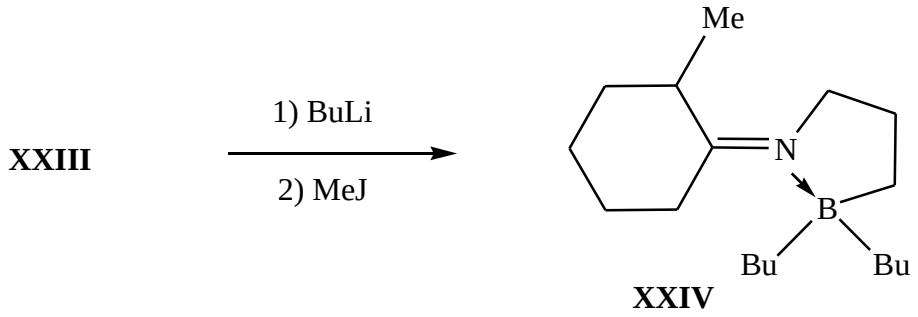


XXIII

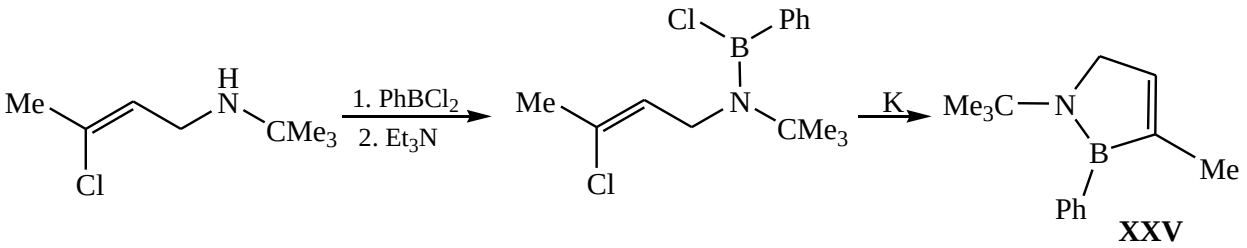
Последний аналогично соединению **XIV** реагирует с бутиллитием и после гидролиза образует внутрикомплексное соединение – (N-циклогексилиден-γ-аминопропил)-дибутилборан.



Если же промежуточное литиевое соединение, образующееся при действии бутиллития на вещество (**XXIII**), не подвергать гидролизу, а обрабатывать MeI, то удаётся получить внутрикомплекснок соединение (**XXIV**), т.е. провести алкилирование циклогексанового кольца.



1-*Трет.*-бутил-3-метил-2-фенил-3,4-дегидро-1,2-азаборолидин (**XXV**) [32] (Δ^3-1,2-азаборолин) был получен Шульцем с 22% выходом циклизацией [(N-*трет*-бутил)-3-метил-3-хлораллиламино]фенил-(хлор)борана под действием калия.

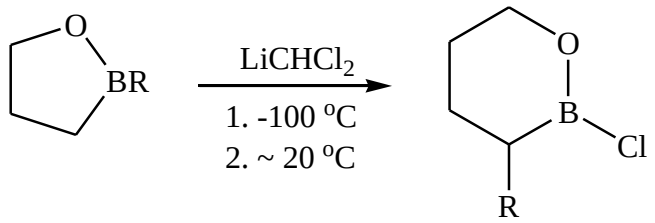


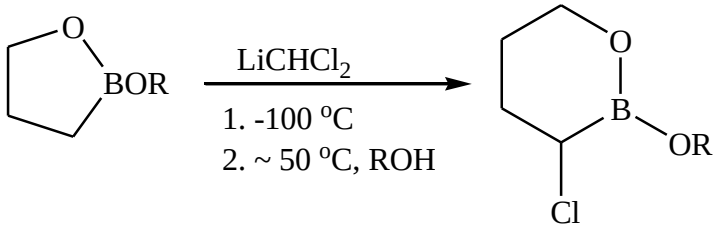
Это соединение позднее было использовано для синтеза шестичленного 1,2-дигидро-1,2-азаборина.

1.3. 1,2-Оксаборинаны и 1,2-оксаборепаны.

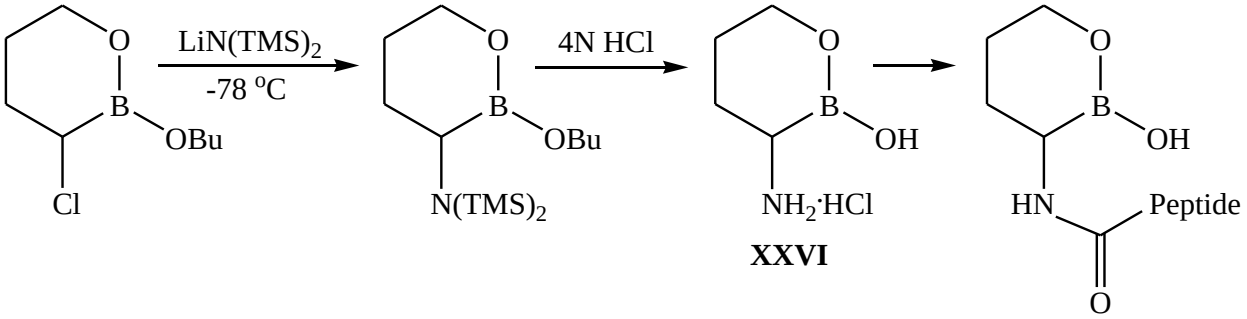
К началу нашей работы эти соединения не были известны.

Как уже было отмечено выше, лишь в 1987 году Вейк с сотрудниками [15] получили 2-хлор- и 2-алкокси-1,2-оксаборинаны действием $LiCHCl_2$ на соответствующие 1,2-оксабороланы.



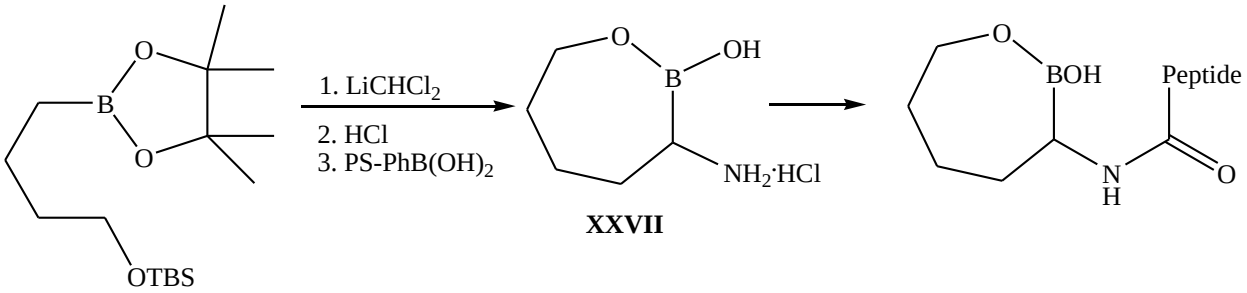


Совсем недавно [53] 2-бутокси-3-хлор-1,2-оксаборинан был использован для синтеза 3-амино-2-гидрокси-1,2-оксаборинана (**XXVI**).



XXVI

Подобно был получен и 3-амино-2-гидрокси-1,2-оксаборепан (**XXVII**).

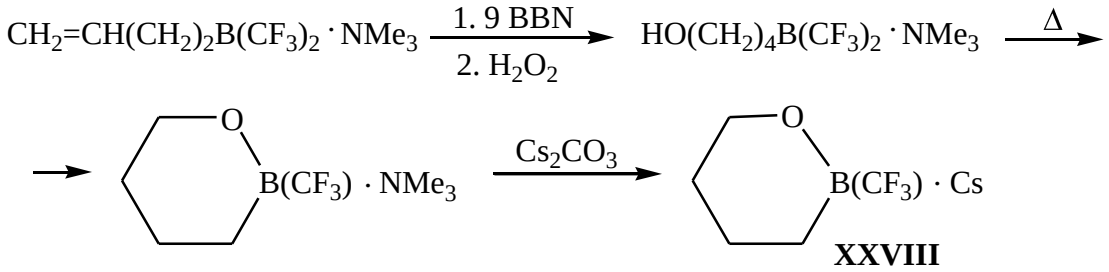


XXVII

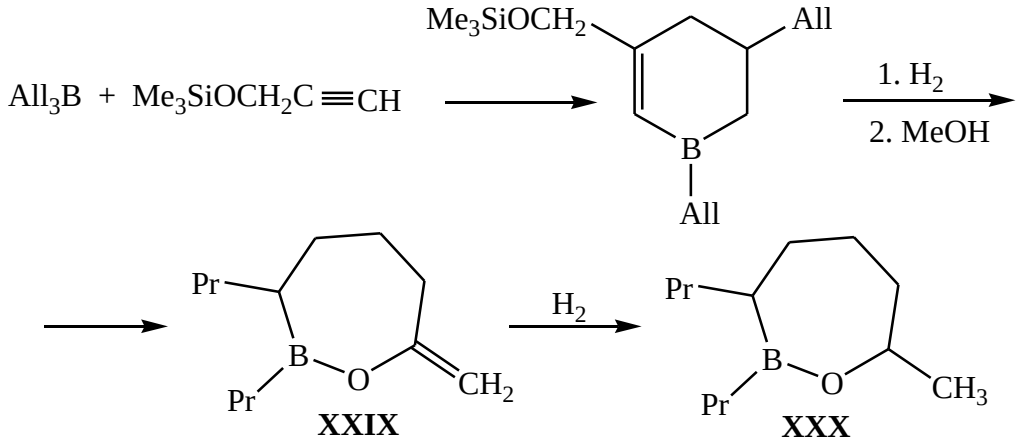
3-Аминозамещённые 1,2-оксиборинан **XXVI** и 1,2-оксиборепан **XXVII**, а также 3-амино-1,2-оксаболан были встроены в пептидную цепочку, и было найдено, что такие соединения являются ингибиторами NS3/4A сериновой

протеазы вируса гепатита С и приводят к блокированию размножения этого вируса [53].

Гидроборированием триметиламинного комплекса ди-(трифторметил)бут-3-енилборана с помощью 9-BBN, последующего окисления H_2O_2 и нагреванием продукта реакции при 140° С был получен 1,2-оксаборинан, выделенный в виде Cs-соли (**XXVIII**) [33].

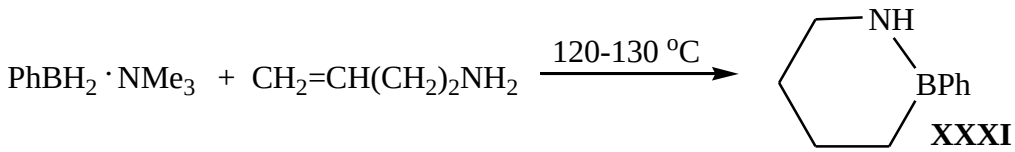


Михайлов и Барышникова [34] реакцией триаллилборана и пропаргилокситриметилсилана с последующими гидрированием продукта реакции на катализаторе Адамса и метанолизом получили 6-метилен- и 6-метил-2,3-дипропил-1,2-оксаборепаны (**XXIX** и **XXX**) по следующей схеме.



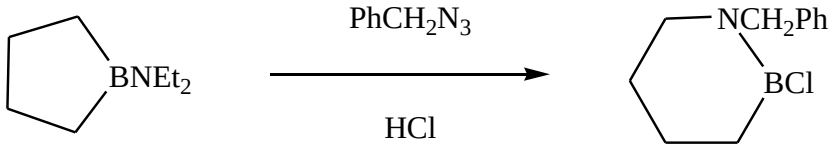
1.4. 1,2-Азаборинаны и 1,2-азаборепаны.

Впервые 2-фенил-1,2-азаборинан (**XXXI**) был получен Уайтом [22] при нагревании комплекса триметиламинфенилборана с 4-аминобут-1-еном.



Как нашли позднее Браун и Унни [35], при гидроборировании 4-аминобутена дибораном атом бора на 16% присоединяется к неконцевому атому С. Из этого следует, что полученный Уайтом 1,2-азаборинан содержал изомерный 1,2-азаборолан.

Образование 1-бензил-2-хлор-1,2-азаборинана (**XXXII**) [36] констатировалось при пропускании сухого HCl через смесь 1 моля 1-диэтиламиноборолана и 2 молей бензилазида. Однако сам 1,2-азаборинан не был выделен.

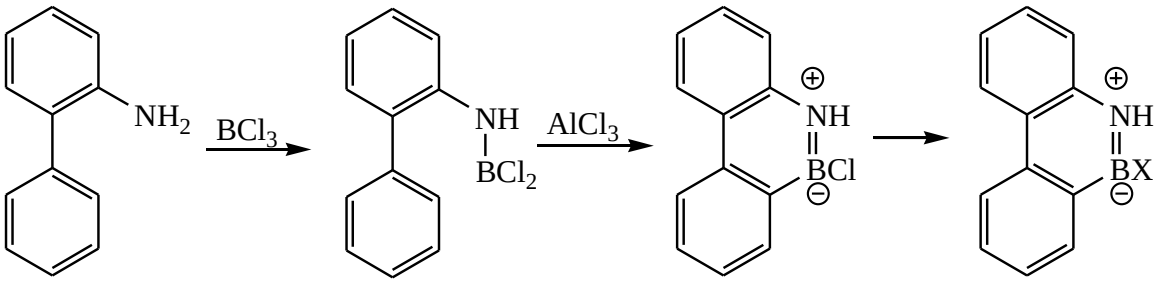


XXXII

Но, пожалуй, наибольший интерес представляют дегидрированные азаборинаны, так называемые 1,2-дигидро-1,2-азаборины, которые могли обладать ароматическими свойствами.

Из них наиболее доступными являются азаборины, сконденсированные с бензольным кольцом.

Так, Дьюар [37] взаимодействием 2-аминодифенила с BCl_3 получил соответствующий дифениламинобордихлорид, в присутствии $AlCl_3$ циклизующийся в 10-хлор-10,9-боразарофенантрен* (**XXXIII**), на основе которого были получены различные производные [37,38].



XXXIII **XXXIV**

X = H, OH, OR, Alk, Ph

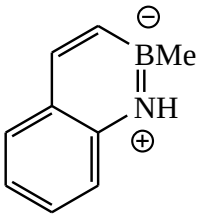
---

* Здесь и далее мы будем придерживаться названия соединений, которые приняты авторами статьи.

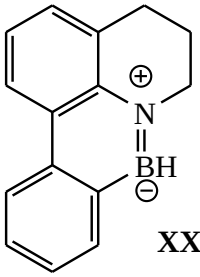
Учитывая стабильность этих соединений, а также схожесть данных УФ-спектров с фенантреном, авторы полагали, что эти соединения обладают ароматическими свойствами.

Было найдено, что производные 10,9-боразарофенантрена подвергаются хлорированию (бромированию), нитрованию и ацетилированию, при этом происходит замещение в положения 6 и 8 [39-41].

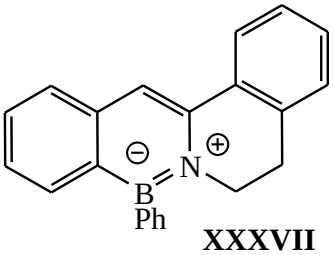
Дьюаром и сотрудникми была получена целая серия “боразаров”: 2-метил-2,1-боразаронафталин (**XXXV**), 8,9-триметилен-10,9-боразарофенантрен (**XXXVI**), 7-фенил-7,17-боразаро-5,6-дигидробенз[а]антрацен (**XXXVII**), 14,13-боразаротрифенилен (**XXXVIII**), 12,11-боразарофенантрен(**XXXIX**) [42-44], два соединения, где B и N являются мостиками между двумя циклами (**XL-XLI**), а также три соединения, содержащих 2 или 3 B-N связи в одной молекуле (**XLII-XLIV**) [42-45].



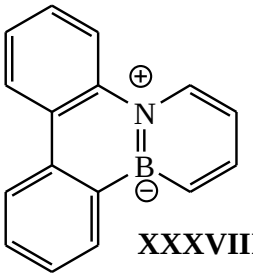
XXXV



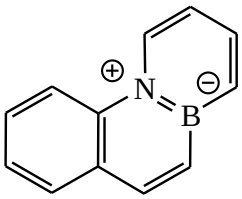
XXXVI



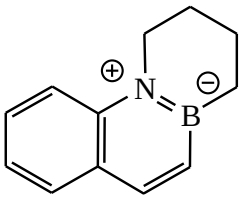
XXXVII



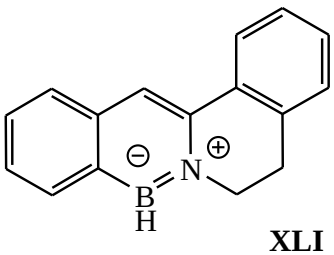
XXXVIII



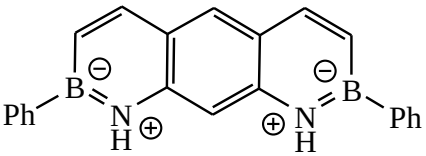
XXXIX



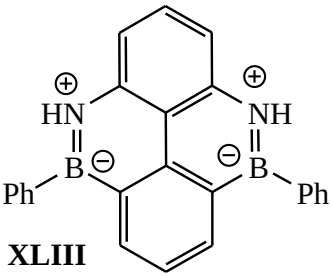
XL



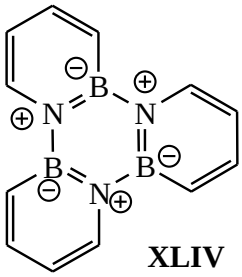
XLI



XLII



XLIII

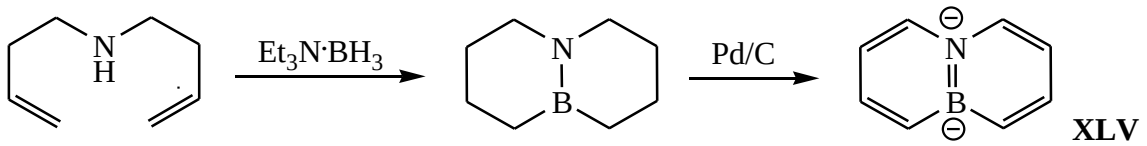


XLIV

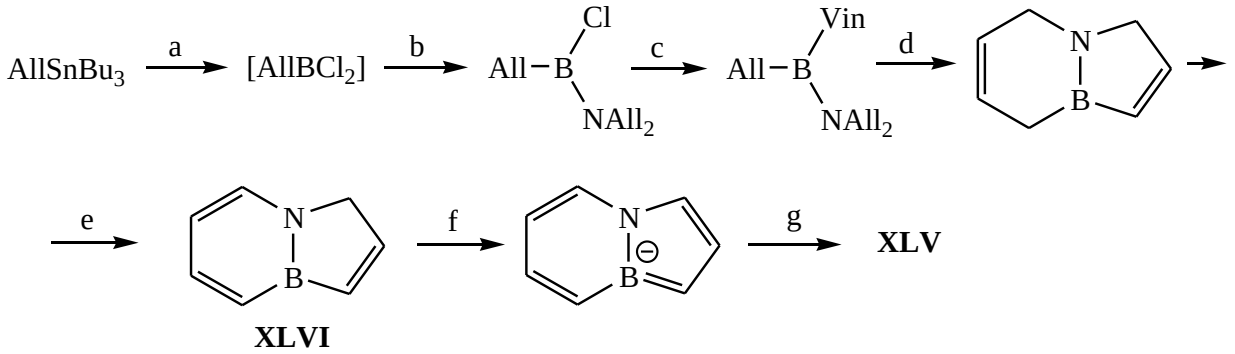
Однако не все полученные соединения оказались столь же устойчивыми, как боразарофенантрен. Так, боразаронафталин **XXXV** при хлорировании (или

бромировании) лишь на 25% замещает атом H на галоген в положении 3, а с выходом 67% был получен продукт деборилирования – *о*-амино-ω-галоидстирол [46]. Соединение **XLIV** разрушается уже на холоду при действии спиртового раствора щелочи [42].

Другой метод синтеза боразаров основан на гидроборировании ди-(бут-3-енил)амина триэтиламинбораном с последующим дегидрированием над Pd/C. Таким путем с крайне низким выходом (0.2%, считая на исходный амин) был получен 10,9-боразаронафталин (**XLV**) [47].



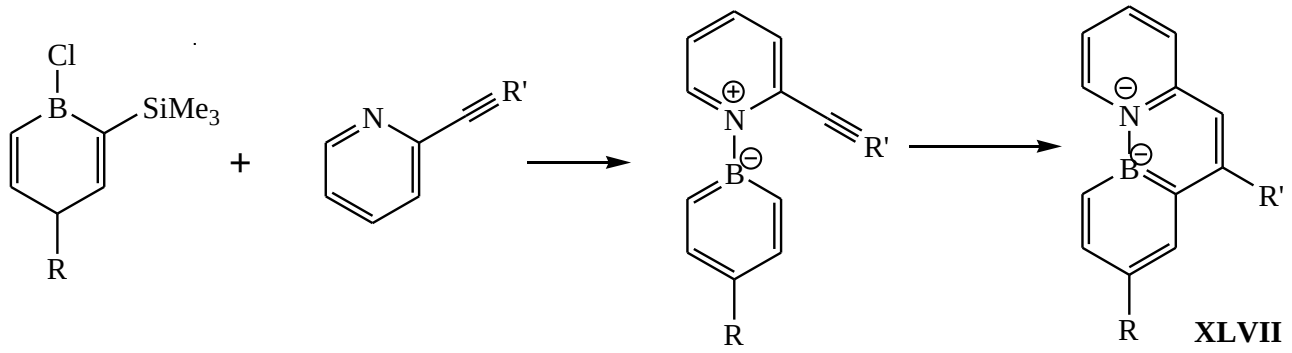
Недавно Аше с сотрудниками [48] разработали новый метод синтеза **XLV**, а также 3a,7a-азабора-1-индена (**XLVI**) с использованием аллил-(трибутил)олова в качестве исходного соединения. Хотя это более длинный способ получения **XLV** и выход его составляет всего 5.6%, но это почти в 30 раз больше, чем по методу Дьюара.



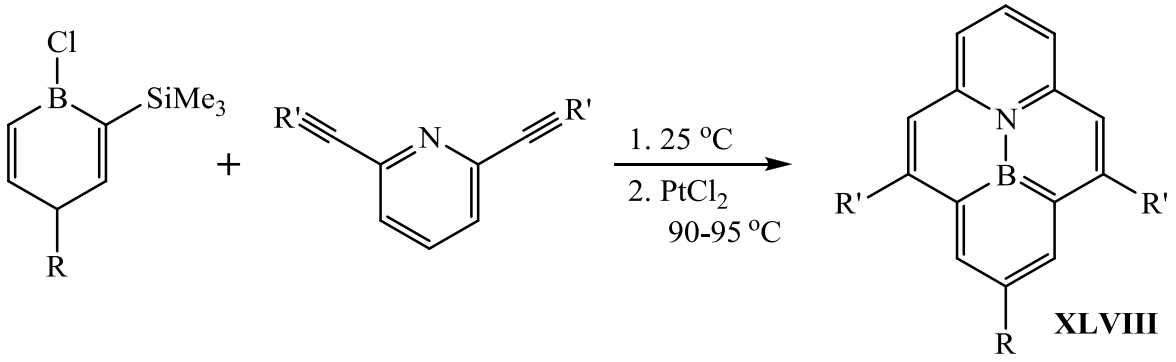
a: BCl_3; b: $All_2NH + NEt_3$; c: VinMgBr; d: катализатор Граббса; e: DDQ; f: $KN(SiMe_3)_2$; g: CH_2Cl_2/BuLi

Соединение **XLVI** может быть получено также из дибутил-(дивинил)олова.

Взаимодействием 2-этинилпиридина с 1-хлор-2-триметилсилил-борациклогекса-2,5-диеном был получен 4*a*-аза-4*b*-борафенантрен. (**XLVII**) [49].

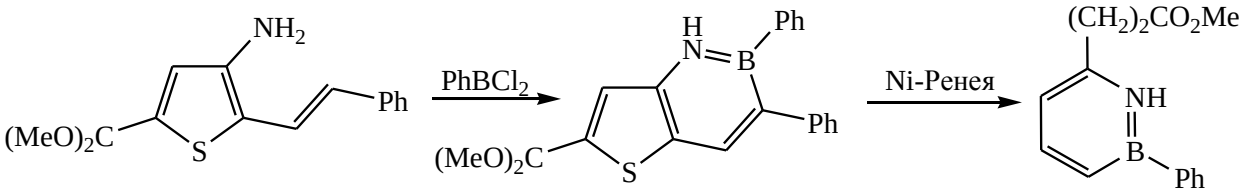


Если же вместо 2-этинилпиридина использовать 2,6-бис-(алкинил)пиридины, то получаются производные 10*a*-аза-10*b*-борапирена (**XLVIII**) [50].



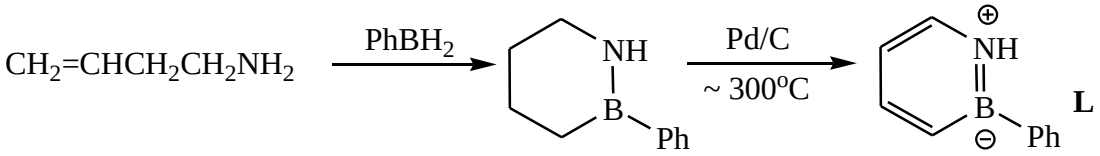
Используя эту реакцию были получены и более сложные конденсированные азаборины [51].

Боразарен **XLIX**, не конденсированный с бензольным кольцом, был получен вначале Дьюаром [52] с выходом 80-85% на последней стадии.



XLIX

Затем Уайт [22] из бут-3-ениламина получил 2-фенил-2,1-боразарен (L) с выходом лишь 16% на последнюю стадию и общим выходом ~ 8%.



L

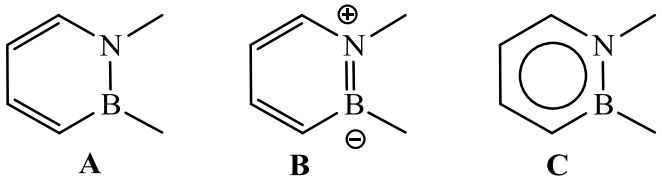
Затем интерес к этим соединениям упал.

И вот спустя почти 40 лет мы наблюдаем снова бурный интерес к боразаренам, что связано с разработкой новых путей их синтеза, появлением новых катализаторов, необходимых для их получения, и современных методов доказательства их строения.

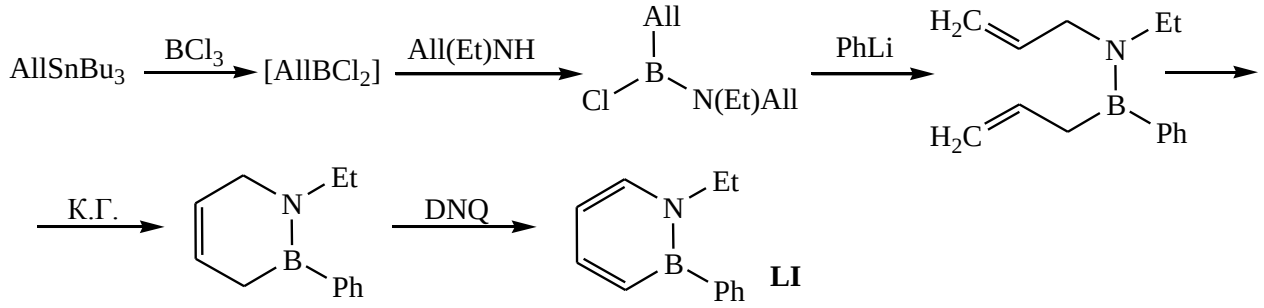
Пожалуй, наибольший вклад в эти исследования внесли 3 группы под руководством Аше, Пирса и Захарова. В 2000 году Аше и Фенг [54] разработали метод синтеза 2-фенил-1-этил-1,2-азаборина* с использованием для циклизации катализатора Граббса [$(Cy_3P)_2(PhCH)RuCl_2$] (К.Г.).

---

* Правильно эти соединения называть 1,2-дигидро-1,2-азаборинами, но в литературе зачастую 1,2-дигидро опускают. Структуру 1,2-азаборина изображают тремя способами (**A**, **B**, **C**). Мы будем придерживаться того изображения, которое принято в статье автором.

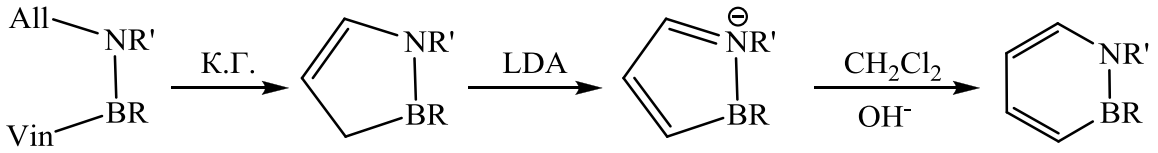


A **B** **C**



Хотя это более длинный путь, чем предложенный Уайтом, но реакции протекают при комнатной температуре и общий выход азаборина выше (выход на исходный $AllSnBu_3$ составляет 27%).

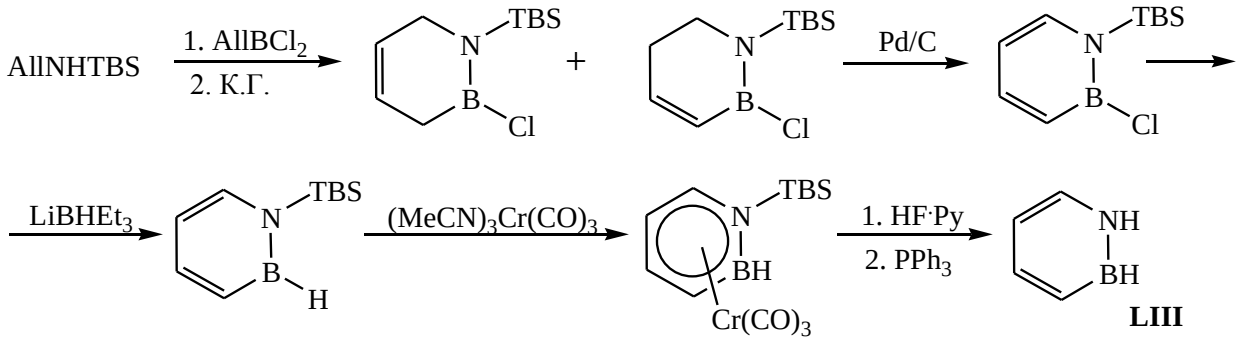
Через год Аше и Фенгом был предложен другой метод получения 1,2-азаборинов (**LII**) [55], основанный на использовании 1,2-азаборидного комплекса, при этом выход 1,2-азаборинов удалось увеличить до 41%.



R = H, Ph, Me; R' = H, Me, Et, *t*-Bu **LII**

Захаровым и сотрудниками [57] был разработан метод получения 1,2-азаборина **LII** (R` = *t*-Bu; R = Cl, NPh_2) на основе аллилбордихлорида и аллил(*трет*-бутил)амина. Также можно использовать бут-3-енил(*трет*-бутил)аминовинилбордихлорид [58].

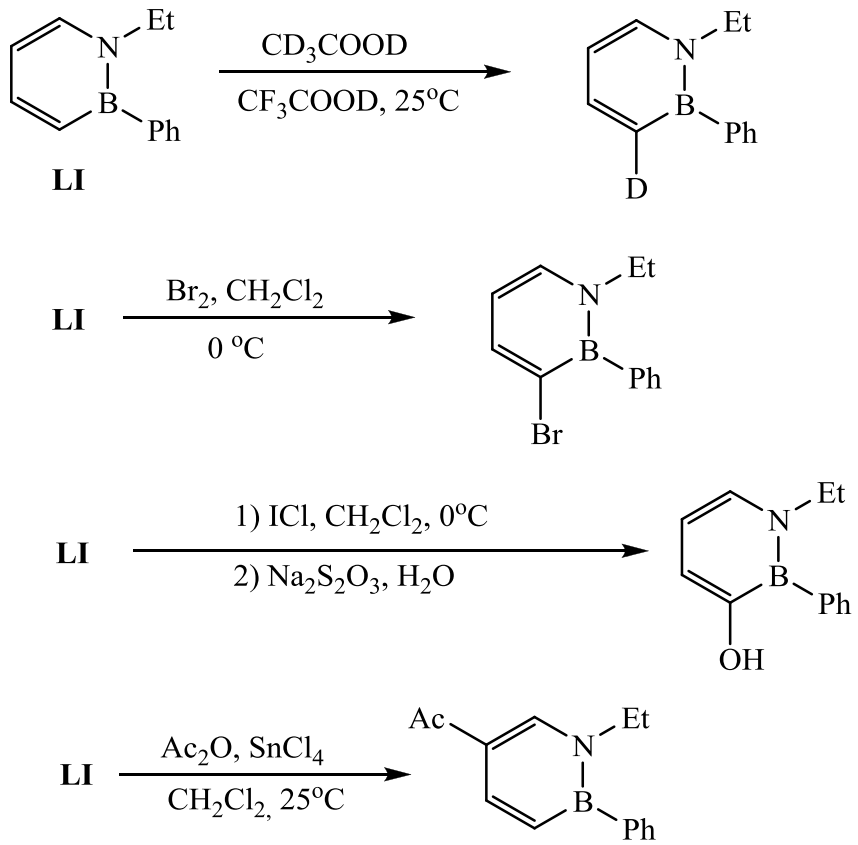
Родоначальник 1,2-азаборинов (**LIII**) с небольшим выходом (~ 10%) был получен по следующей схеме [59]:



Это довольно стабильные соединения, которые не проявляют заметной деградации при нагревании в CD_2Cl_2 при 60° С в течение 5 дней. В дейтероэтаноле в соединении **LIII** атом Н при N замещается на дейтерий. На основании физико-химических и расчетных данных считается, что 1,2-азаборин обладает заметными ароматическими свойствами [59].

Недавно [58], была определена энергия резонансной стабилизации 1,2-азаборинов, оказавшаяся равной 19.6 ккал/моль, что свидетельствует о значительной дополнительной стабилизации за счет делокализации 6 π-электронов в шестичленном B,N-гетероцикле. Однако она оказалась существенно меньше, чем у бензола (32.4 ккал/моль).

1,2-Азаборины подобно ароматическим соединениям подвергаются электрофильному замещению [60], при этом атом водорода замещается в 3 и (или) 5 положениях. Вот некоторые примеры таких замещений.

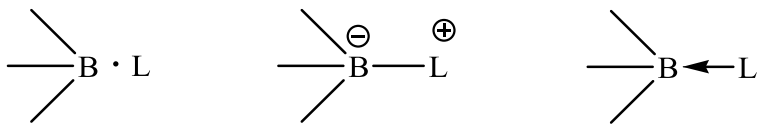


Соединение **LI** является более реакционноспособным, чем фуран или тиофен, но менее чем 1-метилиндол.

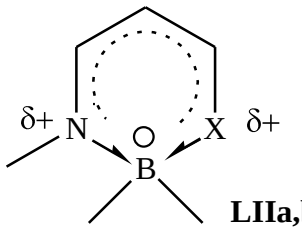
Боразары и их комплексы с металлами представляют новый класс флуоресцентных материалов и предложены как потенциальные соединения для применения в оптической и электронной областях [49,51,61], а Zr-комплексы являются высокоактивными катализаторами полимеризации олефинов [56,62,63].

1.5. 1,2,3-Оксаборазины с координационной N→B связью и делокализованной системой π-электронов.

Четырехкоординационные соединения бора, в которых атом B находится в sp^3-гибридизованном состоянии, образуются за счет свободной орбитали атома B и неподеленной пары электронов обычно атомов N, O, S, и изображаются в виде одной из следующих структур:



Как правило, эти соединения устойчивы на воздухе и уже нашли практическое применение, о чем будет сказано далее. Среди этих соединений особое место занимают шестичленные циклические соединения, содержащие один фрагмент N-B-X и имеющие π-электронную делокализацию (**LII**a,b).



X = NR(**a**), O(**b**)

LIIa,b

Спектральные данные **LIIa** свидетельствуют о симметричном распределении электронного облака, что говорит о включении атомов N в sp^3-состоянии в общую пятицентровую систему с шестью электронами, из которых по три электрона представляют три атома C и два атома N. Оставшиеся три

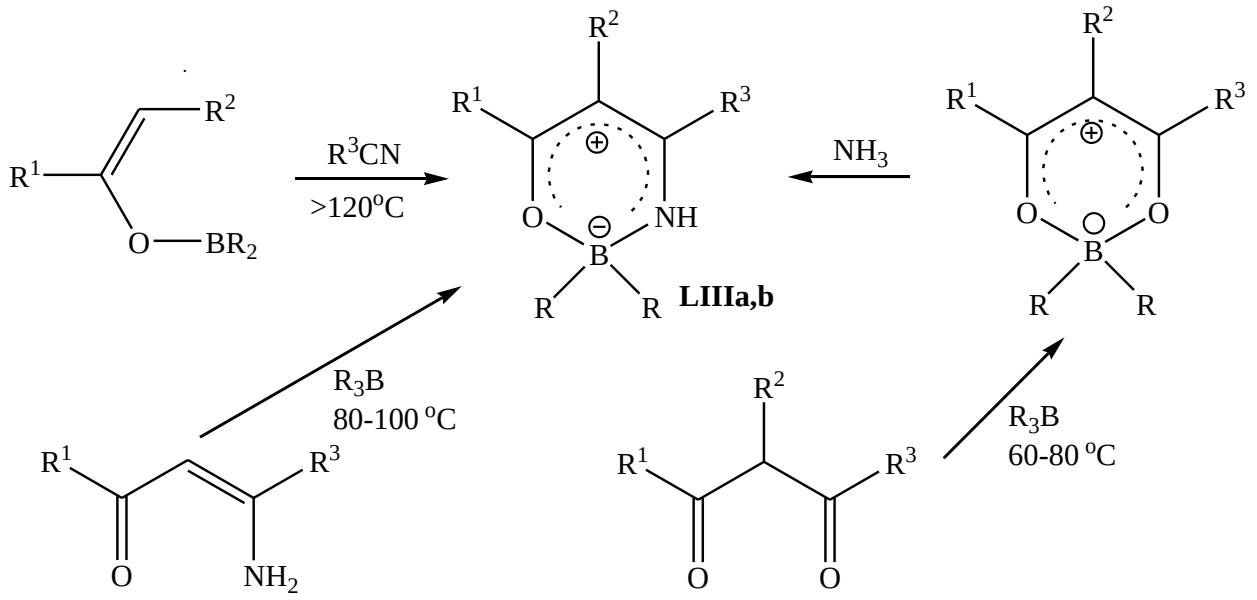
электрона атомов N и один электрон от атома B участвуют в образовании двух B-N связей. При полном переносе электрона от N к B молекула **LII** будет иметь биполярное строение. Поскольку эти соединения имеют сравнительно малые значения дипольных моментов, надо полагать, что положительный заряд равномерно распределен между двумя атомами N, а отрицательный заряд на атоме B.

На основании этих данных Б.М. Михайловым предложено называть такие B-N связи полукоординационными [64,65] и изображать их в виде полустрелок ($B \leftarrow N$). Длина этой $B \leftarrow N$ связи должна быть средней между ковалентной и координационной связями, что позднее и было подтверждено.

Действительно, если длина ковалентной B-N-связи равна ~1.50 Å, а координационной ~1.60 Å, то длина полукоординационной связи равна ~1.55 Å (см, например, [66]), что позволяет достаточно точно определить, имеется ли в молекуле данного соединения делокализация электронов и образование полукоординационной связи $B \leftarrow N$, или же мы имеем дело с обычной координационной связью. В последнее время стрелки и заряды на атомах обычно не указывают, а ограничиваются только изображением делокализации электронов и то не всегда.

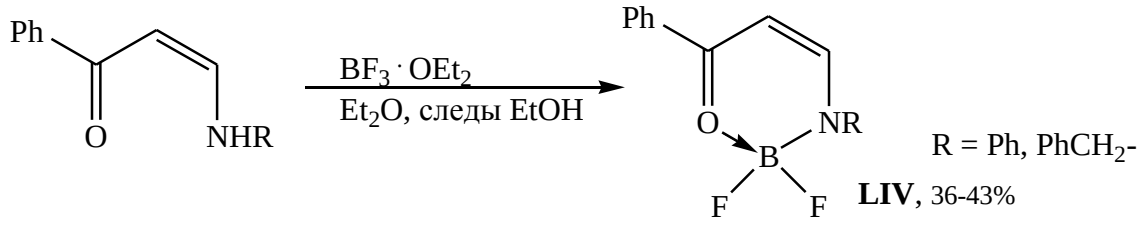
1.6. Хелаты бора на основе β-аминовинилкетонов (енаминонов)

Впервые 2,2-диэтил-4,6-дифенил-2,3-дигидро-2*H*-1,3,2-оксаазаборин (**LIIIa**) и его 6-метил-4-фенил-5-пропильный аналог (**LIIIb**) были получены Кёстером и Фензолом в 1968 г. [68].

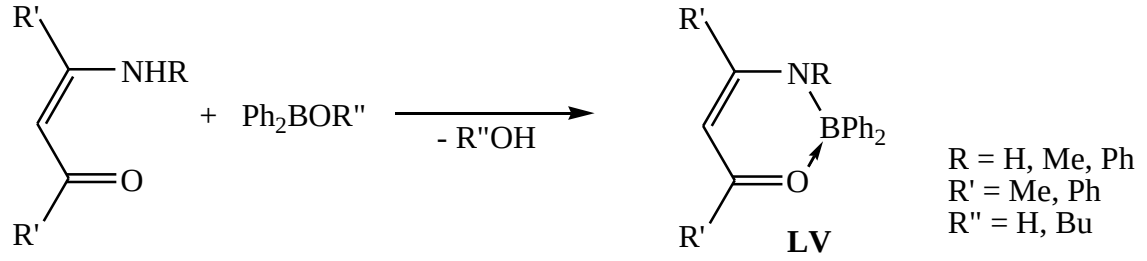


R = Et, R^1 = R^3 = Ph, R^2 = H (**a**)
R = Et, R^1 = Ph, R^2 = Pr, R^3 =Me (**b**)

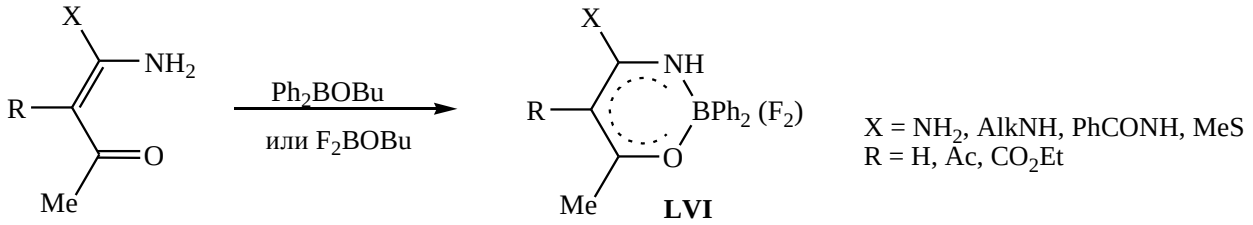
Годом спустя Браун и Бледон взаимодействием эфирата трехфтористого бора с 3-ариламино-1-фенилпроп-2-енонами получили с умеренными выходами соответствующие дифторборные комплексы (**LIV**) [69].



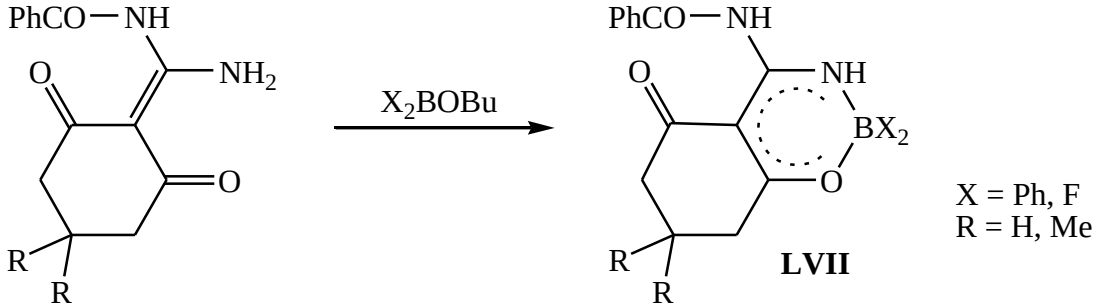
Барабан с сотрудниками вместо $BF_3 \cdot OEt_2$ предложили использовать дифенилборную кислоту или её эфиры [70]. Авторы не указали, однако, выхода полученных комплексов и не исследовали их химические свойства.



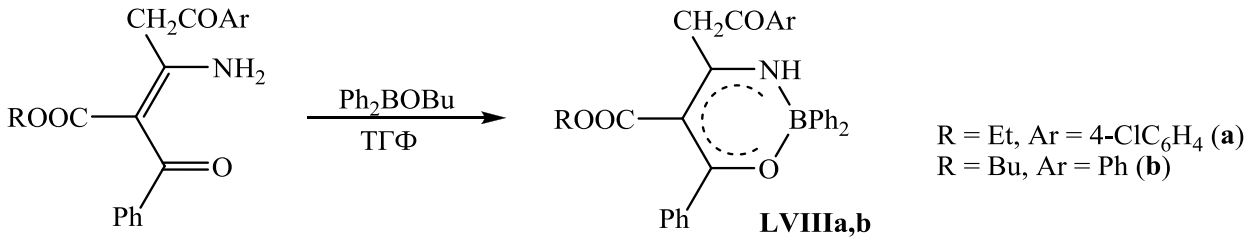
Начиная с 1987 г., ключевые работы по синтезу и изучению химических свойств борных хелатов енаминонов и использование их в синтезе N-содержащих гетероциклов проводилось под руководством В.А. Дорохова в ИОХ РАН. Автор диссертации принимал активное участие в этих работах (см. обсуждение результатов). Так, была получена большая серия борных комплексов из N,N-кетенаминалей [71-75] и S,N-кетенацеталей [76-79] и их производных (**LVI**), причем в качестве борилирующих агентов были использованы как Ph_2BOBu, так и F_2BOBu и $BF_3{\cdot}OEt_2$.



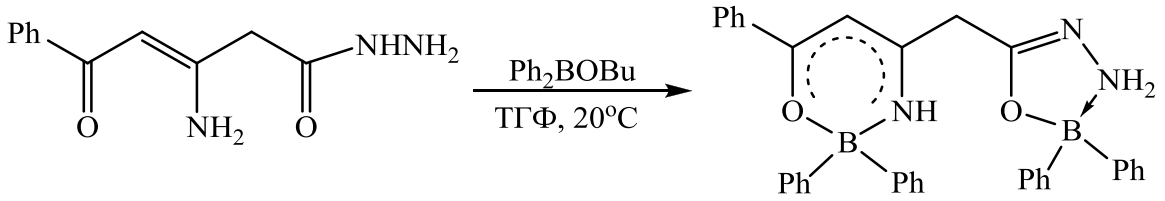
Были получены также дифенил- и дифторборные хелаты (**LVII**) [80-82] на основе бензоилкетенаминалей димедона и циклогександиона.



Дифенилборные комплексы (**LVIIIa,b**) были получены из Ph_2BOBu и эфиров 3-амино-5-арил-2-бензоил-5-оксопент-2-еновых кислот [83].

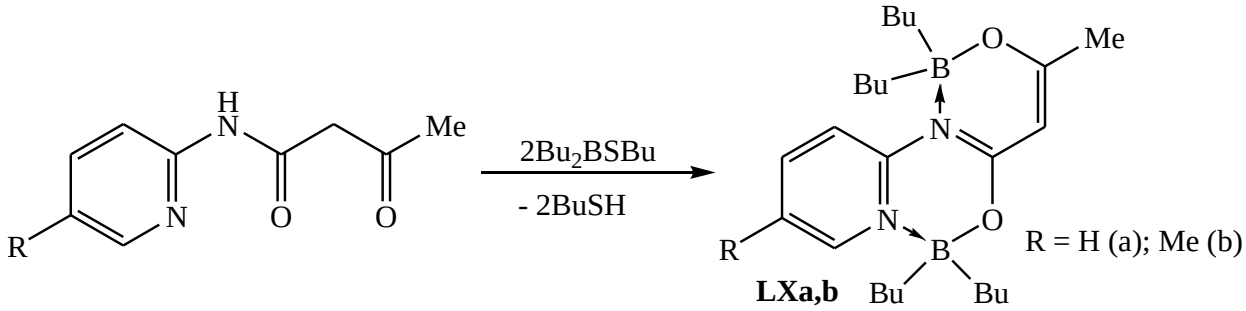


Биядерный борный хелат (**LIX**) [84] был синтезирован при взаимодействии гидразида 3-амино-5-фенил-5-оксопент-3-еновой кислоты с избытком Ph_2BOBu.



LIX

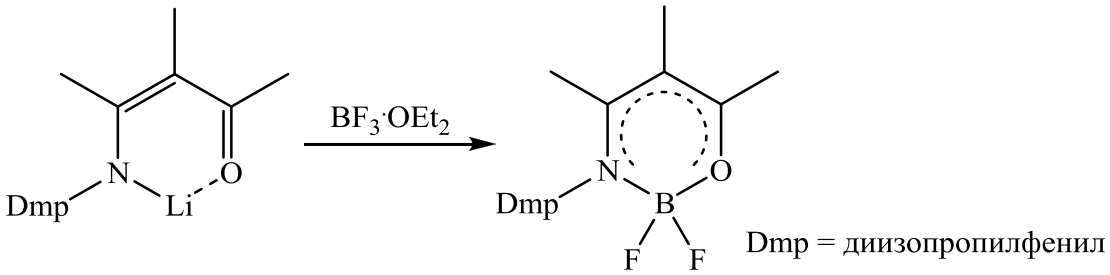
Бис-(дибутил)борильный хелат N-(2-пиридил)амида ацетоуксусной кислоты [85] получен при взаимодействии Bu_2BSBu с указанным лигандом.



LXa,b

Хотя авторы рисуют координационную связь B←N, но сами же отмечают, что данные ИК-спектров свидетельствуют о делокализации кратных связей.

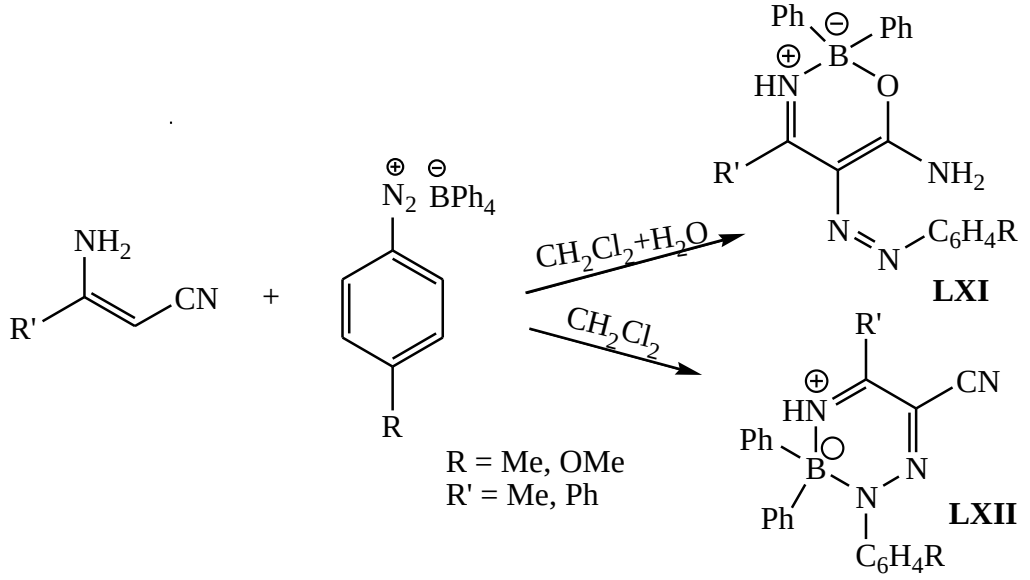
Для синтеза дифторборных хелатов енаминонов были использованы также Li-комплексы енаминонов [86].



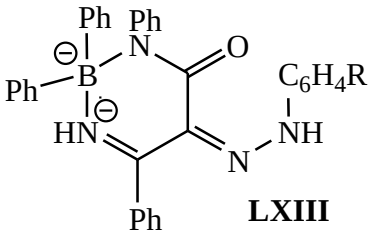
Необычный метод синтеза замещенных 6-амино-5-(фенилдиазенил)-2,2-дифенил-3*H*-1,3,2,λ^4-оксазаборина (**LXI**), основанный на взаимодействии β-енаминонитрилов с замещенными бензолдиазоний тетрафенилборатами, предложен Свободовым с сотр.[87].

Если реакцию проводить в присутствии небольшого количества воды, то образуются с умеренными выходами хелаты **LXI**. Если же реакцию проводить

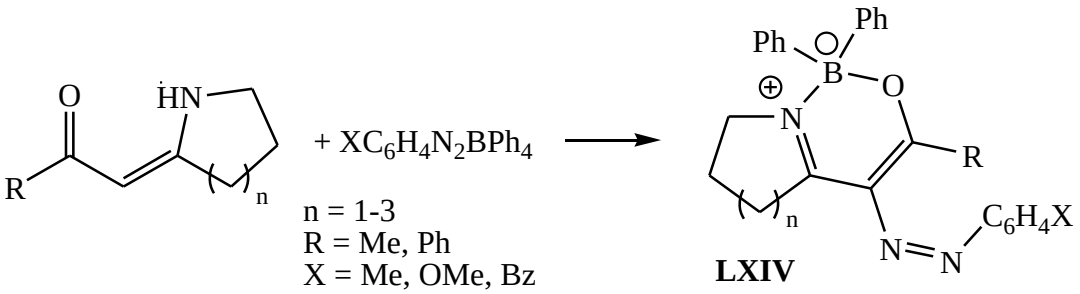
в безводной среде, то основным продуктом реакции является 1,2,4,3λ^4-триазаборин-6-карбонитрил (**LXII**).



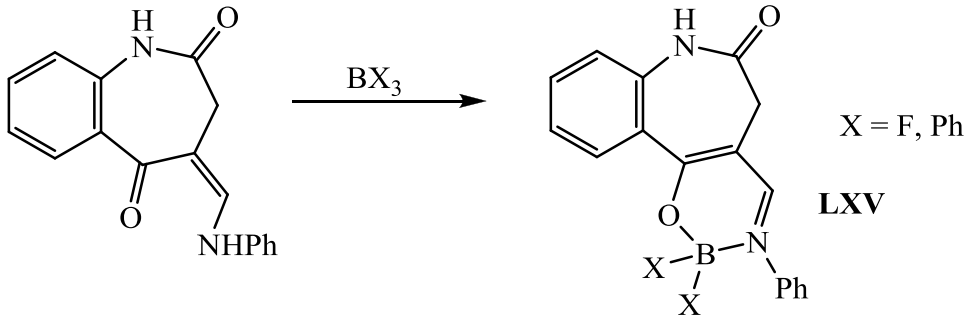
Еще более неоднозначно реагируют енаминокарбамиды с замещенными тетрафенилборатами бензолдиазония [88], при этом наряду с соединениями **LXI** и **LXII** образуются еще 5[(4-R-фенил)гидразоно]-2,2-3,6-тетрафенил-1*H*-1,3,2λ^4-диазаборин-4-он (**LXIII**).



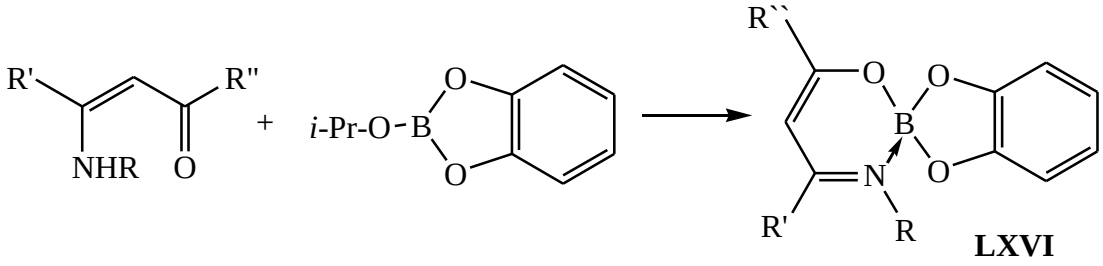
Бициклические азаоксаборины (**LXIV**) были синтезированы реакцией замещенных тетрафенилборатов бензолдиазония с циклическими β-енаминонами [89, 90].



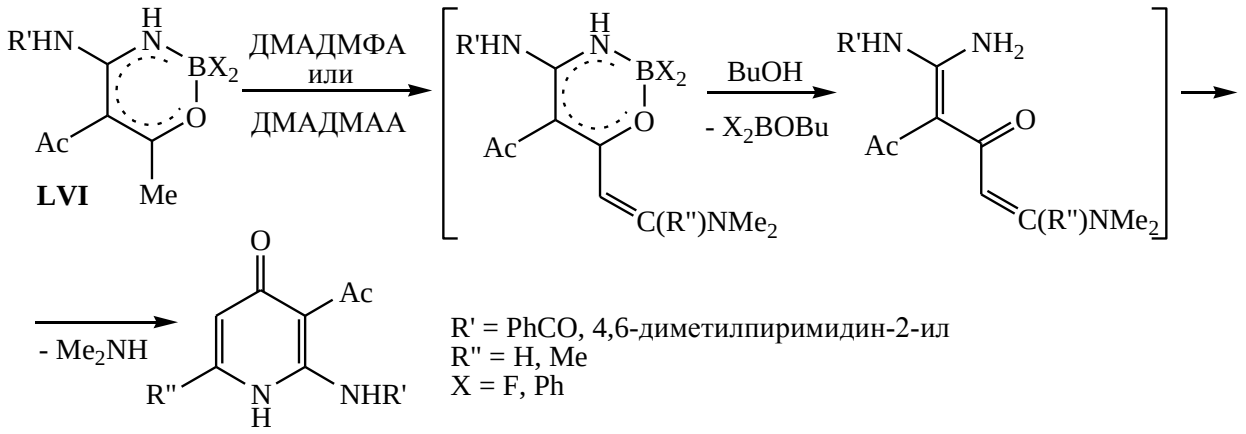
Дифенил- и дифторборные хелаты (**LXV**) были получены на основе 4-анилинометилиден-1-бензазепин-2,5-диона [91].



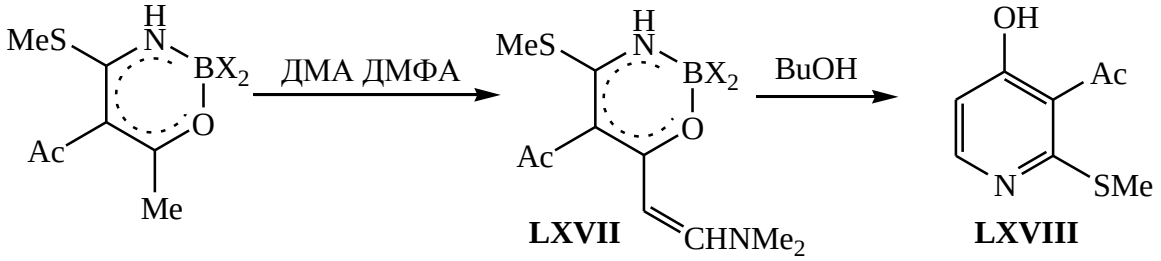
Наконец, для построения борного хелата был использован *о*-фенилен-(*изо*-пропил)борат [92].



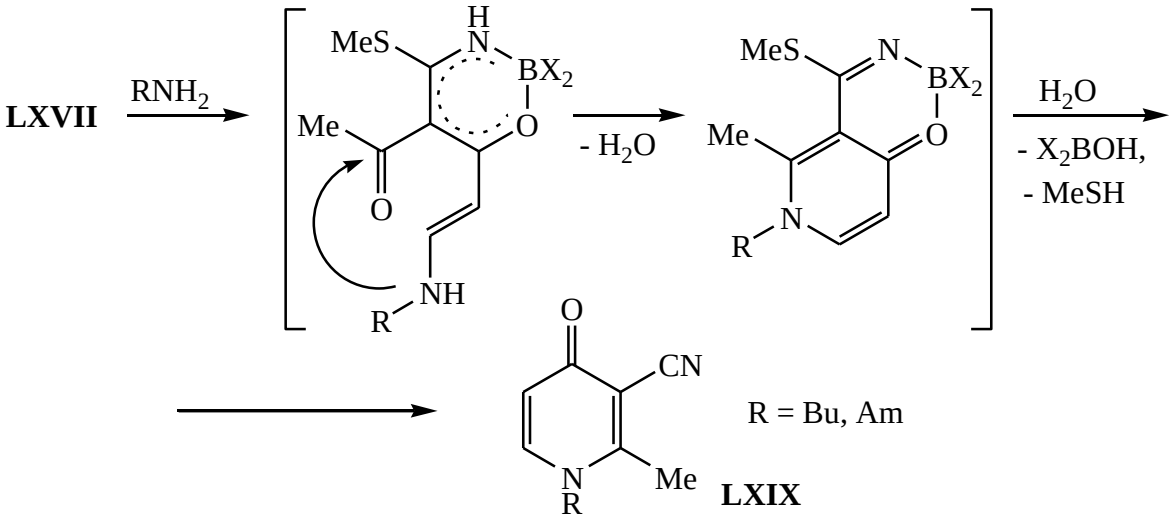
Дороховым и Гордеевым [72] на примере борных хелатов N,N-диацеталей диацетилкетена впервые была показана возможность использования их для синтеза N-содержащих гетероциклов. Так, при взаимодействии хелатов **LVI** с диметилацеталями диметилформамида (ДМА ДМФА) или диметилацетамида (ДМА ДМАА) с последующим кипячением с BuOH были получены производные 2-амино-3-ацетилпиридин-4-она.



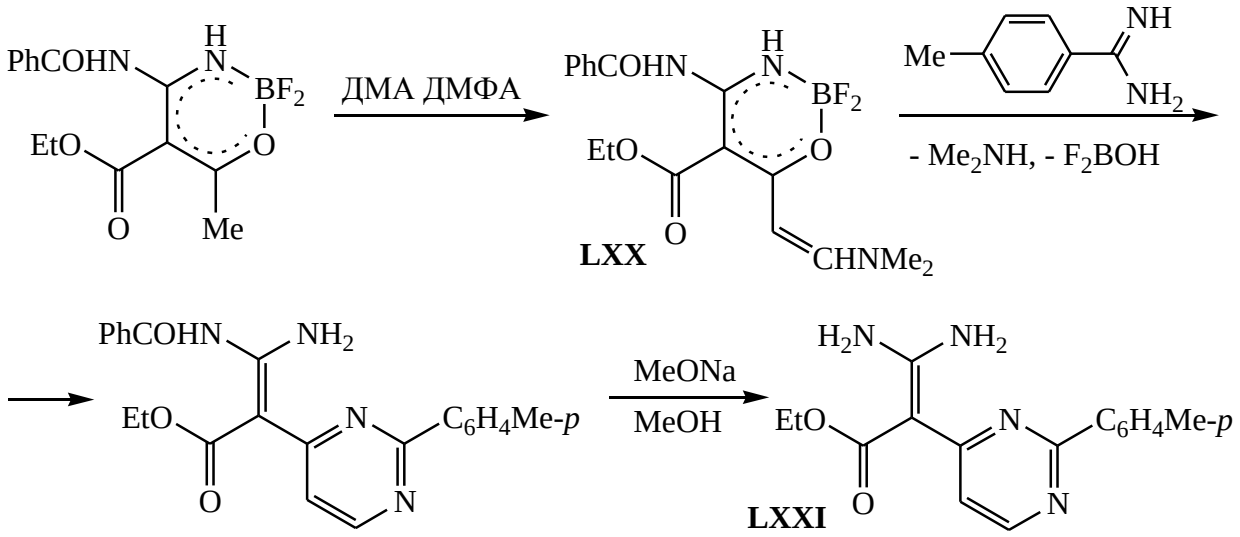
Подобно [79], взаимодействием N,S-ацеталя диацетилкетена с ДМА ДМФА был синтезирован 3-ацетил-4-гидрокси-2-метилтиопиридин (**LXVIII**).



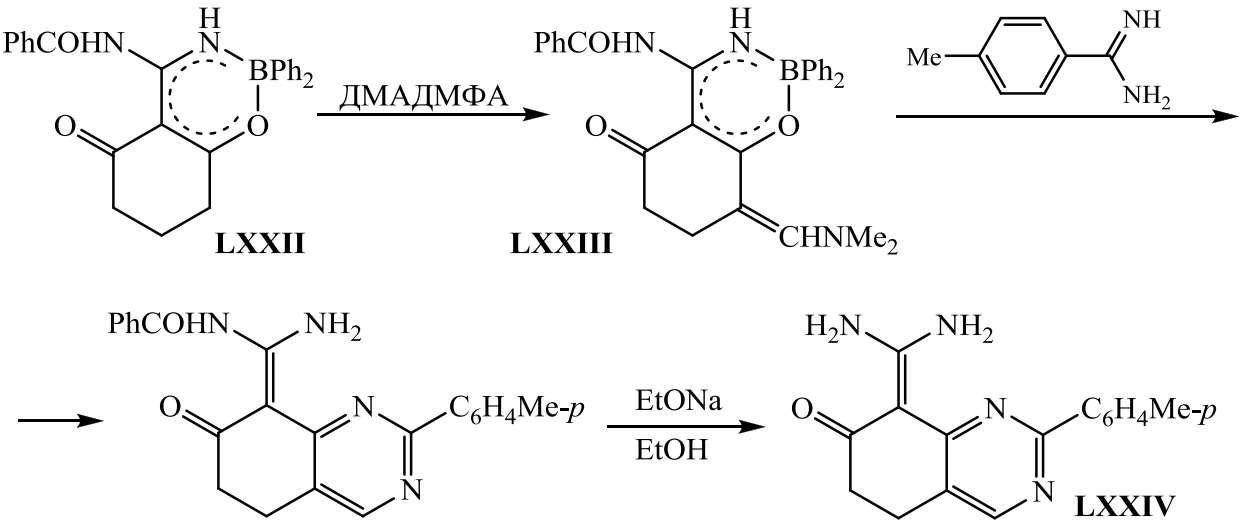
Если же на промежуточно образующийся комплекс **LXVII** действовать первичными аминами, а затем водой, то образуются 1-алкил-2-метил-3-цианопиридин-4-оны (**LXIX**).



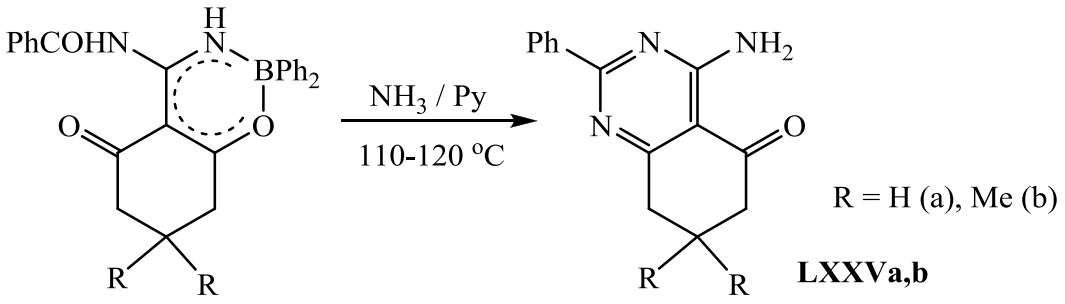
Дифторборильный хелат N-бензоиламиналя ацетил(этоксикарбонил)кетена аналогично реагирует с ДМА ДМФА. Образующийся при этом хелат (**LXX**) под действием *п*-толиламидина, а затем MeONa был превращен в этиловый эфир 3,3-диамино-2-(2-*п*-толилпиримидин-4-ил)акриловой кислоты (**LXXI**) [74].



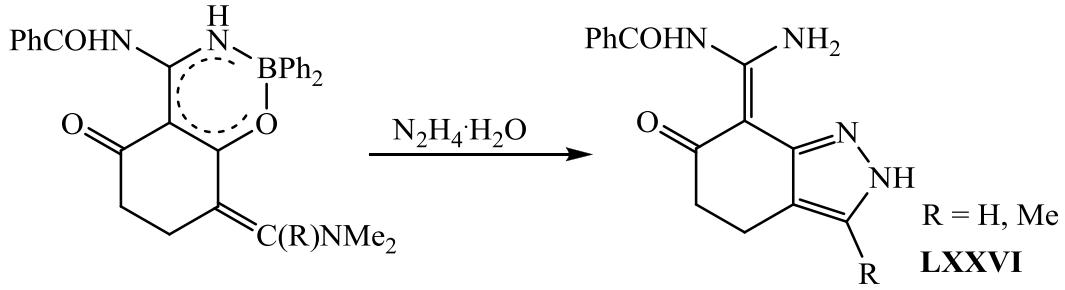
Подобные превращения протекают с дифенилборным комплексом 2-(N-бензоилдиаминометилен)циклогександиона-1,3 (**LXII**), что приводит в конечном итоге к 8-диаминометилен-2-*п*-толил-5,6,7,8-тетрагидрохиназолин-7-ону (**LXXIV**) [82].



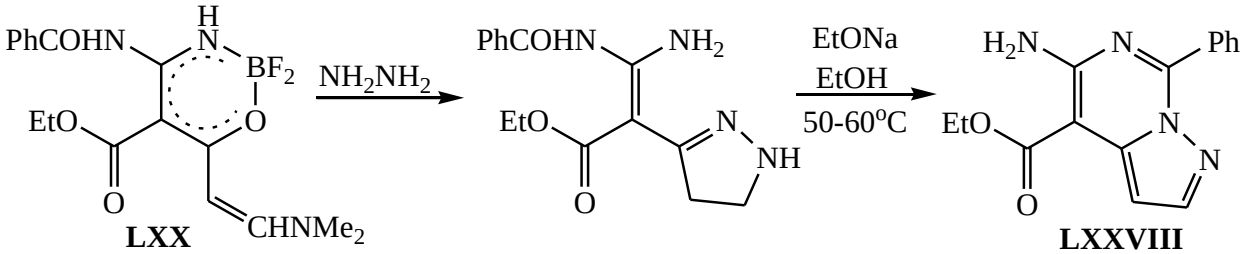
Нагревание дифенилборных комплексов **LVII** в запаянной ампуле с NH_3 приводит к разрушению хелатов и образованию 4-амино-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохиназолин-5-она (**LXXVa**) или его 7,7-диметил производного (**LXXVb**) [81].



Реакцией хелата **LXXIII** с гидразингидратом был синтезирован 7-(N-бензоилдиаминометилен)-4,5,6,7-тетрагидро-2*H*-индазол-6-он (**LXXVI**) [80].

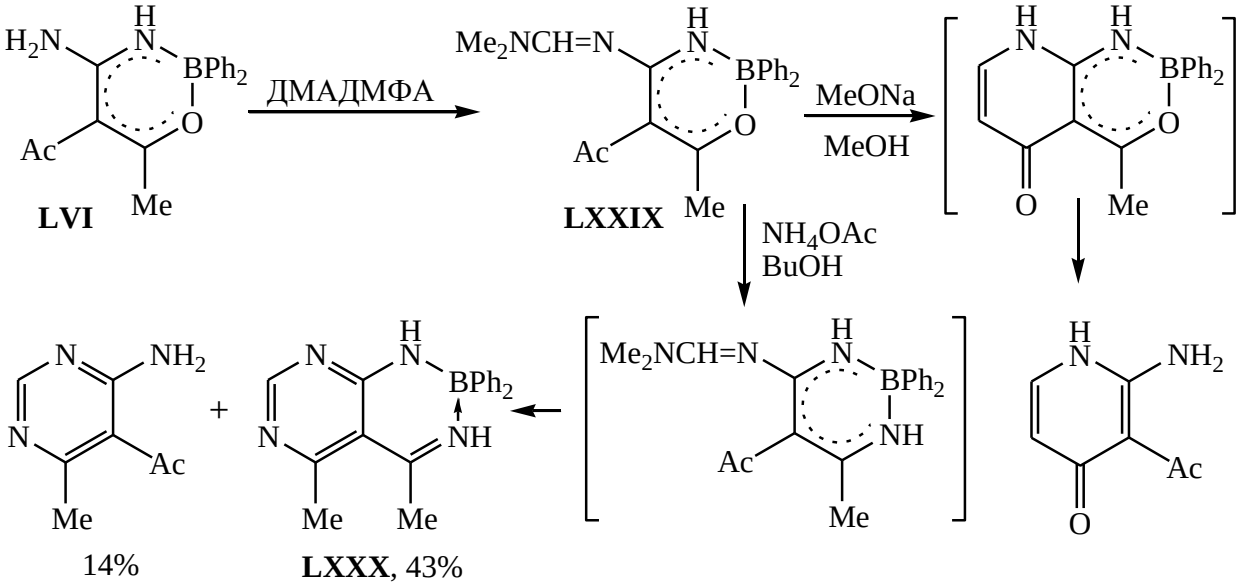


А взаимодействие хелата **LXX** с гидразингидратом приводит к образованию 5-амино-7-фенил-4-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*c*]пиримидина (**LXXVII**) [75].



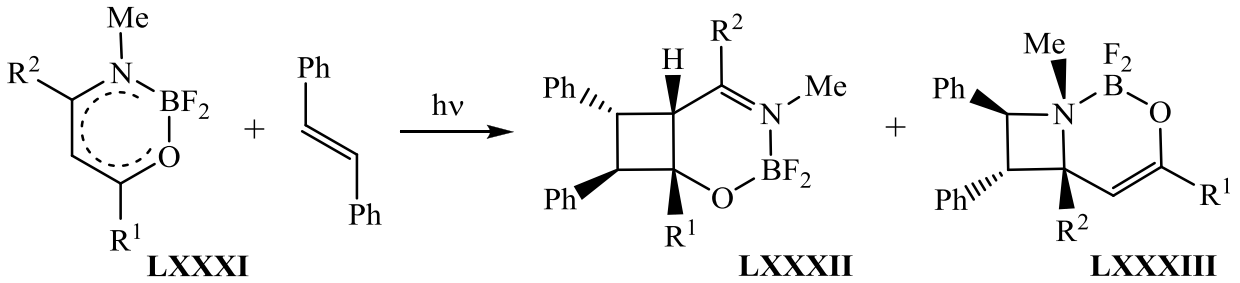
Реакция дифенилборного комплекса **LVI** с ДМА ДМФА протекает не по Me, а по NH_2-группе, при этом образуется амидин (**LXXIX**) [73], который под

действием MeONa в MeOH претерпевает внутримолекулярную циклизацию и деборилирование с образованием 2-амино-3-ацетилпиридин-4-она. Если же соединение **LXXIX** нагревать в бутаноле с NH_4OAc, то основным продуктом реакции является дифенилборный хелат 4-амино-5-ацетимидоил-6-метилпиримидина (**LXXX**), а ожидаемый продукт – 4-амино-5ацетил-6-метилпиримидин получается с низким выходом.

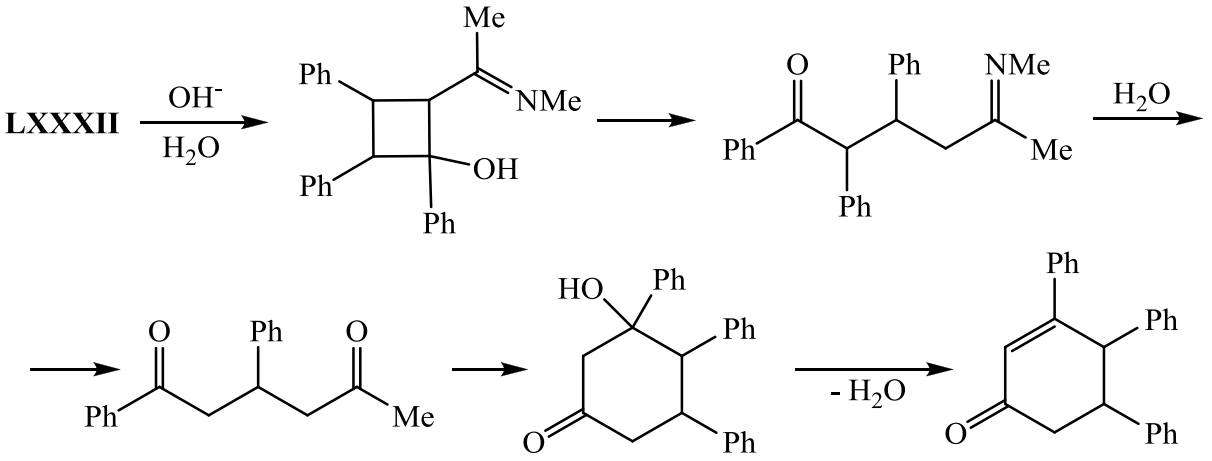


Очевидно, что наряду с процессом аннелирования пиримидинового кольца к хелату происходит замещение атома кислорода в координированной с бором ацетильной группе на NH. Образующийся при этом борный комплекс **LXXX** более устойчив к действию бутанола, чем хелат **LXXIX**.

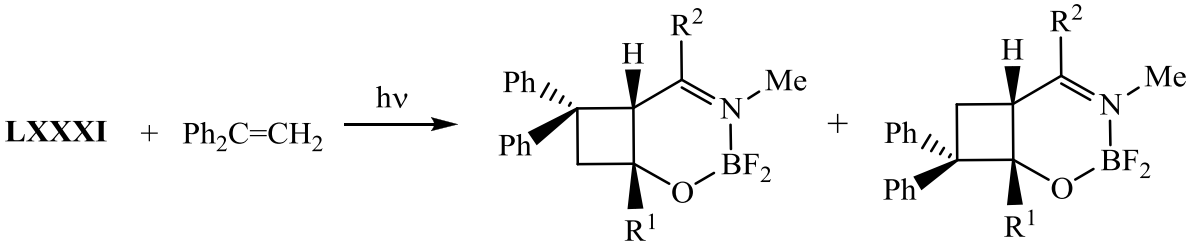
Итоном с сотрудниками была выполнена серия работ по фотохимической реакции енаминокетонатобора дифторида с арилалкенами, приводящая к образованию смеси продуктов. Так, фотоциклоприсоединение *транс*-стильбена к дифторборному хелату (**LXXXI**) приводит к образованию [93,94] циклобутановых (**LXXXII**) и азетидиновых (**LXXXIII**) производных.



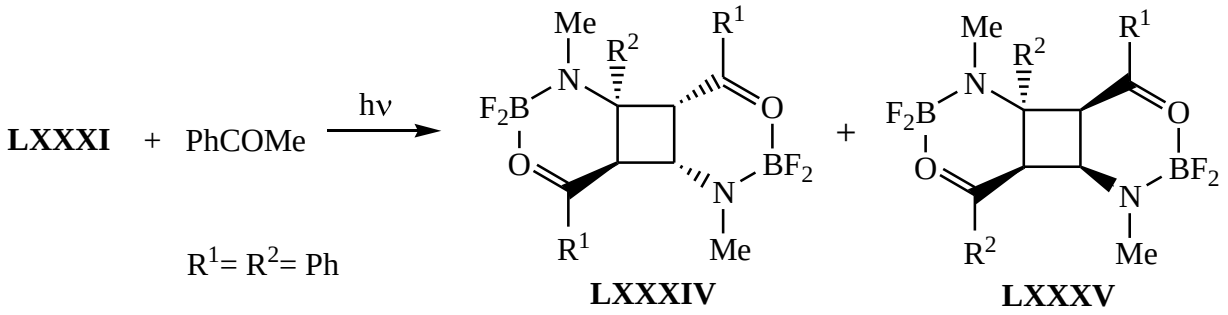
Комплекс **LXXXII** гидролизуется в щелочной среде, затем претерпевает ретроальдольную конденсацию и, в конечном итоге, получается 3,4,5-трифенилциклогес-2-ен-1-он.



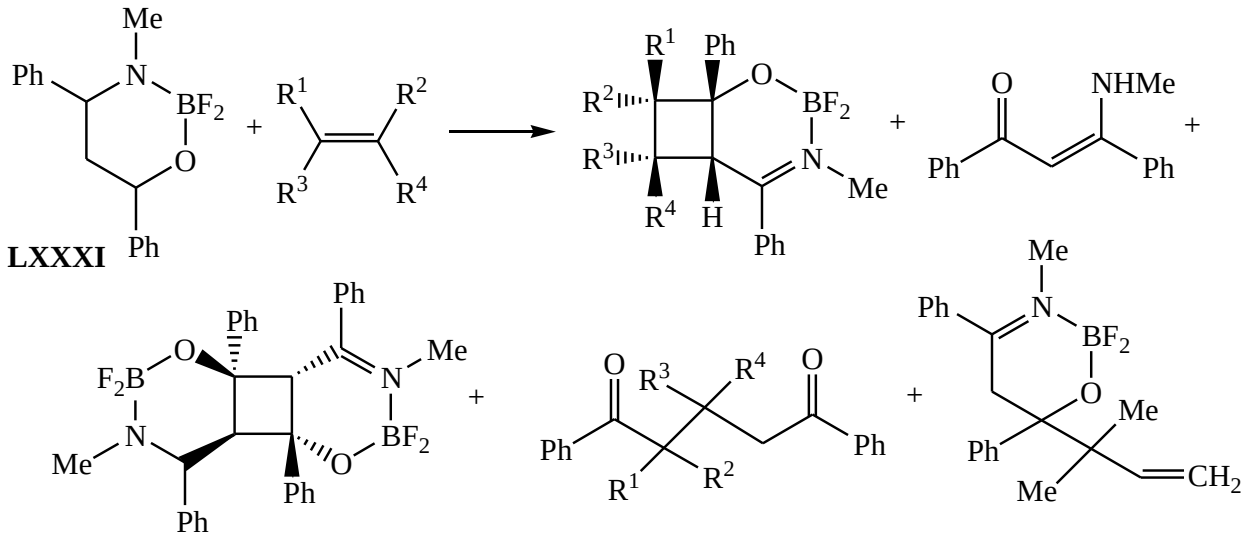
С 1,1-дифенилэтиленом хелат **LXXXI** образует два изомерных циклобутановых соединения.



Фотохимическая реакция хелата **LXXXI** с ацетофеноном приводит к двум стереоизомерным димерам (**LXXXIV**) и (**LXXXV**) [95].

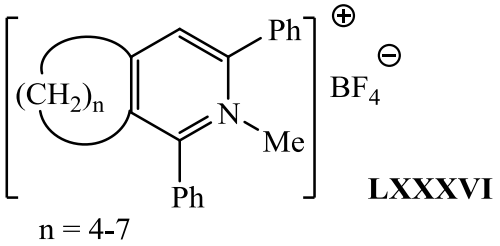


Еще более сложно протекает фотохимическая реакция соединения **LXXXI** с олефинами при высоком давлении [96]. Получающиеся при этом продукты представлены на схеме:

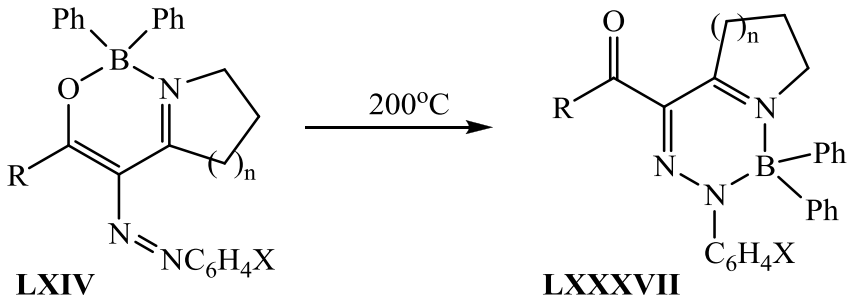


R^1, R^2, R^3, R^4 = H, Me, Bu

В случае циклических олефинов образуется еще пиридиниевая соль (**LXXXVI**).

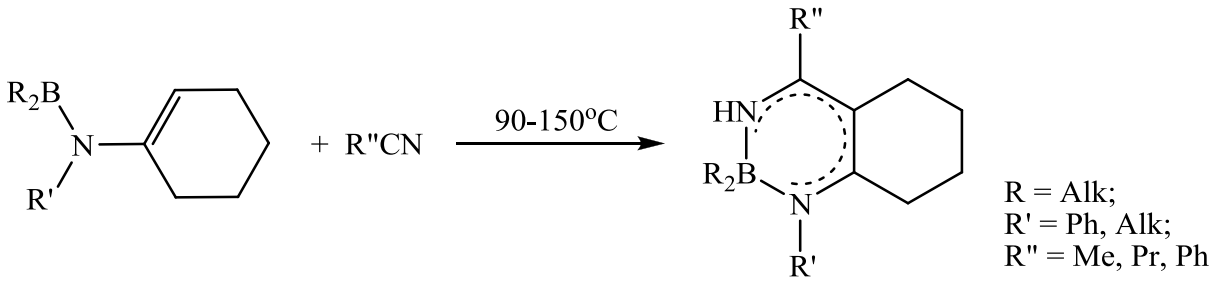


Бициклический азаоксаборин **LXIV** при 200 °С претерпевает перегруппировку в триазаборин (**LXXXVII**) [89].

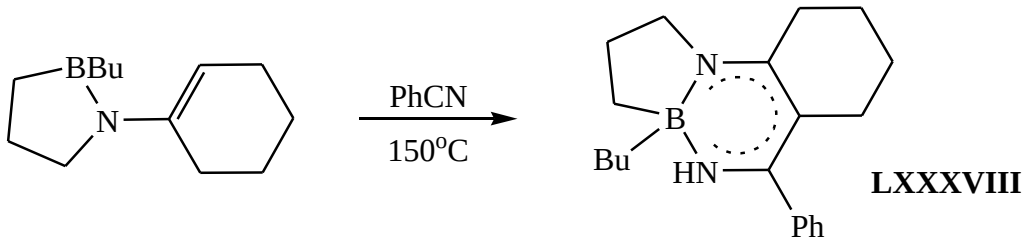


1.7. β-Дикетиминаты бора

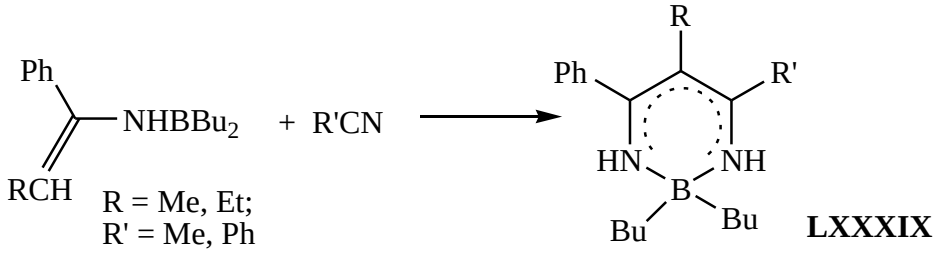
Впервые β-дикетиминаты бора были получены Дороховым и Михайловым [97] взаимодействием енаминоборанов с нитрилами.



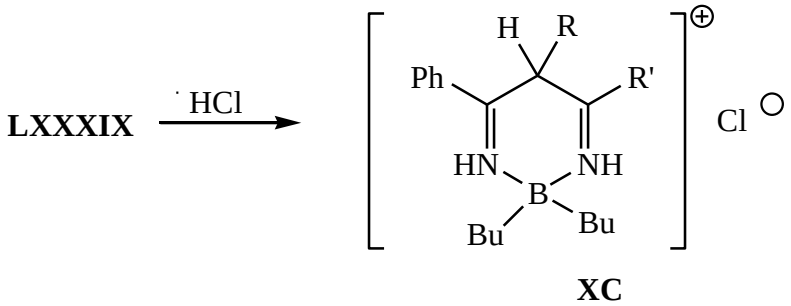
1-Циклогексенил-2-*н.*-бутил-1,2-азаборолидин реагирует подобным образом с бензонитрилом с образованием 1-(2-бензимидоилциклогексенил)-2-*н*-бутил-1,2-азаборолидина (**LXXXVIII**).



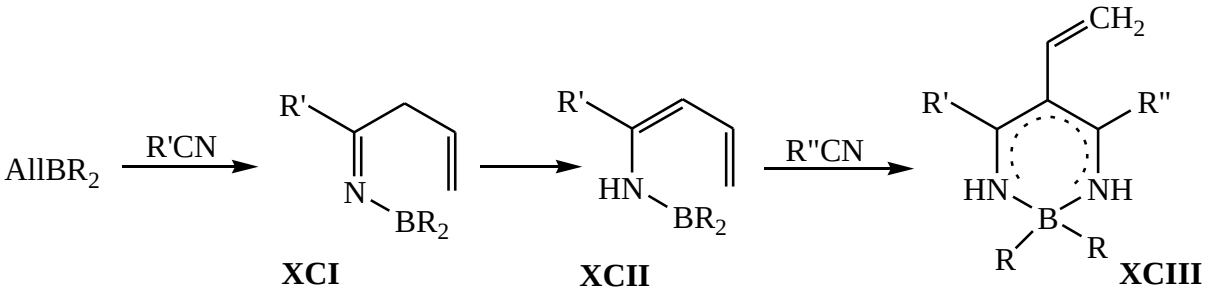
Алкиларилкетиминобораны также присоединяются к нитрилам, при этом образуются β-дииминаты (**LXXXIX**) [65].



Соединения **LXXXIX** устойчивы на воздухе и не гидролизуются при нагревании в щелочной среде. Однако, в кислой среде они первоначально образуют борониевые соли (**XC**), которые при нагревании далее в зависимости от строения превращаются либо в β-дикетоны, либо в дикетонаты бора.

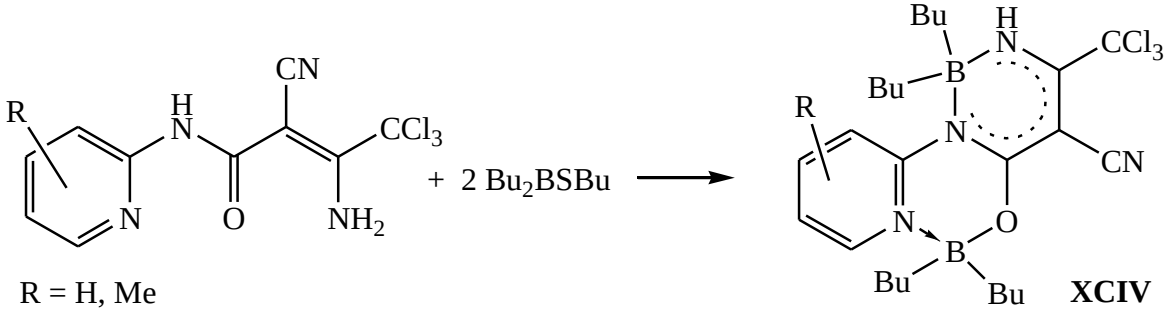


Как показали Бубнов, Цыбань и Михайлов [98], аллил-(диалкил)бораны энергично реагируют с нитрилами при -40 ÷ -60° C, при этом образуются иминобораны (**XCI**), которые под влиянием переносчиков протонов (следы воды, спирта, амина) превращаются в диенаминобораны (**XCII**). Соединения **XCI** и **XCII** реагируют с нитрилами далее, при этом образуются β-дииминаты бора (**XCIII**).



R = Et, *n*-Pr, *n*-Bu;
R', R" = Me, Ph, винил, α-фурил, α-тиенил

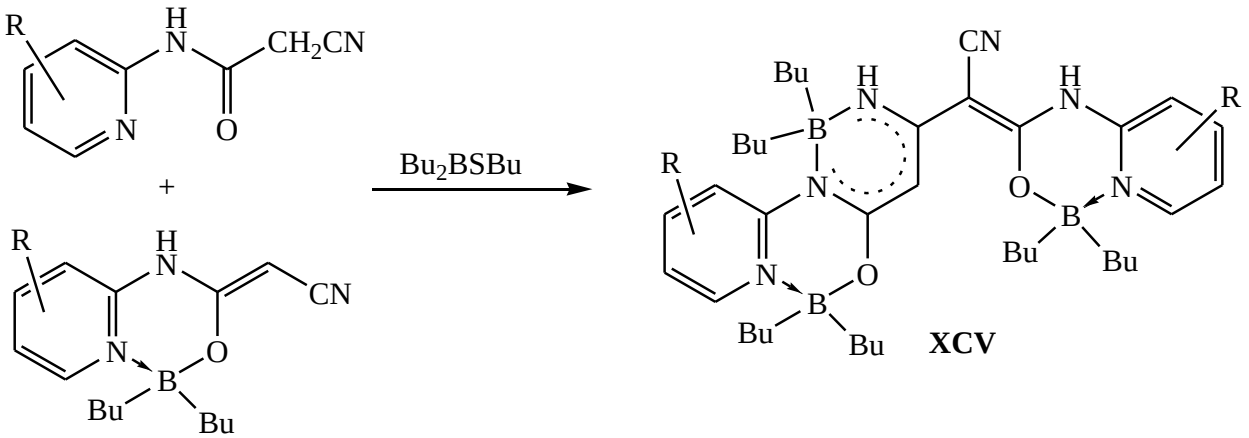
Дорохов и сотрудники [85] показали, что N-(2-пиридил)амиды 4,4,4-трихлор-3-амино-2-цианокротоновой кислоты реагируют с Bu_2BSBu с образованием биядерных хелатов (**XCIV**).



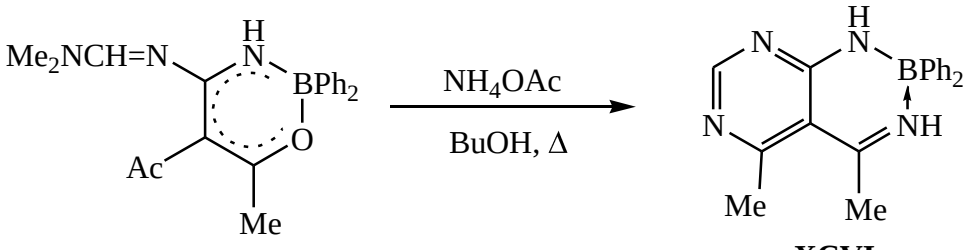
R = H, Me

Данные ИК-спектров свидетельствуют о делокализации кратных связей в хелатном цикле.

Наконец, взаимодействием N-(R-2-пиридил)амидов циануксусной кислоты или его дибутилборного хелата с избытком Bu_2BSBu получен трёхядерный хелат (**XCV**) [99].



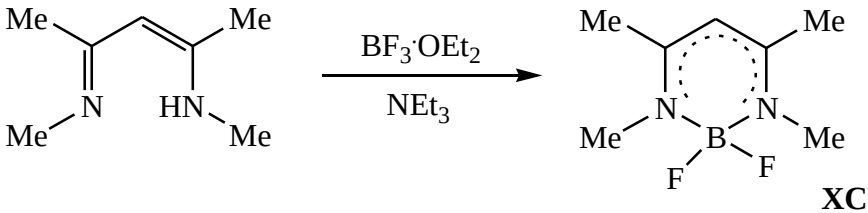
Взаимодействием дифенилборного хелата **LXXIX** с ацетатом аммония был получен дииминат (**XCVI**) [73].



XCVI

Дальнейшие успехи в синтезе дииминатов бора связаны с разработкой доступных методов синтеза β-дикетиминов (см. обзор [100]).

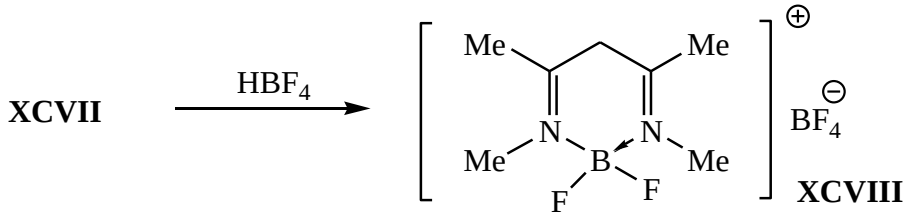
Так, реакцией 2-метиламино-4-метилиминопент-2-ена (“винамидина”) с эфиратом трехфтористого бора в присутствии триэтиламина был получен 2,2-дифтор-1,2-дигидро-1,3,4,6-тетраметил-1,3,2-диазаборинин (**XCVII**) [101].



XCVII

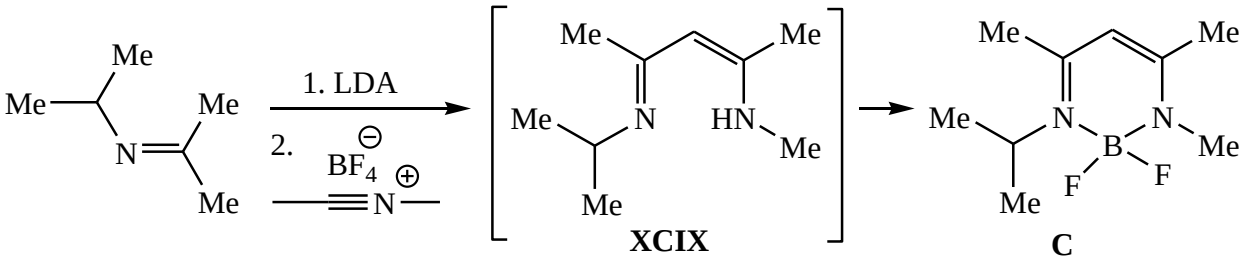
Позднее этот путь синтеза дифторборных хелатов был использован Маседо с сотр. [102].

Соединение **XCVII** с HBF_4 образует борониевую соль (**XCVIII**), аналогичную той, которая ранее была получена Михайловым с сотр. [65]



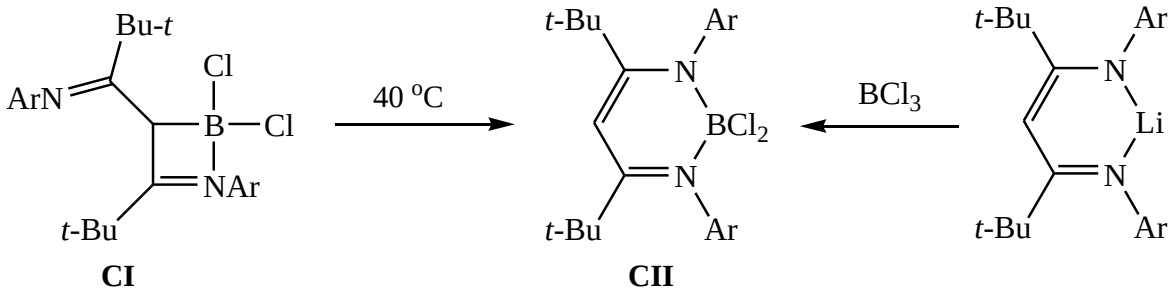
XCVIII

Взаимодействие N-(*изо*-пропилиден)*изо*-пропиламина с *t*-BuLi, а затем с нитрилиумной солью приводит к образованию β-диимина (**XCIX**), который без выделения был превращен в дифторбор(1*Z*,3*E*)-4-аза-1,3,5-триметилгекса-1,3-диенил)метиламинат (**C**) с выходом всего 25% [103].

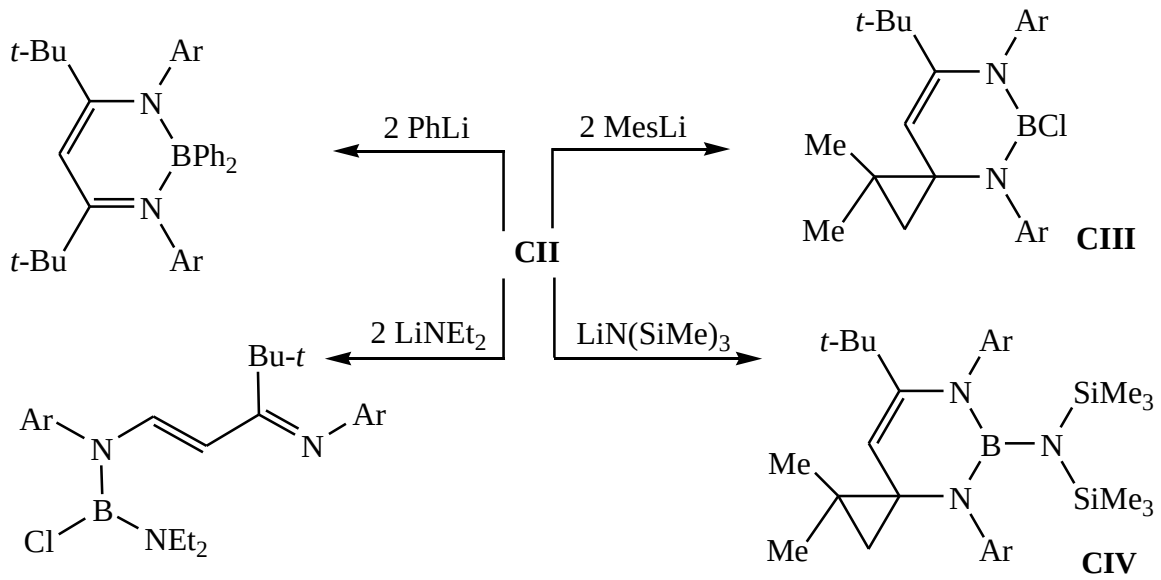


Синтез дифенилборного хелата β-дикетимина в качестве побочного продукта из енаминамида и тетрафенилбората бензолдиазония был описан нами ранее.

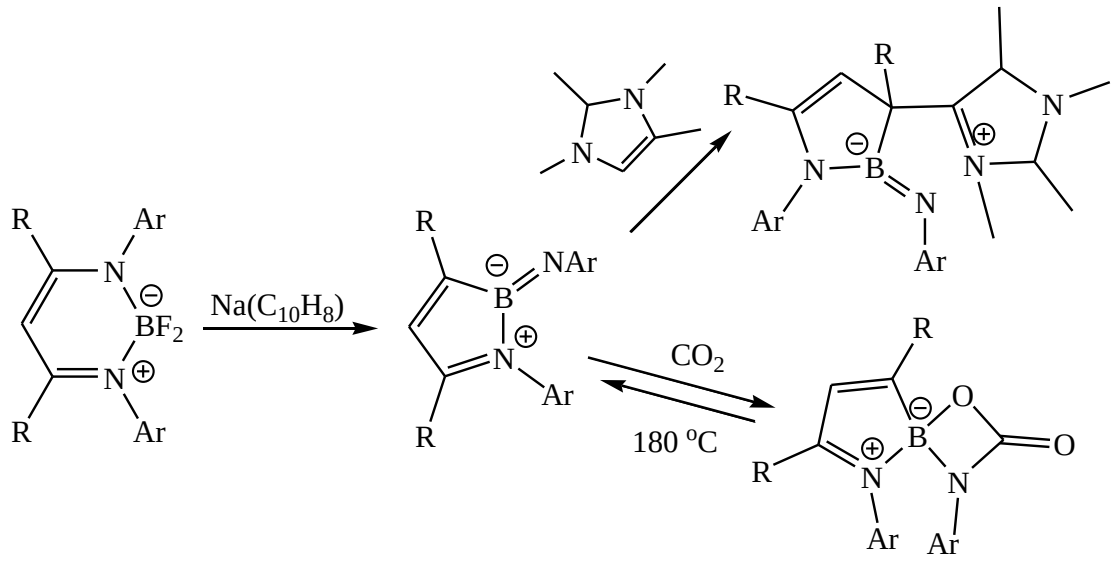
Аза-(аллил)бордихлорид (**CI**) при нагревании превращается в β-дикетиминатобордихлорид (**CII**) [104], который может быть получен также из Li-комплекса дикетимина.



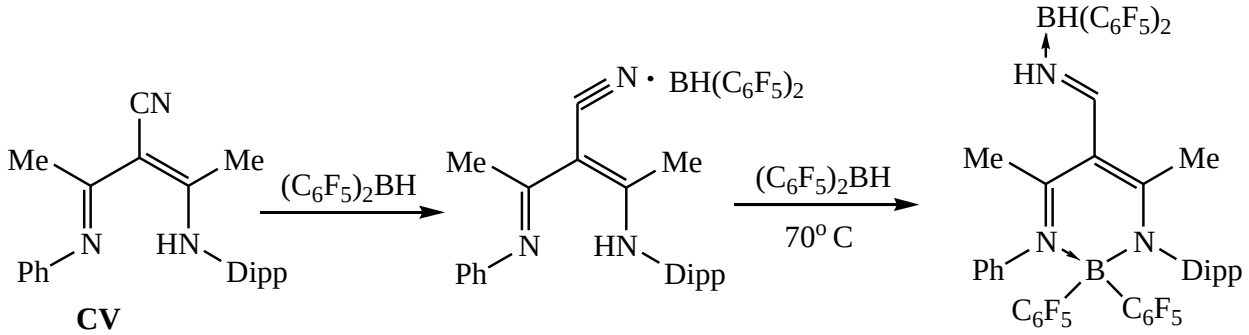
Интересно, что если реакция **CII** с PhLi или $LiNEt_2$ приводит к замещению атома Cl, то реакция с MesLi или $LiN(SiMe_3)_2$ сопровождается циклопропанированием *t*-Bu-группы (через депротонирование Me-группы) и образованием трехкоординированных соединений бора (**CIII**) и (**CIV**).



Изучено взаимодействие β-дикетимината бордифторида с “нафталидом Na” [105]. Некоторые превращения продукта реакции, представленные на следующей схеме:



Исследовано гидроборирование β-дикетимина (**CV**) ди-(пентафторфенил)-бораном [106], при этом вначале образуется аддукт по нитрильной группе, который при нагревании со второй молекулой $(C_6F_5)_2BH$ превращается в дииминат (**CVI**), причем происходит восстановление CN до иминогруппы.

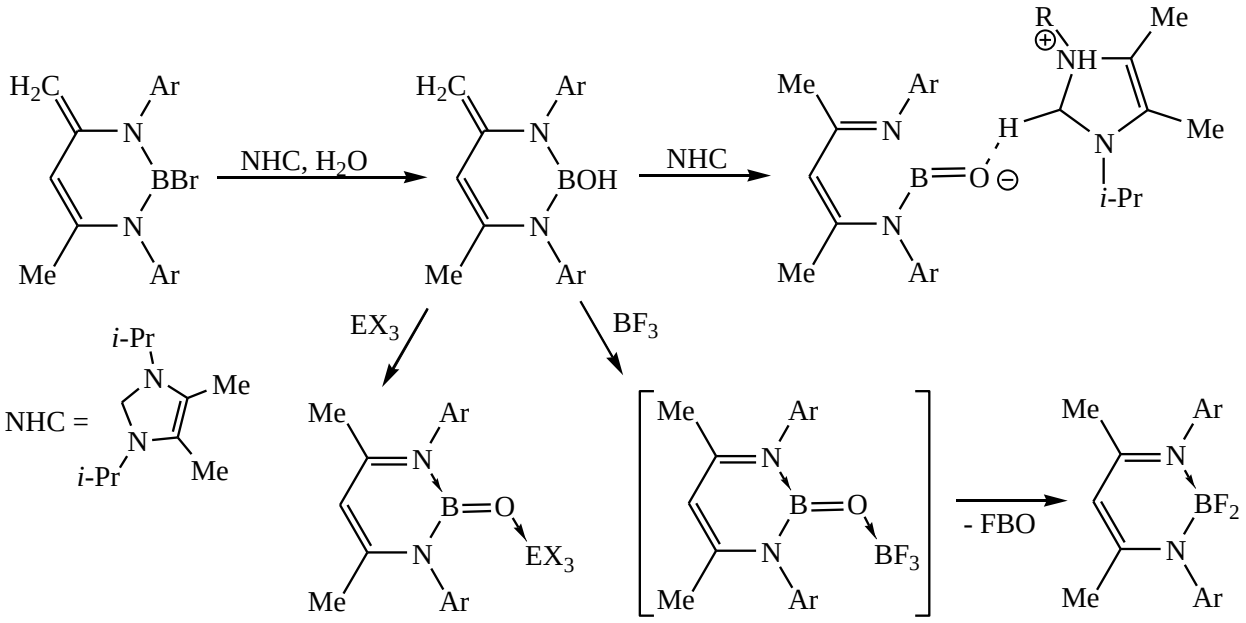


CV

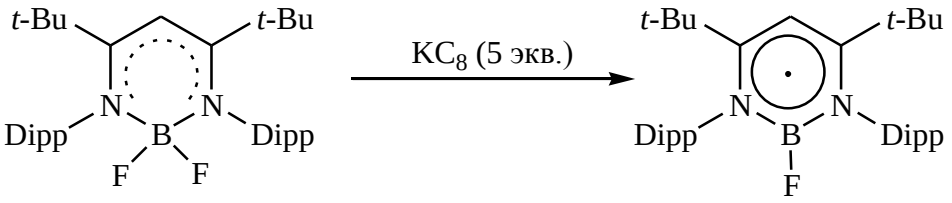
Dipp = 2,6-(*i*-Pr)$_2$C$_6$H$_3$

CVI

Кёстером и сотр. [107] был разработан необычный метод синтеза дииминатов бора, который представлен на следующей схеме:

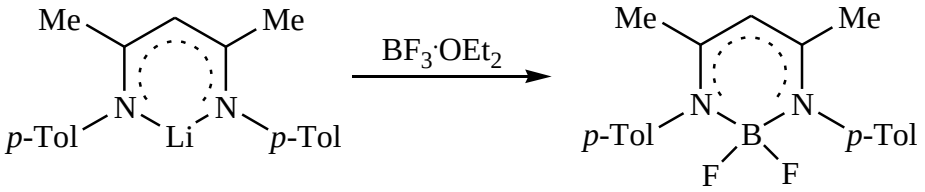


При взаимодействии дифторборного хелата (**CVII**) с “калий графидом” в толуоле при -35° C получен стабильный диазаборациклический радикал (**CVIII**) с sp^2-гибридизованным атомом бора [56].



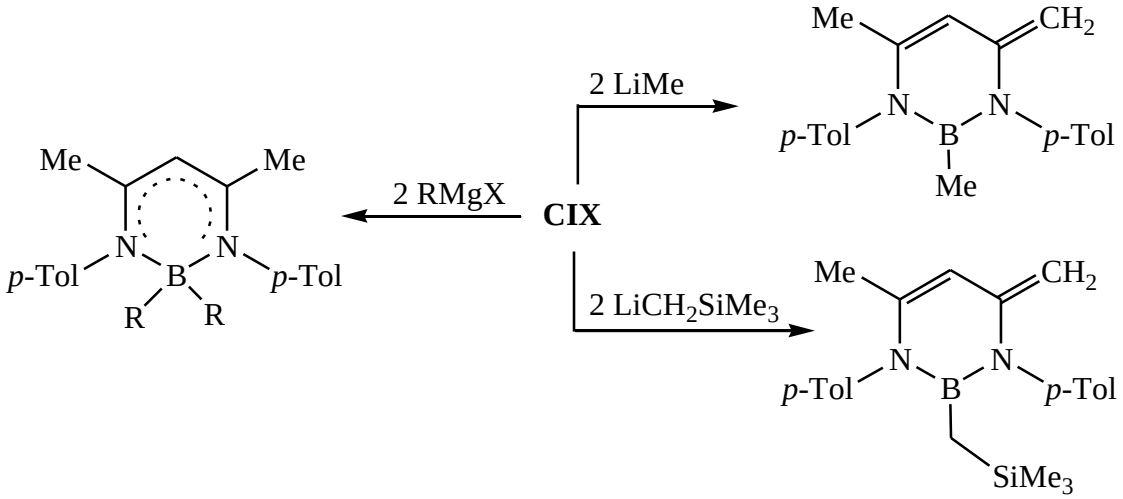
CVII **CVIII**

β-Дикетиминат Li также был использован для синтеза дифторборных хелатов (**CIX**) [108].

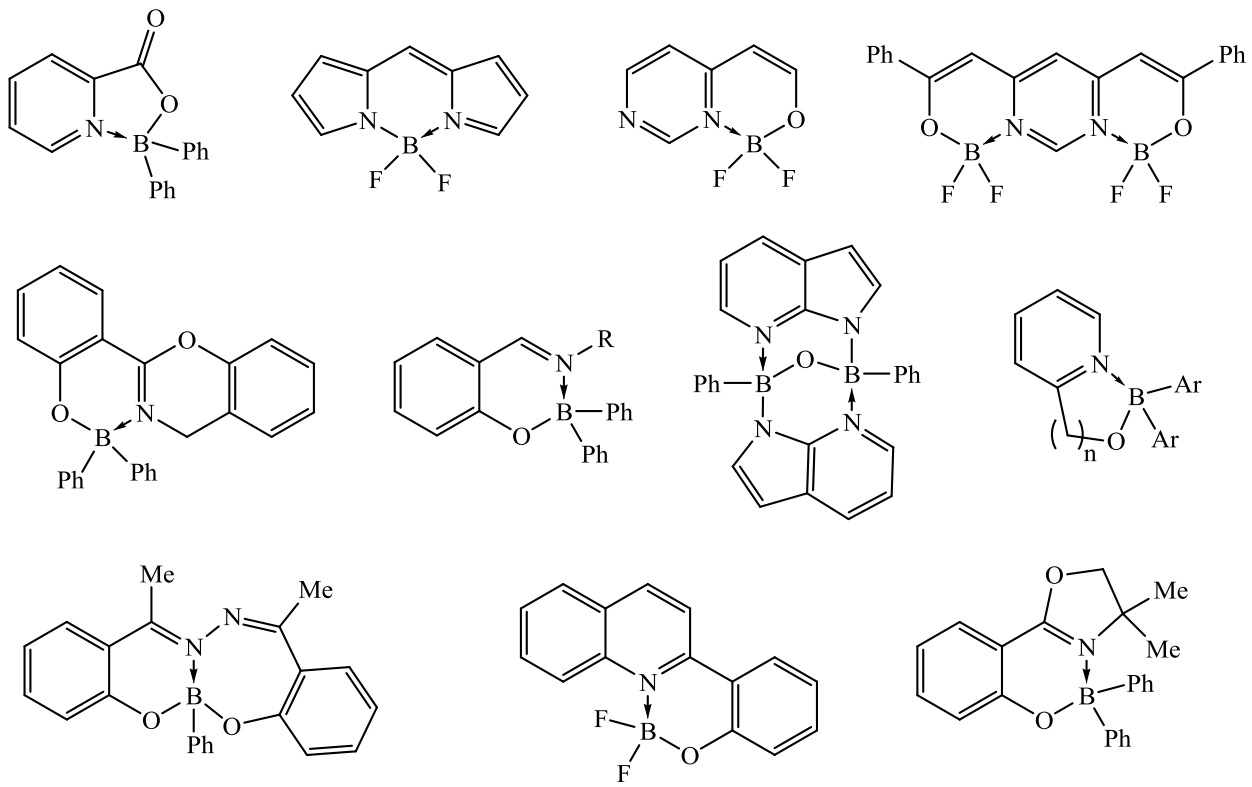


CIX

Были также изучены реакции хелата **CIX** с Li- и Mg-органическими соединениями, которые протекают неоднозначно и представлены на следующей схеме:



В последние годы было получено большое число N-содержащих борных хелатов, в которых атом азота, участвующий в координации с атомом B, входит в состав гетероароматического кольца [109-133], например:



В таких соединениях, очевидно, что делокализация π-электронов в борсодержащем кольце маловероятна, в противном случае это должно было привести к потере ароматичности гетероцикла, что энергетически невыгодно. Данные РСА некоторых из этих соединений свидетельствуют о том, что хотя

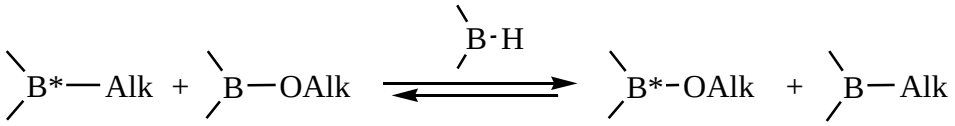
происходит выравнивание длин связи B-N [123,126,129], все же они ближе соответствуют длинам координационной связи B←N [134].

Большинство описанных борных хелатов енаминонов и дикетиминов устойчивы на воздухе, что открывает возможности их практического применения. В отличие от свободных лигандов борные хелаты обладают флуоресцентными свойствами [110-112,116-128,135-139], причём во многих случаях наблюдается высокий квантовый выход. Кроме того, они представляют интерес как сенсибилизаторы [132], в аналитической химии [123], электрохимии [140,141], как маркеры в биомедицинском анализе [131], а также молекулярной биологии и медицине [125,130-132,139]. В последние годы интерес к этим соединениям продолжает расти.

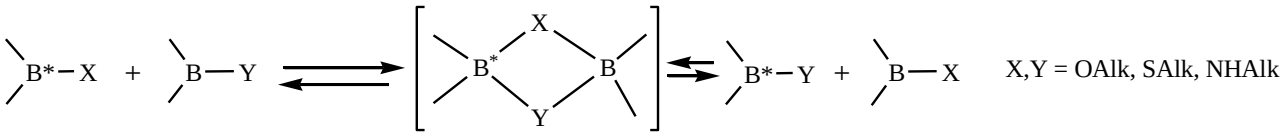
Глава 2. Синтез 1,2-окса(аза)борацикланов и дифенилборных хелатов β-аминовинилкетонов.

(Обсуждение результатов)

Ранее нами было найдено, что борорганические соединения, содержащие алкильные и алкоксильные группы в присутствии каталитических количеств соединений с B–H связью вступают в реакцию взаимного обмена [142, 143]. После достижения равновесия добавляется спирт, чтобы разрушить B–H связь, и продукты реакции разделяют перегонкой.



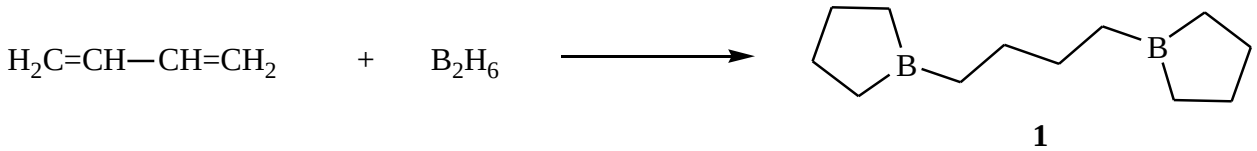
Органобораны, содержащие алкокси-, алкилмеркапто- и аминогруппы, вступают в «обменные реакции» уже без соединений с B–H связями [7, 8]. Отгонка легколетучего компонента из реакционной смеси, сдвигает равновесие в сторону его образования.



Открытые нами, эти две реакции позволяют подниматься и опускаться по лесенке алкилированных соединений бора, а также гладко переходить от кислородных соединений бора к алкилмеркапто- и аминопроизводным и обратно. В сочетании с реакцией гидроборирования олефинов это позволило создать новую сырьевую базу для синтеза разнообразных борорганических соединений (без использования магний- и литийорганических реагентов) с алкильными, алкоксильными, аминогруппами, что и было использовано нами в настоящей работе. Для синтеза окса- и азаборацикланов нами был использован метод, основанный на гидроборировании бром-, гидрокси- и кетоолефинов, а также диеновых углеводородов.

2.1. Гидроборирование 1,3-бутадиена.

При действии диборана на 1,3-бутадиен Кестер [144] получил продукт с т.кип. 55°C/0,1 Торр, которому он придал строение ди-1,4-(1-бороланил)бутана (**1**):



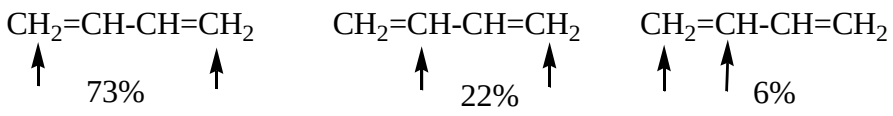
1

(1)

Мы использовали это соединение для синтеза 1-метоксиборолана и тетраметилендиборных соединений [145].

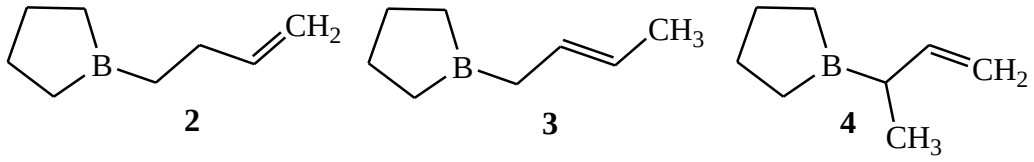
Вскоре, появились данные, что при гидроборировании 1,3-бутадиена атомы бора присоединяются в различные положения диеновой системы [146], но продукты реакции не были выделены.

В связи с этим мы подробно исследовали гидроборирование 1,3-бутадиена и строение образующихся борорганических соединений [147, 148]. Реакцию проводили в диэтиловом эфире при −30÷ −20° С и соотношении бутадиена к диборану равному 5:1. После отгонки эфира в остатке была получена подвижная и легко окисляющаяся жидкость. При стоянии в течение суток она превращалась в желеобразную массу, которая при нагревании вновь разжижалась. В результате гидролиза водой и последующего окисления H_2O_2 в щелочной среде были получены непредельные углеводороды, спирты и диолы. Поскольку диолы составляли ~75% выделенных продуктов, очевидно, что, несмотря на избыток бутадиена, преимущественно имеет место двойное гидроборирование. На основании данных состава диолов присоединение диборана к бутадиену протекает по следующим направлениям



(2)

В результате фракционированной перегонки были получены две фракции. Первая (11,5%, считая на бор) с т.кип. 61,5−66,5°C/40 Торр имеет элементарный состав $C_8H_{15}B$, что отвечает изомерным 1-бутенилбороланам (**2-4**).

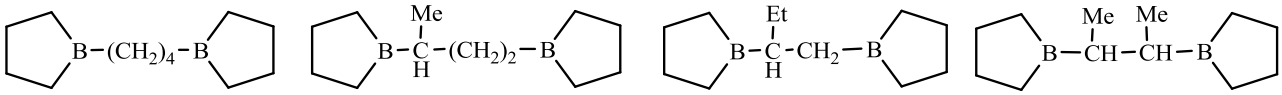


(3)

Вторая фракция (70%) с т.кип. 75,5-81°C/2 Торр соответствовала по элементному составу и физическим свойствам продукту, описанному Кестером как 1,4-(1-бороланил)-бутан. При стоянии она превращалась в стекловидную массу, которая при небольшом нагревании вновь разжижалась.

Обе фракции были подвергнуты окислению перекисью водорода в щелочной среде. При окислении основной (второй) фракции была получена смесь бутандиолов (86%), состоящая из 85% бутан-1,4-диола, 13% бутан-1,3-диола и 2% бутан-1,2-диола. Кроме того, в продуктах окисления был обнаружен *н*-бутанол (около 5% от теоретически возможного), что указывает на гидролитическое расщепление бор-углеродных связей бороланильного цикла в процессе щелочного окисления. Возникающий при атоме бора *н*-бутильный радикал при окислении дает бутиловый спирт. Если бы эта фракция представляла собой чистое соединение **1**, то при окислении ее должен был бы получаться только бутан-1,4-диол. Так как окисление боруглеродного цикла приводит к бутан-1,4-диолу, то наличие изомерных бутандиолов свидетельстует о наличии изомерной мостиковой углеводородной цепи. Из соотношения изомерных бутандиолов следует, что исследуемая фракция содержит 55% ди-1,4-(1-бороланил)бутана (**5**), 39% ди-1,3-(1-бороланил)бутана (**6**) и 6% ди-1,2-(1-бороланил)бутана (**7**). Как будет видно из дальнейшего, ди-

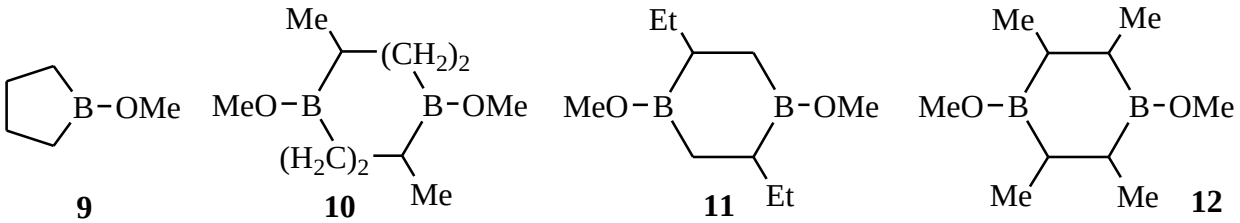
2,3-(1-бороланил)бутан (**8**) также содержится в смеси, но в столь малом количестве, что не обнаруживается при анализе.



5 **6** **7** **8**

(4)

Наличие изомерных мостиков в соединениях **5-8** проявляется в реакции с метилборатом. Мы нашли, что при взаимодействии 2-ой фракции с метилборатом при соотношении реагентов 1:1 в присутствии каталитических количеств соединений с B−H группировкой тетраметиленовые цепочки, связанные с атомом бора собираются в борациклопентановое кольцо, при этом образуется 1-метоксиборолан (**9**). Изомерные же цепочки образуют димерные соединения **10-12**.

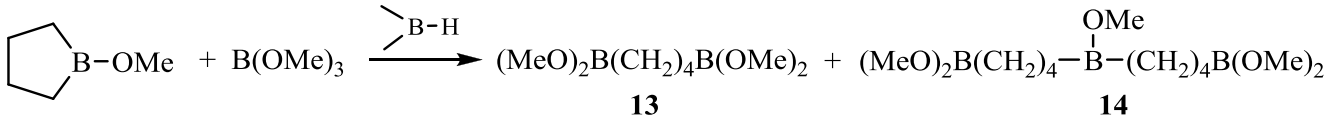


9 **10** **11** **12**

(5)

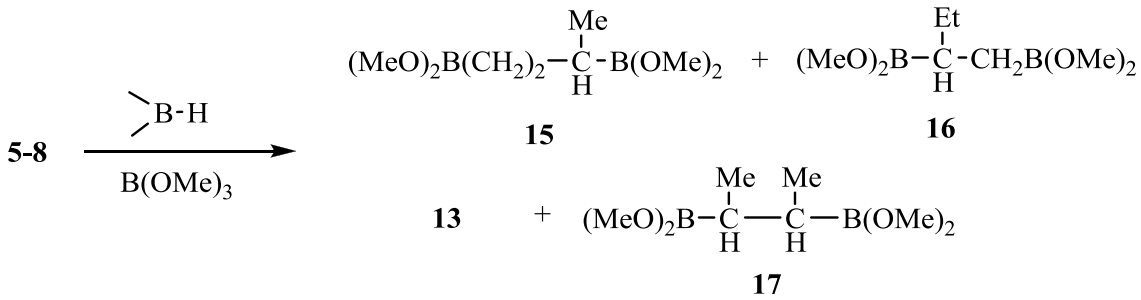
При окислении 1-метоксиборолана перекисью водорода был получен только один бутан-1,4-диол. При окислении высококипящей фракции **10-12** получены: бутан-1,3-диол (69%), бутан-1,2-диол (9,6 %) и бутан-2,3-диол (0,4%). Благодаря большой разнице в температурах кипения метоксиборолана и диборных соединений **10-12** их удается легко разделить перегонкой и таким образом получить чистый 1-метоксиборолан.

При действии на соединение **9** избытка метилбората (в присутствии B−H связи) образуется чистый 1,4-бис(диметоксиборил)бутан (**13**) и небольшое количество триборного соединения **14**.



(6)

Если же на смесь **5-8** действовать избытком метилбората, кроме эфира **13** образуется смесь изомерных эфиров **15-17**, которые по физическим свойствам мало отличаются от индивидуального соединения **13** и их невозможно разделить фракционированной перегонкой.

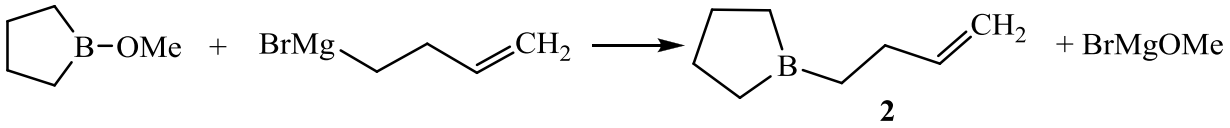


(7)

Первая (низкокипящая) фракция (**2-4**), полученная при перегонке продуктов гидроборирования была первоначально подвергнута гидролизу водой, при этом происходит выделение газообразных продуктов, состоящих на 98% из бут-1-ена и 2% бут-2-ена. В результате последующего окисления продуктов гидролиза был получен чистый бутан-1,4-диол, а также ~5% *н*-бутанола, как результат гидролитического разрыва циклической B–C связи.

Чтобы установить состав 1-бутенилбороланов нами были получены два компонента этой фракции: 1-(бут-3-ен-1-ил)боролан (**2**) и 1-кротилборолан (**3**) и исследованы их свойства.

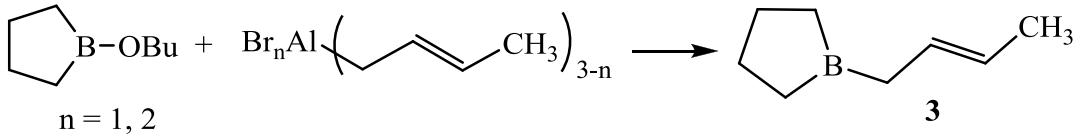
Соединение **2** было получено из 1-метоксиборолана и реактива Гриньяра, синтезированного на основе 4-бромбут-1-ена.



(8)

В его ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения при 3080, 1824, 1645, 920 см$^{-1}$ характерные для концевой двойной связи. Особенностью этого соединения является относительно высокая гидролитическая устойчивость – оно не претерпевает изменений при нагревании с водой до 100°С.

1-Кротилборолан был синтезирован из 1-бутоксиборолана и кротилсесквиалюминийбромида.



(9)

В его ИК-спектре имеются полосы поглощения при 3016, 1670, 1655, 971, 730-710 см$^{-1}$, которые характерны для неконцевой двойной связи, и были чрезвычайно слабо выражены частоты присущие концевой двойной связи. При действии воды 1-кротилборолан легко гидролизуется, претерпевая аллильную перегруппировку [149], при этом образуется смесь бут-1-ена (98%) и бут-2-ена (2%). Таким образом, синтезированный 1-кротилборолан представляет собой равновесную смесь самого 1-кротилборолана (98%) и 2% 1-(бут-1-ен-3-ил)боролана (**4**).

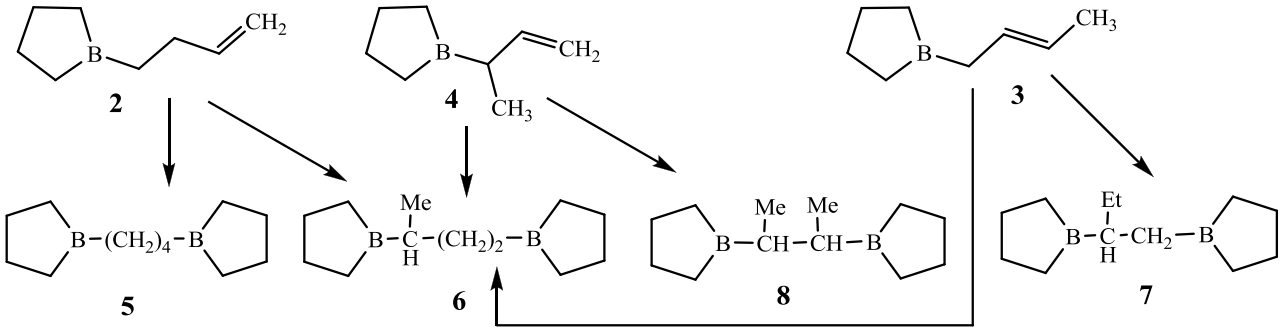
Сравнение ИК-спектров полученного 1-кротилборолана и первой фракции $C_8H_{15}B$, полученной при гидроборировании 1,3-бутадиена показало их полную идентичность (также как и состав продуктов гидролиза). Это означает, что фракция $C_8H_{15}B$ представляет собой практически чистый 1-кротилборолан.

Этот факт оказался довольно неожиданным, поскольку из соотношения бутандиолов, образующихся при окислении сырой смеси продуктов гидроборирования 1,3-бутадиена (73% бутан-1,4-диола, 21% бутан-1,3-диола, 6% бутан-1,2-диола), вытекает, что среди продуктов неполного гидроборирования **2-4** преимущественно должны были бы получаться соединения **2** и **4**, причем основным инградиентом фракции $C_8H_{15}B$ должно быть соединение **2**. Очевидно, это вызвано тем, что соединения **2,4** значительно быстрее вступают в дальнейшую реакцию с дибораном, чем соединение **3**,

подобно тому, как α-олефины гидроборируются быстрее, чем неконцевые олефины [150]. В результате в условиях конкурирующих реакций 1-(бут-3-ен-1-ил)боролан (**2**) будет с большей скоростью претерпевать дальнейшие превращения, а 1-кротилборолан (**3**) накапливаться в реакционной среде.

Браун и сотрудники [146] полагают, что на ориентацию присоединения диборана к бутадиену влияет порядок смешения реагентов, поскольку, по их данным, при прибавлении диборана к 1,3-бутадиену содержание бутан-1,4-диола в продуктах окисления составляет 76%, тогда как при обратном порядке смешения реагентов (диен к диборану) оно снижается до 65%. По нашим данным, абсолютный выход бутан-1,4-диола при окислении продуктов гидроборирования не зависит от порядка смешения реагентов и составляет 60-65%. От порядка прибавления реагентов зависит выход только бутан-1,2- и -1,3-диолов. При прибавлении диборана к диену гидроборирование кротилборолана протекает не полностью, в результате чего выход диолов снижается, создавая видимость более избирательного гидроборирования. При обратном же порядке смешения реагентов соединение **3** гидроборируется полностью и выход бутан-1,2- и -1,3-диолов повышается, а относительное количество бутан-1,4-диола тем самым понижается.

Присоединение диборана к продуктам неполного гидроборирования **2-4** должно привести к образованию диборных бициклических соединений **5-8**.

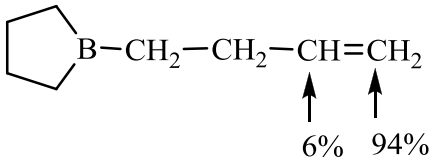


(10)

При этом соединения **5**, **7** и **8** образуются соответственно из соединений **2**, **3** и **4**, а в образовании соединения **6** принимают участие все три соединения (**2-4**). Таким образом, состав изомерных бутандиолов, полученных при окислении

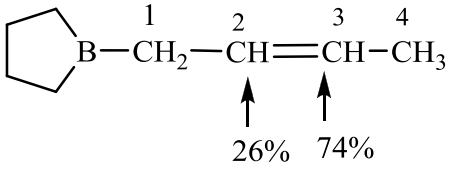
сырой смеси продуктов гидроборирования 1,3-бутадиена, зависит от относительного участия соединений **2-4** в процессе гидроборирования и от ориентации присоединения к ним атомов бора.

Для выяснения этих вопросов нами было исследовано присоединение диборана к 1-(бут-3-ен-1-ил)боролану (**2**) и 1-кротилборолану (**3**). Реакция проводилась в тех же условиях, что и гидроборирование 1,3-бутадиена, с тем лишь различием, что диборан брался в избытке для более полного завершения реакции. При окислении продуктов гидроборирования соединения **2** были получены бутан-1,4-диол и бута-1,3-диол в соотношении 97:3. Поскольку из борациклопентанового кольца при окислении образуется только бутан-1,4-диол следует, что при гидроборировании соединения **2** атом бора присоединяется к концевому атому углерода на 94%.



(11)

При окислении продуктов гидроборирования 1-кротилборолана (**3**) была получена смесь бутандиолов следующего состава: бутан-1,4-диол (48,7%), бутан-1,3-диол (37,8%) и бутан-1,2-диол (13,5%). Это означает, что присоединение атома бора к соединению **3** проходит на 74% в положение 3 и на 26% в положение 2.



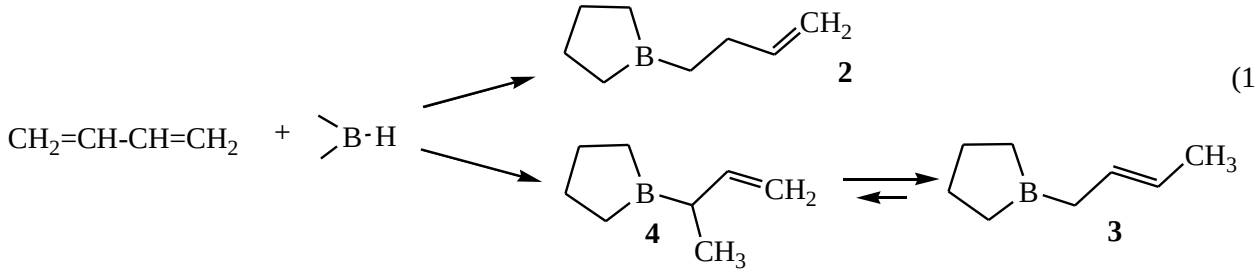
(12)

Используя полученные данные об ориентации присоединения диборана к соединениям **2,3**, можно заключить, что в процессе гидроборирования 1,3-бутадиена и последующего окисления сырой смеси продуктов реакции за счет соединения **2**, получается, наряду с бутан-1,4-диолом (73%), 5% бутан-1,3-диола. Таким образом, количество соединения **2**, принимающего участие в процессе гидроборирования, составляет 78% от общего числа соединений **2-4**.

Аналогичный расчет показывает, что из соединения **3**, которое только одно может привести к бутан-1,2-диолу (содержание последнего в продуктах окисления сырой смеси 6%), должно получиться еще 16% бутан-1,3-диола.

Следовательно, за счет соединения **3** образуется 22% бутандиолов, а в общей сложности из соединений **2 и 3** образуются практически все диолы, выделяемые при окислении сырой смеси продуктов гидроборирования.

Соединение **4**, которое должно получаться на стадии моногидроборирования, почти не принимает участия в процессе дигидроборирования, а претерпевает аллильную перегруппировку в соединение **3**. Таким образом, процесс моногидроборирования выражается следующей схемой:



(13)

Данная схема, подтверждаемая указанными экспериментальными данными, исключает предположение Брауна и сотр.[146], что при моногидроборировании 1,3-бутадиена диборан присоединяется в 1,4-положение, которое было сделано ими для объяснения образования бутан-1,2-диола при окислении продуктов гидроборирования.

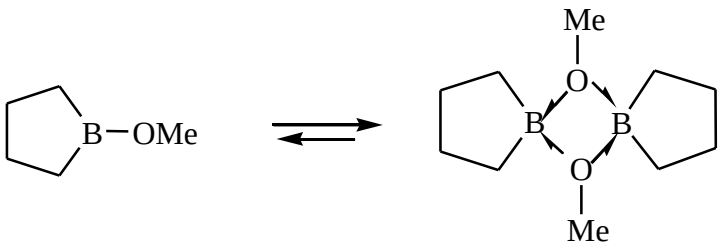
2.2. Синтез бутан-1,4-диборных и азаборациклических соединений.

Как уже упоминалось выше, использование метилбората позволило из смеси изомерных продуктов гидроборирования 1,3-бутадиена получить 1-метоксиборолан, что стало источником для синтеза чистых бутан-1,4-диборных соединений. Следует отметить, что одновременно с нами Л.И. Захаркин и А.И. Ковредов использовали продукты гидроборирования 1,3-бутадиена в реакции с BCl_3 для синтеза бутан-1,4-диборных соединений [151], но не учли, что при

этом образуется смесь изомерных продуктов. И лищь после наших публикаций они пришли к аналогичным выводам [152].

1-Метоксиборолан после перегонки представляет собой подвижную жидкость, которая при стоянии постепенно густеет, а потом затвердевает. Однако, при нагревании он плавится и при повторной перегонке вновь превращается в подвижную жидкость, которая может сохраняться в таком состоянии (по крайней мере в течение месяца) в сосуде Дьюара с жидком азотом.

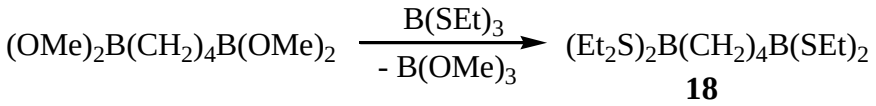
В спектре ЯМР ^{11}B свежеперегнанного 1-метоксиборолана наблюдается только один сигнал при −59.0 м.д. характерный для эфиров диалкилборных кислот [179], к которым и относится 1-метоксиборолан. В спектре ЯМР ^{1}H наблюдается синглет OCH_3 группы при 3.63 м.д. Однако, уже через несколько часов (при выдерживании его в запаянной ампуле в атмосфере аргона) появляется другой сигнал при −30,0 м.д. в спектре ЯМР ^{11}B и 3,44 м.д. в спектре ЯМР ^{1}H, при этом происходит увеличение вязкости. А через 3-5 суток интенсивность этих сигналов превышает интенсивность сигнала (−59,0 м.д.) свежеперегнанного соединения. При нагревании наблюдается обратная картина, т.е. этот процесс имеет равновесный характер. Одновременно с появлением сигнала при −30,0 м.д. появляется сигнал небольшой интенсивности при −90,0 м.д., характерный для триалкилборанов [179]. Такое явление наблюдалось нами в ряде опытов при температурах около 100° С и где заведомо содержалось небольшое количество соединений с >B−H группами (их присутствие связано с методом получения 1-метоксиборолана). Тогда сигнал при −30,0 м.д. должен отвечать эфиру алкилборной кислоты [179], получающейся в результате диспропорционирования эфира диалкилборной кислотой. Но интегрирование спектров ЯМР ^{11}B показывает, что интенсивность сигнала при −30,0 м.д. значительно превышает интенсивность сигнала при −90,0 м.д. Таким образом наряду с диспропорционированием 1-метоксиборолана (под действием >B−H-группировки) наблюдается ассоциация его с образованием координационной связи B→O по схеме:



(14)

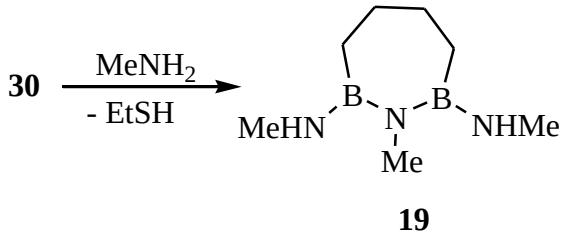
Возможно также, что присутствуют тримерные и линейные координационные соединения. Следует отметить, что если 1-метоксиборолан подвергнуть многократной перегонке (чтобы освободиться от присутствия соединений с >B−H связями), то в некоторых опытах в спектрах ЯМР ^{11}B полностью отсутствовал сигнал при 90 м.д., а присутствуют только сигналы при −59 м.д. и −30 м.д. Это свидетельствовало, что в данном случае имело место образование только координационных соединений. Совместно с МГУ им. М.В. Ломоносова (Г.Л. Гальченко, Н.С. Заугольникова и др. [153]) были определены теплоты сгорания мономерного 1-метоксиборолана и заполимеризованного (хранившегося в запаянной ампуле под аргоном), которые оказались равными соответственно −911,7 ± 0,6 ккал/моль (для мономера) и −910,6 ± 0,1 ккал/моль (полимерная форма). Таким образом, теплота полимеризации очень мала и составляет ~1 ккал/моль. Используя эти данные, а также определенную в этой же работе теплоту сгорания Bu_2BOMe равную −1590,9 ± 0,8 ккал/моль была определена разность теплот сгорания циклической и линейной форм соединений одинакового состава. Она оказалась равной 1,6 ± 1,0 ккал/моль. Разность теплот сгорания *н*-бутилборациклопентана и гипотетического линейного соединения того же состава оказалась равной 1,0 ± 1,2 ккал/моль. Таким образом ΔH циклизации для бороланового цикла очень мала и составляет −1,3 ± 1,1 ккал/моль [154].

Получающийся при действии избытка метилбората на 1-метоксиборолан 1,4-бис(диметоксиборил)бутан с помощью обменной реакции [7,8] с триэтилтиоборатом был превращен в 1,4-бис(диэтилтиоборил)бутан (**18**).



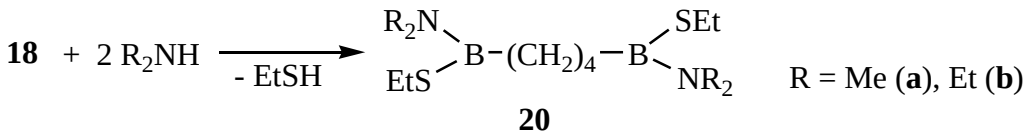
(15)

Мы нашли [155], что при действии на соединение **18** избытка метиламина с 90% выходом образуется B−N-гетероциклическое соединение 1-метил-2,7-бис(метиламино)-1-аза-2,7-диборациклогептан (**19**).



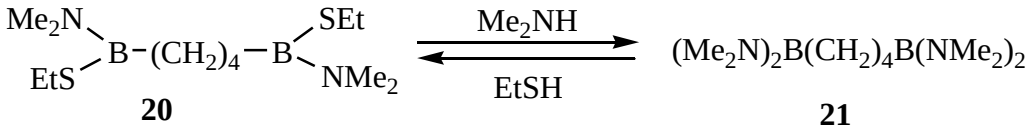
(16)

С вторичными аминами замещение первых двух меркаптогрупп в соединение **18** происходит легко, при этом образуется 1,4-бис[диалкиламино-(этилмеркапто)борил]бутан (**20**).



(17)

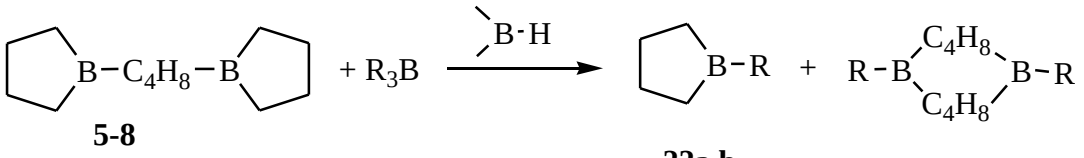
Дальнейшее замещение этилмеркаптогрупп протекает с трудом и требует большого избытка диметиламина, нагревания (80-100°) и периодической отгонки образующегося этилмеркаптана. Мы нашли, что эта реакция обратимая и при действии избытка этилмеркаптана на тетрааминопроизводное **21** был получен боран **20**.



(18)

2.3. Бромирование 1-алкилбороланов и синтез δ-бромбутилборанов.

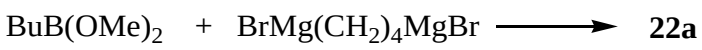
При взаимодействии смеси изомерных ди-(бороланил)бутанов (**5-8**) с триалкилборанами в присутствии каталитических количеств тетралкилдиборана были получены [156] с высокими выходами 1-алкилбороланы (**22a,b**), которые всегда содержат небольшое количество соединений с B−H связями.



5-8 **22a,b**

R = *n*-Bu, 91% (**a**); *n*-Hex , 92.5% (**b**) (19)

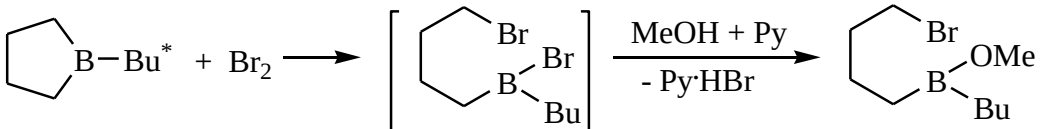
1-*н*-Бутилборолан, не содержащий B−H связи, был синтезирован из диметилового эфира *н*-бутилборной кислоты и $BrMg(CH_2)_4MgBr$.



(20)

При действии брома на 1-алкилборолан образуется смесь различных веществ, которые подвергались обработке метанолом и пиридином с целью превращения нестойких и высококипящих борорганических бромидов в устойчивые и более низкокипящие метиловые эфиры борорганических кислот.

Нами найдено [156], что 1-*н*-бутилборолан реагирует с бромом в бензольном растворе уже при ~5°C, при этом с выходом 55-60% получается (после метанолиза) δ-бромбутил(*н*-бутил)метоксиборан (**24**).



23 **24**

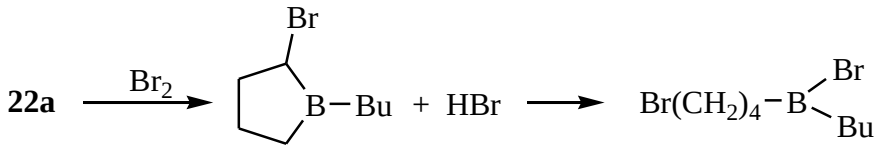
(21)

---

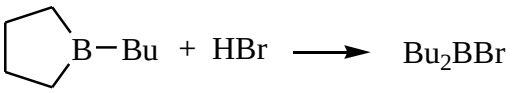
* Здесь и далее в схемах алкильные радикалы (Bu, Hex) имеют нормальное (*н.*) строение.

В небольших количествах найдены также δ-бромбутил-, *н*-бутил- и ди-*н*-бутилметоксибораны. Почти такой же выход эфира **24** получается при бромировании свежеперегнанного боролана **22а**, содержащего небольшое количество соединений с >B−H группами.

Помимо прямого разрыва циклической B−C связи (ур. 21), возможно, происходит также бромирование C−H связи борациклопентанового кольца с выделением HBr подобно тому как это имеет место при бромировании триалкилборанов [157]. Выделяющийся HBr расщепляет как 2-бром-1-*н*-бутилборолан, так и 1-*н*-бутилборолан, образуя соответствующие бромиды (ур. 22 и 23).



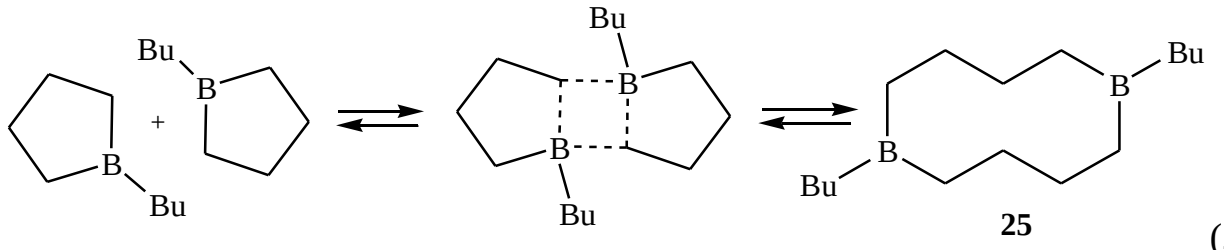
(22)



(23)

Если бромирование 1-*н*.-бутилборолана проводить при 60-80° С, то выход эфира **24** падает до ~30%, а в случае **22а**, содержащего соединения с >B−H связями, выход эфира **24** не превышает ~10%, при этом выход Bu_2BOMe резко возрастает. Уменьшение выхода соединения **24** и образование в значительных количествах Bu_2BOMe может быть связано с увеличением скорости реакции (ур.23). Возможно также, что снижение выхода эфира **24** в этих условиях связано с симметризацией 1-*н*.-бутилборолана. Мы обнаружили, что 1-*н*.-бутилборолан не столь устойчив к симметризации, как это принималось ранее для подобных соединений [158, 159]. Свежеперегнанный 1-*н*-бутилборолан уже при комнатной температуре, а особенно легко при нагревании претерпевает диспропорционирование, при этом увеличивается коэффициент преломления и молекулярный вес. По данным ГЖХ, относительное содержание 1-*н*.-бутилборолана со временем уменьшается и одновременно появляется широкая полоса, соответствующая более высокомолекулярным соединениям, но три-*н*-бутилборан не обнаруживается. Примерно через 20 дней (при ~20° С) содержание 1-*н*-бутилборолана падает до нескольких %, а в масс-спектре,

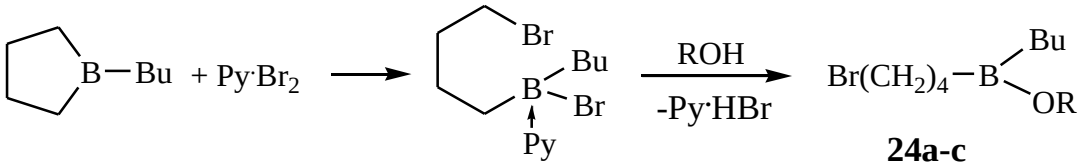
кроме пика молекулярного иона 1-*н*-бутилборолана, появляется пик, соответствующий удвоенному молекулярному весу, а также пики, отвечающие отщеплению алкильных групп от него. На основании этих данных можно предположить, что одним из продуктов симметризации 1-*н*-бутилборолана является 1,6-ди-*н*-бутил-1,6-диборациклодекан (**25**), превращение которого под действием брома должно привести к образованию смеси соединений **24**, Bu_2BOMe и $BuB(OMe)_2$ а также диборных соединений.



(24)

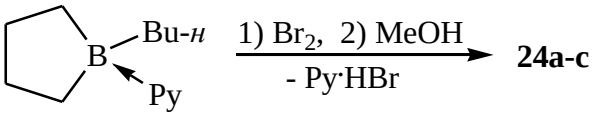
Далее мы исследовали бромирование 1-*н*-бутилборолана полярным бромирующим агентом. В качестве такого нами был выбран пиридин-дибромид ($Py \cdot Br_2$). Известно, что комплексы типа $Py \cdot Br_2$ обладают значительной электропроводностью [160, 161], большими дипольными моментами [162], а связь $Br^{\cdots}Br$ в них сильно поляризована; вследствие этого $Py \cdot Br_2$ должен с большей легкостью комплексоваться с триалкилборанами, чем Br_2, и для него должны быть более характерны реакции с участием ионов Br^+ и Br^- , чем радикальные реакции с участием $Br^{\cdot}$. Известно, что комплекс хинолин $\cdot$ Br_2 мягко бромирует хинолин по электрофильному механизму [163], а $Py^{\cdot}Br_2$ стереоспецифично, с сохранением конфигурации разрывает C–Hg связь в 4-метилциклогексилмеркурбромиде, причем это объясняется тем, что в данном случае радикальное бромирование невозможно и бромирование идет только по «полярному» механизму [164].

Оказалось, что $Py \cdot Br_2$ реагирует с разогреванием с 1-*н*.-бутилбороланом, однако для завершения реакции требуется 3-4-часовое нагревание при ~80°C. После алкоголиза продуктов бромирования с выходами ~80% были получены эфиры **24a-c**.



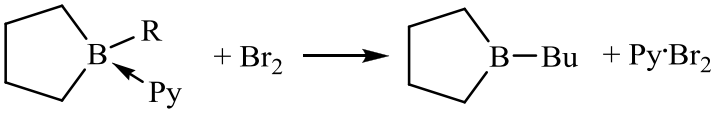
R = Me (**a**), Et (**b**), *n*-Bu (**c**) (25)

Удобнее, однако, эфир **24a** получать действием брома на пиридинат 1-*н*-бутилборолана (**26**) [165].



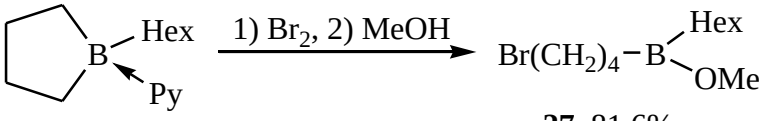
26 (26)

В этом случае, по-видимому, первоначально образуются 1-*н*-бутилборолан и пиридин-дибромид (ур. 27), которые реагируют далее по уравнению (25). На это указывает исчезновение сигнала от **26** (−6.0 м.д.) в спектре ЯМР-^{11}B при смешении бензольных растворов **26** с бромом и появление широкого сигнала в слабом поле, который возникает в результате быстрого обмена между **22a** и **26**.



(27)

Также гладко протекает бромирование пиридината 1-*н*-гексилборолана

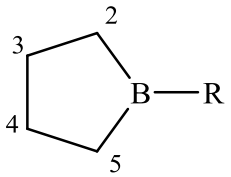


27, 81.6% (28)

Если бы бромирование боролана **22a** пиридиндибромидом протекало по радикальному механизму, то выделяющийся HBr связывался бы в Py · HBr,

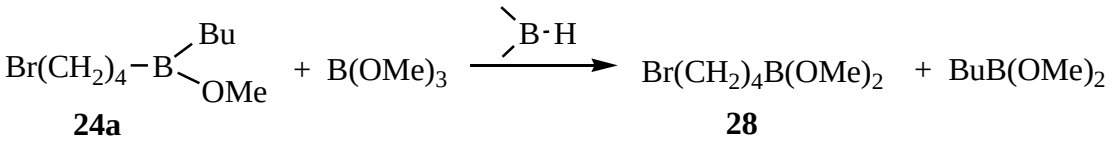
образование которого не наблюдается. Из этого следует, что при бромировании соединения **22a** $Py \cdot Br_2$ происходит гетеролитическое расщепление циклической B−C связи.

Особенность поведения 1-алкилбороланов по отношению к брому объясняется его циклической структурой и неравноценностью в нем B−C связей. Можно было ожидать, что валентный угол C(2)-B-C(5) приближается к тетраэдрическому, тогда как углы C(2)–B–R и C(5)–B–R больше 120°.



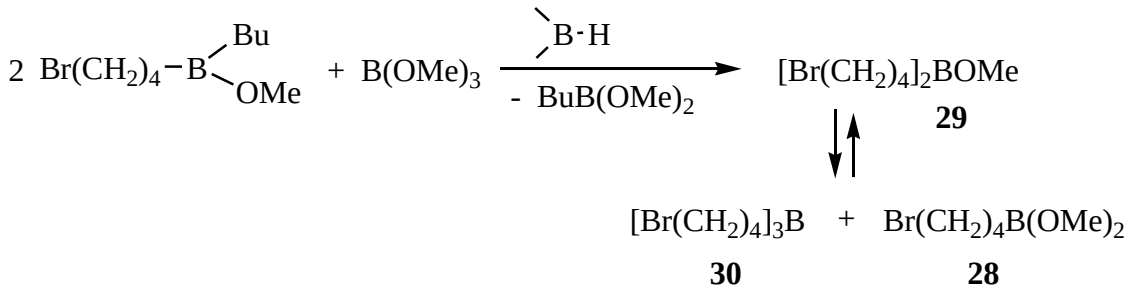
Однако, полученные позднее данные [166] показали, что даже в 1-бораадамантановой структуре углы C−B−C мало отличаются от 120°, в результате система становится сильно напряженной, что способствует разрыву циклической B−C связи.

Алкил-(алкокси)-δ-бромбутилбораны вступают в обменные реакции с метилборатом в присутствии каталитических количеств соединений с B−H связями. Это позволяет получить борорганические соединения, содержащие одну, две и три δ-бромбутильные группы. Так, при нагревании эфира **24a** с метилборатом получен δ-бромбутил(диметокси)боран (**28**).



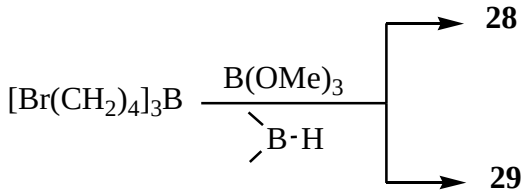
(29)

Если же нагревать эфир **24a** с метилборатом в соотношении 2:1 с одновременной отгонкой $BuB(OMe)_2$, то в остатке образуется смесь эфиров **28**, **29** и трис(δ-бромбутилборана) (**30**).

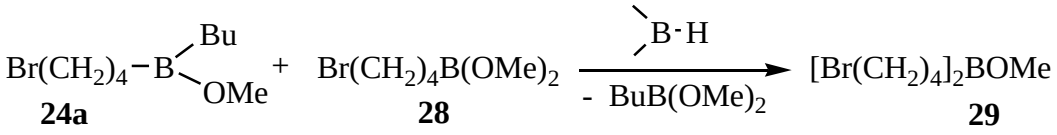


(30)

Если из этой смеси отогнать эфир **28**, то в остатке получается боран **30**. Последний с метилборатом (в зависимости от соотношения реагентов) может быть снова превращен в эфиры **28** или **29**.



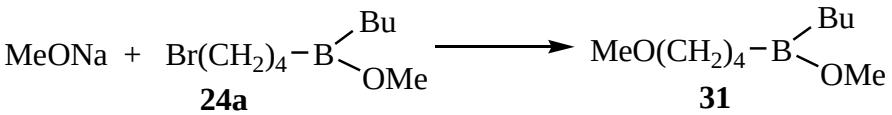
Эфир **29** был получен также нагреванием эфиров **24а** и **28** с отгонкой $BuB(OMe)_2$



(31)

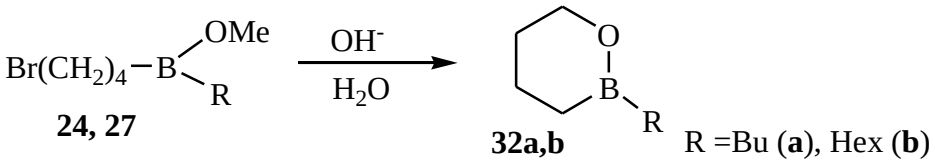
2.4. 1,2-Окса- и 1,2-азаборинаны.

Мы нашли [167], что при взаимодействии эфира **24** с MeONa в метаноле происходит гладкое замещение атома брома на метоксигруппу и образуется *н*-бутил(метокси)-δ-метоксибутилборан (**31**).



(32)

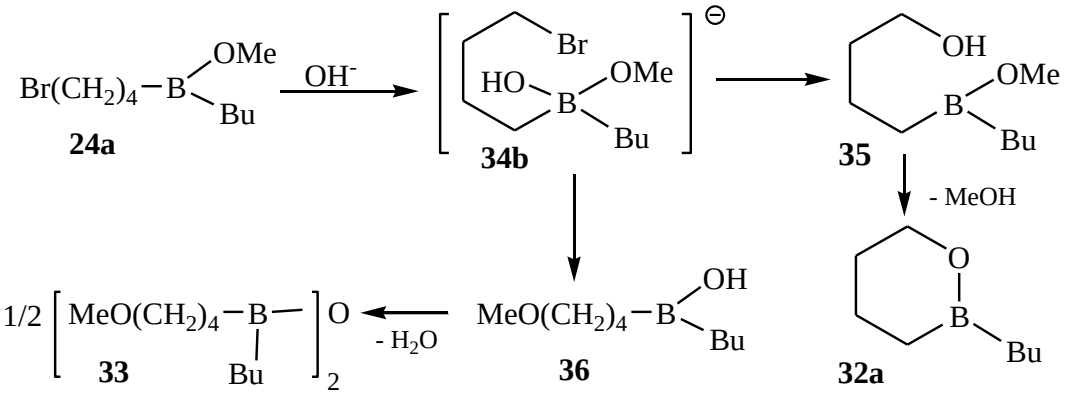
Вместо MeONa можно использовать раствор КОН в метаноле. Если же гидролиз эфиров **24** и **27** проводить в водных растворах КОН или $NaHCO_3$, то с ~50% выходом получаются 2-алкил-1,2-оксаборинаны (**32a,b**).



(33)

При более детальном исследовании реакции на примере эфира **24a** нами было обнаружено [168], что умеренный выход **32a** объясняется побочным образованием высококипящего соединения (**33**), имеющего брутто-формулу $C_{18}H_{40}B_2O_3$. При окислении этого соединения H_2O_2 в щелочной среде получены 4-метоксибутан-1-ол и *н*-бутанол в соотношение ~1:1. Следовательно, соединение **33** представляет собой ди(δ-метоксибутил-н.-бутилборил)оксид, и таким образом при щелочном гидролизе эфира **24a** происходит замещение атома брома как на ОН, так и на ОМе группы, причем соотношение продуктов реакции примерно равное. Известно, что эфиры борорганических кислот растворяются в щелочах с образованием солей борениевых кислот [169-171].

Учитывая легкость, с которой происходит замещение брома в эфире **24a** на группы ОН и ОМе, следует полагать, что оно осуществляется в боренатном анионе **34b** путем внутримолекулярной нуклеофильной атаки связи C–Br группами ОН или ОМе, связанными с атомом бора.

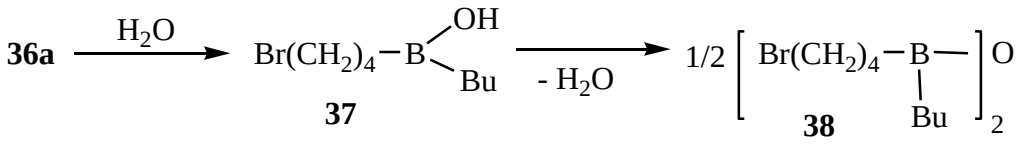


(34)

Промежуточно образующийся при этом *н*-бутил(-δ-гидроксибутил)метоксиборан (**35**) претерпевает внутримолекулярную

переэтерификацию, превращаясь в 2-*н*-бутил-1,2-оксаборинан (**32a**). Дегидратация *н*-бутил(гидрокси)-δ-метоксибутилборана **36** в ангидрид **33** происходит, по всей вероятности, при перегонке в вакууме.

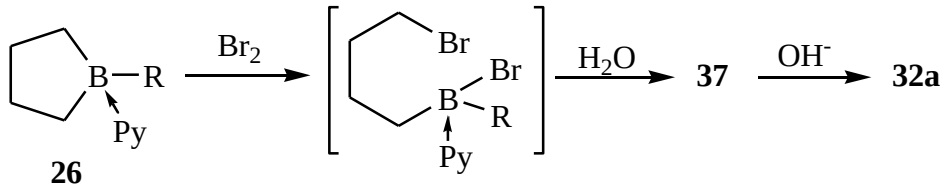
В свете этого механизма становится очевидным, что для увеличения выхода **32a** необходимо исключить замещение атома брома на OMe, т.е. исходить из борорганических соединений, не содержащих при атоме бора метоксигруппу. В качестве таких соединений удобно использовать δ-бромбутил(*н*-бутил)гидроксиборан (**37**) или ангидрид **38**, которые легко образуются при гидролизе эфира **24a** водой.



(35)

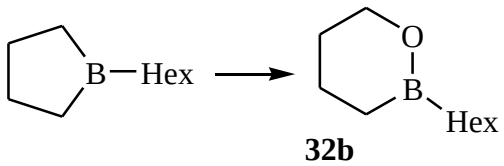
Действительно, оказалось, что щелочной гидролиз кислоты **37** или ее ангидрида **38** приводит к оксаборинану **32a** с выходом 84,5% [168].

Поскольку кислота **38** может быть получена гидролизом пиридината бром-δ-бромбутил-*н*-бутилборана, образующегося при бромировании пиридината 1-*н*-бутилборолана, для препаративных целей получение **32a** удобнее вести из соединения **26** без выделения промежуточных продуктов реакции, что приводит к значительному увеличению выхода оксаборинан **32a**. Так бромированием комплекса **26** и последующим гидролизом получен оксаборинан **32a** с выходом 80,5 %, считая на исходный **26**.



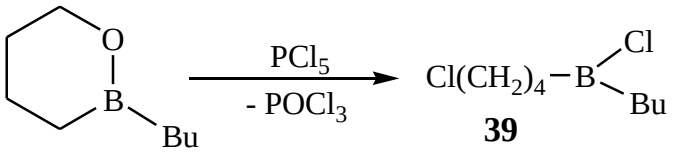
(36)

Аналогично из 1-*н*-гексилборолана синтезирован 2-*н*-гексил-1,2-оксаборинан (**32b**) с выходом 72,3%.



(37)

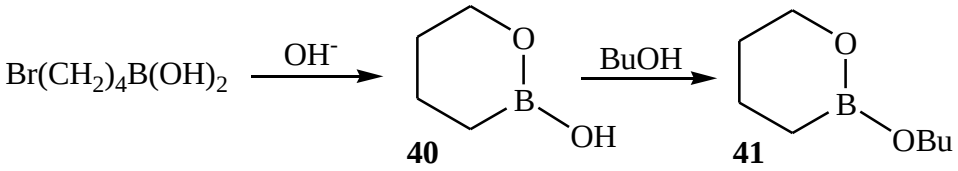
1,2-Оксаборинан **32a** энергично реагирует с PCl_5, при этом с выходом 96% образуется хлор(*н*-бутил)-δ-хлорбутилборан **39** [167].



(38)

Таким образом, используя реакции (ур.34) и (ур.38) можно осуществлять переходы от δ-галогенбутилборанов к 1,2-оксаборинанам и обратно.

Щелочной гидролиз δ-бромбутилди(гидрокси)борана приводит к 2-окси-1,2-оксаборинану (**40**).

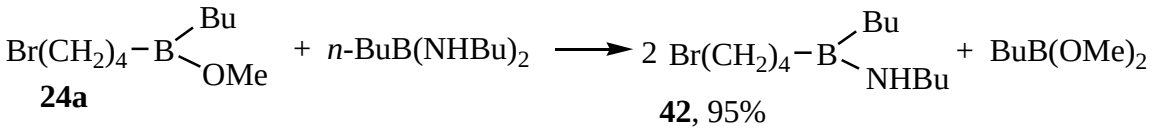


(39)

Следует отметить, что соединение **40**, представляющее собой циклический полуэфир, хотя и претерпевает частичную дегидратацию, но может быть перегнано в вакууме и получено в аналитически чистом виде. Определение молекулярного веса кислоты **40** криоскопически в бензоле дает завышенное значение, что связано с ассоциацией **40** за счет образования межмолекулярных водородных связей. Действительно, в ИК-спектре соединения **40** имеется лишь широкая полоса поглощения с максимумом при ~3400 $см^{-1}$. В растворе CCl_4 появляется полоса свободной группы OH (3625 $см^{-1}$), причем по мере разбавления **40**, интенсивность полосы 3625 $см^{-1}$ растет, а полосы ~3400 $см^{-1}$ соответственно уменьшается. Однако даже в 0,005 *N* растворе еще заметна полоса, отвечающая асоциированной OH-группе. При

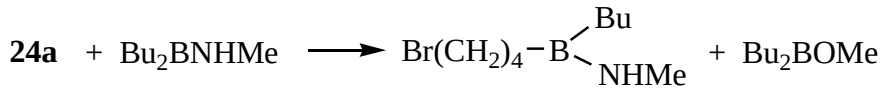
этерификации кислоты **40** *н*-бутанолом получен 2-*н*-бутокси-1,2-оксаборинан (**41**).

δ-Бромбутил(*н*-бутил)метоксиборан вступает в обменную реакцию с ди(*н*-бутиламино)-*н*-бутилбораном, при этом образуется δ-бромбутил(*н*-бутиламино)-*н*-бутилборан (**42**) [172].



(40)

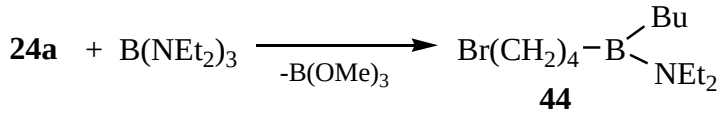
В качестве аминирующего агента был использован также метиламино-ди-(*н*-бутил)боран. При взаимодействии его с эфиром **24a** был получен δ-бромбутил(*н*-бутил)- метиламиноборан (**43**).



(41)

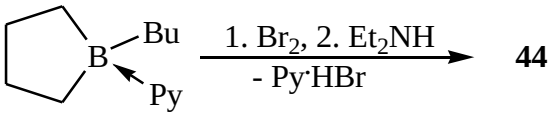
Как следует из данных ПМР-спектров взаимодействия δ-бромбутильной и метиламиногруппы в соединении **43** с образованием циклической аммониевой соли не происходит.

Обменная реакция между эфиром **24a** и три-(диэтиламино)бораном протекает в несколько более жестких условиях [172] и приводит к δ-бромбутил(*н*-бутил)диэтиламинобору (**44**) с выходом 88%.



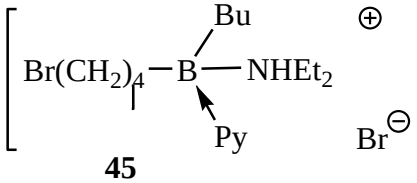
(42)

Соединение **44** может быть получено также с выходом 38% при действии брома, а затем диэтиламина на пиридинат 1-бутилборолана.



(43)

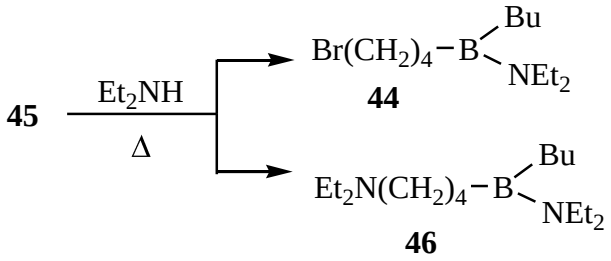
Низкий выход соединения **44** в этой реакции объясняется тем, что побочно образуется борониевая соль (**45**), следующего строения:



45

(44)

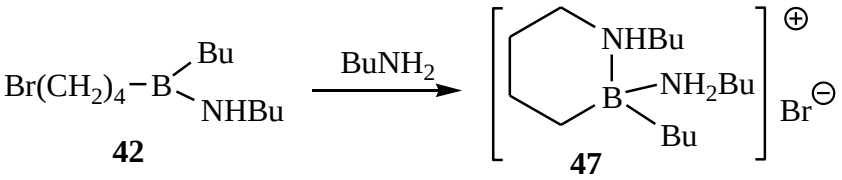
Нагревание же этой соли с избытком диэтиламина, как поступают для разрушения борониевой соли [173], приводит к образованию соединения **44**, а также частичному замещению атома брома в алкильной цепи на диэтиламиногруппу.



(45)

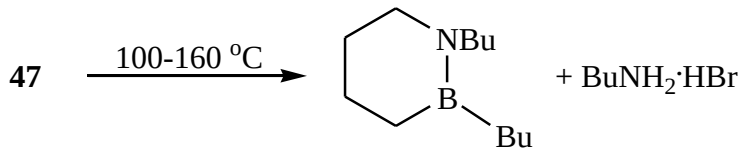
Соединения **44** и **46** мало различаются по т. кипения и разделить эту смесь фракционированной перегонкой не удается, поэтому для синтеза соединения **44** следует использовать реакцию эфира **24a** с $B(NEt_2)_3$ (ур. 42).

Далее мы нашли, что δ-бромбутил(*н*-бутиламино)-*н*-бутилборан **42** реагирует с разогреванием с *н*-бутиламином с образованием борониевой соли, очевидно, следующего строения (**47**):



(46)

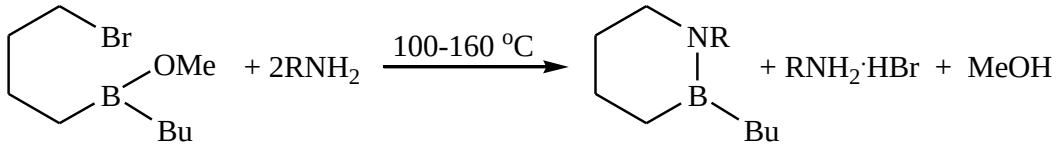
При 100-160°С в вакууме борониевая соль гладко разлагается, при этом отгоняется 1,2-ди-*н*-бутил-1,2-азаборинан (**48**) [174].



48c, 96%

(47)

1-Алкил-2-*н*-бутил-1,2-азаборинаны **48a-c** могут быть также получены в аналогичных условиях из δ-бромбутил(*н*-бутил)метоксиборана и первичных аминов [172].

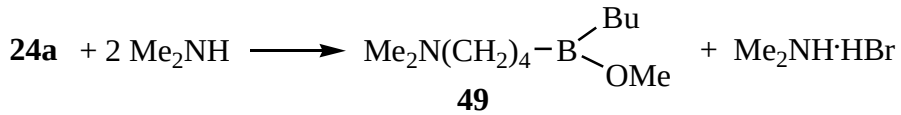


(48)

48a-c, 85-96% R = Et (**a**), *n*-Pr (**b**), *n*-Bu (**c**)

2.5. δ-Замещенные бутилбораны. Внутримолекулярная координация в δ-диалкиламинобутилборных соединениях.

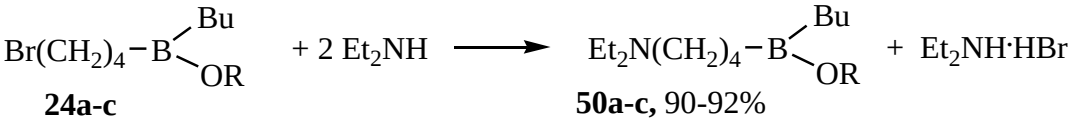
Реакция эфиров **24** с вторичными аминами приводит к образованию алкокси(*н*-бутил)-δ-диалкиламинобутилборанов. Так, при взаимодействии эфира **24a** и диметиламина получен с выходом 91.5% *н*-бутил-(δ-диметиламинобутил)метоксиборан (**49**).



49

(49)

Исходя из эфиров **24a-c** и диэтиламина таким путем был синтезирован ряд алкокси(*н*-бутил)-δ-диэтиламинобутилборанов (**50a-c**).



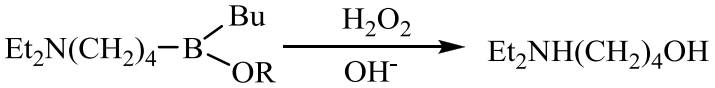
24a-c

50a-c, 90-92%

R =Me (**a**), Et (**b**), *n*-Bu (**c**)

(50)

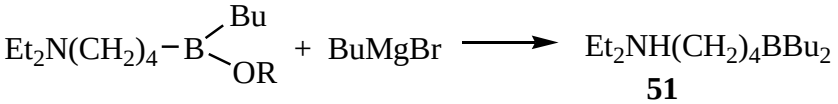
Окисление метилового эфира **50a** перекисью водорода приводит к хроматографически чистому 4-диэтиламинобутан-1-олу, что указывает на индивидуальность исходного эфира.



(51)

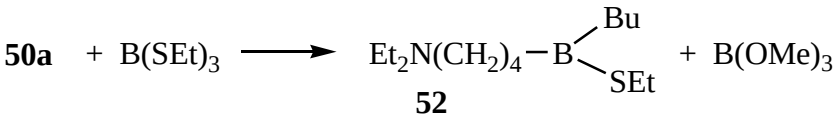
В этой связи следует отметить, что способ получения δ-аминобутанолов, основанный на гидроборировании 4-амино- и 4-диметиламинобут-1-ена, приводит к смеси γ- и δ-изомеров [175, 176].

Реакцией эфира **50a** с *н*-бутилмагнийбромидом синтезирован ди-*н*-бутил(δ-диэтиламино)бутилборан (**51**).



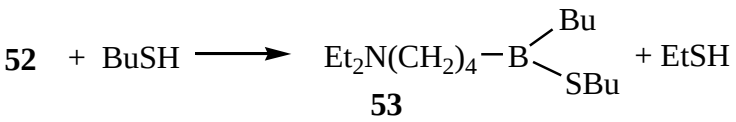
(52)

н-Бутил(δ-диэтиламинобутил)этилмеркаптоборан (**52**) получен обменной реакцией эфира **50a** с этилтиоборатом [172].



(53)

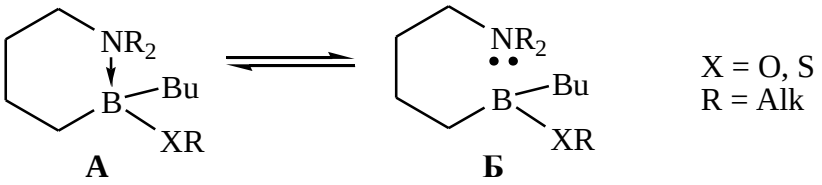
Обменной реакцией этилового эфира **52** с *н*-бутилмеркаптаном получен *н*-бутил(бутилмеркапто)-δ-диэтиламинобутилборан (**53**).



(54)

Наличие свободной электронной пары у атома азота и вакантной орбиты у атома бора, а также стерически благоприятное расположение атомов бора и

азота в δ-диалкиламинобутилборанах способствует образованию внутрикоординационной связи между атомами бора и азота. С помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{11}B показано, что алкокси(*н.*-бутил)-δ-диалкиламинобутилбораны представляют собой равновесную смесь координированной (**А**) и некоординированной (**Б**) форм. Исследования ЯМР ^{1}H и ^{11}B проводились В.С. Богдановым и А.Д. Наумовым, а дипольные моменты определялись В.Г. Киселёвым (ИОХ АН СССР).



(55)

Образование и разрыв координационной связи B←N протекает с большой скоростью (< 10^3 сек$^{-1}$), поэтому δ-диалкиламинобутилборные соединения представляют «пульсирующую» систему, в которой непрерывно и с большой скоростью происходит образование и разрыв шестичленного кольца [177, 178]. Поэтому в спектрах ЯМР ^{11}B этих соединений наблюдается только один усредненный сигнал от двух форм (**А**) и (**Б**). Повышение температуры приводит к увеличению относительного содержания линейной формы (Б), при достаточном нагревании сигнал смещается в область −52 ÷ −54 м.д. (от $Et_2O{\cdot}BF_3$), где обычно находятся сигналы у алкоксидиалкилборанов [179], а при охлаждении до −6 ÷ −10 м.д., т.е. в область, характерную для координационных соединений бора.

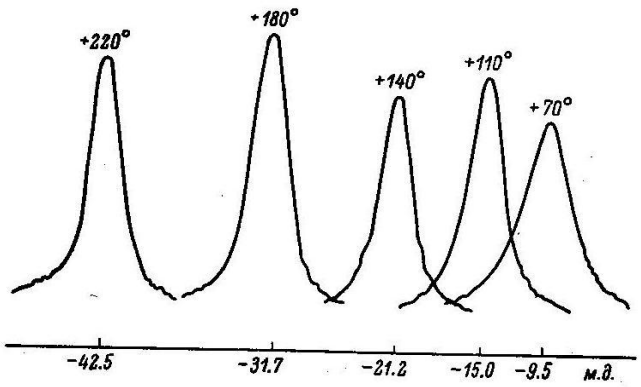
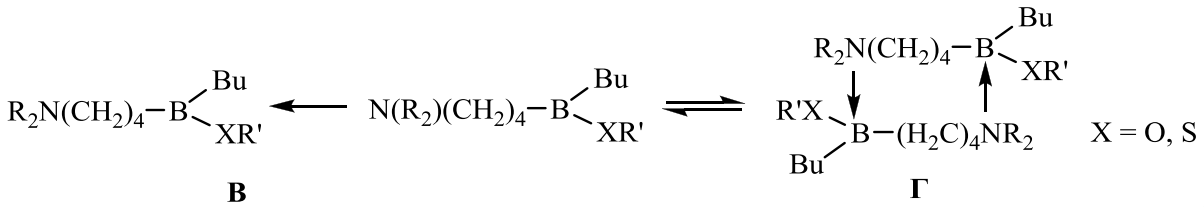


Рис.1. Зависимость химического сдвига ^{11}B [от $BF_3{\cdot}(C_2H_5)_2O$] для *н*-бутил(δ-диметиламинобутил)метоксиборана от температуры.

Нами были изучены температурные зависимости химических сдвигов ^{11}B для растворов различных концентраций эфиров **49**, **50**, и найдено, что не наблюдается зависимости химического сдвига от концентрации, что свидетельствует об отсутствии ассоциатов **В** и **Г**.



(56)

В то же время для тиоэфиров (X=S) была обнаружена определенная зависимость химического сдвига ^{11}B от концентрации растворов. При этом химический сдвиг при меньших концентрациях с повышением температуры растет быстрее. На рис. 1 в качестве примера показана подобная зависимость для тиоэфира **52**. Различие в химических сдвигах ^{11}B усредненного сигнала для индивидуального соединения и для его растворов в *н.*-декане (3.3, 4.8, 8.4 мол. %) достигает 20 м.д. при 120-140° С. Это различие уменьшается при более низкой или высокой температурах. В последнем случае это объясняется достаточно большой концентрацией открытой формы. Таким образом, в случае тиоэфиров при изучении равновесий необходимо учитывать также ассоциаты (**В**) и (**Г**), образующиеся в результате межмолекулярных взаимодействий. Следует, однако, отметить, что при разбавлении раствора от 4.8 до 3.3 мол.% различий в химических сдвигах ^{11}B уже не наблюдается. Поэтому можно принять, что при таком разбавлении ассоциаты (**В**) и (**Г**) практически отсутствуют в растворе и потому возможно определение K_x и ΔH для равновесия **55** (ур.57).

Отметим, что наличие усредненного сигнала в спектре ЯМР ^{11}B отражает достаточно быстрое взаимное превращение форм (**А**) и (**Б**). Скорость этого превращения превышает 10^3/сек$^{-1}$, так как разность химических сдвигов этих форм, например, для **52** равна 1330 Гц. В этом состоит отличие данного равновесия от мономер−димерного равновесия в аминоборанах [180] и

азаборолидинах [24]. В последних процесс разрыва и восстановления координационных связей происходит значительно медленнее, в результате чего в спектрах ЯМР ^{11}B наблюдаются оба сигнала, отвечающие мономерной (в слабых полях) и димерной (в сильных полях) формам.

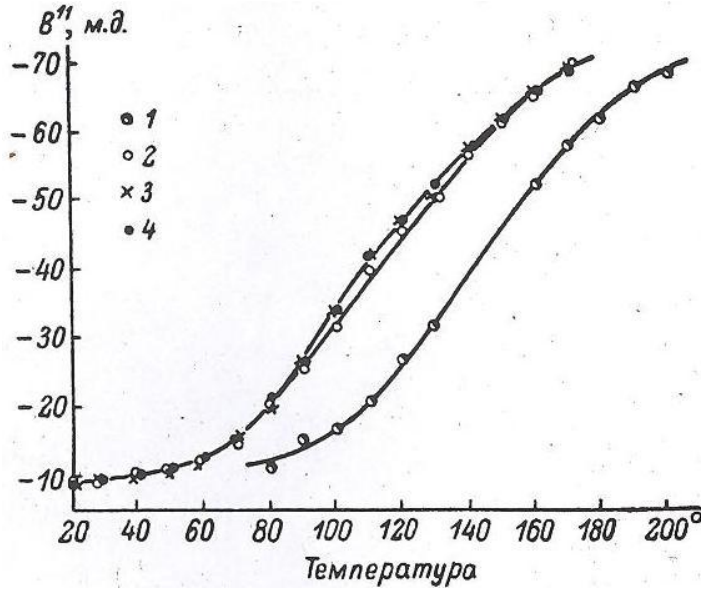


Рис.2. Зависимость химического сдвига ^{11}B от температуры для различных концентраций $Et_2N(CH_2)_4B(SEt)Bu$ в *н*-декане.

1 – без растворителя; 2 – 8.4; 3 – 4.8; 4 – 3.3 мол.%.

В спектрах ЯМР ^{1}H, как и в спектрах ЯМР ^{11}B, наблюдается лишь один усредненный сигнал для форм (**А**) и (**Б**) от протонов групп, непосредственно связанных с атомом бора (OCH_3, OCH_2 и SCH_2) и азота (CH_3 и CH_2). Поэтому при изучении равновесия можно использовать и спектры ЯМР^{1}H и определять константы равновесия K_x и ΔH. Как будет видно из дальнейшего изложения, значения ΔH, полученные из спектров ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{11}B, достаточно хорошо совпадают между собой.

Изучение быстрых обратимых процессов, в которых магнитное ядро, например, протон переходит из одного молекулярного окружения в другое, проводилось методом ЯМР в ряде работ [181, 182]. При этом было установлено, что химический сдвиг усредненного сигнала (δ) связан с химическими сдвигами протона в двух молекулярных окружениях (δ_1 и δ_2) следующим выражением:

$$\delta = x\delta_1 + (1 - x)\delta_2, \qquad (57)$$

где x и $(1 - x)$ − мольные доли соединений, в которых протон находится в различном окружении. Определив δ_1 и δ_2 протонов в группах, связанных с атомом бора (OCH_3, OCH_2), в условиях когда равновесие (ур.55) полностью сдвинуто влево, а затем – вправо, т.е. определив химические сдвиги протонов в формах (**А**) и (**Б**) соответственно и измерив δ, можно определить константу равновесия $K_x = (1 - x) / x$, выраженную в мольных долях при различных температурах (x –мольная доля формы **А**).

Таблица 1. Зависимость химического сдвига протонов OMe группы, количества формы (**А**) (x) и константы равновесия (K_x) от температуры для соединений $Me_2N(CH_2)_4B(OMe)Bu$

Темпера-тура, °C	H OMe	x	Kx
94	198.5	0.827	0.209
104	199.6	0.752	0.329
113,5	200.5	0.710	0.409
123	202	0.640	0.562
133	203	0.593	0.686
142,5	204.9	0.505	0.980
152	206.0	0.453	1.21
162	207.7	0.373	1.68
172	209.5	0.289	2.46
181	210.6	0.238	3.20
191	211.5	0.196	4.10

Таблица 2. Химические сдвиги ^{11}B (от $F_3B \cdot OEt_2$) для открытой (**Б**) и циклической (**А**) форм для соединений $R_2N(CH_2)_4B(XR`)Bu$

R	XR`	^{11}B, м.д.	
		Б	А
CH_3	OCH_3	-54,3	-8.0
C_2H_5	OCH_3	-54,3	-7.3
C_2H_5	OC_2H_5	-54,3	-10.0
C_2H_5	OC_4H_9	-52,1	-10.2
C_2H_5	SC_2H_5	-	-6.7
C_2H_5	SC_4H_9	-	-6.5
C_2H_5	C_4H_9	-	-6.0

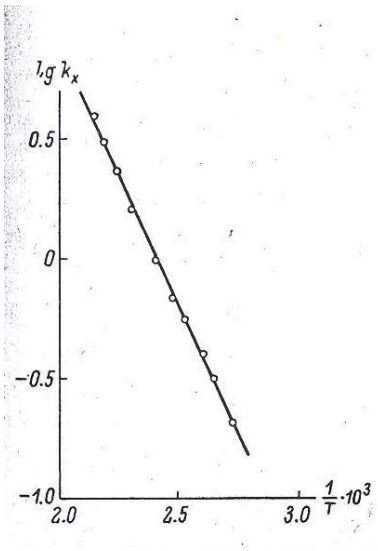


Рис.3. Зависимость константы равновесия от температуры для $Me_2N(CH_2)_4B(OMe)Bu$ определённая из δ_{OMe}.

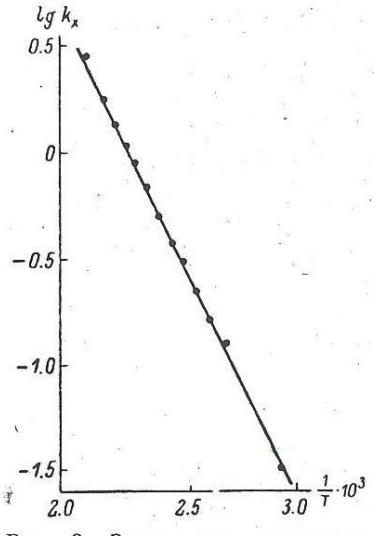


Рис.4. Зависимость константы равновесия от температуры для $Me_2N(CH_2)_4B(OMe)Bu$ определённая из спектров ЯМР ^{11}B.

Из уравнений $d\ (\ln K_x)\ /\ d\ (1/\ T) = -\Delta H\ /\ R$ и $\ln K_x = -\Delta H\ /\ RT) + \Delta S\ /\ R$ получим значения ΔH и ΔS. В табл. 1 приведены данные для $Me_2N(CH_2)_4B(OMe)Bu$, определенные из δ^{H}_{OCH3} (δ_1 = 194.3 Гц и δ_2 = 215.7 Гц от ТМС). Найденные значения $\Delta\ H$ = 10.0 ± 0.5 ккал/моль, $K_x^{100°}$ = 0.2755 и $\Delta\ S^{100°}$ = 24.2 ккал/моль·град. Для соединения **50а** (раствор в гептане) δ_1=193.2 и δ_2 =215.7 Гц, значение ΔH = 8.5 ккал/моль. Аналогичным образом были определены K_x при разных температурах и из спектров ЯМР ^{11}B. При этом δ_1 обозначает уже химический сдвиг ^{11}B в форме (**А**), а δ_2 – в форме (**Б**) (табл. 2). В табл. 3 приведены данные для x и K_x, полученные из спектров ЯМР ^{11}B для эфира **49**. Определенное из этих результатов значение ΔH 9.8±0.5 ккал/моль (рис. 3) находится в хорошем согласии с величиной 10.0 ккал/моль, полученной из протонных спектров. Значения ΔH для других соединений, полученные этим методом, приведены в табл. 4.

Таблица 3.

Зависимость химического сдвига ^{11}B (м. д.), количества формы **A**(x) и константы равновесия (K_x) от температуры для $Me_2N(CH_2)_4B(OMe)Bu$ (**49**)

Температура	^{11}B	x	K_x	Температура	^{11}B	x	K_x
70°	–9.5	0.968	0.033	160°	–27.2	0.596	0.678
100	–12.9	0.888	0.126	170	–30.2	0.529	0.890
110	–15.0	0.858	0.165	180	–31.7	0.482	1.07
120	–17.1	0.818	0.222	190	–35.1	0.417	1.39
130	–19.0	0.763	0.311	200	–37.9	0.357	1.80
140	–21.2	0.725	0.380	220	–42.5	0.257	2.90
150	–23.8	0.668	0.500				

Таблица 4.

Значения ΔH ккал/моль для **49**, **50a-c**, **52** и **53** определенные из спектров ЯМР ^{11}B $R_2N(CH_2)_4B(X)Bu$

R	X	ΔH, ккал/моль
CH_3	OCH_3	9.9±0.5
C_2H_5	OCH_3	8.6±0.5
C_2H_5	OC_2H_5	8.6±0.5
C_2H_5	OC_4H_9	8.5±0.5
C_2H_5	SC_2H_5	12.0±0.5
C_2H_5	SC_4H_9	12.3±0.5

Из полученных результатов следует, что ΔH для метилового эфира бутил-δ-диэтиламинобутилборной кислоты несколько меньше, чем для метилового эфира бутил-δ-диметиламинобутилборной кислоты. Это уменьшение ΔH можно отнести, главным образом, за счет пространственного эффекта диалкильных групп при азоте, так как основность азота в диэтиламиногруппе даже несколько больше, чем в диметиламиногруппе.

Влияние на величину ΔH размера эфирной группы (OAlk) не было обнаружено. В то же время установлено влияние гетероатома связанного непосредственно с атомом бора. Так, при переходе от кислородного эфира к тиоэфиру ΔH возрастает с 8.6 до 12.0 ккал/моль (табл. 4, 5), что указывает на повышенную акцепторную способность атома бора в тиоэфирах. (Химический сдвиг ^{11}B для линейной формы принимался равным значению для Bu_2BSEt: –76.0 м. д.).

Таблица 5

Зависимость химического сдвига ^{11}B, м. д., количества формы **A**(x) и константы равновесия (K_x) от температуры для раствора соединения **52** (в *н*-декане, 3.3 моль.%)

Температура	^{11}B	x	K_x		Температура	^{11}B	x	K_x
60°	–11.5	0.931	0.074		120°	–47.8	0.407	1.46
70	–15.1	0.879	0.138		130°	–52.3	0.342	1.92
80	–21.5	0.786	0.272		140	–58.0	0.259	2.86
90	–26.4	0.716	0.397		150	–61.6	0.208	3.81
100	–34.2	0.603	0.658		160	–65.7	0.149	5.71
110	–42.2	0.486	1.06		170	–69.3	0.097	9.31

Было найдено, что соединение, содержащее при атоме бора две бутильные группы (боран **51**) при комнатной температуре существует в координированной форме. Наличие координации способствует устойчивости этого соединения к симметризации по сравнению с несимметричными триалкилборанами (его можно перегнать ниже 100° С без симметризации). Для ди-*н*-бутил-δ-диэтиламинобутилборана при комнатной температуре наблюдался только один сигнал при –1.1 м. д., при нагревании до 100° С он смещался до –8.4, а при 160° С – до –29.6 м. д., причем выше 100° С появляется сигнал при –86.5 м. д., сдвиг которого соответствует сдвигу трибутилборана. Подобные изменения в спектре ЯМР ^{11}B указывают на частичную симметризацию соединения (открытой формы **Б**). Этот процесс ускоряется с повышением

температуры. Вследствие необратимости процесса симметризации для таких соединений величины x, K_x и ΔH определить невозможно.

Наличие равновесия между координированной и некоординированной формами иллюстрируют также измерения дипольных моментов при различных температурах.

Измерение ε проводилось в бензольных растворах, величина рассчитывалась по уравнению Хигаси $\mu = K\sqrt{(\Delta\varepsilon/\Delta c)}$ [183]. Найденные величины дипольных моментов даны в табл. 6

Таблица 6. Зависимость дипольных моментов (μ, *D*) от температуры

Соединение	Температура, °C		
	12	25	75
$Me_2N(CH_2)_4B(OMe)Bu$	3.63±0.1	3.62±0.05	3.10±0.12
$Et_2N(CH_2)_4B(OMe)Bu$	2.63±0.06	2.27±0.05	1.46±0.015
$Et_2N(CH_2)_4B(OBu)Bu$	2.04±0.06	2.16±0.10	1.23±0.10
$Et_2N(CH_2)_4B(SEt)Bu$	–	4.47±0.07	3.84±0.06

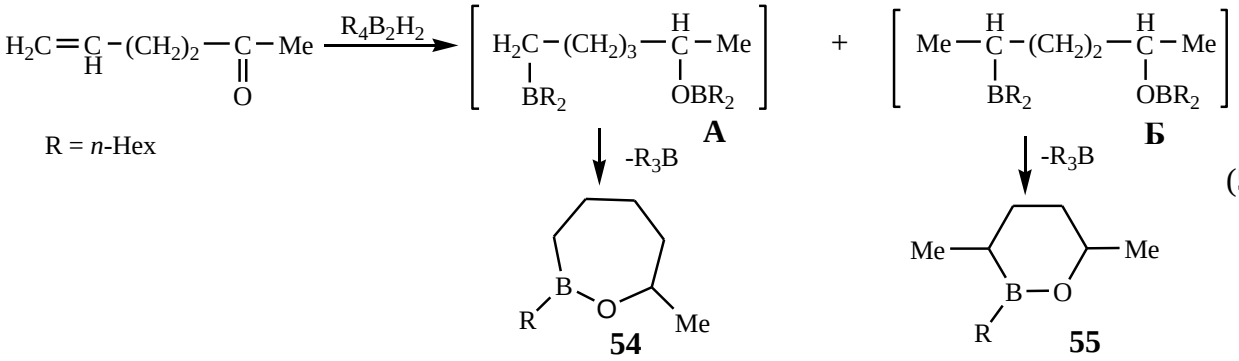
Приведенные в табл. 6 данные, как и данные, полученные методом ЯМР, показывают, что соединение $Me_2N(CH_2)_4B(OMe)Bu$ при комнатной температуре находится практически полностью в циклической форме (**А**), имеющей большей дипольный момент по сравнению с открытой формой (**Б**). При повышении температуры до 75° С равновесие (55) в случае приведенных в табл. 6 соединений сдвигается вправо, как следует из известного уравнения для двухкомпонентной смеси $\mu^2 = \mu^2_{откр.} + \mu^2_{цикл.}$ [μ – непосредственно определенный дипольный момент, $\mu_{цикл.}$ – дипольный момент формы (**А**) и $\mu_{откр.}$ – дипольный момент формы (**Б**)]. Большая величина μ для $Et_2N(CH_2)_4B(SEt)Bu$ наряду с данными ЯМР, указывает на наличие в этом соединении координационной связи B←N. Учитывая, что для измерения дипольных моментов использовались растворы с c < 0.4 мол. %, в которых межмолекулярные взаимодействия отсутствуют, можно считать, что величина

4.47 *D* характеризует циклическую форму тиоэфира (**А**). Конструктивные особенности использовавшейся нами установки не позволили провести измерения дипольных моментов в широком интервале температур и определить на этой основе величины $\mu_{откр.}$ и $\mu_{цикл.}$ и составы равновесных смесей.

2.6. 1,2-Окса- и 1,2-азаборепаны.

Нами разработан простой метод синтеза 7-метил-2-*н*-гексил-1,2-оксаборепана, основанный на гидроборировании аллилацетона или гекс-1-ен-5-ола тетраалкилдибораном. При действии тетраалкилдиборана на аллилацетон происходит присоединение >B−H как к двойной углерод-углеродной связи, так и карбонильной группе, причем образуются диборные соединения (**А**) и (**Б**), которые при перегонке (под действием >B−H) отщепляют триалкилборан и циклизуются в 2-алкил-7-метил-1,2-оксаборепан (**54**) и 2-алкил-3,6-диметил-1,2-оксаборинан (**55**) [168, 184].

В качестве гидроборирующего агента был выбран тетра-*н*-гексилдиборан с той целью, чтобы образующиеся 1,2-оксаборепан **54** и 1,2-оксаборинан **55**, имеющие близкие температуры кипения, достаточно различались по температуре кипения от получающегося при реакции три-*н*-гексилборана и легко могли быть отделены от него перегонкой.



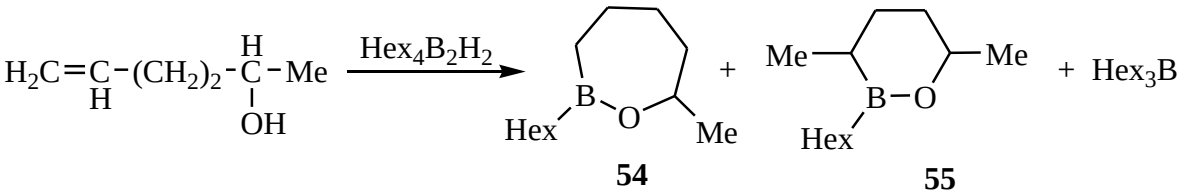
Для определения ориентации присоединения диалкилборана по C=C связи аллилацетона, т.е. соотношения соединений **54** и **55**, их смесь подвергалась анализу с помощью ГЖХ, а также окислению перекисью водорода в щелочной

среде с последующим хроматографированием образующихся при этом гексан-1,5-диола (из соединения **54**) и гексан-2,5-диола (из соединения **55**). Данные этих двух методов анализа хорошо совпадают между собой. Оказалось, что смесь содержит ~93% соединения **54** и ~7% соединения **55**.

Степень чистоты соединения **54** можно повысить до ~97.6%, если на аллилацетон действовать смесью (1:1) тетра-*н*-гексилдиборана и три-*н*-гексилборана. Более избирательное гидроборирование аллилацетона смесью тетраалкилдиборана и триалкилборана объясняется тем, что равновесный процесс диспропорционирования тетраалкилдиборана на триалкилдиборан и триалкилборан смещается влево при добавлении триалкилборана [185] и тем самым снижается участие алкилборана в процессе гидроборирования, ориентация присоединения которого к C=C связи менее избирательна чем у диалкилборана.

$$2\ R_2BH{\cdot}HBR_2 \rightleftharpoons R_2BH{\cdot}H_2BR + R_3B \qquad (59)$$

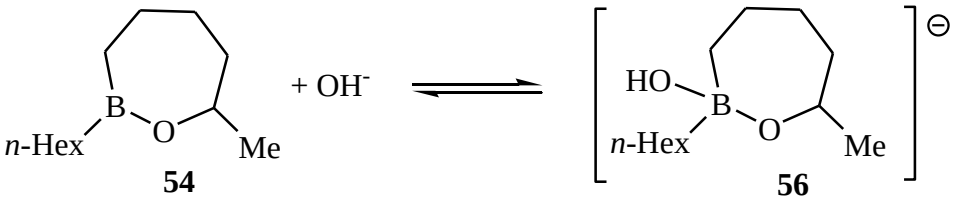
7-Метил-2-*н*-гексил-1,2-оксаборепан 97.6% чистоты может быть получен [184] также при гидроборировании гекс-1-ен-5-ола смесью тетра-*н*-гексилдиборана и три-*н*-гексилборана (1:1).



(60)

Оксаборепан, подобно алкокси(гидрокси)алкилборанам [169-171], с разогреванием растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием соли борениевой кислоты (**56**), причем химический сдвиг ^{11}B в спектре ЯМР смещается в область сильного поля. Так, при растворении соединения **54** в 40% водном растворе KOH (молярное соотношение 1:1) химический сдвиг ^{11}B смещается от −52.9 м.д. (от $BF_3{\cdot}OEt_2$) до −9 м.д.

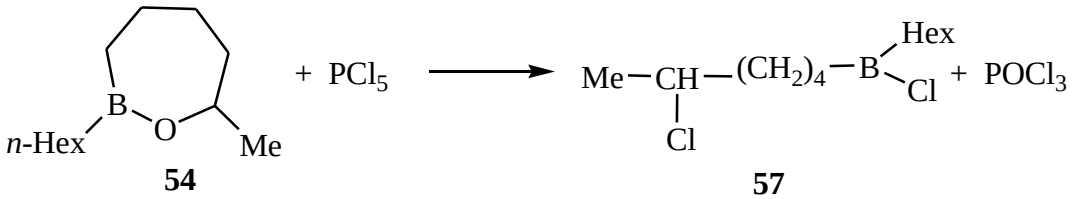
Борениевая соль легко гидролизуется. При нагревании концентрированного раствора калиевой соли выше 120°С или разбавлении водой до ~10% концентрации гидролиз протекает в значительной степени и соединение **54**, обладающее плохой растворимостью в воде, выделяется из раствора. При концентрации КОН, равной 2.5%, при комнатной температуре из раствора выделяется около 80% соединения **54**. Следует отметить, что в 1 моле 40% раствора КОН может раствориться около 1.25 моля оксаборепана **54**.



(61)

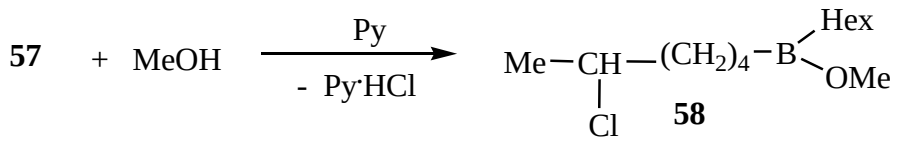
Вероятно, повышенная растворимость **54** в этих условиях объясняется образованием ассоциатов между **54** и **56** за счет свободной орбиты атома бора в **54** и свободной электронной пары атома кислорода ОН группы в соединении **56**.

7-Метил-2-*н*-гексил-1,2-оксаборепан, являясь циклическим эфиром гидроксидиалкилборана, способен реагировать, подобно алкил(арил)алкокси-боранам [186-188], с PCl_5 с образованием *н*.-гексил(хлор)-5-хлоргексилборана (**57**).



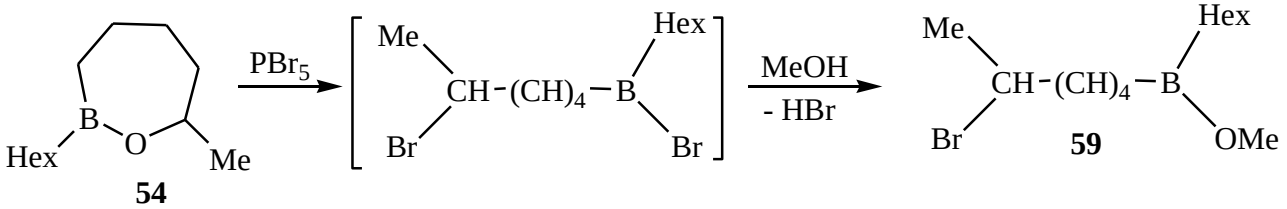
(62)

Соединение **57** при метанолизе в присутствии пиридина гладко превращается в *н*-гексил(метокси)-5-хлоргексилборан (**58**).



(63)

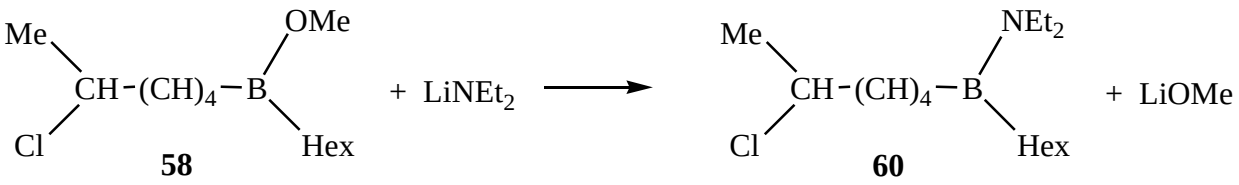
Менее гладко оксаборепан **54** взаимодействует с PBr_5. Реакция протекает при 100−130° С и приводит после метанолиза к 5-бромгексил(*н*-гексил)метоксиборану (**59**) с выходом 28%.



(64)

Повысить выход эфира **59**, посредством проведения реакции с PBr_5 в присутствии PBr_3, как это было проделано ранее в случае алкоксидифенилборанов [189], не удалось; выход **59** составлял и в этих условиях только ~30%. Однако выход соединения **59** повышается до ~50%, если метанолиз продуктов реакции проводить в пиридине, который связывает выделяющийся HBr.

Атом хлора в *н*-гексил-(метокси)-5-хлоргексилборане **58** мало подвижен. Так, эфир **58** с большим трудом реагирует с диэтиламином при 70−100° С; даже после длительного нагревания в автоклаве при 130−140° С в течение 36 ч не удалось полностью заменить хлор на диэтиламиногруппу [184]. Также медленно реагирует эфир **58** с *н*-пропиламином. Попытка заместить атом Cl в эфире **58** на диэтиламиногруппу с помощью $LiNEt_2$ также не увенчалась успехом. Реакция протекает при комнатной температуре, но происходит замещение не Cl, а OMe-группы при атоме B, при этом образуется *н*-гексил-(5-хлоргексил) диэтиламино-1-боран (**60**).

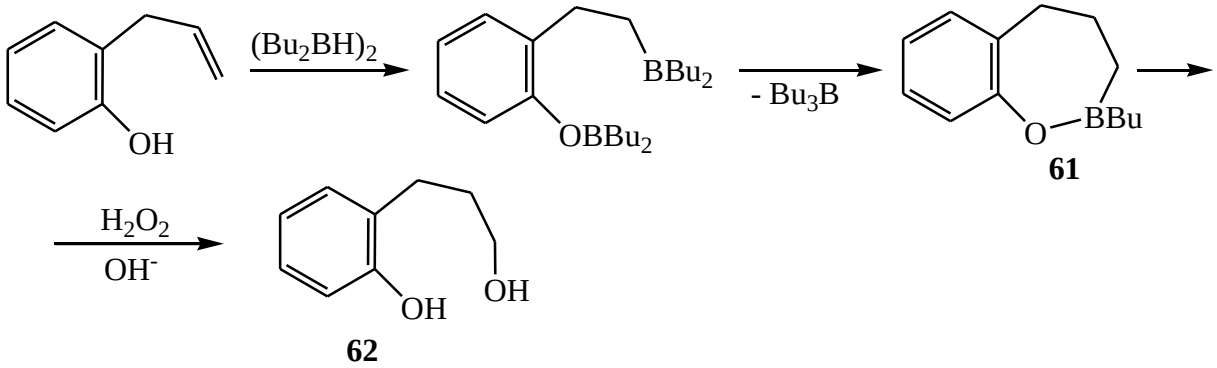


(65)

Последняя реакция, очевидно, может служить общим методом синтеза соответствующих диалкиламинопроизводных бора из эфиров борорганических кислот [184].

Если же образующийся диэтиламиноборан **60** нагревать с $LiN(C_2H_5)_2$ в диэтиламине, то замещение хлора на диэтиламиногруппу тоже идет лишь с большим трудом. Так, в результате кипячения реакционной массы в течение 2 суток удалось заместить хлор на диэтиламиногруппу всего на 20%.

Семичленный 1,2-оксаборепан, конденсированный с бензольным кольцом [168], − 2-*н*-бутил-6,7-бензо-1,2-оксаборепан (**61**), был получен нами гидроборированием *о*-аллилфенола смесью (1 : 1) тетра-*н*-бутилдиборана и три-*н*-бутилборана с последующей циклизацией при перегонке первоначально образующегося диборного соединения. Циклизация катализируется соединениями, содержащими группы >B−H, присутствующими в реакционной массе.



(66)

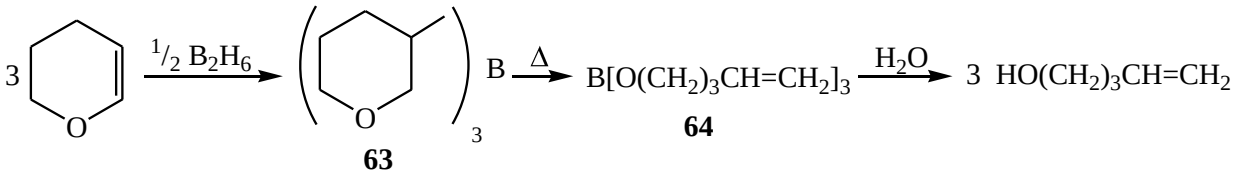
Строение соединения **61** доказано его окислением H_2O_2 в щелочной среде в *о*-(γ-оксипропил)фенол (**62**), который выделен в виде диацетатного производного.

Анализ данных ГЖХ и спектров ЯМР ^{1}H соединения **61**, продуктов его окисления и их ацетильных производных говорит о том, что оксаборепан представляет собой индивидуальное соединение. Следовательно, атом бора тетра-*н*-бутилдиборана присоединяется исключительно к концевому С-атому двойной связи аллилфенола.

Другой разработанный нами способ получения 1,2-оксаборепанов основан на гидроборировании 2,3-дигидропирана и его замещенных тетраалкилдибораном.

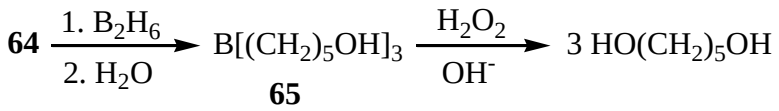
Согласно патентным данным [190], при действии диборана на избыток 2,3-дигидропирана с последующим нагреванием продуктов реакции при 145−200° С в течение 10 ч и гидролизом водой образуется пент-4-ен-1-ол. По мнению авторов, на первой стадии образуется триалкилборан (**63**), который является своеобразным циклическим β-алкоксибораном.

β-Алкоксиэтилбораны неустойчивы и претерпевают термический β-распад, превращаясь в конечном счете в эфиры борной кислоты [191]. Соединение **63** также претерпевает β-распад, при этом образуется три-(пент-4-ен-1-ил)борат (**64**), который без выделения был превращен в пент-4-ен-1-ол.



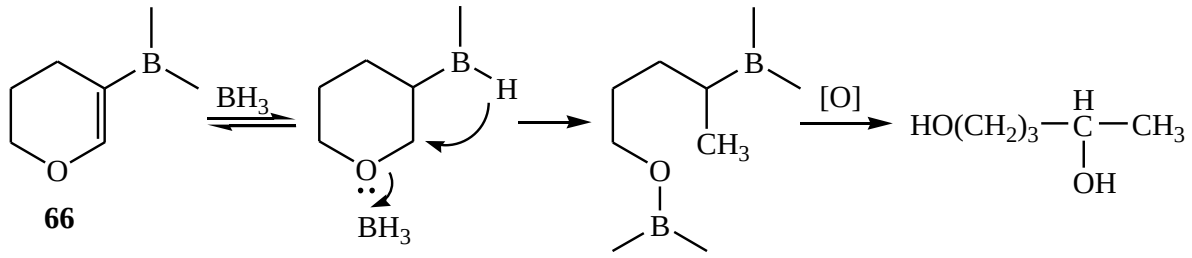
(67)

Гидроборирование бората **64** приводит к полимерным продуктам, при гидролизе которых образуется три-(5-оксипентил)боран (**65**), что доказано его окислением в пентан-1,5-диол:



(68)

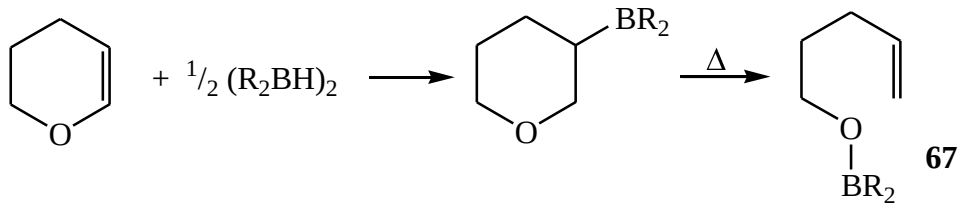
Позднее найдено [192], что β-распад катализируется такими кислотами Льюиса, как BF_3. В работе [193] был разработан простой способ получения ненасыщенных спиртов из дигидропиранов и дигидрофуранов с применением BF_3. Интересно отметить, что если к продуктам гидроборирования 2,3-дигидропирана (**66**) вместо BF_3 добавить диборан, то наряду с β-распадом протекает восстановление связи С−О.



(69)

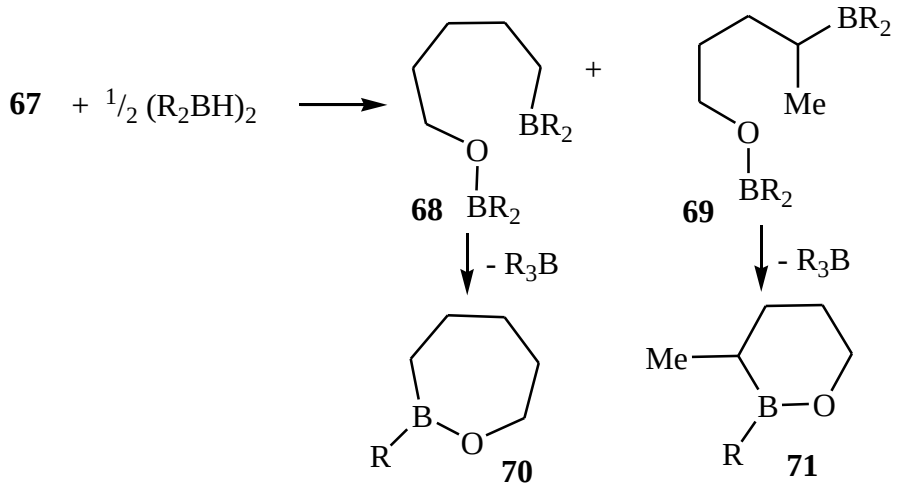
Гидроборирование 2,3-дигидропирана стехиометрическим количеством диборана, каталитический β-распад **66** в присутствии эфирата BF_3, последующее гидроборирование и окисление приводят к смеси (9 : 1) пентан-1,5- и -1,4-диола [193].

Нами найдено, что если вместо диборана использовать в качестве гидроборирующего агента тетраалкилдиборан, то образуется пент-4-ениловый эфир диалкилборной кислоты (**67**).



(70)

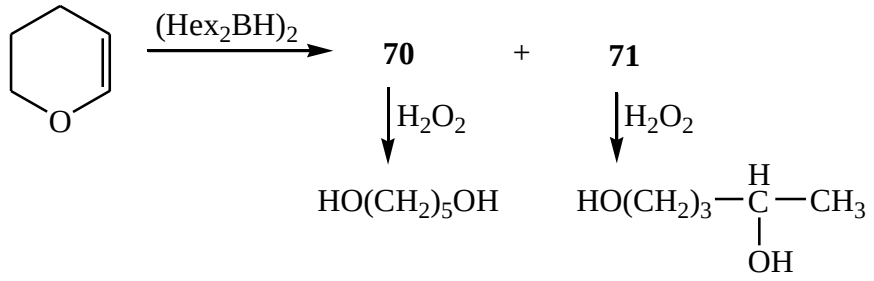
Эфир **67** при дальнейшем гидроборировании превращается в диборные соединения (**68**) и (**69**), которые, как было показано выше, легко циклизуются в 1,2-оксаборепаны **(70)** и 1,2-оксаборинаны **(71)**.



(71)

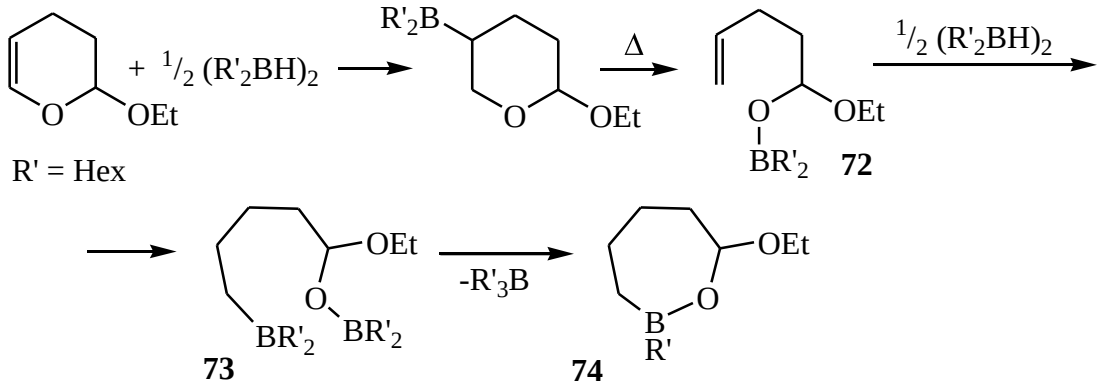
Так, при взаимодействии эквимольных количеств тетра-*н*.-гексилдиборана и 2,3-дигидропирана, нагреванием продуктов реакции при

120°C в течение 2 ч и последующей перегонкой получен с выходом 90% 2-*н*.-гексил-1,2-оксаборепан (**70**, R = Hex), который, по данным ГЖХ, содержит ~ 7% изомерного 3-метил-2-*н*-гексил-1,2-оксаборинана (**71**, R = Hex), что следует о данных по окислению этой смеси.



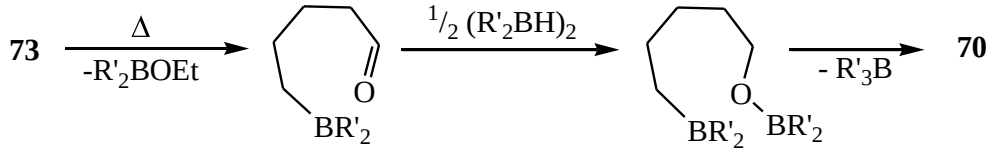
(72)

В случае 6-этокси-2,3-дигидропирана реакция протекает более сложно и вместо ожидаемого 2-*н*-гексил-7-этокси-1,2-оксаборепана (**74**) (схема 73) получается с выходом 70% оксаборепан **70**, содержащий, по данным ГЖХ, ~10% оксаборинана **71**.



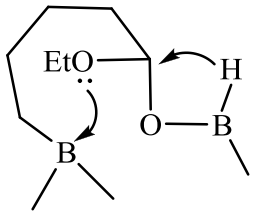
(73)

Очевидно, на стадии образования соединения **72** или **73** происходит своеобразный β-распад с выделением этилового эфира диалкилборной кислоты (обнаружен в продуктах реакции) и соответственно альдегида **75**, который при дальнейшем гидроборировании превращается в **70**.



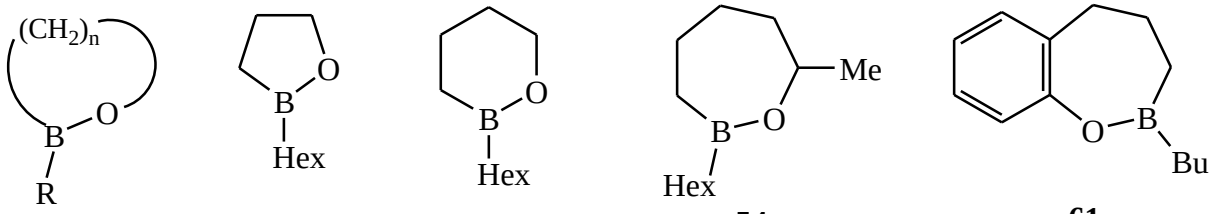
(74)

Возможно также, что образование соединения **70** из 6-этокси-2,3-дигидропирана происходит в результате обмена OEt на атом водорода тетраалкилдиборана или какого-нибудь промежуточного борана, например:



Подобное расщепление связи С−О под действием диборана происходит в ТГФ [192]. Но особенно легко этот процесс протекает, если связь С−О ослаблена координацией с соседним атомом бора [193].

Представляло интерес исследовать способность к комплексообразованию 1,2-оксаборацикланов (**76**) по отношению к различным аминам (L) и, в частности, выяснить влияние размера цикла на прочность координационной связи B←N. В качестве 1,2-оксаборацикланов были выбраны: 2-*н*-гексил-1,2-оксаборолан (**77**), 2-*н*-гексил-1,2-оксаборинан (**32b**), 7-метил-2-*н*.-гексил-1,2-оксаборепан (**54**) и 2-*н*-бутил-6,7-бензо-1,2-оксаборепан (**61**).

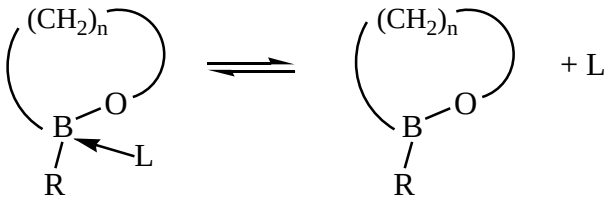


76 **77** **32b** **54** **61** (75)

Исследование показало, что 2-*н*-гексил-1,2-оксаборолан (**77**), 2-*н*-гексил-1,2-оксаборинан (**32b**) 2-*н*-бутил-6,7-бензо-1,2-оксаборепан (**61**) и 7-метил-2-*н*-гексил-1,2-оксаборепан **(54)** образуют комплексы состава 1 : 1 с *н*-бутиламином, пиперидином и пиридином. Установлено, что образование комплексов (**76 · L**) и их диссоциация протекают со скоростью < 10^3/сек$^{-1}$, в результате чего в спектрах ЯМР-^{11}B наблюдаются не два сигнала − от ядер ^{11}B свободного **76** и его комплекса (**76 · L**), а один усредненный сигнал от обоих соединений.

При нагревании комплексов **76 · L** усредненный сигнал смещается в область слабого поля, равновесие − в сторону образовании свободного **76**, а при охлаждении, наоборот, − в область сильного поля, равновесие смещается в сторону комплекса. Однако при этом вследствие увеличения вязкости раствора

сигнал сильно уширяется и определить значение химического сдвига комплекса ($\delta_к$) не удается.



76·L **76** (76)

Значение $\delta_к$ определено разбавлением **76** аминами. По мере увеличения концентрации амина равновесие (ур. 76) смещалось в сторону образования комплекса, а сигнал в спектре ЯМР ^{11}B сдвигался в область сильного поля. Наконец, при мольном соотношении амин : **76** = (10−12) : 1 дальнейшее увеличение концентрации амина, а также охлаждение раствора не меняют величину δ, что указывает на полное превращение 1,2-оксаборациклана в комплекс. Значение химического сдвига при таком разбавлении принималось за $\delta_к$.

Таким путем определены $\delta_к$ для комплексов **77, 32b** и **54**, с *н*-бутиламином и соединения **77** с пиперидином. Определить значения $\delta_к$ для комплексов пиридина и пиперидина с **54** и **32b** не удалось, так как интенсивность сигнала ^{11}B с разбавлением этими аминами падала быстрее, чем смещалось равновесие (ур. 76) в сторону образования комплекса (**76 · L**).

Для **61**, который образует кристаллические комплексы с *н*-бутиламином, пиридином и пиперидином, определить значения $\delta_к$ путем разбавления **61** аминами не удалось из-за большой вязкости этих растворов. За величину $\delta_к$ в этих случаях приняты значения химического сдвига 24%-ных растворов комплексов в толуоле при ~25° С, поскольку обнаружено, что значения δ этих растворов не изменяются с понижением температуры.

Из химических сдвигов в спектрах ЯМР-^{11}B **76** (δ_0) и их комплексов ($\delta_к$) (табл. 7) и химических сдвигов усредненных сигналов (δ) (табл. 8) найдены относительные количества **76** (X_{76}) и комплексов ($X_{\mathbf{76L}}$) в равновесной смеси при различных температурах из соотношения

$$X_{\mathbf{76L}} = \frac{\delta - \delta_o}{\delta_k - \delta_o} \qquad X_{\mathbf{76}} = 1 - X_{\mathbf{76L}}$$

и константы равновесия $k = \dfrac{X_{\mathbf{76}}^2}{1 - X_{\mathbf{76}}^2}$

Используя соотношения d (ln K)/d (1/T) = -$\Delta H/R$ и ln K = − ($\Delta H/RT$) + $\Delta S/R$, вычислены изменения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) из зависимости констант равновесия (K) от температуры (рис. 5, 6).

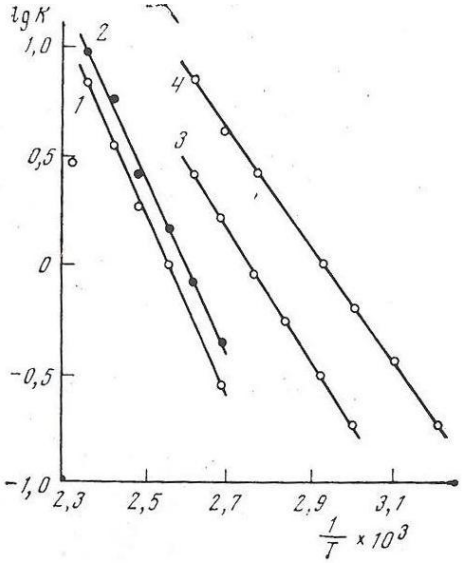


Рис. 5. Зависимость константы равновесия от температуры для процесса диссоциации комплексов: *1* − **77** с пиперидином; *2* − **77** с *н*-бутиламином; *3* – **32b** с *н*-бутиламином; *4* − **54** с *н*-бутиламином

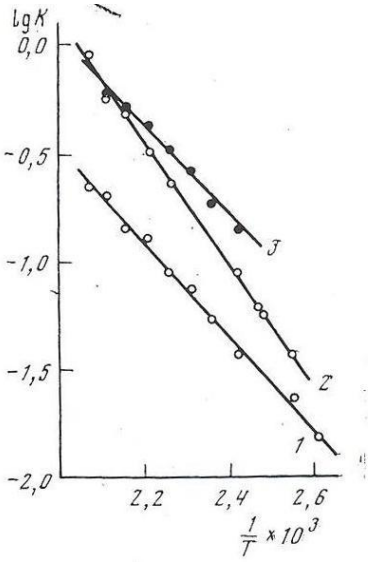


Рис. 6. Зависимость константы равновесия от температуры для процессов диссоциации комплексов **61**: *1* − с *н*-бутиламином; *2* – с пиперидином; *3* − с пиридином

Полученные значения приведены в табл. 7. Из табл. 7 видно, что величина ΔH существенно зависит от числа групп CH_2, расположенных между атомами B и O. Так, для *н*-бутиламина ΔH оказалась максимальной для пятичленного цикла (**77**) и минимальной для семичленного цикла (**61**) − 20 и 11,9 ккал/моль соответственно. Для пиперидиновых комплексов наблюдается аналогичная зависимость. Различие в ΔH для комплексов **76**, содержащих шести- и семичленные циклы, значительно меньше, чем у пяти- и шестичленных циклов. Повышенная способность к комплексообразованию атома B в соединении **77**

связана со значительным напряжением пятичленного кольца в сравнении с другими 1,2-оксаборацикланами, что облегчает комплесообразование.

Из табл. 7 следует, что **61** образует наименее прочный комплекс с пиридином, что соответствует меньшей его основности по сравнению с такими основаниями, как пиперидин и *н*-бутиламин. Влияние бензольного кольца в **61** на прочность координационной связи B←N является незначительным. Так, для комплексов **54** и **61** с *н*-бутиламином ΔH близки, но, как и следовало ожидать, ΔS существенно меньше у комплекса **61**.

Интересно сравнить способность к комплексообразованию 1,2-оксаборацикланов с линейными соединениями, т.е. диалкил(алкокси)боранами. С этой целью нами исследовано поведение *н.*-гексилокси-ди-(*н.*-пропил)борана (**78**) по отношению к триэтиламину, пиридину, пиперидидну и *н*-бутиламину. Оказалось, что **78** (δ −52 м.д. в спектре ЯМР ^{11}B) не образует комплекса с триэтиламином, но дает слабые комплексы с пиридином и пиперидином. Как и в случае 1,2-оксаборацикланов, процесс комплексообразования является равновесным и протекает с большой скоростью и в спектре ЯМР ^{11}B наблюдается один усредненный сигнал, положение которого меняется с изменением температуры или концентрации реагентов. Однако определить $\delta_к$ в этом случае не удается.

Таблица 7.

Химические сдвиги ^{11}B 1,2-оксаборацикланов и их комплексов, значения ΔH и ΔS диссоциации комплексных соединений, δ, м.д., от $Et_2O \cdot BF_3$, ΔH, ккал/моль, ΔS, э. ед.

Соединение	δ ^{11}B	ΔH	ΔS
(**77**)	−54,4	–	–
(**77**) · NH_2Bu	−5,6	20,0±1	51±3
(**77**) · NC_5H_{11}	−7,2	19,4±1	50±3
32в	−53,0	–	–
32в ·NH_2Bu	−0,5	13,8±0,4	38±1,1
54 ·	−52,0	–	–
54 · NH_2Bu	−2,7	11,9±0,3	35,6±0,9
61 ·	−54,2	–	–
61 · NH_2Bu	−3,8	10,0±0,6	17,9±1,5
61 · NC_5H_{11}	−5,3	13,6±0,5	26,5±1,1

61 · NC_5H_5	−5,2	9,5±0,8	19,7±1,7

Таблица 8.
Зависимость химических сдвигов (δ, м. д.) ^{11}B усредненного сигнала и констант равновесия (*K*) от температуры для комплексов **76 · L**)

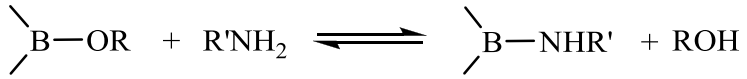
Комплекс								
(**77**) · NH_2Bu			(**77**) · NC_5H_{11}			**32в** ·NH_2Bu		
Т., °С	δ ^{11}B	*K*	Т., °С	δ ^{11}B	*K*	Т., °С	δ ^{11}B	*K*
100	−28,5	0,279	100	−33,2	0,434	60	−21,0	0,180
120	−40,2	1,03	110	−38,9	0,835	70	−26,0	0,307
130	−45,0	1,87	120	−43,4	1,47	80	−31,9	0,554
140	−48,7	3,52	130	−47,4	2,64	90	−37,0	0935
150	−51,2	6,9	140	−50,5	5,60	100	−42,1	1,67
			150	−52,1	9,4	110	−45,3	2,66

Комплекс								
(**61**) · NH_2Bu			(**61**) · NC_5H_{11}			**61** ·NC_5H_5		
Т., °С	δ ^{11}B	*K*	Т., °С	δ ^{11}B	*K*	Т., °С	δ ^{11}B	*K*
110	−10,3	0,015	120	−14,6	0,037	140	−22,4	0,140
120	−11,2	0,023	130	−16,6	0,058	150	−24,7	0,186
140	−13,1	0,037	140	−18,8	0,089	160	−27,5	0,264
150	−15,0	0,053	170	−25,5	0,228	170	−29,7	0,334
160	−17,0	0,075	180	−28,4	0,320	180	−32,0	0,424
170	−18,2	0,089	190	−32,2	0,485	190	−33,9	0,520
180	−20,7	0,128	200	−34,7	0,595	200	−35,6	0,624
190	−21,9	0,139	210	−39,2	0,905			
200	−24,5	0,202						
210	−26,4	0,226						

При соотношении (**78**) : $BuNH_2$ = 1 : 1 в спектре ЯМР ^{11}B при ~20° С наблюдается один уширенный сигнал при −42 м.д. Если увеличить концентрацию *н*-бутиламина, то в спектре появляются два сигнала. Так, при соотношении $BuNH_2$: (**78**) = 6 : 1 при ~ 20° С наблюдаются два сигнала: −46 и −5 м.д. Соотношение интенсивностей ~ 1:1. При 80° С сигнал с δ −5 м.д. смещается в слабое поле до −15 м.д., первый сигнал не меняет своего положения, но интенсивность его несколько увеличивается. На этом основании сигнал в сильном поле следует рассматривать как усредненный сигнал от комплекса **78** с *н*-бутиламином и свободного **78**, а сигнал в слабом поле отнести

к продукту замещения *н*-гексилокси- на *н*-бутиламиногруппу, т.е. соединению Pr_2BNHBu (**79**).

Михайловым и Аронович было показано [194], что взаимодействие эфиров бороорганических кислот с ароматическими аминами является равновесной реакцией.



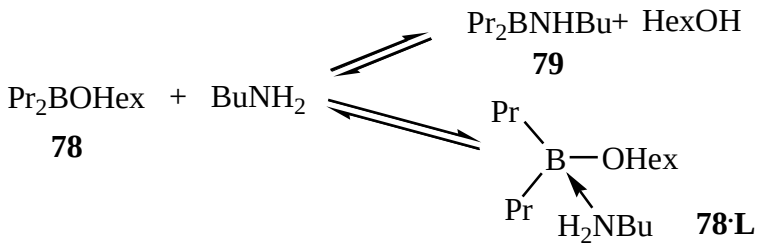
(77)

Считалось, что этот процесс сильно сдвинут в сторону образования эфира и для получения аминопроизводного необходимо использовать высококипящий амин и отгонять образующийся при этом спирт или связывать его при помощи Na [195]. Однако, как следует из данных по ЯМР ^{11}B, в случае соединений **78** и *н*-бутиламина различия в скоростях прямой и обратной реакции (59) не столь велики, поскольку при соотношении $BuNH_2$: **78** = 6 : 1 наблюдается сигнал от **79**, равный по интенсивности усредненному сигналу от комплекса (**78** · **L**) и **78**.

Далее, можно сделать вывод, что замещение на аминогруппу протекает с меньшей скоростью, чем процесс комплексообразования, так как в противном случае наблюдался бы один усредненный сигнал от всех трех имеющихся соединений: эфира **78**, его комплекса с *н*-бутиламином (**78** · **L**) и **79**.

Благодаря различиям скоростей этих процессов, а также изменению положения усредненного сигнала от температуры или соотношения реагентов, удается наблюдать в спектре ЯМР ^{11}B сигнал от соединения **79**.

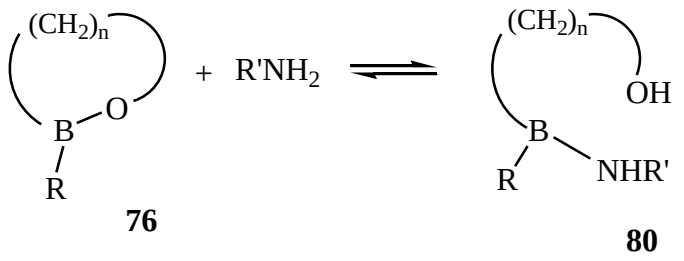
Таким образом, взаимодействие **78** и *н*-бутиламина можно представить схемой:



(78)

Принимая во внимание значение усредненного сигнала от **78** и его комплекса с *н*-бутиламином (**78 · L**), а также учитывая соотношение интенсивностей сигналов в спектре ЯМР ^{11}B, можно заключить, что при соотношении *н*.-бутиламин : **78** = 6 : 1 равновесие (60) при температуре ~20° С сильно сдвинуто в сторону образования комплекса **78**•L, а также аминопроизводных **79** и *н*-гексилового спирта. Наличие спирта в реакционной смеси проявляется в энергичном выделении водорода при добавлении металлического Na [195].

При взаимодействии **76** и *н*.-бутиламина реакция замещения не идет, что следует из отсутствия сигнала в области ~45 м.д. Если предположить, что для **76** обратимая реакция с разрывом кольца протекает со скоростью < 10^3/сек$^{-1}$, то в этом случае будет наблюдаться также только один усредненный сигнал от **76**, его комплекса с амином (**76 · L**) и соединения **80** (ур.79). Тогда соединение **80**, содержащее группу OH, легко обнаруживалось бы по выделению H_2, если к реакционной массе добавить металлический Na. Однако если смесь 2-*н*.-гексил-1,2-оксаборинана, и *н*.-бутиламина и металлического Na нагревать при 20−100° С, выделения H_2 не происходит. Следовательно, равновесие (ур. 79) сдвинуто практически нацело в сторону **76**.



(79)

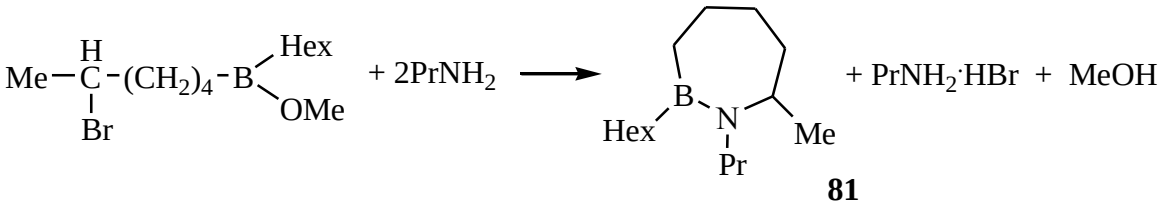
Таким образом, если при взаимодействии алкоксидиалкилборанов и алкиламинов наряду с комплексообразованием протекает замещение алкокси-на аминогруппу, то в случае 1,2-оксаборацикланов происходит только комплексообразование.

Такое отличие в поведении 1,2-оксаборацикланов и алкоксидиалкилборанов по отношению к первичным аминам, очевидно, связано с циклическим строением 1,2-оксаборацикланов. Если для эфиров

диалкилборных кислот замещение алкокси- на аминогруппу и обратный процесс являются межмолекулярным, то в 1,2-оксаборацикланов только замещение на аминогруппу является межмолекулярным. Отщепление амина − процесс внутримолекулярный, он не зависит от концентрации вещества и протекает значительно быстрее прямой реакции, а это приводит к полному смещению равновесия (79) для 1,2-оксаборацикланов в сторону его образования. В этой связи следует отметить, что полученные выше алкокси-δ-диалкиламинобутилбораны не образуют межмолекулярных комплексов, но способны к внутримолекулярной координации (циклизации).

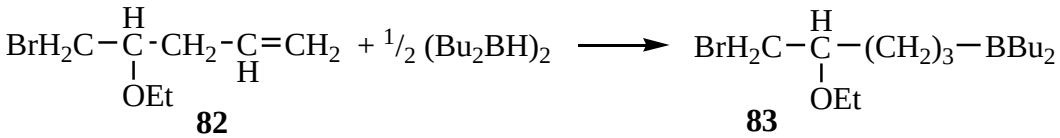
Из гетероциклических соединений бора, содержащих одну циклическую C−B−N-связь к началу исследования были известны только пятичленные соединения – 1,2-азаборолидины [22-25,27], полученные гидроборированием аллиламинов тетраалкилдиборанами, $Et_3N \cdot BH_3$, а также взаимодействием с триалкилборанами, а так же один 2-фенил-1,2-азаборинан [22].

Нами разработан синтез 1,2-азаборацикланов, основанный на реакции галоидалкилборных соединений с аминами. Выше мы описали синтезы 1,2-азаборинанов. Здесь будут рассмотрены методы синтеза 1,2-азаборепанов [196, 197]. При взаимодействии 5-бромгексил(*н*-гексил)метоксиборана с *н*.-пропиламином с 75% выходом был получен 2-*н*-гексил-7-метил-1-*н*-пропил-1,2-азаборепан (**81**) [184].



(80)

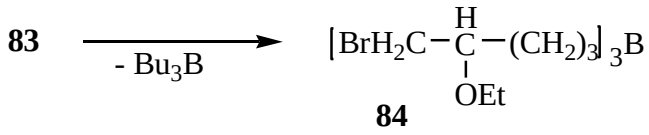
Второй разработанный нами метод синтеза 1,2-азаборепанов [197] основан на гидроборировании 5-бром-4-этоксипент-1-ена (**82**). При действии тетра-*н*.-бутилдиборана на пентен **82** образуется (5-бром-4-этоксипент-1-ил)ди(*н*.-бутил)боран (**83**).



(81)

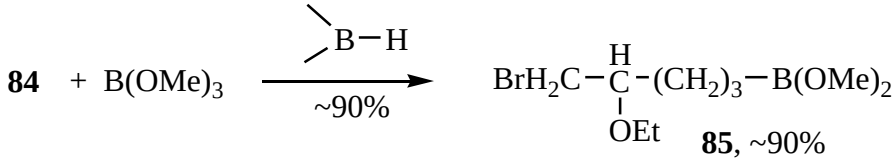
Можно было предположить, что пространственно благоприятное расположение этоксигруппы и атома бора будет способствовать образованию координационной связи между кислородом этоксигруппы и атомом бора в соединении **83**. В этом случае сигнал ^{11}B должен быть сдвинут в область более сильного поля по сравнению с триалкилборанами. Однако значение химического сдвига (−83 *м. д.* от эфирата BF_3) и независимость его от температуры в интервале 20−100° С свидетельствует о том, что координационное взаимодействие между атомами В и О отсутствует.

Соединение **83**, являясь несимметричным триалкилбораном, при нагревании претерпевает симметризацию. Если этот процесс вести в вакууме, отгоняя три-*н*-бутилборан, то образуется три-(5-бром-4-этоксипентил)боран (**84**).



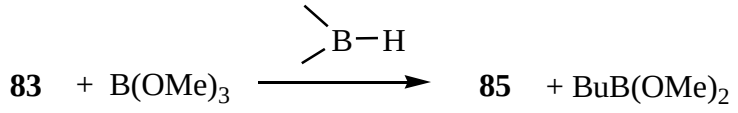
(82)

Соединение **84** без выделения его в индивидуальном состоянии легко превращается в 5-бром-4-этоксипентил(диметокси)боран (**85**) при нагревании с метилборатом в присутствии каталитического количества тетра-*н*-бутилдиборана.



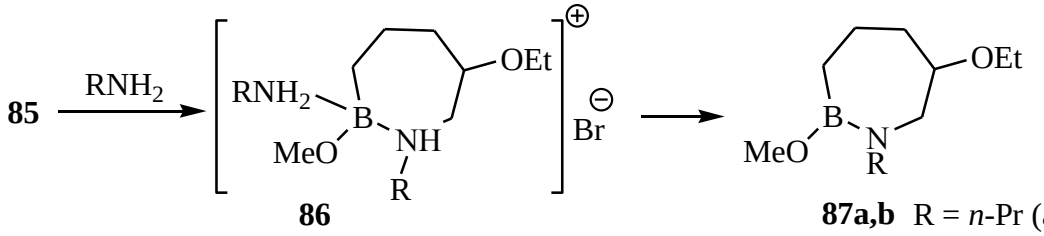
(83)

Эфир **85** может быть также получен нагреванием реакционной массы после гидроборирования [т.е. соединения **83**] с избытком метилбората. Однако выход эфира в этом случае несколько ниже.



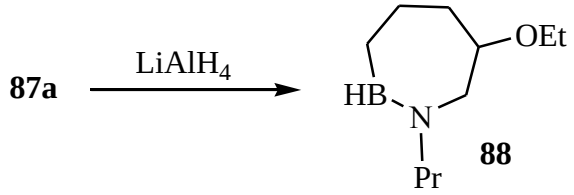
(84)

Соединение **85** реагирует при нагревании с первичными алкиламинами с образованием 1,2-азаборепанов (**87a,b**). Как и в случае эфиров алкил-δ-бромбутилборных кислот, на первой стадии реакции, очевидно, образуются борониевые соли (**86**), которые при нагревании с избытком амина превращаются в азаборепаны **87**.



(85)

Восстановление **87a** с помощью $LiAlH_4$ позволяет получить 1,2-азаборепан с водородом при атоме бора.

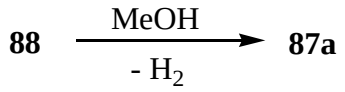


(86)

В ИК-спектре соединения **88** имеется интенсивная полоса поглощения в области 2445−2470 *см*$^{-1}$, что характерно для неассоциированной B−H связи. В спектре ЯМР ^{11}B при комнатной температуре наблюдается широкий сигнал с химическим сдвигом −42 *м.д.* (от эфирата BF_3), который при 100° C разрешается в дублет с тем же химическим сдвигом. В интервале температур от +20 до +100° C, а также после стояния в течение 1 месяца при комнатной температуре не было обнаружено изменения химического сдвига или появления другого сигнала. Все это указывает на то, что боран **88** в этих условиях существует в мономерной форме. Измерение молекулярного веса (криоскопически в бензоле) подтверждает вывод, что 1,2-азаборепан

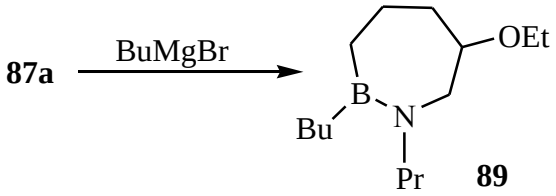
мономерен. Следует отметить, что родственные азаборепану **88** 1-алкил-1,2-азаборолидины при комнатной температуре существуют в виде димера [24]. Различие в способности к димеризации у 5- и 7-членных боразотистых гетероциклов, по-видимому, связаны с разными длинами связей B−C и B−N и напряжением в этих гетероциклах, о чем уже было сказано выше.

1-Алкил-1,2-азаборолидины не реагируют при комнатной температуре с водой и спиртами [25], тогда как 1,2-азаборепан **88** уже при комнатной температуре энергично реагирует с метанолом с выделением H_2 и образованием 2-метоксиазаборепана **87а**.



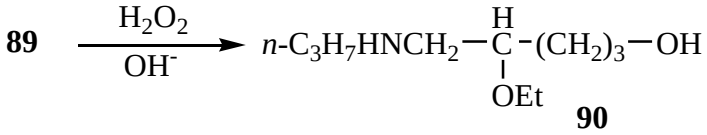
(87)

Соединение **87а** при действии на него *н*-бутилмагнийбромида превращается в 2-*н*.-бутил-1-*н*.-пропил-6-этокси-1,2-азаборепан (**89**).



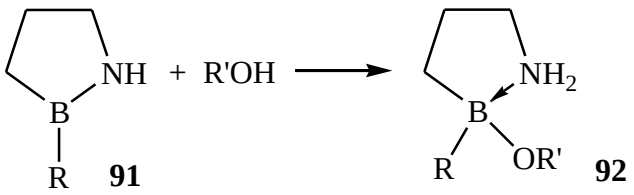
(88)

Окисление азоборепана **89** перекисью водорода в щелочной среде приводит к 5-*н*.-пропиламино-4-этоксипентан-1-олу (**90**), который, по данным ГЖХ, содержит незначительную примесь изомера, что указывает на большую избирательность присоединения атома бора тетра-*н*.-бутилдиборана к концевому атому углерода при гидроборировании 5-бром-4-этоксипент-1-ена.



(89)

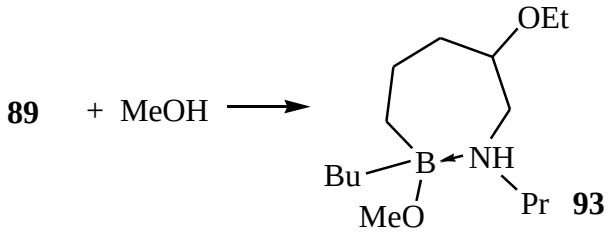
Известно, что алкоголиз N-замещенных аминодиалкилборанов имеет равновесный характер [194]. В случае 2-алкил-1,2-азаборолидинов (**91**) при действии на них спирта происходит разрыв B−N связи, при этом образуются алкил(алкокси)-γ-аминопропилбораны (**92**) с координационной связью B ← N [198].



(90)

Эфиры **92** неустойчивы и при перегонке отщепляют спирт и вновь превращаются в 1,2-азаборолидины.

Нами было изучено взаимодействие замещенных 1,2-азаборепанов и спиртов с помощью ЯМР ^{11}B. При смешении соединения **89** (δ −45 *м. д.*) с метанолом в молярном отношении 1 : 1 сигнал в спектре ЯМР ^{11}B смещается в область сильного поля (δ −36 *м. д.*). Если же соотношение MeOH : **89** равно 6 : 1, то значение химического сдвига становится равным −30 *м. д.*. При разбавлении раствора *н.*-гексаном сигнал в спектре ЯМР ^{11}B, наоборот, смещается в область слабого поля. Все это свидетельствует о том, что взаимодействие соединения **89** и метанола, приводящее к образованию внутрикомплексного *н*-бутил(метокси)-5-*н*-пропиламино-4-этоксипентилборана (**93**), носит равновесный характер, причем равновесие устанавливается с достаточно большой скоростью, так как в спектре ЯМР ^{11}B наблюдается не два сигнала − от свободного **89** и **93**, а один усредненный сигнал от двух соединений.



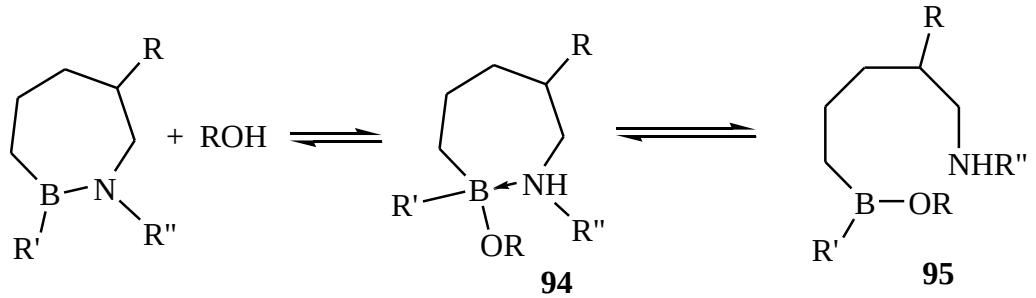
(91)

При нагревании сигнал смещается в область слабого поля, а при охлаждении − в область сильного поля. Так, при 30° С химический сдвиг равен −40 *м. д.,* при 40°С −43 *м. д.,* а при 60° С сигнал (−47 *м. д.*) находится уже в более слабом поле, чем сигнал от индивидуального соединения **89**. При дальнейшем нагревании сигнал ^{11}B продолжает смещаться в слабое поле и при

100° С химический сдвиг равен −49.5 *м.д.*, т.е. находится в области, характерной для алкоксидиалкилборанов.

Аналогичная картина наблюдается и в случае азаборепана **81**, химический сдвиг которой равен −46 *м. д.* Если его раствор в *н*-гексиловом спирте (1:1) нагреть до 100°С, то химический сдвиг становится равным −53.5 *м. д.* Это можно объяснить тем, что при нагревании происходит разрыв координационной связи B←N, при этом атом бора переходит из sp^3 в sp^2 состояние, что и проявляется в спектре ЯМР ^{11}B, как это наблюдалось выше в случае алкил(алкокси)-δ-диалкиламинобутилборанов.

Таким образом, при действии спиртов на 1,2-азаборепаны образуется равновесная смесь исходного соединения и эфиров **94** и **95**, причем скорость этих превращений довольно велика, так что в спектре ЯМР ^{11}B наблюдается не три, а один усредненный сигнал.



(92)

Азаборепан **89** термически довольно устойчив, и после 6 часового нагревания при 180-200° С не претерпевает изменений.

Глава 3. Синтез окса(аза)борацикланов из 1-бораадамантана.

Полученный Б.М. Михайловым с сотрудниками 1-бораадамантан [199-202] сразу привлек к себе внимание из-за специфических свойств, в частности, повышенной реакционной способности по отношению к нуклеофильным реагентам, а также высокой комплексообразующей способностью [200, 203] по сравнению с нециклическими триалкилборанами.

Кроме того аминные комплексы 1-бораадамантана обладают высокой антивирусной активностью [204]. Мы нашли, что комплексы 1-бораадамантана с никотиновой и изоникотиновой кислотами и их Na или аммониевые соли весьма эффективны против вируса гриппа птиц и что особенно важно полностью инактивирует вирус болезни Ньюкасла и ингибируют размножение вируса болезни Ауески [205].

Комплексы 1-бораадамантана с гидразидами никотиновой и изоникотиновой кислот обладают высоким вирусостатическим действием на куриные эмбрионы, зараженные вирусом гриппа птиц. Кроме того, комплекс гидразида никотиновой кислоты обладает выраженным вирулицидным действием на вирус гриппа птиц, инактивируя его более чем на 99.9% (см. приложение).

В связи с вышеизложенным синтез других каркасных борных систем, а также изучение свойств 1-бораадамантана было весьма актуальной задачей. В частности, представляло интерес исследовать бромирование 1-бораадамантана и использовать продукты реакции для синтеза его окса- и азаборагомоадамантановых структур.

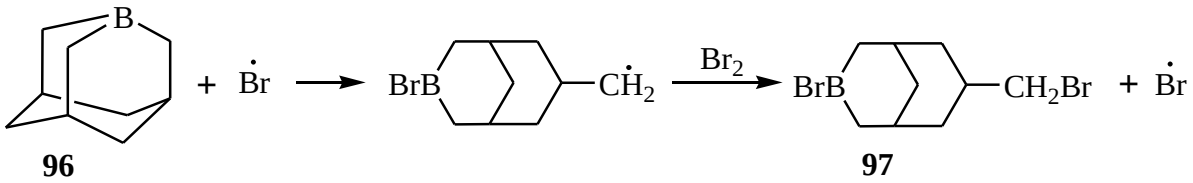
3.1. Бромирование 1-бораадамантана. Синтез окса(аза)борагомоадамантанов.

Мы нашли [206], что 1-бораадамантан (**96**) быстро реагирует с бромом в гексане при −40 ÷ −50° С, гладко превращаясь в 3-бром-7-бромметил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**97**). Практически эту реакцию удобно вести при 0÷5° С, применяя в качестве растворителя гексан, CH_2Cl_2 или бензол.

Для выяснения вопроса, образуется ли при реакции HBr, были поставлены опыты по бромированию **96** в гексане в вакууме (14 мм) при −40 ÷ −50° С. При

этом в ловушке с водным раствором щелочи, присоединенной к реакционной колбе, HBr не был обнаружен*.

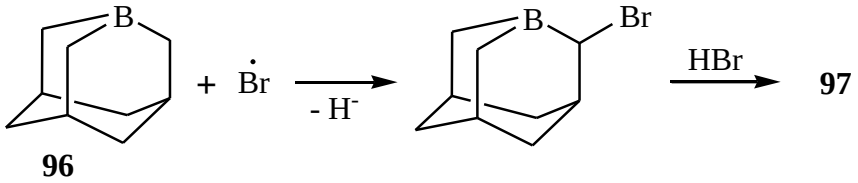
На этом основании можно полагать, что реакция **96** с Br_2 протекает по следующей схеме:



(93)

Атака Br· на атом бора в рассматриваемом случае находит объяснение в повышенной акцепторной способности **96** по сравнению с нециклическими алкилборанами.

Однако нельзя полностью исключить и атаку Br· на C−H, если предположить, что выделяющийся при этом HBr настолько быстро реагирует с α-бромидом, что его не удается обнаружить даже при вакуумировании реакционного сосуда.



(94)

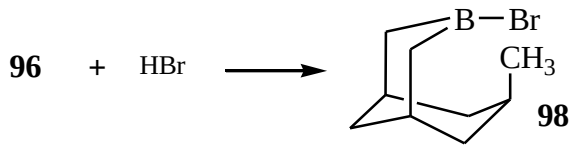
Нельзя исключить и “полярный” механизм бромирования, который рассматривался при бромировании алкилбороланов Py · Br_2.

Ранее считалось [200], что в 1-бораадамантане ∠CBC приближается к 109°, а потому атом бора находится не в тригональном валентном состоянии, как во всех известных соединениях трехвалентного бора, а в тетраэдрическом. Поэтому молекула 1-бораадамантана уже подготовлена в процессу комплексообразования, а вакантная орбита является уже sp^3-орбитой, т.е. энергетические потери, связанные с реорганизацией уже произошли. Однако позднее было найдено [166], что ∠CBC близок к 120° , а значит атом бора находится в тригональном валентном состоянии, при этом молекула становится

* Лишь в самом конце реакции, когда расходуется более 90 % Br_2, наблюдается выделение небольшого количества HBr, причем в этот момент скорость реакции резко замедляется. Возможно, это связано с повторным бромированием продуктов реакции, когда **96** уже израсходован.

сильно напряжённой, что и приводит к более легкому разрыву B–C связи и увеличивает способность атома бора к комплексообразованию.

В отличие от три-*н*-бутилборана, реагирующего с HBr при 55–60° C [207], 1-бораадамантан реагирует с HBr при 0° C, при этом образуется 3-бром-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**98**).

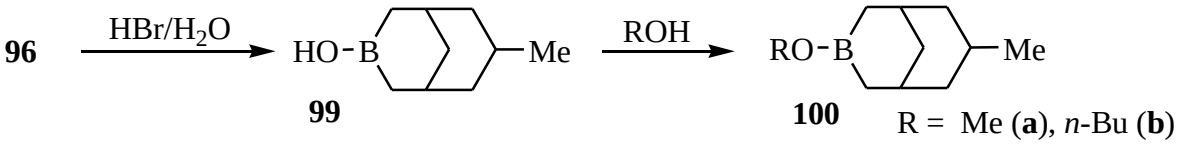


(95)

Интересные данные получены при действии сухого HBr на пиридинат 1-бораадамантана (**96** · **Py**). Оказалось, что HBr быстро реагирует с (**96** · **Py**) в бензольном растворе, но образующийся при этом 1-бораадамантан реагирует с HBr с еще большей скоростью, в результате чего при соотношении реагентов 1 : 1 образуется **98**, а 50% **96** · **Py** возвращается из реакции. С двойным количеством HBr весь (**96** · **Py**) превращается в бромид **98**.

$$\mathbf{96} \cdot \mathbf{Py} + 2HBr \rightarrow \mathbf{98} + Py \cdot HBr \qquad (96)$$

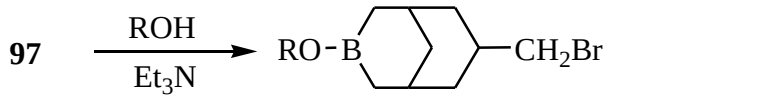
Бромистоводородная кислота (49%-ная) не реагирует с **96** · **Py** в бензоле при ~20° C, но реагирует при кипячении. Образующийся при этом 3-гидрокси-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**99**) этерификацией с BuOH превращен в 3-*н*-бутокси-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**100**). Эфир (**100**) получен также действие H_2O при 0° C на **96** с последующей этерификацией *н*-BuOH.



(97)

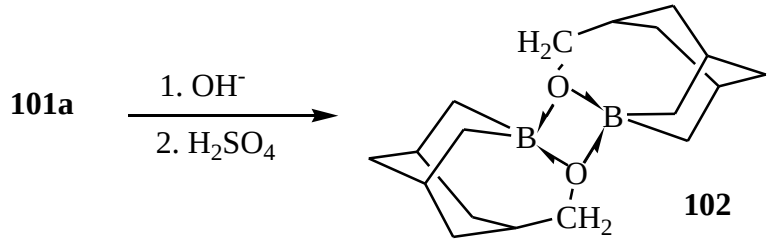
Дибромид **97** был применен для синтеза 7-замещённых 3-борабицикло[3.3.1]нонана и гетероборагомоадамантанов, причем для препаративных целей он использовался без предварительного выделения из реакционной массы. При обработке **97** эквимолярной смесью MeOH и Et_3N с

выходом 77% был получен 3-метокси-7-бромметил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**101b**). Гидролиз **97** H_2O + Et_3N приводит к соответствующему 3-гидроксипроизводному (**101a**).



101 R = H (**a**), Me (**b**), *n*-Bu (**c**) (98)

Выше было показано, что сходные с **101a** δ-бромбутил(гидрокси)бораны при нагревании с водными растворами щелочей претерпевают циклизацию в 1.2-оксаборинаны. При гидролизе **101a** можно было также ожидать образование 4-окса-3-борагомоадамантана (**102**). Действительно, при действии 10%-ного водного NaOH на **101a** при 20° С и последующего подкисления H_2SO_4 получен **102**, но в димерной форме [206], который устойчив на воздухе при комнатной температуре, но при нагревании превращается в полимерную массу.

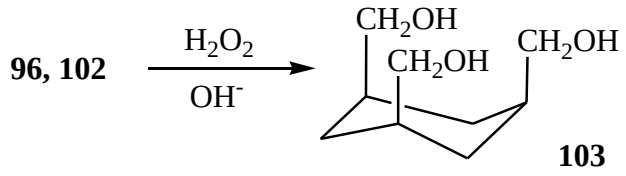


(99)

Димерная структура **102** предложена на основании определения молекулярного веса криоскопическим и масс-спектрометрическим методами. Значительное смещение химического сдвига ^{11}B в область сильного поля (−17.5 м.д.) по сравнению с алкоксидиалкилборанами (~ −50 м.д.) свидетельствует о наличии координационной связи B←O. В ИК-спектре **102** отсутствует характерная для тригонального атома бора полоса (B−O) в области 1340−1360 $см^{-1}$, что также свойственно четырехкоординационной связи B←O.

При окислении димера **102**, как и 1-бораадамантана, H_2O_2 в щелочной среде с выходом 81.5% был получен 1,3,5-три-(гидроксиметил)циклогексан (**103**). На основании данных ЯМР ^{13}C, а также исходя из строения **96** и **102**

триолу **103** следует придать строение с *цис*-расположением всех трёх гидроксиметильных групп.



(100)

Одновременно с нами димер 4-окса-3-борагомоадамантана был получен кислотным гидролизом 3-метокси-7-тетрагидропиранилоксиметил-3-борабицикло[3.3.1]нонана Б.М. Михайловым и К.Л. Черкасовой [208].

Для подтверждения строения димера **102** и определения его геометрических и конформационных параметров нами совместно с Л.Г. Воронцовой и О.С. Чижовым (ИОХ РАН) было проведено рентгенографическое исследование [209].

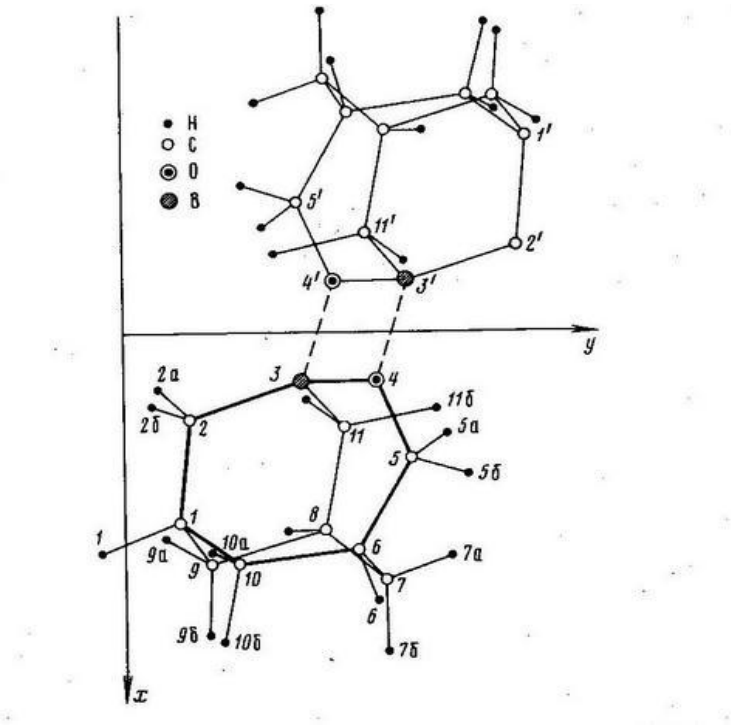


Рис. 7. Молекулярная структура димера 4-окса-3-борагомоадамантана по данным РСА.

Строение димера 4-окса-3-борагомоадамантана показано на рисунке 7, длины связей С-С, С-В и С-О, а также значения наиболее важных валентных углов приведены в табл. 9 и 10.

Таблица 9. Длины связей (*rA*)

Связь	*r*	Связь	r
C(1)−C(2)	1,530 (5)	O(4)−C(5)	1,361 (5)
C(1)−C(9)	1,527 (7)	C(5)−C(6)	1,526 (4)
C(1)−C(10)	1,545 (6)	C(6)−C(7)	1,521 (7)
C(2)−B(3)	1,590 (5)	C(6)−C(10)	1,536 (7)
B(1)−O(4)	1,552 (4)	C(7)−C(8)	1,549 (6)
B(3)−O(4′)	1,534 (4)	C(8)−C(9)	1,513 (6)
B(3)−C(11)	1,573 (5)	C(8)−C(11)	1,530 (5)

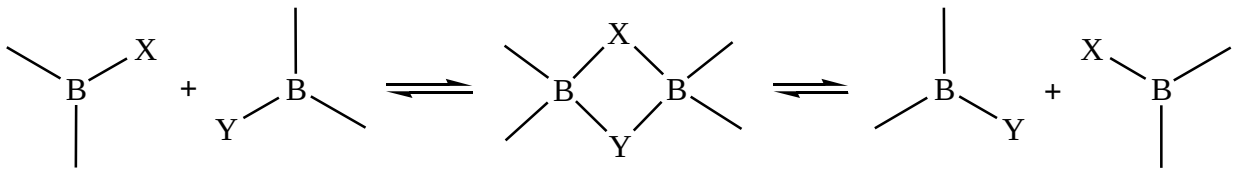
Таблица 10. Валентные углы (ω, град) в **102**

Угол	ω	Угол	ω
C(2)C(1)C(9)	111,0 (4)	C(11)B(3)O(4′)	115,0 (4)
B(3)C(2)C(1)	109,5 (3)	B(3)O(4)B(3′)	94,8 (4)
C(2)B(3)O(4)	109,8 (4)	B(3)O(4)C(5)	130,2 (3)
C(2)B(3)O(4′)	116,7 (5)	B(3)O(4)C(5)	134,5 (4)
O(4)B(3)O(4′)	85,2 (4)	B(3)C(11)C(8)	111,3 (4)
O(4)B(3)C(11)	111,9 (3)	O(4)C(5)C(6)	113,5 (3)
C(2)B(3)C(11)	114,4 (4)	H(2a)C(2)B(3)	111 (2,2)

Центр симметрии молекулы совпадает с центром симметрии в элементарной ячейке. Симметрия самой молекулы близка к «*m*»: плоскость симметрии проходит через атомы B(3), O(4), C(5), C(6) и C(10). Межатомные расстояния B(3)−O(4) (1.552 Å) и B(3)−O(4′) (1.534 Å) мало отличаются друг от друга, что свидетельствует об их одинаковой электронной структуре. Наличие в молекуле плоскости «*m*» указывает на то, что атомы O находятся не в

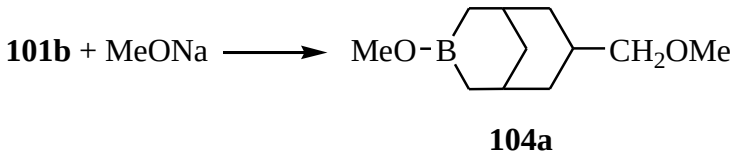
тетраэдрическом валентном состоянии, обычным для трехкоординированного O, а в тригональном. Таким образом, в донорноакцепторном взаимодействии принимает участие неподеленная пара электронов тригональной sp^2-орбитали кислорода, а не sp^3-орбитали, как это наблюдается при координации соединений двухвалентного кислорода, например, в комплексных соединениях простых эфиров.

Все четыре связи B−O полукоординационные, подобно связям B−N в димерах аминоборанов и в других аналогичных системах [210, 211]. Связь каждого атома B с атомом O осуществляется за счет его sp^3-орбитали и ½ электрона и sp^2-орбитали кислорода и его 1½ электронов. Циклогексановое и борациклогексановые кольца имеют форму искаженного кресла. При валентных углах O(4)B(3)O(4′) и B(3)O(4)B(3′) равных, соответственно, 85.2° и 94.8° связи B−O, естественно, имеют банановый характер. Существование 4-окса-3-борагомоадамантана, который является циклическим эфиром алкокси(диалкил)бораном, в димерной форме подтверждает предложенный нами ранее механизм обменных реакций между B-алкокси-, B-амино- и B-меркаптапроивзодными бора [7,8], протекающий через стадию образования таких димеров.



Y = OR; NRR'; SR; R,R'=Alk

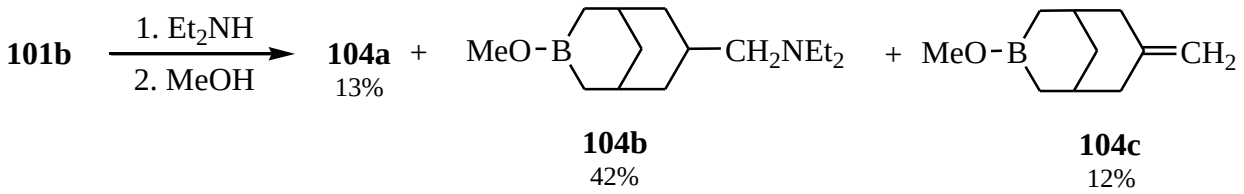
3-Метокси-7-бромметил-3-борабицикло[3.3.1]нонан подобно алкокси(δ-бромбутил)боранам гладко реагирует с MeONa, при этом образуется 3-метокси-7-метоксиметил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**104a**).



(101)

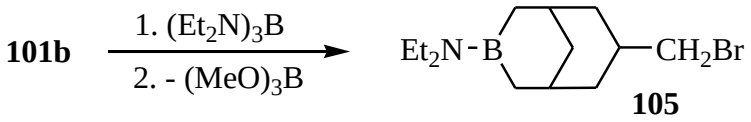
Эфир **104a** имеет химический сдвиг −53 м.д. в спектре ЯМР ^{11}B, что свидетельствует об отсутствии координационного взаимодействия между атомами B и O метоксиметильной группы.

Значительно медленнее и сложнее протекает реакция **101b** с Et_2NH, при этом наряду с главным продуктом аминолиза − 3-метокси-7-диэтиламинометил-3-борацикло-[3.3.1]нонаном (**104b**) образуются два побочных − 3-метокси-7-метилен-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**104c**) и эфир **104a**. Для разделения этой смеси продукты реакции обрабатывают эфирным раствором HCl, образующуюся соль **104b**•HCl отфильтровывают, и из фильтрата перегонкой выделяют смесь **104a** и **104c**.



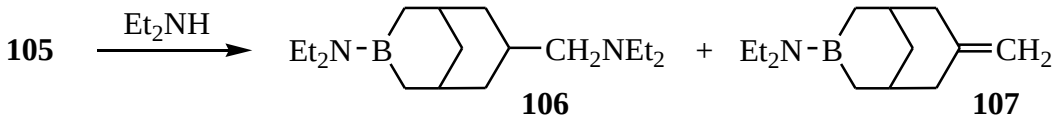
(102)

Замещение брома в соединении **101b** на MeO с образованием **104a** происходит, по-видимому, через стадию комплексообразования Et_2NH с атомом B, подобно тому, как это имеет место в алкокси(δ-бромбутил)боранах под влиянием оснований. Образование эфира **104a** можно избежать, если заменить MeO группу в **101b** на Et_2N. Такую замену легко осуществить с помощью обменной реакции **101b** с $(Et_2N)_3B$ и отгонки в вакууме образующегося метилбората, при этом с выходом 79% получается 7-бромметил-3-диэтиламино-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**105**).



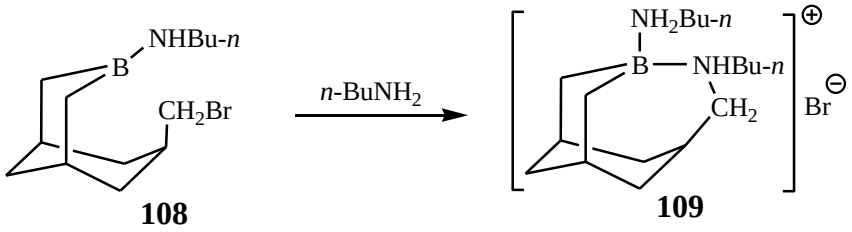
(103)

Соединение **105** более гладко по сравнению с **101b** реагирует с Et_2NH, образуя с выходом 58% 3-диэтиламино-7-диэтиламинометил-3-борабицикло[3.3.1]нонан **106** и непредельное соединение **107** (выход 15%).



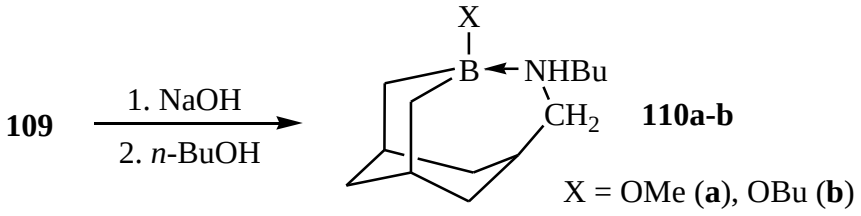
(104)

Обменной реакцией **101b** с ($н$-BuNH)$_2$B Bu-$н$ получен с выходом 77% 7-бромметил-3-$н$-бутиламино-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**108**), последний при нагревании с $н$-BuNH$_2$ образует борониевую соль (**109**), которая в отличие от аналогичных борониевых солей с δ-бромбутилборанами термически значительно более устойчива и не разлагается при 200° С в вакууме.



(105)

При обработке соли **109** водным раствором NaOH и последующей этерификацией $н$-BuOH был получен с выходом 85% внутрикоординационный 7-$н$-бутиламинометил-3-$н$-бутокси-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**110b**) [206].



(106)

Соединение **110b** имеет химический сдвиг в спектре ЯМР ^{11}B равный −6.6 м.д., что свидетельствует о наличии координационной связи B←N.

В ИК-спектре отсутствует характерная для трехвалентного атома B широкая полоса поглощения связи B−O (1340−1360 см$^{-1}$), а полоса валентных колебаний N−H (3270 см$^{-1}$) сильно сдвинута в длинноволновую область, что также характерно для борорганических соединений с координационной связью B←N. Если вместо водного NaOH использовать MeONa в MeOH, то образуется

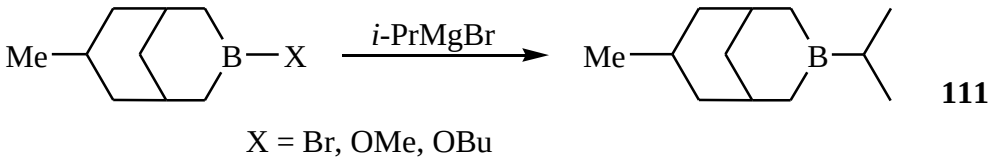
внутрикоординационный 7-*н*-бутиламинометил-3-метокси-3-борабицикло-[3.3.1]нонан (**110a**).

Соединения **110a** и **110b** являются первыми представителями бороргановических соединений с азаборагомоадамантановой структурой. В отличие от родственных алкил-ω-алкиламиноалкил(алкокси)боранов, которые легко отщепляют спирт в вакууме, превращаясь в 1,2-азаборацикланы, соединения **110a,b** значительно более устойчивы и перегоняются в вакууме без разложения. Лишь при нагревании в вакууме до ~250° С они постепенно отщепляют спирт, но при этом образуется не ожидаемый 4-*н*-бутиламино-3-борагомоадамантан, а полимерный продукт, нерастворимый в гексане и бензоле, который при кипячении в MeOH вновь превращается в исходный **110a**.

3.2. Перегруппировка Маттесона-Пасто. Синтез производных 3-борабицикло[4.3.1] декана.

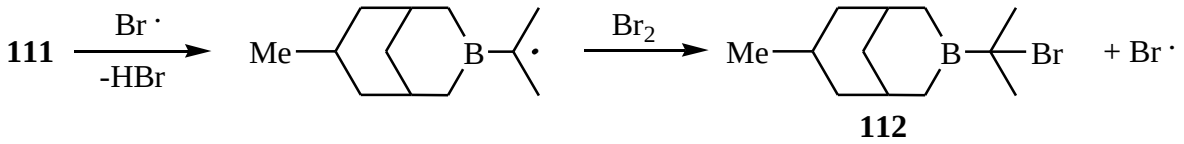
Среди различных реакций органоборанов большой интерес вызывает анионотропная 1,2-перегруппировка α-замещенных алкилборанов. Впервые эту перегруппировку наблюдали Пасто [212] и Маттесон [213]. Вот почему эту перегруппировку Б.М. Михайлов предложил назвать перегруппировкой Маттесона-Пасто [214]. Мы использовали эту перегруппировку для расширения 3-борабицикло[3.3.1]-нонановой системы и синтеза борагомоадамантана.

Взаимодействием 3-алкокси(бром)-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонанов с изопропилмагний бромидом было получено соответствующее 3-изопропильное соединение **111**.



(107)

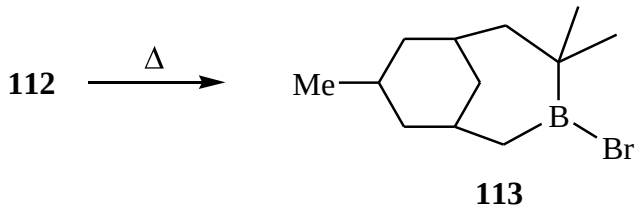
Бромирование этого соединения протекает по 2-углеродному атому изопропильной группы (очевидно по радикальному механизму) и приводит к образованию 3-(2-бромизопропил)-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонана (**112**).



(108)

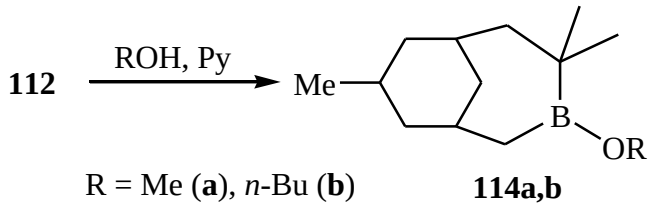
Реакцию проводили в бензоле, удаляя образующийся HBr в вакууме. Бромирование протекает достаточно быстро при обычном лабораторном освещении, однако заметно ускоряется при освещении лампой 100 ватт.

Бромид **112** неустойчив и уже медленно при комнатной температуре и полностью при перегонке в вакууме претерпевает перегруппировку Маттесона-Пасто превращаясь с выходом 87% в 3-бром-4,4,8-триметил-3-борабицикло[4.3.1]декан [214] (**113**).



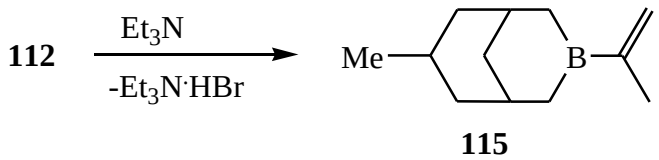
(109)

Перегруппировка также быстро протекает под действием пиридина и спиртов. Таким путем с хорошими выходами были получены 3-алкоксипроизводные (**114a,b**).



(110)

Неожиданно оказалось, что триэтиламин вызывает не перегруппировку, а элиминирование HBr, в результате чего образуется 3-изопропенил-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**115**)

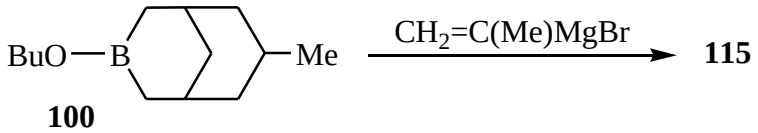


(111)

Такое направление реакции, по-видимому, связано с пространственным фактором – объемистой триэтиламиногруппой, что затрудняет координацию атома азота с атомом бора. И в этом случае протекает «обычное»

дегидробромирование. В спектре ЯМР ^{1}H содержится мультиплет протонов, перекрывающийся с дублетом CH_3 группы при C(7) (0.77 м.д.), мультиплет CH_3−C=C (1.83 м.д.), а также мультиплет протонов CH_2=C (5.61 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C химический сдвиг атома C(9) равен 35.9 м.д., что отвечает конформации бициклического фрагмента преимущественно кресло-кресло [215].

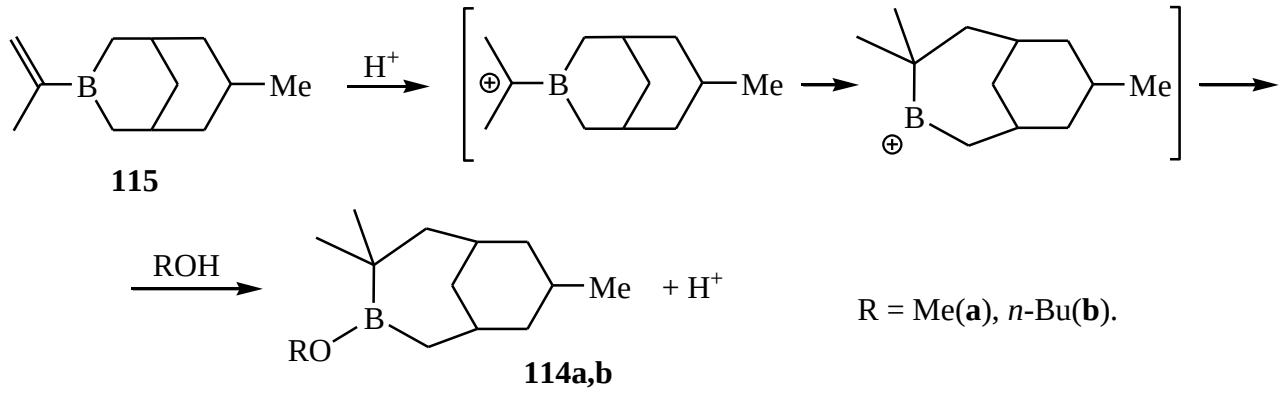
Совсем неожиданным было то, что полученное соединение **115** под действием спиртов претерпевало скелетную перегруппировку, превращаясь в соединение **114**, тогда как это же соединение, полученное из соединения **100** и изопропенилмагнийбромида, не реагировало со спиртами и не претерпевало перегруппировку.



(112)

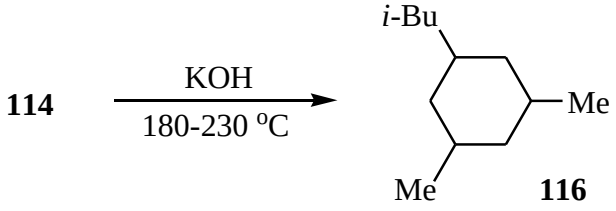
При более тщательном исследовании оказалось, что в полученном из **112** соединении **115** присутствует незначительное количество бромида **112**, который при действии спиртов претерпевает перегруппировку, а выделяющийся при этом HBr присоединяется к изопропенильному соединению **115**, вновь образуя бромид **112**. Таким образом присутствующий бромид (а вернее HBr) катализирует эту скелетную перегруппировку изопропенильного производного **115** в борабицикло[4.3.1]декановую систему.

Действительно, когда к соединению **115** (полученому из соединения **100** и изопропенилмагнийбромида) и MeOH, добавили 1 каплю водной HBr происходит экзотермическая реакция, сопровождающаяся скелетной перегруппировкой, по видимому по схеме (113):



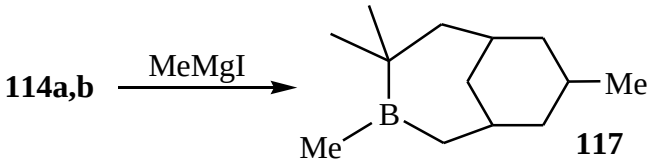
(113)

Скорость перегруппировки зависит от силы кислоты. Так, HBr и H_2SO_4 вызывают бурную реакцию с сильным разогреванием, а с более слабой кислотой H_3PO_4 процесс протекает медленнее [216]. В результате протолиза соединения **114** под действием КОН по разработанной нами методике [217] с хорошим выходом был получен 3,5-диметил-1-изобутилциклогексан (**116**).



(114)

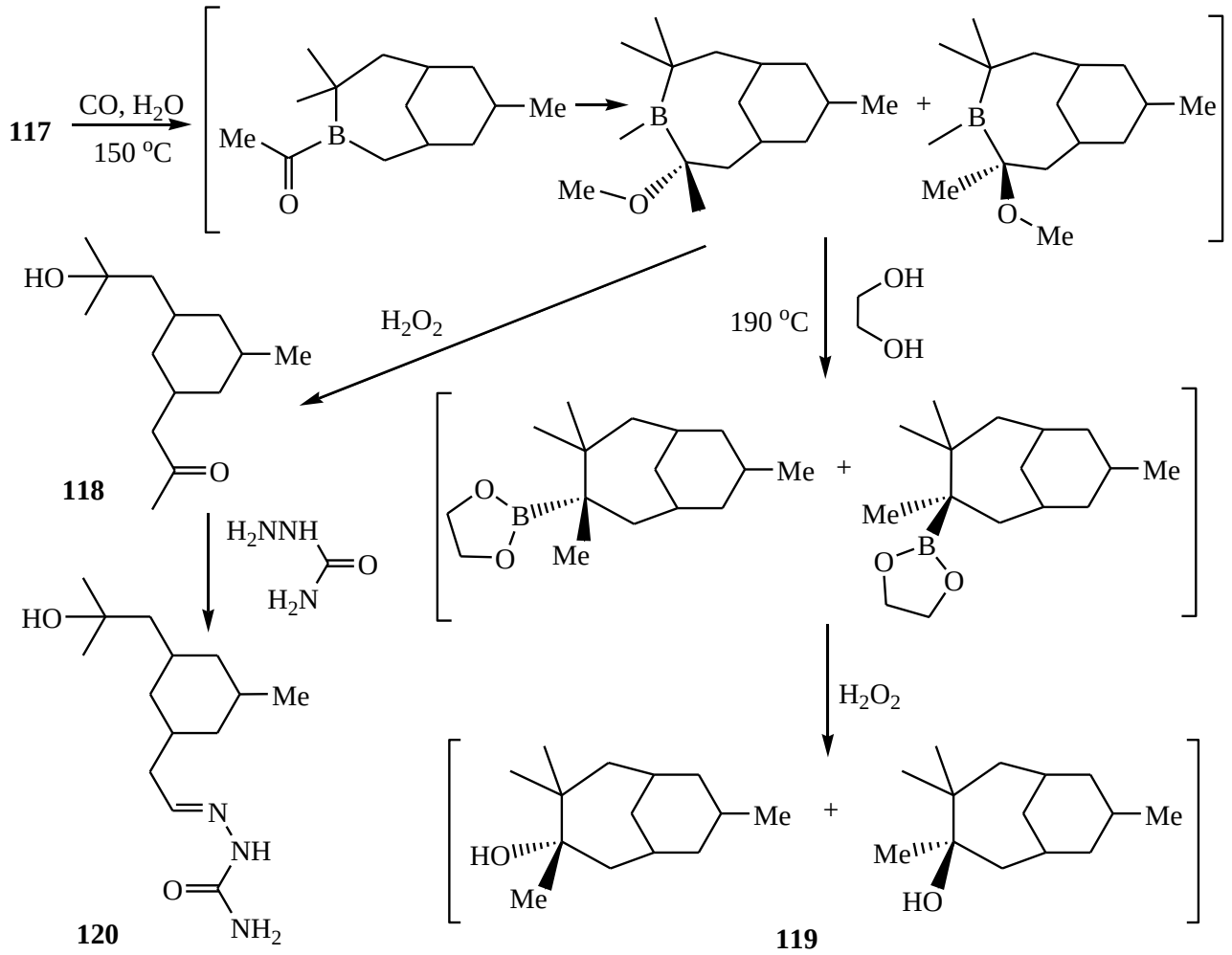
Взаимодействием соединений **114a,b** с MeMgJ получен 3,4,4,8-тетраметил-3-борабицикло[4.3.1]декан (**117**).



(115)

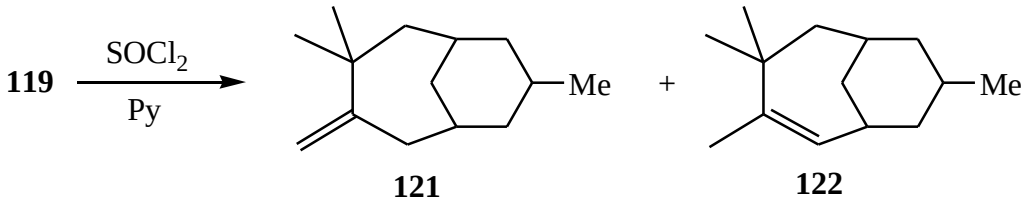
Соединение **117** представляет определенный интерес для синтеза труднодоступных бицикло[4.3.1]декановых соединений, что может быть достигнуто с помощью реакции карбонилирования. Оказалось [214], что в типичных условиях (CO, 150° C, 60 атм) мигрируют только две алкильные группы и в результате окисления продуктов реакции был получен 1-(2-гидрокси-2-метилпроп-1-ил)-3-ацетонил-5-метилциклогексан (**118**). Циклический третичный атом C мигрирует (и не полностью) только в более жестких условиях (180-200° C, 125 атм), при этом после окисления реакционной массы была получена смесь изомеров 3,4,4,8-

тетраметилбицикло[4.3.1]декан-3-олов (**119**) (наряду с **118**, который был выделен в виде семикарбазона).



(116)

В ИК-спектре смеси **119** имеется узкая полоса поглощения 3625 см$^{-1}$ свободной ОН группы и широкая полоса 3495 см$^{-1}$ ассоциированной ОН группы. В масс-спектре имеется пик молекулярного иона и интенсивный пик [M−H_2O]. Под действием $SOCl_2$ в присутствии пиридина спирты **119** превращаются в смесь 3-метилен-4,4,8-триметилбицикло[4.3.1]декана (**121**) и 3,4,4,8-тетраметилбицикло[4,3,1]дец-2-ена (**122**) в соотношении 3:1 (по данным ЯМР ^{1}H).

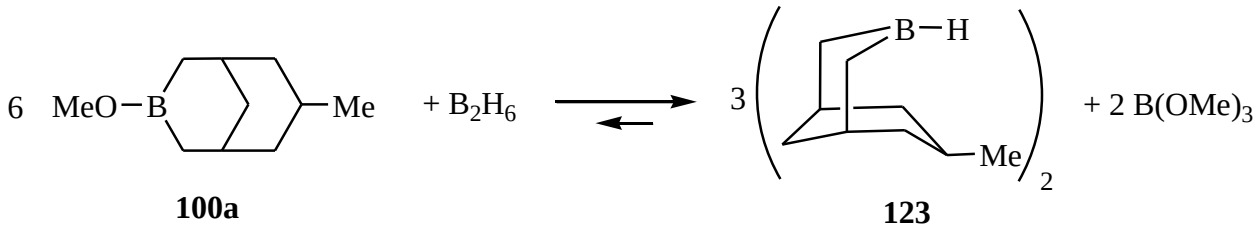


(117)

В спектре ЯМР ^{1}H смеси наблюдается сложный мультиплет при 0.62-2.87 м.д. протонов метиленовых и метиновых групп, перекрывающихся с сигналами протонов Ме-групп, мультиплет при 4.74 м.д. (CH_2=C), а также мультиплет при 5.27 м.д. (−CH=).

В ИК-спектре имеется полоса поглощения слабой интенсивности 835 см$^{-1}$ (─CH=) и интенсивная полоса 890 см$^{-1}$ (CH_2=C), а также полосы средней интенсивности 1640 см$^{-1}$ и 3085 см$^{-1}$. Масс-спектр содержит пик молекулярного иона, равный 192.

Открытую нами скелетную перегруппировку 3-изопропенил-3-борабицикло[3.3.1]нонана в борабицикло[4.3.1]декановую систему под действием спиртов в присутствии каталитических количеств минеральных кислот мы использовли для синтеза других гомологов 3-борабицикло[4.3.1]декана [218]. Для этого проводили гидроборирование симметричных ацетиленов димером 7-метил-3(*H)*-борабицикло[3.3.1]нонана (**123**). Последний до нашей работы не был известен. Боран **123** был синтезирован нами действием диборана на 7-метил-3-метокси-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**100а**).



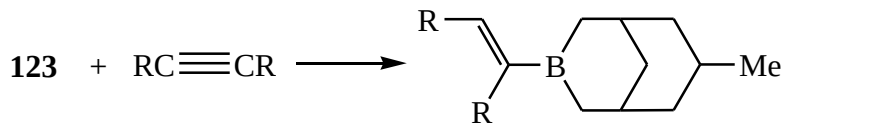
(118)

Поскольку взаимодействие диборана с алкокси(диалкил)боранами (а соединение **100** представляет собой циклический алкокси(диалкил)боран) является равновесным процессом, чтобы сместить равновесие в сторону образования **123** метилборат был удален в вакууме, к остатку был добавлен изопентан и вновь пропущен B_2H_6. В результате был получен боран **123** с выходом 72%. Вместо диборана может быть использован $BH_3 \cdot SMe_2$, который добавляют по каплям к соединению **122** с одновременной отгонкой метилбората в вакууме. В ИК-спектре борана **123** имеется интенсивная полоса

при 1580 см$^{-1}$, характерная для мостиковой B−H связи и отсутствует поглощение в области 2500-2600 см$^{-1}$ (концевая B−H связь), что указывает на димерную структуру борана **123**. В то же время, в масс-спектре наблюдается пик молекулярного иона мономера ([M]$^{+}$ = 136) и отсутствуют пики димеров, что, впрочем, характерно для большинства тетраалкилдиборанов. В спектре ЯМР ^{13}C химический сдвиг атома C(9) равен 31 м.д., что свидетельствует о конформации кресло-ванна [215].

Боран **123** медленно реагирует с метанолом при комнатной температуре, но значительно быстрее при 40° C, при этом образуется соединение **100a**.

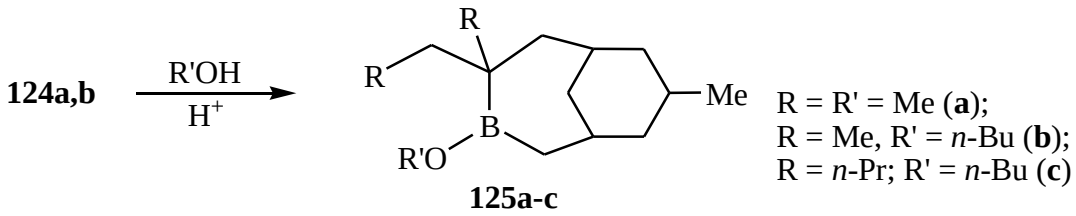
Моногидроборирование симметричных ацетиленов (бут-2-ина и окт-4-ина) бораном **123** в эфирной среде протекает при комнатной температуре и приводит к алкенильным соединениям **124a,b** с ~80% выходом.



124a,b R = Me (**a**), *n*-Pr (**b**) (119)

Структура соединений **124a,b** была подтверждена данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ^{1}H, ^{13}C и масс спектрами. В спектре ЯМР ^{13}C химический сдвиг C(9) равен 36.4 м.д., что свидетельствует о конформации двойного кресла [215].

В присутствии каталитических количеств HCl или HBr соединения **124a,b** под действием спиртов (MeOH или BuOH) превращаются в соответствующие эфиры **125a-c**.

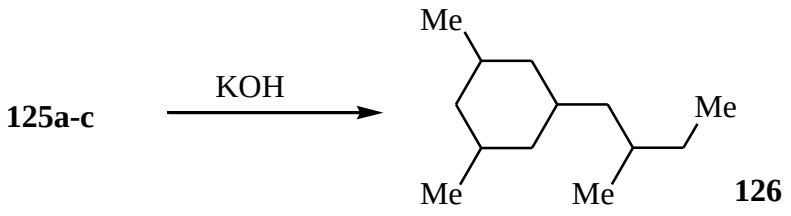


125a-c (120)

Для проведения реакции на 0.02−0.03 моля соединений **124a,b** добавляли 10 капель 49% водной HBr или 15-20 капель 2.3 N эфирного раствора HCl. За ходом реакции следили по исчезновению полосы поглощения C=C связи (1615 $см^{-1}$) в ИК-спектре.

Реакция **124a** с MeOH и BuOH в присутствии HBr идет с сильным разогреванием и заканчивается через 2 ч. В случае **124b** реакция протекает более медленно и для завершения реакции при комнатной температуре требуется ~24 ч. Реакция **124a** с MeOH в присутствии эфирного HCl протекает медленнее чем с водным HBr и требуется около 24 ч.

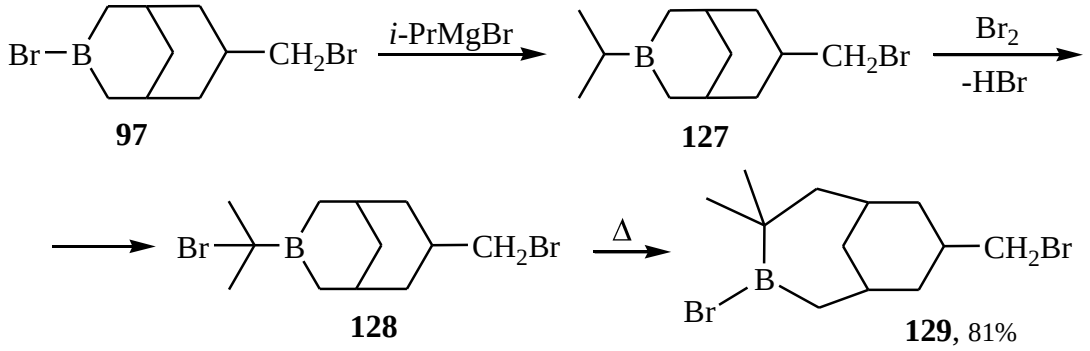
Протолиз **125a** с KOH при 230-240°C приводит к 1,3-диметил-5-(2-метилбут-1-ил)-циклогексану (**126**).



(121)

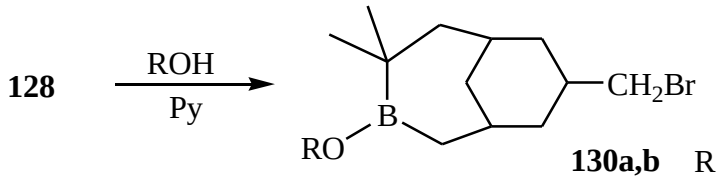
3.3. Синтез 4,4-диметил-3-борагомоадамантана и 4,4-диметилгомоадамантан-3-ола.

Скелетная перегруппировка была нами применена к 7-брометил-3-изопропил-3-борабицикло[3.3.1]нонану (**127**).



(122)

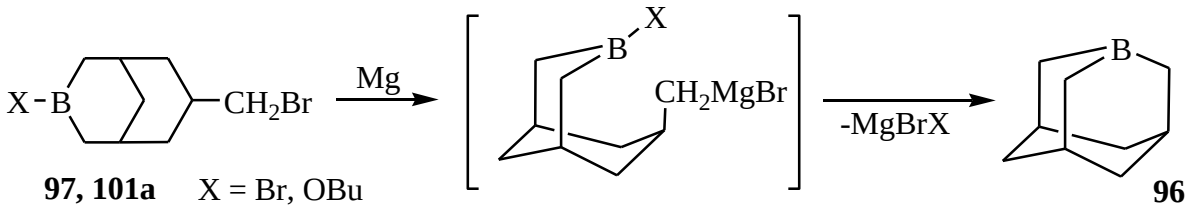
Перегруппировка **128** в бромид **129** происходит при перегонке. Если же на соединение **128** действовать спиртами в присутствии пиридина, то гладко образуются 3-алкоксипроизводные (**130**).



130a,b R = Me (**a**); R = Bu (**b**) (123)

В спектре ЯМР ^{1}H соединения **130a** имеется два синглета от неэквивалентных Me-групп при 0.75 м.д. и 0.84 м.д., дублет при 3.30 м.д. (CH_2Br) и синглет при 3.62 (MeO).

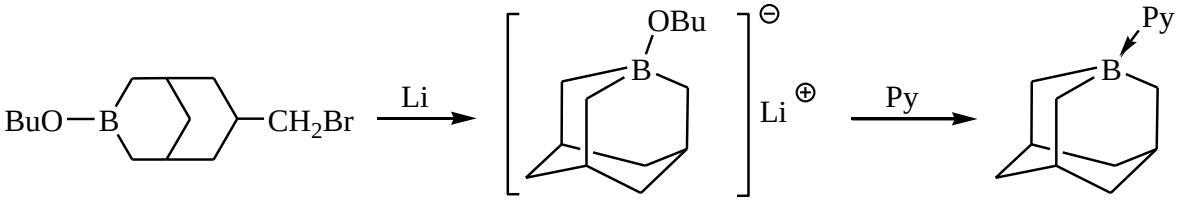
Первоначально процесс циклизации был проведен нами на более доступных соединениях **97** и **101a**, которые реагируют с Mg, гладко превращаясь в 1-бораадамантан.



97, 101a X = Br, OBu **96**

(124)

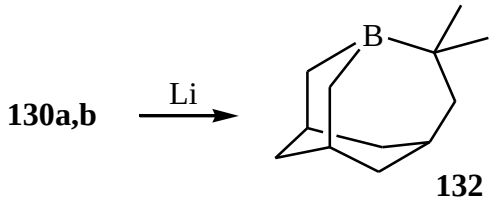
Бромид **101a** также энергично реагирует с Li, но в этом случае образуется термически стабильная борениевая соль **131**, из которой 1-бораадамантан не выделяется при 100°C в вакууме 1.5 Торр (условия возгонки 1-бораадамантана).



131 (125)

В спектре ЯМР ^{1}H бората **131** кроме сигналов от бораадамантановой структуры: мультиплетов 0.48 м.д. (CH_2B), 1.53 м.д. (CH_2), 2.20 м.д. (CH) имеются сложный мультиплет при 0.77−1.08 м.д. ($CH_2CH_2CH_2$) и уширенный триплет 3.46 м.д. (CH_2−O) от BuO группы. При добавлении к боренату **131** пиридина он превращается в пиридинат 1-бораадамантана.

А вот эфиры **130a,b** в реакции с Li не образуют борениевую соль (по-видимому, из-за стерических препятствий), а превращаются с ~70% выходом в 4,4-диметил-3-борагомоадамантан (**132**) [214].

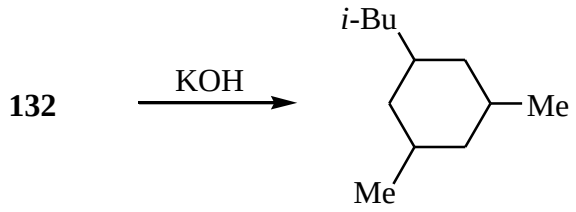


(126)

Попытка получить соединение**132** с использованием Mg вместо Li оказалась безуспешной.

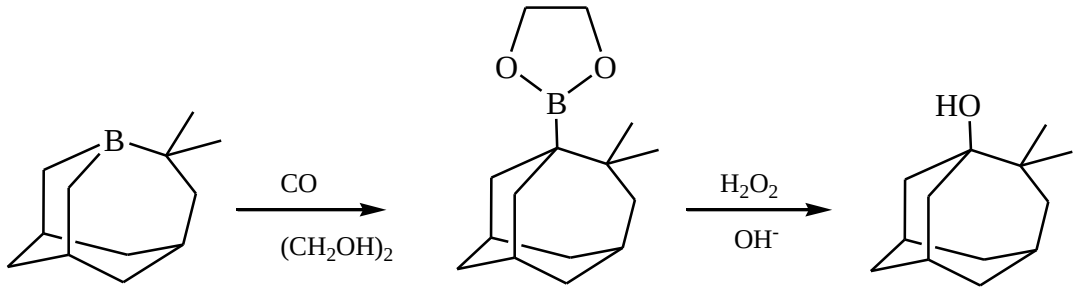
В отличие от твёрдого 1-бораадамантана борагомоадамантан **132** бесцветная жидкость, легко окисляющаяся на воздухе. Пиридинат **132** – устойчив на воздухе и может быть перегнан в вакууме без разложения. В его масс-спектре имеется пик молекулярного иона (255) и интенсивный пик 176 $[M\text{-}Py]^+$. В спектре ЯМР ^{1}H борагомоадамантана **132** содержится синглет Me-групп при 1.1 м.д. и сложный мультиплет метиленовых и метиновых протонов. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы от всех атомов углерода: 29.3(Me); 31.6(C(2,11)); 32.2(C(6)); 33.9(C(1,8)); 37.5(C(7,10)) 38.4(C(9)) и 44.5(C(5)).

Протолиз 4,4-диметил-3-борагомоадамантана с КОН при 180-260°С приводит к 3,5-диметил-1-изобутилциклогексану.



(127)

Карбонилированием борагомоадамантана **132** CO (145°С, 90 атм) был получен этиленгликолевый эфир **133**, окислением которого был синтезирован 4,4-диметилгомоадамантан-3-ол (**134**).



132 **133** **134** (128)

Гомоадамантан-3-олы, содержащие в положении 4 алкильные заместители, до нашей работы в литературе не были известны. Таким образом, нами разработаны методы получения новых классов борорганических соединений – 1,2-окса(аза)бороцикланов, а также окса(аза)борагомоадамантанов.

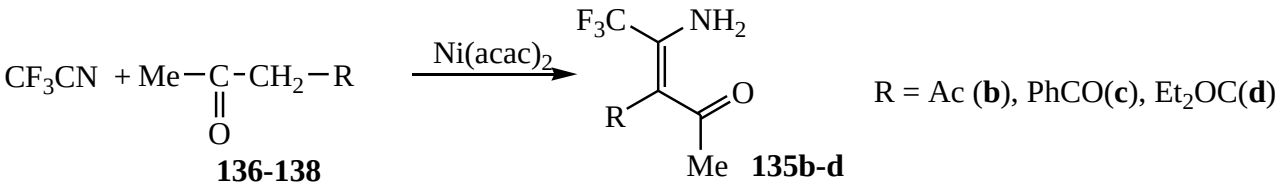
Глава 4. Шестичленные 1,2,3-оксаборазины с координационной B←N связью и делокализованной системой π-электронов.

4.1. Синтез CCl_3- и CF_3-замещенных β-аминовинилкетонов (енаминонов).

В последние годы сильно возрос интерес к использованию борорганических соединений в органическом синтезе, причем желательно чтобы эти соединения были устойчивы на воздухе и термически стабильны. Циклические четырехкоординационные борные хелаты β-аминовинилкетонов (АВК), имеющих делокализацию π-электронов, как раз обладают такими свойствами. АВК, содержащие тригалогенильную группу, еще мало исследованы. АВК с группой CCl_3 у атома углерода, связанного с аминогруппой, были синтезированы взаимодействием Cl_3CCN с β-дикарбонильными соединениями в присутствии ацетата Na [219]. АВК с CF_3-группой были получены подобным способом из CF_3CN с применением Na в качестве катализатора [220]. CF_3-содержащие АВК были также синтезированы с умеренными выходами в реакции CF_3CN с алкил(метил)кетонами в присутствии этилата Na [221]. Все эти методы не позволяют получать АВК с двумя ацильными группами, т.к. в присутствии оснований они претерпевают

дезацилирование. В качестве нейтральных катализаторов был предложен ацетилацетонат никеля ($Ni(acac)_2$) [222]. Однако он не был использован для синтеза CF_3-содержащих АВК.

Мы использовали этот катализатор и нашли, что АВК **135в-d** с хорошими выходами получается при пропускании газообразного CF_3CN в раствор ацетилацетона (**136**) [223] бензоилацетона (**137**) [224], а так же ацетоуксусного эфира (**138**) [225] в CH_2Cl_2 в присутствии ~1% $Ni(acac)_2$.

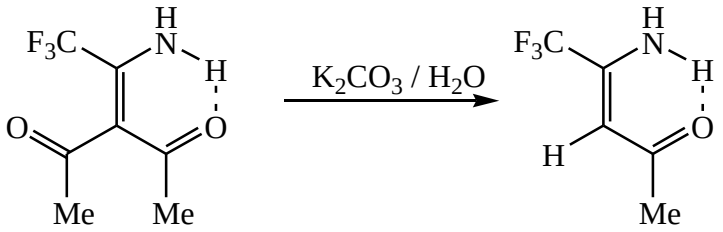


(129)

Енаминоны **135b-d** представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне, спирте, плохо растворимые в пентане и нерастворимые в воде. Соединения **135b,d** возгоняются в вакууме, что может быть использовано для их очистки. Енаминоны **135** довольно неустойчивы и даже при хранении в холодильнике более 2 месяцев они постепенно расплываются и темнеют, превращаясь при этом в вязкую смолообразную массу. Спектральные данные свидетельствуют о том, что ацетильная и аминогруппы находятся в *цис*-положении по отношению к связи C=C, образуя внутримолекулярную водородную связь (ВВС). Так, в ИК-спектре соединения **135b** имеются две полосы поглощения C=O (1645 и 1700 $см^{-1}$), из которых низкочастотную полосу следует приписать карбонильной группе, участвующей в ВВС.

В области валентных колебаний NH имеется широкое поглощение при 3000-3400 $см^{-1}$ (связанная группа NH) и полоса 3480 $см^{-1}$ (свободная группа NH). В спектре ЯМР ^1H две ацетильные группы не эквивалентны: сигнал в более сильном поле (2.17 м.д.) относится к Me-группе ацетила, связанного ВВС, а сигнал 2.46 м.д. относится к свободной Ac-группе.

При действии водно-спиртового раствора K_2CO_3 енаминон **135b** претерпевает дезацетилирование и превращается в енаминон **135a**.

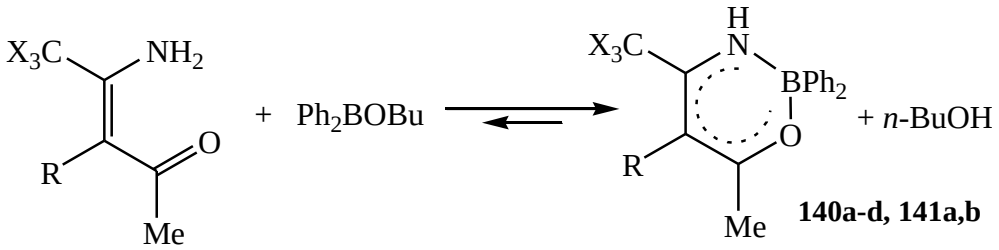


135b **135a** (130)

β-Аминовинилкетоны широко используются в органическом синтезе, а также в качестве лигандов в комплексообразовании с различными металлами. В то же время их борные комплексы практически не изучены. К началу нашей работы было известно три небольших сообщения, посвященных синтезу борных комплексов енаминонов [29, 68, 70], причем химические свойства их не изучались. В.А. Дороховым с сотрудниками получены хелаты бора с S,N- и N,N-ацеталями диацилкетенов [71, 72, 76] (функционализированные АВК) и впервые показана возможность использования их для синтеза производных пиридин-4-она [71, 72].

4.2. Дифенилборные хелаты АВК, содержащие Cl_3C- и F_3C-группы.

Что касается борных комплексов АВК с такими сильными электроотрицательными заместителями как Cl_3C- и F_3C-, то они вообще не были известны. В то же время от введения таких заместителей можно было ожидать (и это подтвердило наше исследование) своеобразной реакционной способности а также проявления биологической активности. Мы нашли [224-227], что АВК **135a-d** и **139a,b** реагируют с *н*-бутоксидифенилбораном с образованием хелатов **140a-d и 141a,b**.



(131)

135a-d (X = F)
139a,b (X = Cl)

140 X = F, R = H (**a**), Ac (**b**), PhCO (**c**), CO_2Et (**d**)
141 X = Cl, R = H (**a**), Ac (**b**)

Подробно это реакция были исследована нами на примере **139a**. За ходом реакции удобно следить с помощью ЯМР ^{11}B: появление и постепенное увеличение сигнала в сильном поле с хим. сдвигом 4.7 м.д. и одновременным уменьшением сигнала исходного соединения Ph_2BOBu (хим. сдвиг 45.5 м.д.) свидетельствует об образовании хелата **141a**. Так, в 0.5М эфирном растворе **139a** и Ph_2BOBu (молярное соотношение 1:1) уже через 15 мин. при комнатной температуре образуется около 25% комплекса **141a**, а через 4.5 часа его содержание в реакционной массе достигает ~95%.

С другой стороны, при добавлении большого избытка *н*-BuOH к **141a** в спектре ЯМР ^{11}B появляется сигнал слабой интенсивности Ph_2BOBu, что свидетельствует о равновесном характере реакции. Однако, за счет комплексообразования равновесие сильно сдвинуто в сторону образования хелата. Если же образующийся в ходе реакции *н*-BuOH отгонять в вакууме, то равновесие практически полностью сдвигается в сторону **141a**.

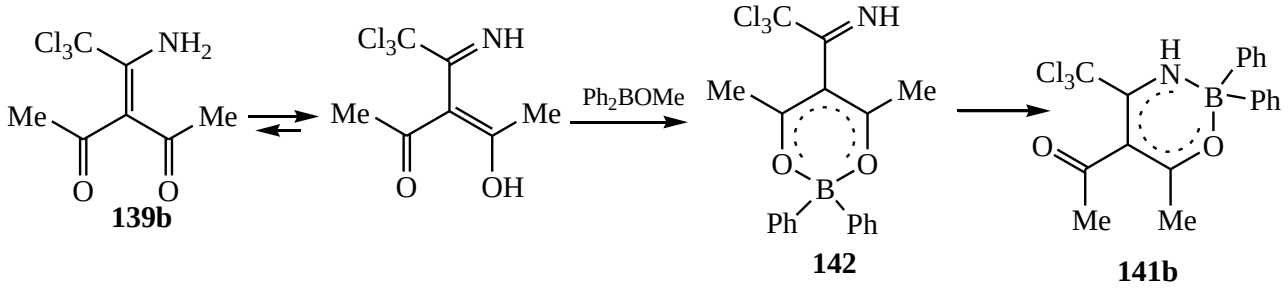
В качестве борилирующего агента может быть использован *н*-бутилтио-дифенилборан [226]. В этом случае реакция необратима и протекает с заметным разогреванием. Однако, Ph_2BOBu более доступен, чем его тиоаналог.

139a + Ph_2BSBu → **141a** + BuSH (132)

Хелаты **140**, **141** – желтые, кристаллические вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, ТГФ и ацетоне и плохо растворимые в гексане. Они вполне устойчивы на воздухе и в отличие от лигандов **135** и **139** могут храниться при комнатной температуре годами. В ИК-спектрах соединений **140a**

и **141a** в CH_2Cl_2 наблюдается полоса NH (3380 для **140a** и 3360 см$^{-1}$ для **141a**), в области кратных связей имеются характерные полосы поглощения координированного лиганда (1614 и 1533 для **141a** и 1627 и 1564 см$^{-1}$ для **140a**). Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{11}B также подтверждают строение полученных хелатов.
В частности, в спектре ЯМР^{13}C хелата **140c** сигнал MeCO наблюдается в существенно более сильном поле (δ=188.29м.д.), чем в енаминоне **135c** (δ=197.06), тогда как различие в хим. сдвигах PhCO для хелата и свободного лиганда невелико. Это указывает на то, что бензоильная группа енаминона **135c** при хелатообразовании участие не принимает. В масс-спектрах хелатов 1**40-141** имеется пик $[M-Ph]^+$.

Неожиданно оказалось, что енаминон **139b** ведет себя при действии Ph_2BOMe как хелатирующий лиганд типа β-дикетона, а не енаминона [227], при этом образуется комплекс **142**, как следует из данных спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C. По-видимому, это связано с тем, что енаминон **139b** частично существует в енольной форме, и его взаимодействие Ph_2BOMe (переэтерификация) протекает с большой скоростью, о чем свидетельствует появление сразу усредненного сигнала в спектре ЯМР ^{11}B и приводит к образованию хелата **142**, который со временем преобразуется в более прочный хелат **141b** (этот процесс равновесный и катализируется метанолом).



(133)

4.3. Дифенилборные комплексы 4-амино-2-имино-5,5,5-тригалогенпент-3-енов (дииминаты бора).

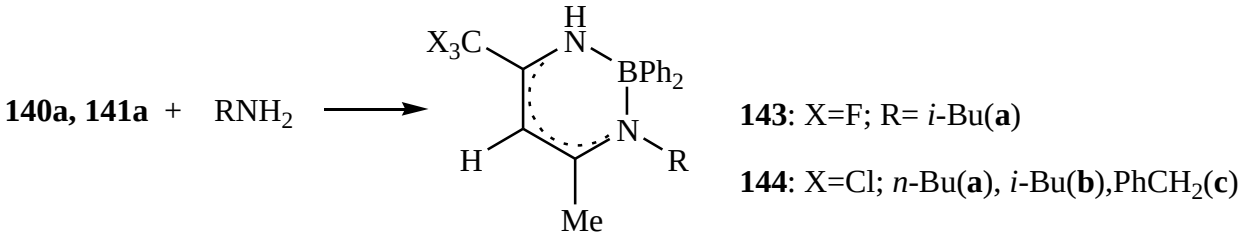
В результате комплексообразования резко меняются химические свойства хелатов – затрудняются стандартные и активируются нетрадиционные

нуклеофильные центры функционально замещенных енаминонов. В хелатах **140**, **141** происходит защита NH_2-группы, а также повышается реакционная способность Me-группы, непосредственно связанной с хелатным кольцом по отношению к диметилацеталю диметилформамида (ДМА ДМФА), активируется координированная карбонильная группа в реакции с аминами и, наконец, упрочняются Ac и X_3C-группы, связанные с борсодержащим кольцом.

Так хелаты **140a** и **141a** уже при комнатной температуре реагируют с первичными аминами (за исключением слабых оснований – анилин и 2-аминопиридин), при этом с высокими выходами образуются соответствующие дииминаты бора (дифенилборные комплексы β-аминовинилиминов) **143**, **144** [226]. Это желтые кристаллические вещества растворимые в бензоле, хлороформе, эфире, спирте, плохо растворимые в гексане.

Строение полученных дииминатов бора подтверждено данными элементного анализа, а также спектральными данными ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{11}B. В масс-спектре наблюдается пик $[M\text{-}Ph]^{+}$.

Легкость замещения O карбонильной группы на N связана не только с комплексообразованием, но и наличием в хелате сильной электроотрицательной тригалогенметильной группы.



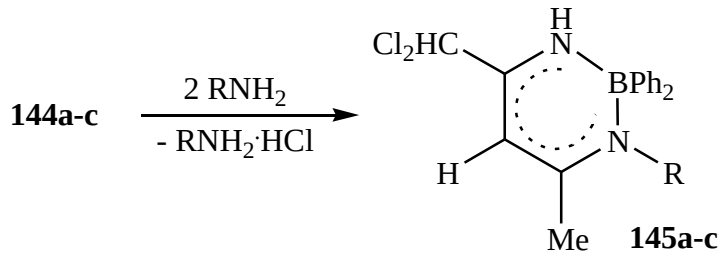
143, 144

(134)

Так, наши попытки ввести борные хелаты с АВК (X = H) в реакцию с первичными аминами (при 20-100° C) оказались безуспешными, что соответствует данным [68]. В этой связи следует отметить, что свободные лиганды **135a** и **139a** ведут себя по отношению к аминам совершенно иначе: при действии аминов на **135a** происходит переаминирование последнего [228],

а реакция **139a** с аминами протекает очень сложно и из продуктов реакции удалось выделить лишь гидрохлорид амина [219].

Интересно, что при нагревании дииминатов **144a-c** первичными аминами в кипящем бензоле, происходит не замещение CCl_3-группы на амин, а ее восстановление до $CHCl_2$-группы [226].

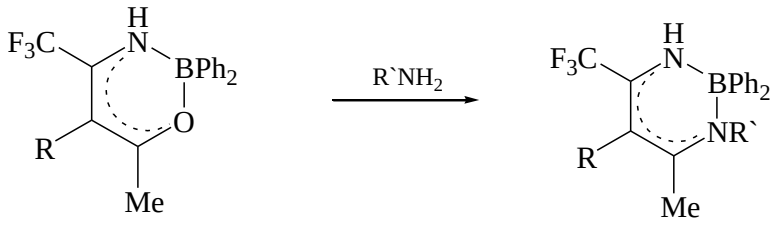


(135)

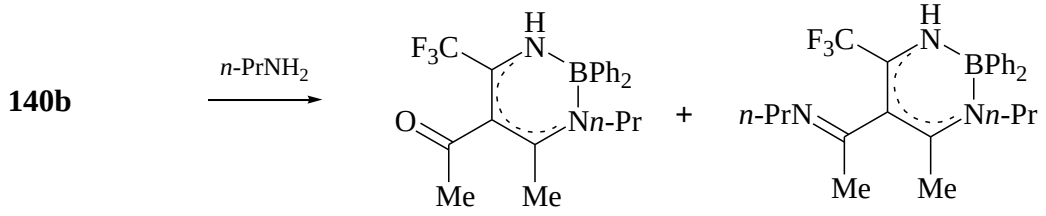
В спектре ЯМР ^{1}H хелатов **145a-c** наблюдается сигнал от CH_2Cl группы (6.03-6.13 м.д.), а в масс-спектре пик $[M\text{-}Ph]^+$.

Дифенилборные хелаты **140b-d** также реагируют с аммиаком и первичными аминами с образованием соответствующих дииминатов **146a-l.**

В результате комплексообразования активируется не только карбонильная группа хелатного кольца, но и свободная ацетильная группа в комплексе **140b** [229]. В результате в качестве побочного продукта образуется соединение **147**. В качестве примера нами была подробно изучена реакция **140b** с н-пропиламином. Было показано, что при соотношении **140b** : $PrNH_2$=1:1,5 (при соотношении 1:1 остается исходное соединение, которое трудно отделить от продуктов реакции) выход хелата **146d** составляет 72%, а хелата **147** – 18%. При соотношении **140b** : $PrNH_2$ 1:5,3 выход диимината **146d** падает до 34%, а выход **147** возрастает до 61%. С другими аминами наблюдается аналогичная картина, однако побочные продукты реакции специально не исследовались.

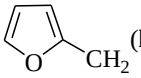
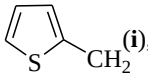


140b-d **146a-l** (136)

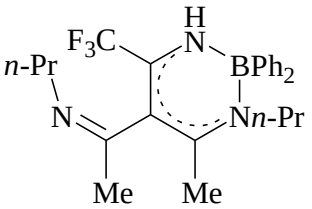


146d **147**

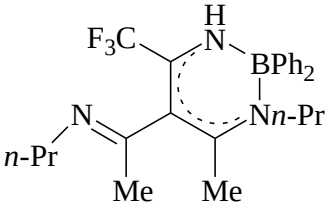
R = Ac, PhCO, EtO_2C

R`=H(**a**), Me(**b**), Et(**c**), *n*-Pr(**d**), All(**e**), $MeO(CH_2)_3$(**f**), $4\text{-}FC_6H_4CH_2$(**g**),  (**h**),  (**i**), *n*-Bu(**k**), $PhCH_2$(**l**).

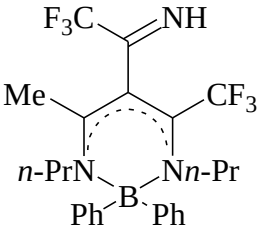
Дииминаты бора **146a-l** и **147** – желтые кристаллические вещества, хорошо растворимые в ацетоне, спирте, $CHCl_3$, ДМСО, ограничено в бензоле и плохо в петролейном эфире. В их масс-спектрах наблюдаются интенсивные пики ионов $[M\text{-}Ph]^+$. Строение соединений **146a-l** и **147** также подтверждено данными элементного анализа и спектроскопии ЯМР. В спектре ЯМР ^1H соединения **147** наблюдается двойной набор сигналов, что свидетельствует о наличии E- и Z-изомеров. Кроме того, не исключалась возможность образования альтернативной структуры (**148**).



Z



E



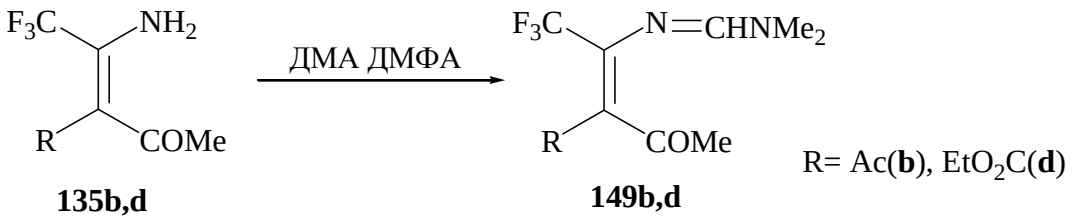
148

В этом случае в двумерном спектре ЯМР $^1H/^{15}N$ HMBC должна наблюдаться корреляция сигнала протона NH со слабопольным сигналом атома азота. Однако в действительности в спектрах обоих изомеров наблюдается корреляция сигнала протона NH-группы с сигналом атома азота, находящимся в сильном поле, что подтверждает образование структуры **147**. В спектре ЯМР ^{19}F соединения **147** также имеются два сигнала при 68.6 и 66.8 м.д. (сигнал Z-

изомера наблюдается в более сильном поле), причем соотнощение Z- и E-изомеров в $CDCl_3$ составляет 2:1, а в ДМСО-d_6 оно равно 4:1.

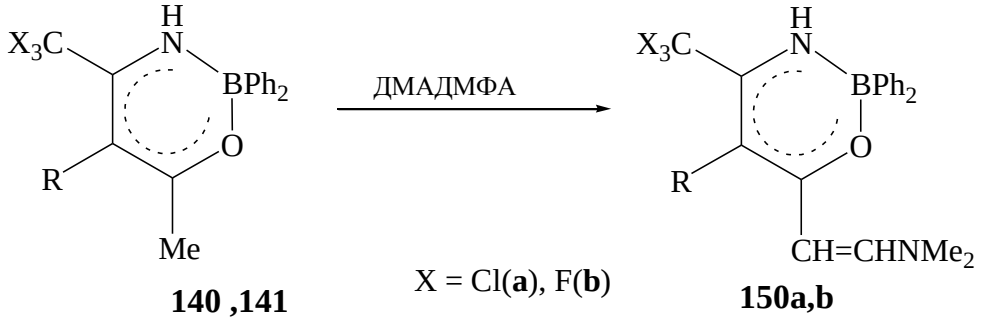
4.4. 4-Гидрокси-2-тригалогенметилпиридины.

Также кардинально различается поведение енаминонов **135**, **139** и их борных хелатов **140**, **141** по отношению к ДМА ДМФА. Так, если енаминоны **135b,d** реагируют с ДМА ДМФА с образованием амидинов **149** [225], то хелаты реагируют по Ме-группе, непосредственно связанной с борным циклом с образованием соответствующих β-диметиламиновинильных хелатов (**150)** [224, 225, 227, 230].



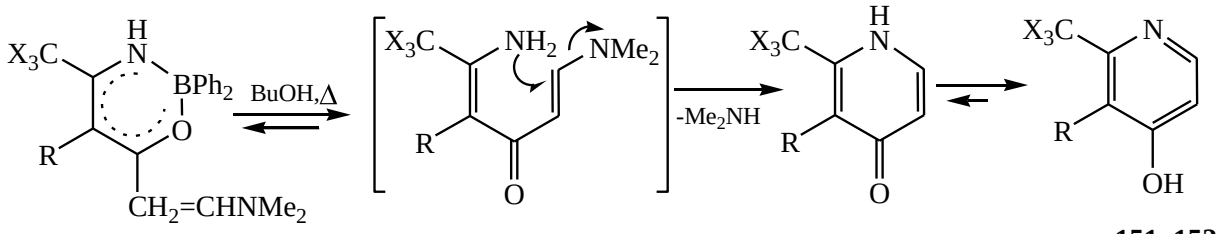
(137)

В спектре ЯМР ^{1}H амидина **149** наблюдается двойной набор сигналов, что свидетельствует о наличии E- и Z-изомеров относительно C=C и C=N связей.



(138)

Выше отмечалось, что реакция енаминонов с Ph_2OBu является равновесной. В случае хелатов **150** при нагревании с избытком BuOH образующийся промежуточный лиганд в условиях реакции быстро циклизуется в замещенные гидроксипиридина **151, 152** и тем самым полностью сдвигает равновесие в сторону его образования.



151, 152

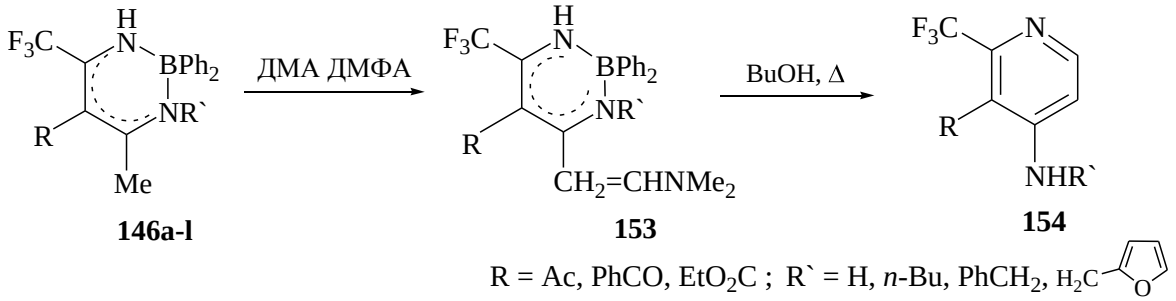
151: X = Cl, R = H (**a**), Ac (**b**)
152: X = F, R = H (**a**), Ac (**b**), PhCO (**c**), CO_2Et (**d**) (139)

Таким способом были получены 2-CCl_3 и CF_3-замещенные 4-гидроксипиридины и 2-CF_3-замещенные 4-гидроксиникотиновой кислоты (**152d**) [224, 225, 227, 230].

В ИК-спектрах кристаллического **152a** (таблетки с KBr, суспензия в вазелиновом масле), а также его растворов в ДМСО и спирте, в области полос колебаний кратных связей отсутствует поглощение с частотой выше 1600-1750 $см^{-1}$. Это указывает на то, что равновесие пиридон-гидроксипиридин практически полностью сдвинуто в сторону гидроксипиридина. Лишь в растворах в CH_2Cl_2 и $CHCl_3$ появляется поглощение в области 1648$см^{-1}$ (C=O) и 3415$см^{-1}$ (NH), но малая интенсивность указанных полос свидетельствует о незначительном содержании пиридоновой формой. В спектре ЯМР ^1H константа спин-спинового взаимодействия H(5) и H(6) равна 5.8 Гц, что характерно для пиридиновой формы. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **152a** хим. сдвиги C(4) 165.46 м.д. и C(6) 151.49 м.д. сравнимы с хим. сдвигами соответствующих атомов в 4-метоксипиридине (164.9 м.д. и 150.7 м.д.) и сильно отличаются от 1-метил-4-пиридона (176.7 м.д. и 141.4 м.д.) [231]. Наконец, в спектре ЯМР ^{17}O соединения **152a** в CD_3CN отсутствуют сигналы, характерные для карбонильной группы в области 400-600м.д., и присутствует сигнал с хим. сдвигом 114 м.д. (OH). Таким образом, данные ЯМР ^{17}O подтверждают, что для соединения **152a** предпочтительная гидроксипиридиновая структура. Спектральные данные других **152b-d** также подтверждают гидроксипиридиновую форму. В последние годы резко возрос интерес к фторсодержащим гетероциклам, поэтому дальше мы уделили синтезу CF_3-содержащим гетероциклических соединений особое внимание.

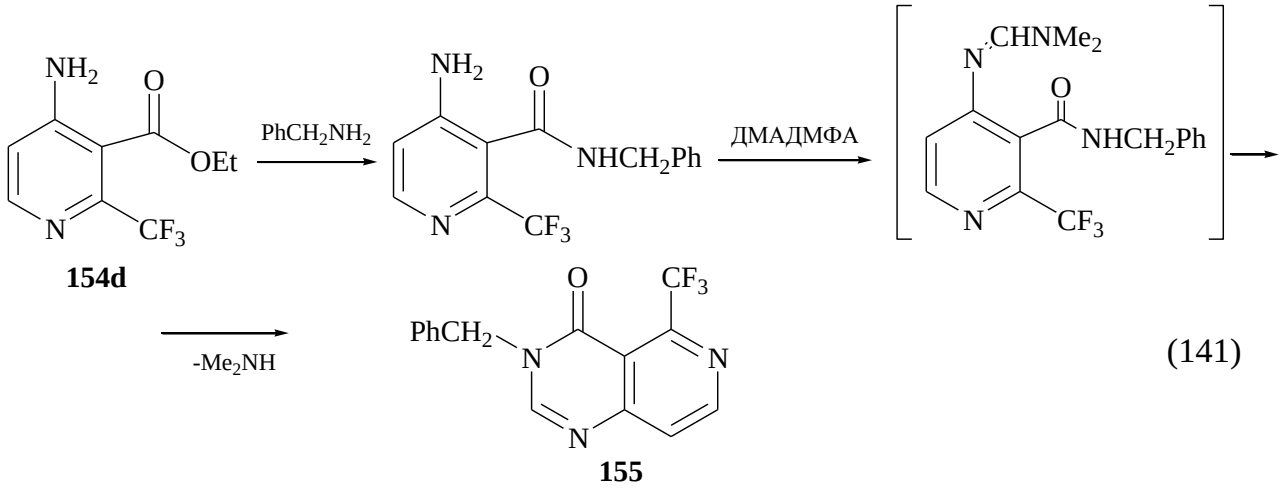
4.5. CF_3-Содержащие 4-амино(алкиламино)пиридины и 1,6-нафтиридины.

Дииминаты бора **146** также реагируют ДМА ДМФА (в соотношении **146**: ДМА ДМФА равное 1:2) в бензоле с образованием соответствующих диметиламиновинильных комплексов **153**. Последние претерпевают деборилирование при кипячении с бутанолом, при этом образуются 2-CF_3-4-амино(алкиламино)пиридины (**154**) [224, 232].



(140)

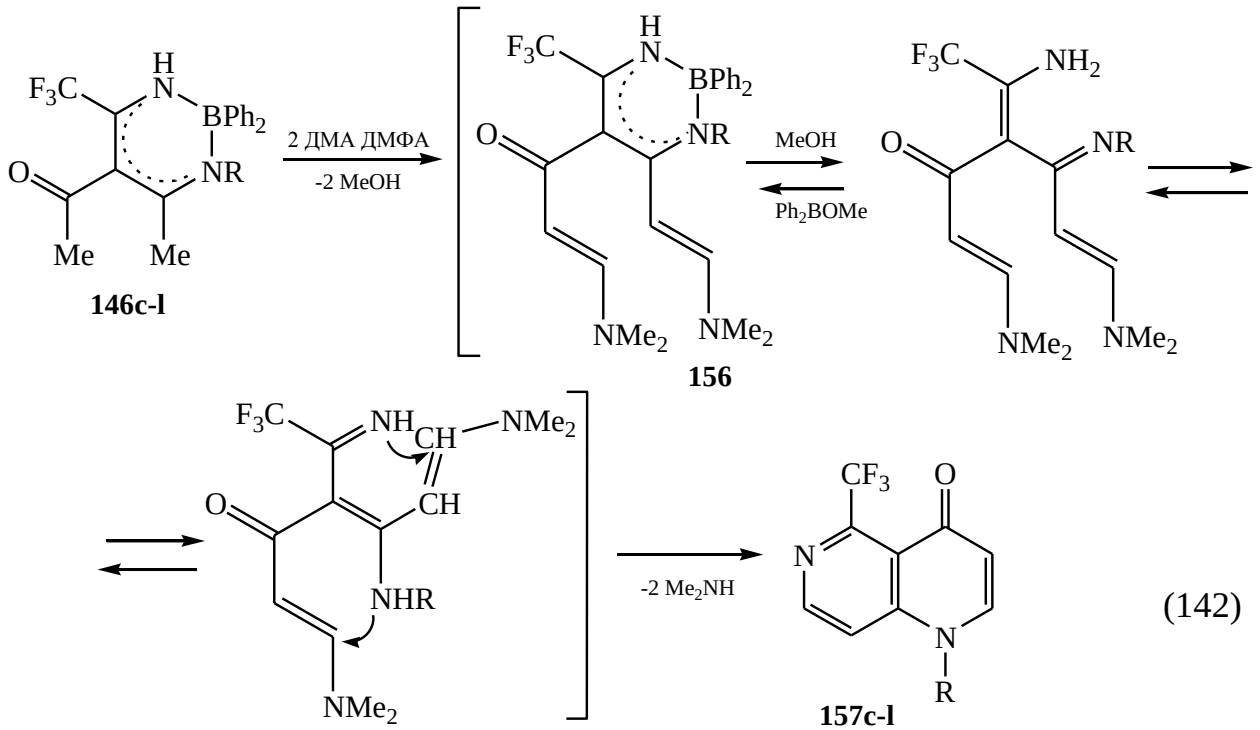
Наличие реакционноспособных функциональных групп в соединениях **154** (Ac, PhCO, EtO_2C, NH_2, NHR) делает эти соединения перспективными для дальнейших превращений. Так, этиловый эфир 2-CF_3-4-NH_2-никотиновой кислоты (**154c**) был использован нами [232] для построения бициклической системы. Нагревание эфира **154c** с бензиламином был получен амид, который кипячением с ДМА ДМФА в ксилоле был превращен в 3-бензил-5-трифторметилпиридо[4.3-*d*]пиримидин-4(3*H*)-он (**155**) согласно следующей схеме:



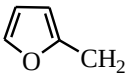
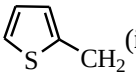
(141)

Умеренный выход 4-амино(алкиламино)-3-ацетил-2-трифторметилпиридинов, вероятно, связан с тем, что различия в реакционной способности Ме-группы в

MeC=NB, непосредственно связанной с хелатным циклом, и Me в ацетильной группе к ДМА ДМФА не столь велики (как это наблюдается у дифенилборных хелатов енаминонов **140**, **141**), и это приводит к образованию побочного продукта. И действительно, при кипячении соединений **146** (X=Ac) с ДМА ДМФА при более высокой температуре (в толуоле или ксилоле) конденсация протекает по двум метильным группам, причем образующийся при этом хелат (**156**) под действием выделяющегося MeOH претерпевает деборилирование, изомеризацию и циклизацию (с выделением двух эквивалентов Me_2NH), при этом с хорошими выходами (63-75%) образуются 1-алкил-5-трифторметил-1,6-нафтиридин-4(1*H*)-оны (**157**) [229, 233].



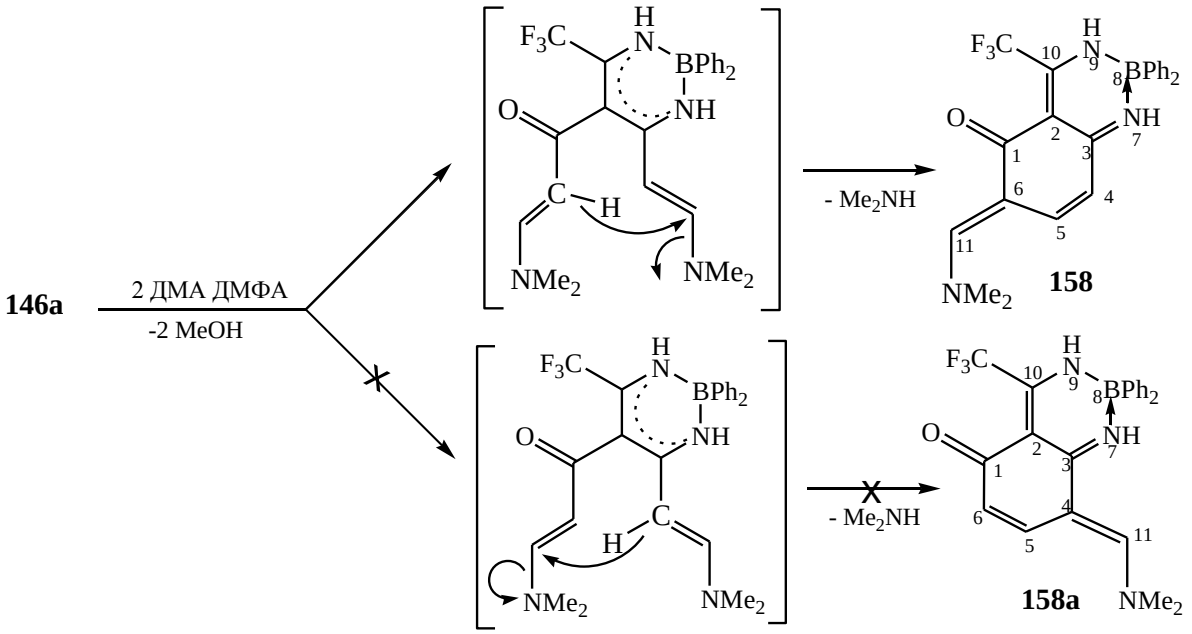
(142)

R= Et(**c**), *n*-Pr(**d**); All(**e**); $MeO(CH_2)_3$(**f**), 4-FC_6H_4(**g**);  (**h**);  (**i**); *n*-Bu(**k**); $PhCH_2$(**l**).

Строение полученных нафтиридинов было доказано с помощью элементного анализа, а также спектральных данных, приведённых в табл.11.

Совершенно неожиданная картина наблюдается при взаимодействии **146a** (R`= H) с избытком ДМА ДМФА. Вместо ожидаемого нафтиридина **157a (**R = H) была получена смолообразная масса, из которой в результате многократного хроматографирования на колонке с $SiO_2$ был выделен хелат **158**. Такое различное поведение комплекса **146a** (R`= H) по сравнению с другими хелатами

146c-l, вероятно, связано с меньшими стерическими препятствиями NH-группы в **146a**, а потому и большей устойчивостью интермедиата по отношению к метанолу, в результате чего циклизация с отщеплением Me_2NH протекает по другому направлению.

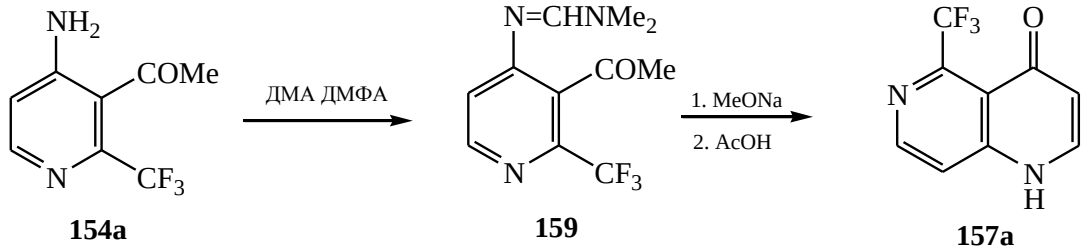


(143)

В спектре ЯМР ^{1}H в ДМСО-d_6 соединения **158** наблюдаются сигналы протонов группы Me_2N (3.27 м.д.), два дублета протонов от CH= (6.03 м.д. и 7.50 м.д.),два сигнала протонов NH-групп (7.80 м.д. и 9.46 м.д.), синглет протона от N-CH= (8.20 м.д.), а также сигналы протонов двух Ph-групп. Структура соединения **158** была установлена с помощью двумерных спектров, с использованием методик COSY и ROESY. В спектре ROESY были получены корреляционные пики MeN/H(11), MeN/H(5) и H(4)/NH(7), что однозначно подтверждает образование структуры **158**, а не **158a**. В масс-спектре соединения **158** имеется характерный для дифенилборных хелатов пик иона $[M-Ph]^+$ равный 364, а в спектре ЯМР ^{11}B наблюдается сигнал при -2.1 м.д., свидетельствующий о наличии четырёхкоординированного атома бора. Хелат **146b** (R`=Me) реагирует с ДМА ДМФА подобным образом, но детально продукт реакции мы не исследовали.

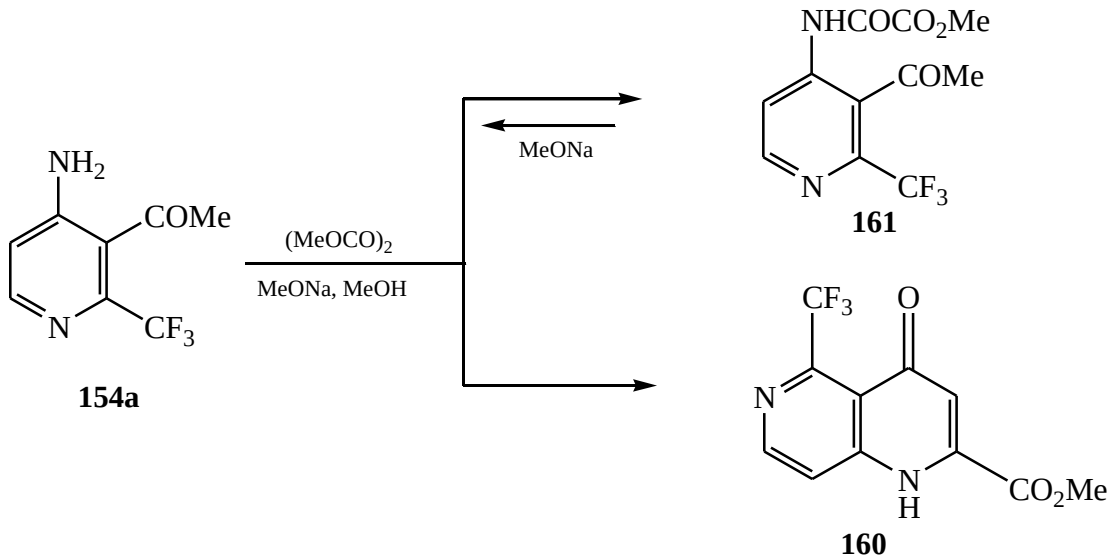
Таким образом, этот новый метод синтеза 1-алкил-5-CF_3-1,6-нафтиридин-4-онов работает начиная с R`= Et. В то же время среди 1,6-нафтиридинонов повышенной биологической активностью обладают именно те, у которых R=H.

Поэтому нами был предпринят “обходной” путь для синтеза нафтиридинона **157a** на основе 4-амино-3-ацетил-2-трифторметилпиридина (**154a**), который был получен из хелата **146a** (R=Ac, R`=H) и ДМА ДМФА в кипящем бензоле. При взаимодействии **154a** с ДМА ДМФА был получен амидин **159**, который реакцией с MeONa в метаноле по методикам [234, 235] был превращён в 5-трифторметил-1,6-нафтиридин-(1*H*)-4-он (**157a**) [229].



(144)

Взаимодействием пиридина **154a** с избытком метилоксалата в присутствии MeONa в метанольном растворе (по методу предложенному в работах [236, 237]) был получен 2-метоксикарбонилнафтиридинон **160**. По-видимому, реакция протекает по двум направлениям, т.к. кроме продукта **160** был выделен амид **161**. Последний в условиях реакции снова гидролизуется в пиридин **154a**, который при большом избытке диметилоксалата постепенно превращается в нафтиридинон **160**. И действительно, выделенный амид **161** реагирует с MeONa в метаноле с образованием пиридина **154a**, а в присутствии диметилоксалата и MeONa превращается в нафтиридинон **160** [229], согласно схеме:

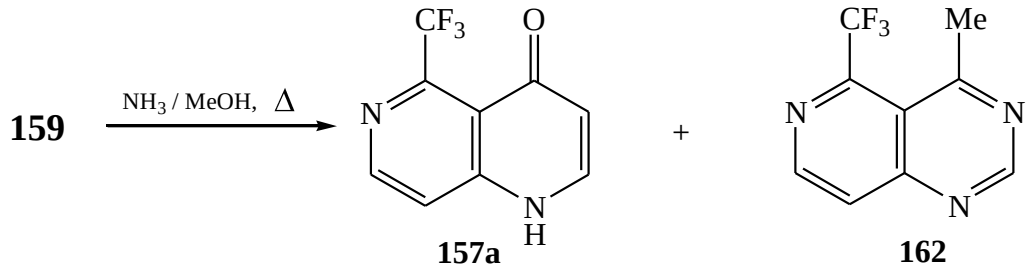


(145)

Соединения типа **160** (без CF_3-группы) представляют особый интерес для фармакологии. Они обладают низкой токсичностью и используются в составе

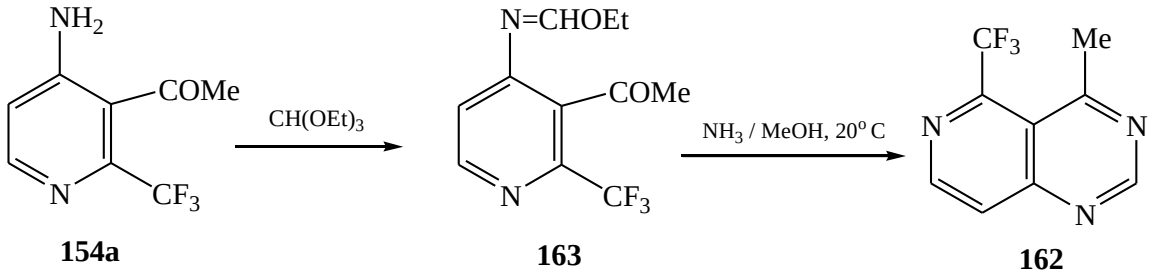
лекарственных форм для профилактики и лечения инфекционных заболеваний, вызываемых различными патогенными бактериями [238]. По-видимому, CF_3-содержащие соединения потенциально также могут обладать биологической активностью.

Пиридин **154a** оказался перспективным реагентом для синтеза других N-содержащих гетероциклов. Казалось, что нагревание амидина **159** с метанольным раствором NH_3 в запаянной ампуле должно было привести к замене Me_2N группы на NH_2 с последующей циклизацией в 4-метил-5-трифторметилпиридо[4,3-*d*]пиримидин (**162**). Однако, выход соединения **162** составил всего 21%, а основным продуктом реакции был нафтиридинон **157a**. Очевидно, что в данном случае аммиак выступает и в роли основания.



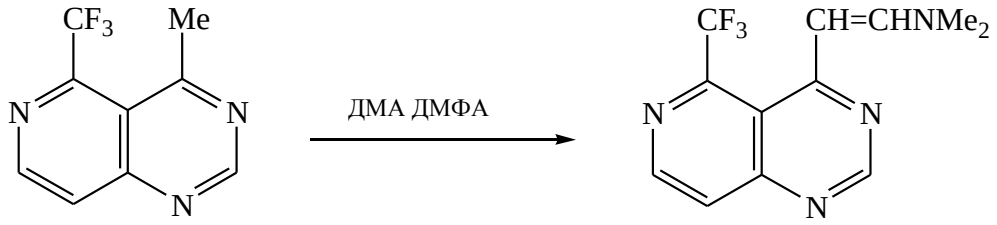
(146)

Более успешным оказался другой выбранный нами способ получения пиридопиримидина **162**. Взаимодействием пиридина **154a** с ортоэфиром был получен имин **163**, который при комнатной температуре реагирует с NH_3 в метаноле, превращаясь в **162** с выходом 96% [229].



(147)

Пиридопиримидин **162** легко реагирует с ДМА ДМФА в кипящем бензоле, превращаясь в диметиламиновинильное соединение **164**, которое может быть использовано для синтеза новых азотсодержащих гетероциклов.



162 **164** (148)

Таблица 11. Выходы, т.пл., данные элементного анализа и спектры ЯМР ^{1}H 5-CF_3-нафтиридинонов **157a-k** и соединений **158-164**.

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено / Вычислено (%) C	H	N	Брутто-формула	Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц) H(2) (д, 1H, *J*=8)	H(3) (д, 1H, *J*=8)	H(7) (д, 1H, *J*=6)	H(8) (д, 1H, *J*=6)	Другие сигналы
157a	72	> 350	50.45 50.47	2.66 2.35	12.91 13.08	$C_9H_5F_3N_2O$	7.98	6.20	8.61	7.71	12.0 (с, 1H, NH)
157c	67	203-204	54.81 54.55	3.72 3.74	11.15 11.36	$C_{11}H_9F_3N_2O$	7.51	6.39	8.70	7.48	1.51 (т, 3H, Me, *J* = 7), 4.18 (к, 2H, CH_2N, *J* = 7)
157d	76	182-183	56.13 56.25	4.56 4.32	11.01 10.93	$C_{12}H_{11}F_3N_2O$	7.50	6.36	8.68	7.74	1.03 (т, 3 H, Me, *J* = 7), 1.88 (м, 2 H, CH_2), 4.06 (т, 2 H, CH_2N, *J* = 7)
157e	63	186-187	56.60 56.69	3.59 3.54	10.81 11.02	$C_{12}H_9F_3N_2O$	7.50	6.39	8.65	7.39	4.52 (д, 2 H, CH_2N, *J* = 7), 5.15 (д, 1 H, $C\underline{H_2}$=CH, *J* = 17), 5.40 (д, 1 H, $C\underline{H_2}$=CH, *J* = 10), 5.98 (м, 1 H, CH=)
157f	69	154-155	54.37 54.55	4.62 4.58	9.65 9.78	$C_{13}H_{13}F_3N_2O_2$	7.52	6.34	8.67	7.48	2.05 (м, 2 H, CH_2), 3.35 (м, 5H, CH_2O + MeO), 4.23 (т, 2 H, CH_2N, *J* = 7)
157g	78	187-188	59.49 59.63	3.08 3.13	8.75 8.69	$C_{16}H_{10}F_4N_2O$	7.58	6.40	8.58	7.32	5.27 (с, 2 H, CH_2N), 7.06-7.15 (м, 4 H, C_6H_4F)
157h	76	164-165	57.08 57.15	3.11 3.08	9.47 9.52	$C_{14}H_9F_3N_2O_2$	7.59		8.66	7.62	5.21 (с, 2 H, CH_2N), 6.33-6.46 (м, 3 H, H(3)+H(3`)+H(4`)), 7.41 (д, 1 H, H(5`), *J* = 2)

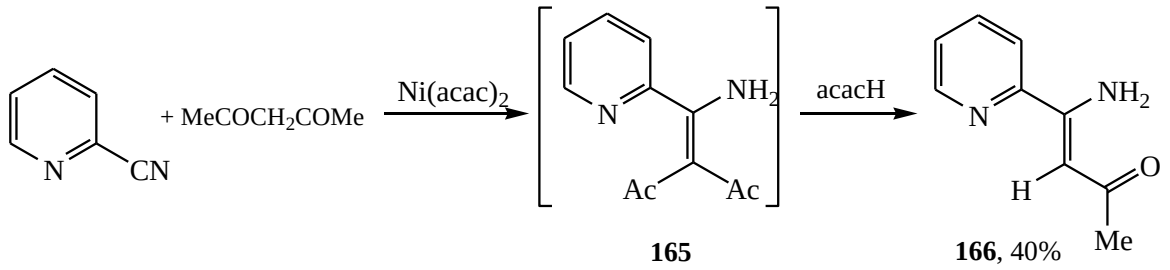
157i	72	182-183	54.05 2.87 8.97 54.19 2.92 9.03	$C_{14}H_9F_3N_2OS$	8.27	6.34	8.72	8.08	5.75 (с, 2 H, CH_2N), 7.01 (т, 1 H, H(4`), $J_{4`,5`}$ = 5, $J_{3`,4`}$ = 3), 7.22 (д, 1 H, H(3`), *J* = 3), 7.50 (д, 1 H, H(5`), *J* = 3)
157k	87	143-145	57.53 4.91 10.12 57.78 4.85 10.36	$C_{13}H_{13}F_3N_2O$	7.49	6.33	8.67	7.43	0.99 (т, 3 H, Me, *J* = 7), 1.43 и 1.52 (м, 4 H, 2 CH_2); 4.09 (т, 1 H, CH_2N, *J* = 7)
158*	43	214-215	65.07 5.28 9.87 65.24 5.00 9.92	$C_{23}H_{21}BF_3N_3O$					3.27 (уш.с, 6H, Me_2N); 6.03 (д, 1H, C(4)H, *J* = 9.5); 7.12-7.28 (м, 10H, 2Ph); 7.50 (д, 1H, C(5)H, *J* = 9.5); 7.80 (с, 1H, C(3)=NH); 8.20 (с, 1H, Me_2NC<u>H</u>=); 9.46 (с, 1H, C(10)NH)
159	95	112-113	50.80 4.78 16.68 50.96 4.66 16.47	$C_{11}H_{12}F_3N_3O$					2.55 (с, 3 H, Me), 3.00 и 3.08 (оба с, 6 H, NMe_2), 6.90 (д, 1 H, C(5)H, *J* = 6), 8.39 (д, 1 H, C(6)H, *J* = 6), 8.42 (с, 1 H, CH=N)
160	90	> 300	48.38 2.71 10.15 48.58 2.60 10.29	$C_{11}H_7F_3N_2O_3$		6.75 (с)	8.68	8.08	3.98 (с, 3 H, Me), 12.45 (уш.с, 1 H, NH)
161	46	136-138	45.40 3.20 9.52 45.52 3.13 9.66	$C_{11}H_9F_3N_2O_4$					2.62 (с, 3 H, MeCO), 4.00 (с, 3 H, MeO), 8.50 (д, 1 H, H(5), *J* = 6), 8.75 (д, 1 H, H(6), *J* = 6), 9.90 (с, 1 H, NH)
162	96	102-103	50.65 2.84 19.79 50.62 2.95 19.64	$C_9H_6F_3N_3$	9.32 (с)		8.92 (*J* = 5.5)	8.08 (*J* = 5.5)	3,16 (к, 3 H, Me, $J_{Me,CF3}$ = 6)

163	93	71-72	50.67 4.31 10.72 50.77 4.26 10.77	$C_{11}H_{11}F_3N_2O_2$					1.37 (т, 3 H, MeCH$_2$, *J* = 7), 2.25 (с, 3 H, Me), 4.31 (к, 2 H, CH$_2$O, *J* = 7), 6.99 (д, 1 H, C(5)H, *J* = 6), 7.73 (с, 1 H, EtOCH=), 8.58 (д, 1 H, C(6)H, *J* = 6)
164	97	130-131	53.67 4.13 20.97 53.54 4.25 20.89	$C_{12}H_{11}F_3N_4$	8.67 (с)		8.65	7.64	3.03 и 3.26 (оба уш.с, 6 H, NMe$_2$), 5.87 (д, 1 H, CH=, *J* = 12), 8.42 (д, 1 H, Me$_2$NCH=, *J* = 12)

* Спектр регистрировали в ДМСО-d$_6$.

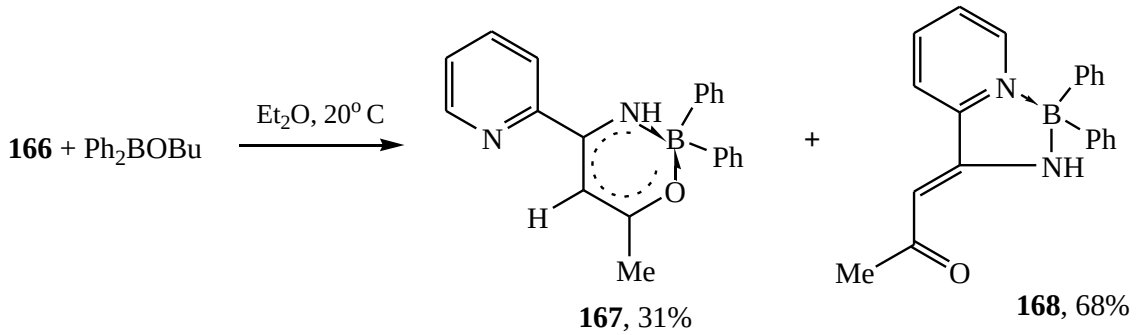
4.6. Дифенилборные комплексы 4-амино-4-(2-пиридил)бут-3-ен-2-она.

Хотя пиридиновое кольцо является не столь сильной электроотрицательной группой как CCl_3 и CF_3, тем не менее 2-цианопиридин реагирует с ацетилацетоном в присутствии $Ni(acac)_2$. Реакция протекает при 110-120° С в ДМФА и приводит к образованию 4-амино-4-(2-пиридил)бут-3-ен-2-ону (**166**). Очевидно, образующийся в процессе реакции аддукт **165** под действием ацетилацетона дезацетилируется, превращаясь в енаминон **166** [239, 240]**.**



(149)

Строение соединения **166** подтверждено данными спектра ЯМР ^1H (табл.12) и ^{13}C (табл.13) В его масс-спектре зарегистрирован пик молекулярного иона (m/z=162) в ИК-спектре енаминона **166** в $CHCl_3$ полосы при 3452 и 3276 см$^{-1}$ могут быть отнесены соответственно к свободной и ассоциированной связям NH. Данные спектра ЯМР ^1H в $CDCl_3$ также свидетельствуют о не эквивалентности протонов аминогруппы. Очевидно, для молекулы **166** характерно наличие внутримолекулярной водородной связи N-H$^{\cdot\cdot}$O и, следовательно, существование в растворе в Z-форме (относительно связи C=C). Наличие свободной пары электронов у атома азота в пиридиновом кольце создает дополнительные возможности для комплексообразования. И действительно, взаимодействие лиганда **166** с Ph_2BOBu приводит к образованию двух изомерных соединений: шестичленного хелата (**167**) с O,N-координацией бора и пятичленного хелата (**168**) с N,N-координацией. При проведении реакции в эфире хелаты **167** и **168** удалось разделить благодаря плохой растворимости последнего и выделить оба изомера в чистом виде с выходами 31 и 68% соответственно [239, 240].

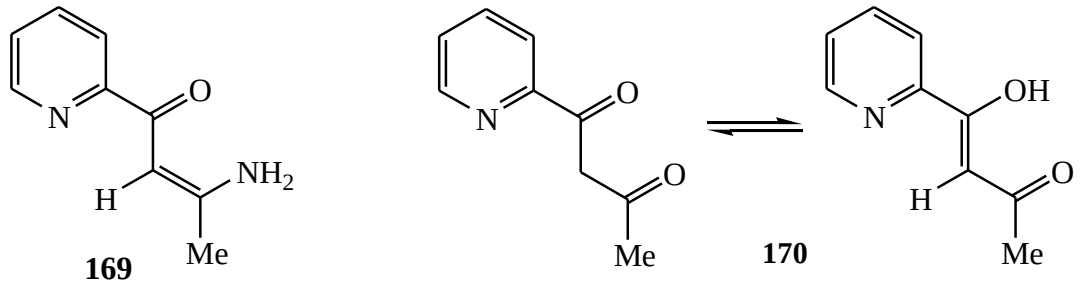


(150)

Строение соединений **167** и **168** установлено с помощью спектров ЯМР ^{13}C (табл.13). Так, у комплекса **167** наблюдается существенный сдвиг в сильное поле сигнала CO (181.6 м.д.) по сравнению со свободным лигандом **166** (197.4 м.д.) и хелатом **168** (194.9 м.д.). Это указывает на участие ацетильного фрагмента лиганда **166** в координации с атомом бора. Кроме того, в спектре хелата **168** в сравнении со спектрами соединений **166** и **167** отмечен сдвиг сигнала атома C(4) пиридинового кольца в слабое поле, а атома C(6) – в сильное поле (см. табл.13).

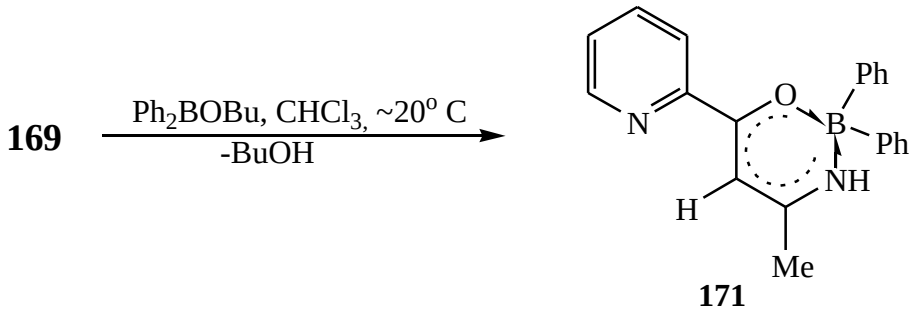
Такой эффект характерен для хелатов, в которых атом бора непосредственно связан с пиридиновым кольцом [241, 242]. Для хелата **168** необходимо было установить расположение заместителей относительно связи C=C, что было выполнено на основании данных ядерного эффекта Оверхаузера (NOE). При насыщении протона =CH в спектре ЯМР ^{1}H раствора в ДМСО-d_6 получен NOE 17±0.5% на протоне H(3) пиридинового кольца. Аналогично, насыщение протона H(3) приводит к NOE 20±0.5% на протоне =CH. Таким образом, соединению **168** следует приписать структуру Z-изомера. Исследование комплексообразования **166** с Ph_2BOBu методом ЯМР ^{1}H (в ампуле) показало, что в $CDCl_3$ первоначально образуется изомер **167** и только через 3-4 ч в спектре реакционной смеси появляются сигналы соединения **168**. Постепенно концентрации хелата **167** и **168** выравниваются, а после установления динамического равновесия (через 3 суток) их соотношение становится равным 1:2.3. При взаимодействии **166** и Ph_2BOBu в ДМСО-d_6 образование комплексов **167** и **168** происходит вначале с равной скоростью, но в конечном итоге (через 3 сут.), в растворе получается почти такое же соотношение изомеров, как и в $CDCl_3$. В кристаллическом состоянии соединения **167** и **168** не изменяются с

течением времени, но при растворении происходит их взаимопревращение до установления динамического равновесия (2-3 суток), а при 60° С равновесие устанавливается за 30 мин. Это можно объяснить тем, что при повышении температуры облегчается разрыв и восстановление координационной связи, что способствует ускорению достижения равновесия. Метанол также катализирует этот процесс, т. к. способствует разрыву координационной связи. Кроме того, как выше было установлено на примере дифенилборного хелата 4-амино-5,5,5-трихлорпент-3-ен-2-она, при добавлении большого избытка спирта происходит разрушение комплекса до свободного лиганда. Аналогичная картина наблюдается и с комплексами **167** и **168**. Так, когда 10 мг хелатов **167** или **168** были растворены в 10 мл CD_3OD, то через 15 мин. в спектре ЯМР ^{1}H были зафиксированы сигналы от свободного лиганда **166** и лишь очень слабые сигналы от хелатов **167** и **168**. Образование комплекса **168** в реакции лиганда **166** с Ph_2BOBu было неожиданным, так как в нем нарушается делокализация π-электронов в борсодержащем кольце, что имеет место в комплексе **167**. По видимому, взамен этого образуется более прочная B←N связь (по сравнению с B←O в комплексе **167**). Для выяснения этого вопроса мы получили и исследовали близкие по строению дифенилборные комплексы 3-амино-1-(2-пиридил)бут-2-ен-1-она (**169**) и 1-(2-пиридил)бутан-1,3-диона (**170**) [240].



(151)

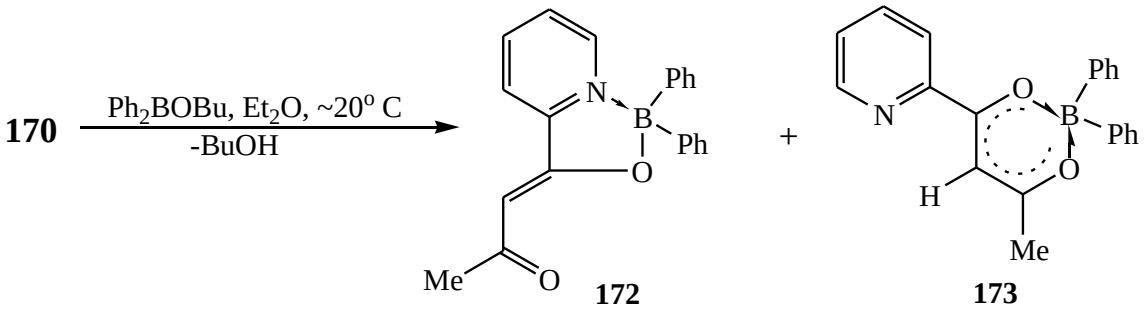
В отличие от еноминона **166** его изомер **169** реагирует с Ph_2BOBu в хлороформе с образованием только одного хелатного комплекса (**171**), выделенного с выходом 79%.



(152)

Данные спектров ЯМР ^{13}C соединения **171** (табл. 13) указывают на то, что N пиридинового кольца не участвует в координации с атомом B. Строение соединения **171** подтверждено также ИК, ЯМР ^{1}H и масс-спектрами. Так, в ИК-спектре **171** в $CHCl_3$, как и в случае хелата **167**, характерны наиболее интенсивные полосы при 1625 и 1535 $см^{-1}$ которые относятся к делокализованной системе кратных связей хелатного кольца, образуемого аминовинилкарбонильным лигандом. В области валентных колебаний N-H наблюдается одна узкая полоса с частотой 3310 $см^{-1}$. Спектре ЯМР ^{1}H **171** в $CDCl_3$ не изменяется в течении 4-х суток, а также при нагревании раствора до 65° C (1ч). Таким образом, не обнаружено каких либо следов изомера с пятичленным хелатным кольцом.

При взаимодействии β-дикетона **170** с Ph_2BOBu с выходом 95% был получен хелат, который, как оказалось, имеет структуру **172** с пятичленным кольцом (O,N-координация бора), а не β-дикетонатное строение **173.**



(153)

В пользу структуры **172** свидетельствуют данные спектров ЯМР ^{13}C в $CDCl_3$ и ДМСО-d_6 (ср. с данными для хелата **168** в табл.13 и соответствующей аргументацией, приведённой выше при доказательстве его строения). ИК-спектр **172** в $CHCl_3$ существенно отличается от спектров β-дикетонатов бора, в частности, отсутствием характерных для последних интенсивных полос в области 1500-1600 $см^{-1}$. В спектре ЯМР ^{1}H **172** в ДМСО-d_6 содержится один

набор сигналов, тогда как в $CDCl_3$ сигналам **172** сопутствуют сигналы малой интенсивности, которые можно отнести к изомеру **173** (табл.12). Содержание последнего, однако, не превышает 7%. Спектр смеси не изменяется в течение 3-х сут., или при нагревании раствора до 60° С (1 ч). К сожалению, в спектре ЯМР ^{13}C из-за малого процентного содержания β-дикетоната **173** не удалось зафиксировать сигналы всех углеродных атомов. По данным экспериментов с измерением NOE хелат **172**, как и комплекс **168**, имеет Z-конфигурацию относительно связи C=C. Насыщением протона =CH в спектре ЯМР ^1H раствора **172** в $CDCl_3$ получен NOE 14±0.5% на протоне H(3) пиридинового кольца, а насыщение протона H(3) дало NOE 13±0.5% на =CH.

При действии аммиака на хелат **172** происходит замещение атома O на группу NH с образованием хелата **171**. Конечные результаты хелатообразования лигандов **166**, **169**, **170** с Ph_2BOBu определяются, очевидно, термодинамической стабильностью образующихся комплексов. Одним из важных факторов, способствующих прочному донорно-акцепторному взаимодействию в хелатной системе является делокализация π-электронов β-дикетонатного типа (6 π-электронов на орбиталях пятиатомного фрагмента шестичленного борсодержащего кольца). Поэтому легко было представить, что реакции лигандов **166** и **169** с Ph_2BOBu приведут к образованию подобного типа хелатов **167** и **171**. Однако, рассматривая особенности строения енаминона **170**, необходимо также учитывать, что азот, как хорошо известно, обладает более сильными электроно-донорными свойствами, чем кислород. Действительно, этот фактор определяет образование пятичленного хелата **172** с O,N-координацией бора из дикетона **170**. Что касается получаемого из енаминона **169** хелата **171**, стабилизированного участием азота в донорно-акцепторном взаимодействии, так и наличием делокализованной системы π-электронов, альтернативная пятичленная хелатная структура в данном случае не имеет каких-либо преимуществ. Наконец, для енаминона **166** характерно образование как шестичленного хелата **167** (с O,N-координацией бора), так и

пятичленного хелата **168** (с N,N-координацией бора), причём выход последнего и содержание его в равновесной смеси в растворах оказались более высокими.

Таблица 12. Спектры ЯМР ^{1}H соединений **166-172** (δ, м.д., *J*/Гц) в $CDCl_3$[a]**.**

Соединение	CH_3	=CH	Протоны пиридинового цикла				NH	OH
			H(3)	H(4)	H(5)	H(6)		
166	2.21	5.82	7.78	7.78	7.38	8.65	7.1, 7.7	-
169	2.07	6.40	8.07	7.77	7.32	8.60	5.7, 10.2	-
170[b]	2.09	6.70	7.93	7.68	7.26	8.52	-	15.52
167	2.26	5.80[c]	7.77	7.85	7.38	8.73	9.05	-
168	2.21	5.81	8.02	8.18	7.65	8.60	10.1	-
171	2.29	6.56[c]	8.26	7.84	7.38	8.64	7.1	-
172[d]	2.72 (2.44)	5.95 (7.04)	7.99 (8.40)	8.20 (7.94)	7.69[f]	8.61 (8.72)	-	-
172[e]	2.52	6.18	8.58	8.47	8.95	9.05	-	-

[a] ХС протонов 2Ph = 7.1-7.6 м.д. [b]Содержание **170** в растворе 90%. [c] $^4J_{H,\,NH}$ = 2.1-2.4.
[d] В скобках указаны ХС сигналов изомера **173** (~7%). [e] Приведены данные для раствора в ДМСО-d_6 (сигналы изомера **173** отсутствуют). [f] ХС H(5) изомера **173** не определили.

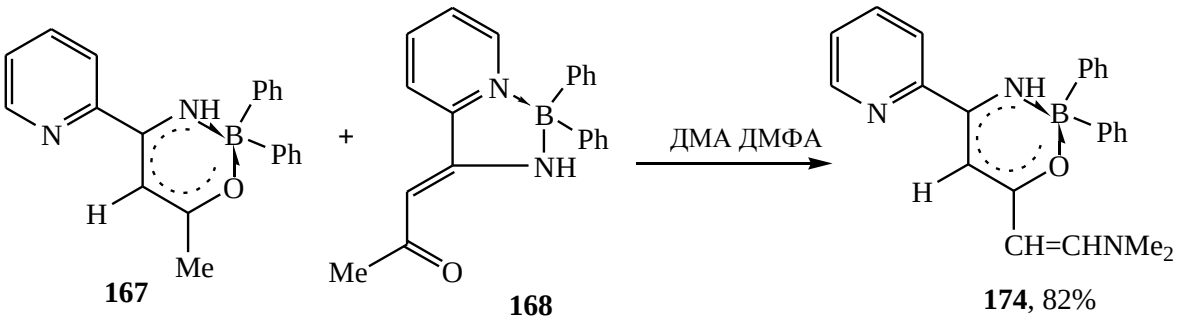
Таблица 13. Спектры ЯМР ^{13}C соединений **166-172** (δ, м.д., *J*/Гц)**.**

Соединение	Растворитель	CH_3	=CH	Атомы С пиридинового цикла					NC=	CH_3CO	2 Ph	CO
				C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)				
166	ДМСО-d_6	29.87	92.30 (159)	151.43	120.19	136.75	124.95	148.92 (179)	155.45	197.41	-	-
169	$CDCl_3$	22.76	91.53 (163)	156.11	121.64	136.88	125.33	148.44 (182)	165.05	-	-	187.20
170	$CDCl_3$	25.76	90.06 (167)	151.89	121.64	136.79	126.03	149.06	-	194.67	-	180.80
167	$CDCl_3$	24.32	91.58	161.46	121.73	137.47	126.74	149.72 (182)	147.71	181.64	126.18 127.23 131.75[a]	-
168	ДМСО-d_6	29.27	88.72	154.06	121.13	143.24	127.28	143.12 (180)	150.66	194.94	126.48 127.47 130.04[a]	-
171	$CDCl_3$	23.70	94.68 (172)	151.80	122.18	136.97	125.66	148.94 (179)	171.11	-	126.16 127.17 131.59 150.00	169.88
172	$CDCl_3$	31.50	103.00 (157)	151.03	120.73	142.02	126.37	141.65	-	198.95	127.40 127.79 132.12 145.70	160.77
172	ДМСО-d_6	31.14	101.72 (160)	148.96	121.50	143.44	127.80	142.13 (188)	-	196.37	126.80 127.43 131.62 146.00	160.79

[a] Очень широкий сигнал C–B.

4.7. Хелатный синтез 2,2`-бипиридин-4-она.

Образование смеси изомеров **167** и **168** при взаимодействии Ph_2BOBu с лигандом **166** могло усложнить использование этой смеси для синтеза бипиридинона. Однако, оказалось что хелат **167**, как и его изомер **168**, при кипячении с ДМА ДМФА в толуоле дают один и тот же продукт конденсации – шестичленный хелат **174** с O,N-координацией [243]. Таким образом, для синтеза хелата **174** можно использовать смесь изомеров **167** и **168**.



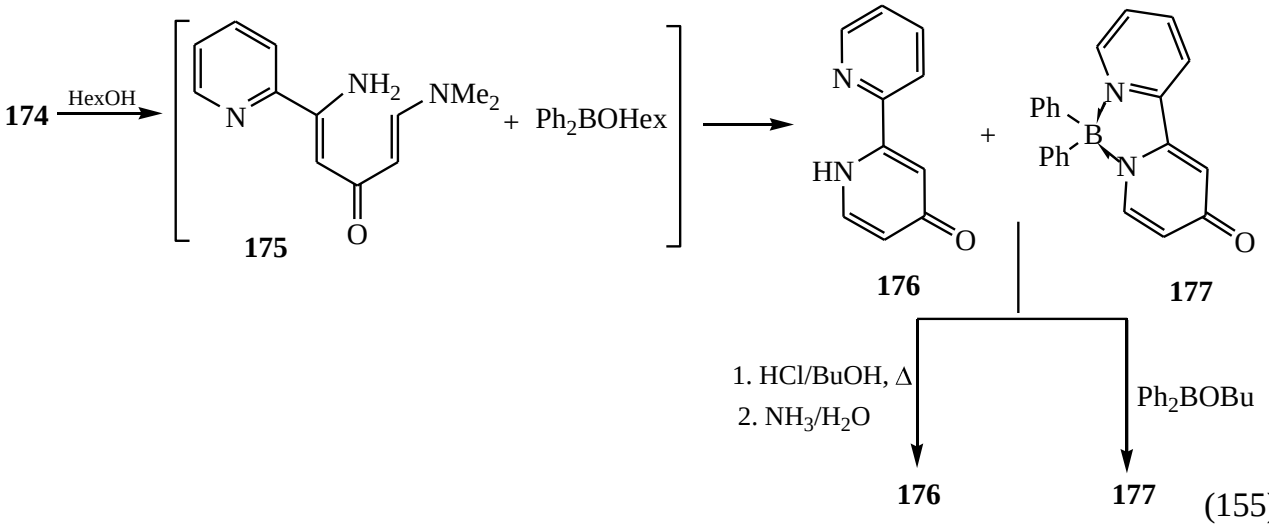
(154)

В спектре ЯМР ^{1}H соединения **174** наблюдается только один набор сигналов: два уширенных синглета от Me_2N группы (2.89 м.д. и 3.18 м.д.), два дублета от <u>CH</u>=CHN (5.08 м.д.) и CH=<u>CH</u>N (7.82 м.д.), два уширенных синглета от CH=C (5.91 м.д.) и NH группы (8.11 м.д.), а также сигналы от протонов двух Ph и пиридинового кольца. В спектре ЯМР ^{13}C хелата **174** сигнал C(4) равен 137.7 м.д., а C(6) равен 149.4 м.д., то есть имеют близкие значения, как у хелатов **167**, **171**, так и лиганда **166**, что свидетельствует о том, что атом азота пиридинового кольца не участвует в координации с атомом бора. В противном случае, как это наблюдается у комплекса **168**, сигнал атома C(4) должен быть смещён в слабое поле, а атома C(6) – наоборот в сильное поле. Наконец, положение сигнала углеродного атома фрагмента C-O-B в соединении **174** (δ=176.6 м.д.), также соответствует данным для шестичленных аминовинилкарбонильных хелатов бора, полученных нами выше. Столь неожиданное поведение смеси **167** и **168** по отношению к ДМА ДМФА можно объяснить тем, что метильная группа, непосредственно связанная с борсодержащим кольцом в хелате **167**, более реакционноспособна по

отношению к ДМА ДМФА, чем метильная группа, не связанная с ним в хелате **168**. А это означает, что в реакции участвует только хелат **167**, и тем самым равновесие **167↔168** сдвигается в сторону хелата **167**, это, в конечном счёте, приводит к образованию только соединения **174**.

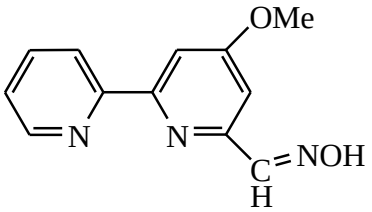
Хелат **174** – красные кристаллы, хорошо растворимые в спирте, ацетоне, хлороформе, хуже в эфире и нератворимые в гексане. Он не разрушается в кипящем бутаноле, но разрушается в кипящем *н*-гексиловом спирте, при этом образуется смесь 2,2`-бипиридин-4-она (**176**) и его дифенилборного комплекса **177** в соотношении 1 : 2 (по данным ЯМР $^{1}$H). По-видимому, первоначально происходит деборилирование с образованием лиганда **175**, который циклизуется в 2,2`-бипиридин-4-он. Последний является эффективным хелатирующим лигандом и образует с Ph_2BOHex комплекс **177**, устойчивый в среде кипящего гексилового спирта. Неполное превращение соединения **174** в хелат **177**, по-видимому, объясняется частичным протолизом Ph_2BOHex в среде кипящего гексилового спирта. Когда же смесь соединения **176** и хелата **177** обработали Ph_2BOBu при более низкой температуре (в кипящем бутаноле), был получен хелат **177** с выходом 82.5%. Если же смесь **176** и **177** нагревать в запаянной ампуле с бутанольным раствором HCl при 160-170° C, то хелат **177** полностью разрушается и выход 2,2`-бипиридин-4-она составляет 57% в расчёте на комплекс **174** [243].

2,2`-Бипиридинон в растворах существует преимущественно в пиридоновой (а не гидроксипиридиновой) форме, о чём свидетельствуют данные спектра ЯМР ^{13}C (наличие характерного сигнала C=O с δ= 178.8 м.д.).



(155)

Несомненно, бипиридинон **176** является перспективным хлатирующим лигандом и может быть использован для получения комплексов с различными металлами. Отметим, что 2,2`-бипиридин-4-он является структурным скелетом антибиотика керуломицина (caerulomycin – 4-метокси-2,2`-бипиридин-6-альдоксим), из которого он и был впервые получен четырёхстадийным синтезом (приведены лишь т.пл., а также данные ИК- и УФ-спектров) [244].

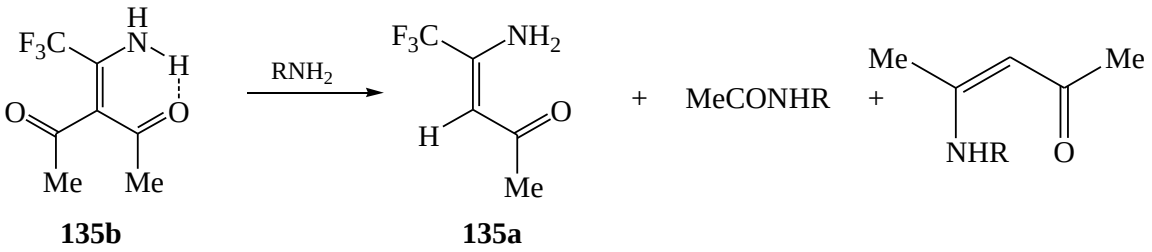


caerulomicin

4.8. Синтез трифторацетимидоильных производных N-алкиламиновинилкетонов – новых потенциальных реагентов гетероциклического синтеза.

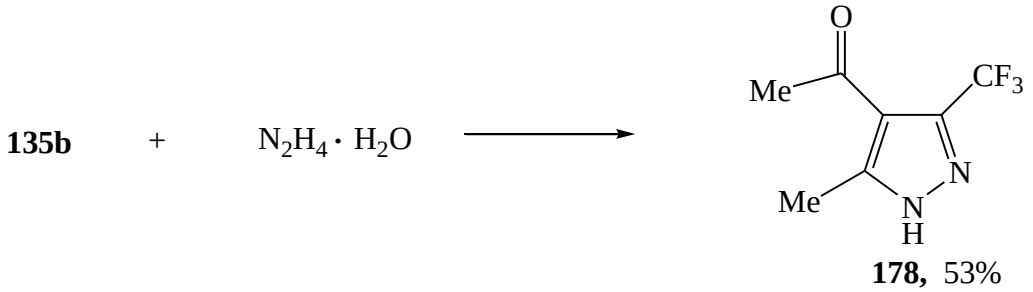
Выше нами было показано, что при взаимодействии дифенилборного хелата **140b** с первичными аминами образуются дииминаты бора **146** (R = Ac), где в качестве лигандов выступает ранее неизвестные трифторацетимидоильные производные β-аминовинилкетонов. Поэтому нами были предприняты попытки выделить эти соединения с целью их дальнейшего использования в качестве новых строительных блоков для синтеза гетероциклических соединений. Можно было предположить, что они могут быть получены при действии

аминов на енаминон **135b** аналогично тому, как это имеет место в случае хелата **140b**. Однако, оказалось, что получить их таким путем невозможно, так как происходит дезацетилирование енаминона, в результате чего образуются енаминон **135a**, N-алкилацетамиды, а также 4-алкиламинопент-3-ен-2-оны.



(156)

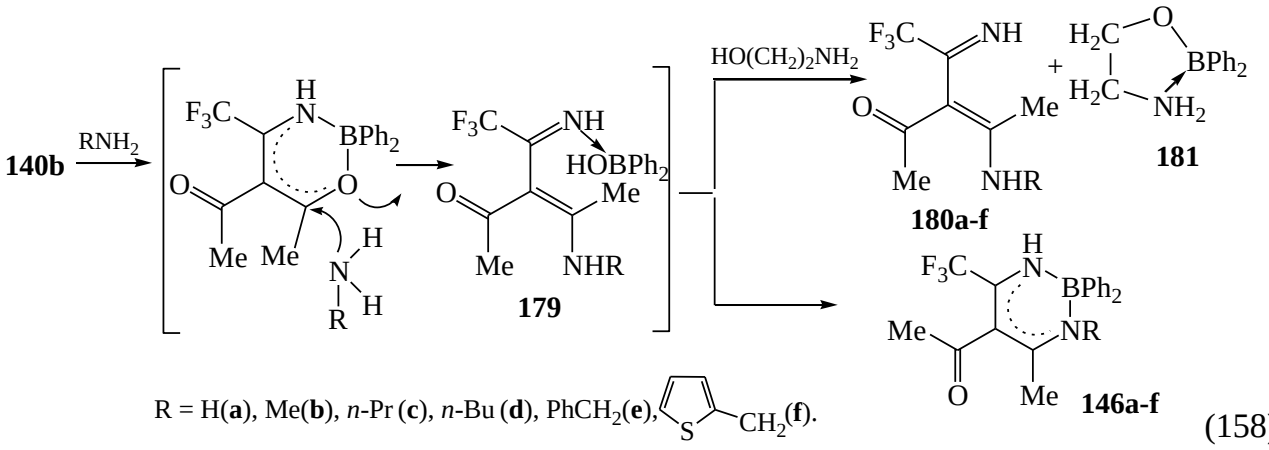
И лишь при действии гидразингидрата на енаминон **135b** гетероциклизация протекает быстрее дезацетилирования, в результате чего с умеренным выходом был получен 4-ацетил-5-метил-3-трифторметилпиразол (**178**) [245]



(157)

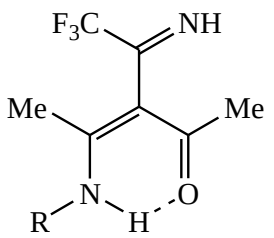
Поэтому мы более детально исследовали взаимодействие хелата **140b** с аминами и установили, что реакция протекает в два этапа. Первоначально и довольно быстро (< 30 мин. при ~ 20^0 С) происходит присоединение амина по связи С=О в борном цикле с последующим разрывом связи С-О и образованием комплекса **179**. Этот комплекс малоустойчив и уже при хроматографировании на колонке с SiO_2 распадается на Ph_2BOH и 4-алкиламино(амино)-3-трифторацетимидоилпент-3-ен-2-оны (**180**). Однако при комнатной температуре через несколько часов он постепенно превращается в устойчивый дииминат **146**. Повышение температуры ускоряет этот процесс. Нам удалось остановить этот процесс и выделить аминовинилимины **180**. Для этого к реакционной массе через 30 мин. после прибавления амина к хелату **140b** был добавлен 1 эквивалент моноэтаноламина, который образует с Ph_2BOH прочный

комплекс **181** и при этом с почти количественными выходами высвобождаются аминовинилимины **180** [245].

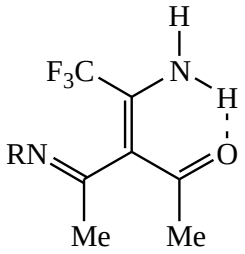


(158)

Аминовинилимин **180a** выделен в виде белого кристаллического вещества, а соединения **180b-f** – в виде маслообразных жидкостей, хорошо растворимых в большинстве органических растворителей, за исключением петролейного эфира. Чистота полученных соединений **180a-f** (по данным ЯМР ^{1}H) составляет 92-95%, и для них получены удовлетворительные данные элементного анализа. В их масс-спектрах имеются пики молекулярных ионов. Для соединений **180** следовало сделать выбор из двух наиболее вероятных структур **A** и **B**, стабилизированных внутримолекулярной водородной связью.



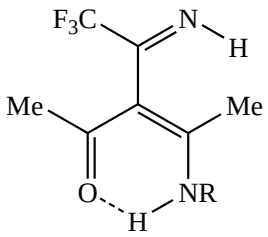
A



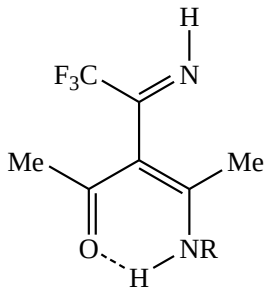
B

На первый взгляд, соединения **180** должны быть близки по строению к исходному 4-амино-3-ацетил-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-ону **135b**, т.е. структура **B** казалась более предпочтительной. Однако, данные спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F свидетельствуют в пользу структуры **A**, в которой трифторацетимидоильная группа связана с H-хелатной формой аминовинилкетона. Так, в спектре ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$) соединения **180b** сигнал Me от фрагмента MeNH представляет собой дублет при 2.98 м.д., а сигнал фрагмента NH – квартет при 11.9 м.д. Это указывает на наличие в молекуле MeNH группы (структура **A**), причём

положение сигнала NH в слабом поле указывает на участие этой группы в образовании внутримолекулярной водородной связи N–H···O. В спектре енаминона **180a** имеется два сигнала от группы NH_2 при 5.45 м.д. (свободный NH) и 10.65 м.д. (N–H···O). Уместно сравнить при этом данные спектров соединений **180a** и **135b**. У последнего сигнал от NH_2 наблюдается в виде широкого синглета при 7.89 м.д. Протон иминогруппы соединения **180a** даёт в спектре ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$) два сигнала при 10.50 м.д. и 11.18 м.д. в соотношении 2:1. В ДМСО-d_6 эти сигналы смещаются в более слабое поле (11.98 и 12.25 м.д.), причём их соотношение изменяется и составляет 10:1. Подобная картина наблюдается и в спектрах других синтезированных соединений **180**. Эти данные свидетельствуют о существовании E,Z-изомерии (относительно C=N), что подтверждается также данными спектров ЯМР ^{19}F. Так, в спектре соединения **180a** ($CDCl_3$) наблюдается два сигнала: более интенсивный дублет с $^4J_{NH}$ = 2.5 Гц при -70.8 м.д. и минорный сигнал при -73.5 м.д. (КССВ, по-видимому, очень мала и измерить её не удаётся). В ДМСО-d_6 оба сигнала смещаются в более слабое поле, причём соотношение их интенсивностей находится в соответствии с данными ЯМР ^{1}H, т.е. примерно 2:1 в $CDCl_3$ и примерно 10:1 в ДМСО-d_6. Интенсивный сигнал с J = 2.5 Гц следует приписать E-изомеру, а минорный сигнал – Z-изомеру.



E

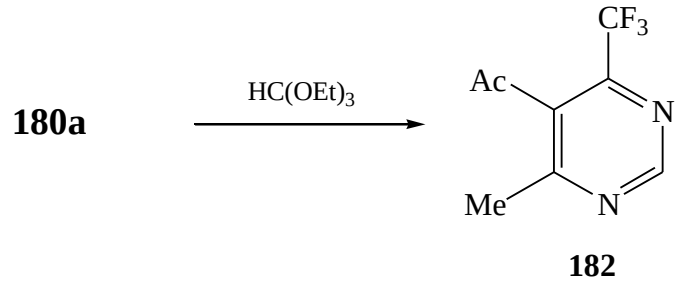


Z

При нагревании **180a** в ДМСО-d_6 соотношение E,Z-изомеров изменяется и при 100° C составляет 5:1 (по данным ЯМР ^{19}F). В спектре ЯМР ^{1}H соединения **180a** в ДМСО-d_6 при 65° C оба сигнала от группы NH_2 сливаются в один широкий сигнал с центром при ~9 м.д., что свидетельствует об их быстром обмене.

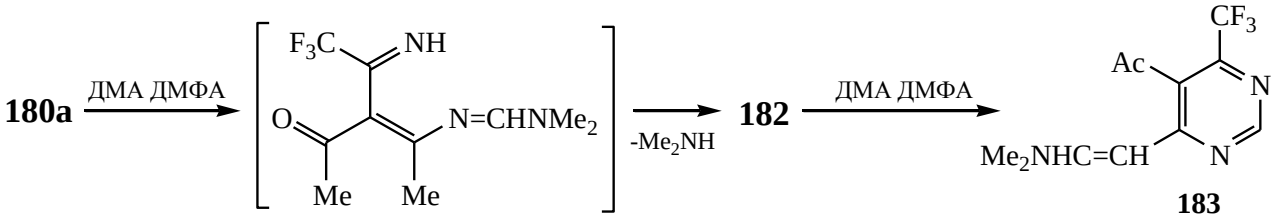
Полученные лиганды **180**, были использованы нами как новые строительные блоки для синтеза N-содержащих гетероциклов. Так, соединение **180a** гладко

реагирует с ортоэфиром с образованием 5-ацетил-4-метил-6-трифторметилпиримидина (**182**) [229].



(159)

Менее избирательно реагирует лиганд **180a** с ДМА ДМФА, при этом помимо пиримидина **182** образуется ещё и 5-ацетил-4-диметиламиновинил-6-трифторметилпиримидин **183**, причём выходы **182** и **183** сильно зависят от соотношения **180a** : ДМА ДМФА. Так, при соотношении 1:1 образуется 58% пиримидина **182** и 22% соединения **183**, а при соотношении 1:2.2 выход **182** падает до 9%, а пиримидина **183** увеличивается до 57% [245].



(160)

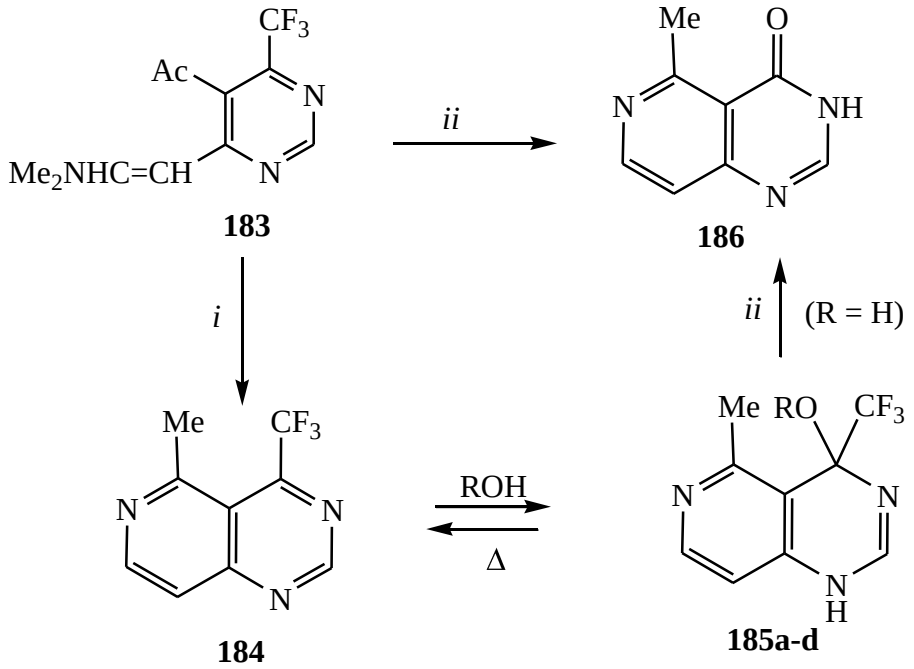
Пиримидин **182** представляет собой бесцветную подвижную жидкость, а диметиламиновинилпиримидин **183** – жёлтый кристаллический порошок, хорошо растворимый в большинстве органических растворителей и плохо в петролейном эфире. Строение пиримидинов **182**, **183** было подтверждено данными ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ИК- и масс-спектрами. Так, в спектре ЯМР ^{1}H соединения **182** в ДМСО-d_6 наблюдаются 3 синглета при 2.45 м.д., 2.46 м.д. (Me и MeCO) и 9.12 м.д. (CH=), а в спектре диметиламиновинилпиримидина **183** имеется два синглета при 2.52 м.д. (MeCO) и 8.72 м.д. (CH=), широкий сигнал при 2.80-3.35 м.д. от Me_2N группы и два дублета при 4.72 м.д. (C<u>H</u>=CHN) и 8.10 м.д. (=CHN). В спектре ЯМР ^{13}C в $CDCl_3$ соединения **183** присутствует сигнал Me группы от MeCO (31.74 м.д.) и отсутствует сигнал метильной группы, непосредственно связанной с пиримидиновым кольцом. Эти данные свидетельствуют о том, что в конденсации соединения **182** с ДМА ДМФА

принимает участие метильная группа непосредственно связанная с пиримидиновым кольцом. В масс-спектрах пиримидинов **182** и **183** наблюдаются интенсивные пики молекулярных ионов.

4.9. Синтез 5-метил-4-трифторметилпиридо[4,3-*d*]пиримидина и его 1,4-дигидропроизводных.

Описанный в предыдущей главе 5-ацетил-4-диметиламиновинил-6-трифторметилпиримидин (**183**) был использован нами как удобный строительный блок для аннелирования пиридинового кольца и получения CF_3-производных пиридо[4,3-*d*]пиримидинов. С этой целью пиримидин **183** нагревали (при 75° С) со спиртовым раствором NH_3 в запаянной ампуле. При этом происходит замещение диметиламиногруппы на NH_2 с последующей циклизацией и образованием 5-метил-4-трифторметилпиридо[4,3-*d*]пиримидина (**184**). Однако, в условиях реакции происходит 1,4-присоединение спирта к пиримидиновому кольцу, в результате чего образуется 4-алкокси-5-метил-4-трифторметил-1,4-дигидропиридо[4,3-*d*]пиримидин (**185**) [246]. Неожиданно оказалось, что при нагревании (80° С) в ампуле соединение **183** с 20% водным NH_3, вместо ожидаемого 4-гидроксипроизводного **185d**, основным продуктом реакции является 5-метилпиридо[4,3-*d*]пиримидин-4(3*H*)-он (**186**) (выход 68%). Очевидно, в данном случае имеет место отщепление CHF_3 от соединения **185d**. Если же соединение **183** нагревать в открытом сосуде с 20% водным NH_3 при 50-55° С, то удаётся получить **185d** с выходом 85%. Такое различие можно объяснить тем, что при нагревании в запаянной ампуле 20% водный NH_3 играет ещё роль основания, а когда реакционная смесь нагревается в открытом сосуде, то большая часть NH_3 улетучивается и среда оказывается недостаточно основной, чтобы произошло отщепление CHF_3. Действительно, когда дигиропиримидин **185d** нагревали с 20% водным NH_3 в запаянной ампуле при 80° С, он на 92% превратился в пиридопиримидинон **186** [246].

Дигидропиридо[4,3-*d*]пиримидины **185** при 140-200° С в вакууме, не плавясь, отщепляют спирт, а образующуюся при этом пиридопиримидин **184** возгоняется. После двукратной возгонки (7-10 Торр) первоначально при 140-180° С, а повторно при 80-125° С, был получен чистый (по данным ЯМР ^{1}H) пиридопиримидин **184** с выходом 82%. Последний присоединяет спирты (метанол при комнатной температуре) и вновь превращается в аддукты **185**. Дигидропиридо[4,3-*d*]пиримидин **185d** превращается в пиридопиримидин **184** в более жёстких условиях (190-210° С).



(161)

i. NH_3,75° С; *ii*. NH_3/H_2O, ~ 80° С; R = Me(**a**), Et(**b**), *n*-Bu(**c**), H(**d**).

Полученный нами выше 5-ацетил-4-метил-6-трифторметилпиримидин (**182**), 4-метил-5-трифторметилпиридо[4,3-*d*]пиримидин (**162**), а также 3-бензил-5-трифторметил-4(3*H*)-пиридо[4,3-*d*]пиримидин-4-он (**155**) не присоединяют спирты ни при комнатной температуре, ни при нагревании. Это свидетельствует о том, что для способности присоединять спирты или воду, помимо аннелированного пиридинового кольца необходимо, чтобы группа CF_3 была связана непосредственно с пиримидиновым кольцом. Соединение **184**, выделено в виде белых игл, которые хорошо растворимы в большинстве органических расворителей, включая петролейный эфир, отличается высокой летучестью и своеобразным резким запахом. Строение пиридопиримидина **184**

было подтверждено спектрами ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, масс-спектрами, а также данными элементного анализа. Так, в спектре ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$) наблюдаются сигналы от метильной группы (3.09 м.д.), два дублета от атомов H(8) (7.79 м.д.) и H(7) (8.81 м.д.), а также синглет в слабом поле от протона H(2) (9.46 м.д.). В спектре ЯМР ^{19}F имеется сигнал при -60.7 м.д., характерный для CF_3, связанной с sp^2-гибридизованным атомом C. В масс-спектре наблюдается интенсивный сигнал молекулярного иона, а также сигнал $[M-CF_3]^+$.

Дигидропиримидины **185a-d** выделены в виде белых порошков, растворимых в спирте, ацетоне, ДМСО, горячем CH_3CN (соединение **185d** растворимо также в горячей воде, а аддукты **185b,c** – в хлороформе). Строение соединений **185a-d** подтверждено данными ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, масс-спектрами, а также элементным анализом. В спектре ЯМР ^{1}H соединения **185a** (ДМСО-d_6) наблюдается три синглета от Me (2.58 м.д.), MeO (3.10 м.д.), H(2) (7.74 м.д.), два дублета от H(8) (6.78 м.д.) и H(7) (8.30 м.д.), а также уширенный синглет от группы NH с центром 10.7 м.д. В спектре ЯМР ^{19}F (в ДМСО-d_6) сигнал CF_3 группы (-82.5 м.д.) сдвинут в более сильное поле по сравнению с сигналом соединения **184**, что свидетельствует о том, что CF_3 группа непосредственно связана с sp^3-гибридизованным атомом C. В масс-спектре дигидропиридопиримидина **185a** наблюдается лишь очень слабый пик молекулярного иона, зато видны интенсивные пики $[M-OMe]^+$, $[M-MeOH]^+$ и $[M-CF_3]^+$. В спектре {^{1}H, ^{1}H} ROESY соединения **185a** наблюдаются корреляции между NH и протонами H(2) и H(8), что подтверждает положение протона у атома N(1).

Пиридопиримидинон **186** – белый порошок, хорошо растворимый в ДМСО и горячей воде и плохо – в ацетоне и $CHCl_3$. В его ИК-спектре (KBr) наблюдается узкая полоса при 1708 $см^{-1}$ (C=O). В спектре ЯМР ^{19}F отсутствует сигнал от CF_3 группы, а в масс-спектре имеются интенсивные пики ионов $[M]^+$ и $[M-CO]^+$. В спектре NOESY наблюдается корреляция между NH и H(2) и отсутствует корреляция между NH и H(8), что свидетельствует о том, что атом H находится у атома N(3). Спектры ^{1}H и ^{13}C также подтверждают структуру соединения **186**.

Спектральные данные для гидроксипиридопиримидина **185d** указывают, что это соединение по своей структуре аналогично алкоксисоединениям **185a-c**. В спектре ЯМР ^{1}H (в ДМСО-d_6) помимо основных сигналов наблюдается минорный набор подобных сигналов, что может быть связано с присутствием небольших количеств (~10%) таутомера, у которого атом H находится у атома N в положении 3. В спектре ЯМР ^{19}F также кроме основного сигнала при -83.7 м.д. наблюдается минорный сигнал (~10%) при 84.2 м.д. Строение соединения **185d** было однозначно установлено с помощью рентгенодифракционного исследования. По данным последнего у атома N(1) находится атом водорода (рис.9). При этом изучение системы водородных связей в кристалле **185d** указывает на отсутствие в конденсированной фазе таутомера с группой N(3)H. Конформация **185d** представляет собой уплощённую софу (угол 12.9^{o}) с выходом атома C(4) из плоскости остальных атомов на 0.19Å. Молекулы в кристалле **185d** объединяются водородной связью O(1)–H…N(3) (O…N 2.798(2) Å, OHN 164(1)^{o}) в центросимметричные димеры, которые упаковываются в слои за счёт водородной связи N(1)–H…N(6) (N…N 2.876(2)Å, NHN 166(1)^{o}). Формирование трёхмерного каркаса **185d** завершается более слабыми взаимодействиями C–H…π-, N–π-, C–H…F- и F…F-типа.

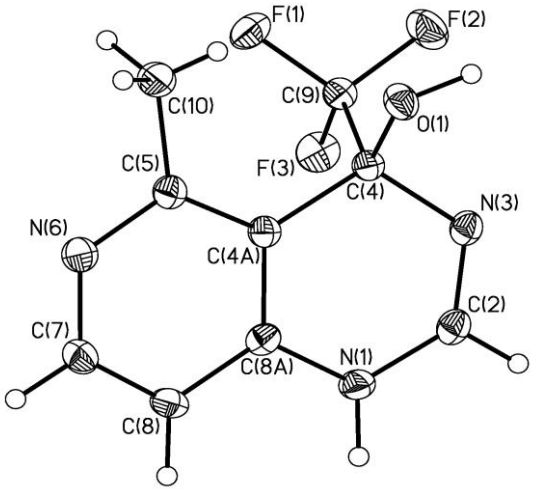


Рис. 8. Общий вид молекулы соединения **185d** по данным РСА.

Пиридо[4,3-*d*]пиримидины обладают широким спектром биологической активности: антимикробной, противовирусной, антималярийной, противоопухолевой, ингибируют EGRF тиразинкиназу, проявляют

гербицидные и фунгицидные свойства [см. работу 247 и ссылки там]. Поэтому полученные нами CF_3-содержащие пиридо[4,3-*d*]пиримидины могут обладать потенциальной биологической активностью, к тому же интерес к F-содержащим соединениям в последние годы сильно возрос. Так, каждое третье новое лекарство, которое выпускается в США, содержит атом фтора. Среди CF_3-содержащих гетероциклов уже получены лекарственные препараты для борьбы с диабетом (ситаглиптин) [248], онкологическими заболеваниями (трифлуридин), малярией (мефлохин), СПИДом (целококсиб) [249] и другими заболеваниями. Все полученные нами CF_3-содержащие гетероциклы до наших работ в литературе не были описаны.

Глава 5. Экспериментальная часть

Все операции с борорганическими соединениями (кроме дифенилборных комплексов енаминонов, которые устойчивы на воздухе) проводили в атмосфере сухого азота или аргона.

Диборан приготовляли действием эфирата BF_3 на $NaBH_4$ в эфире [250]. Тетраалкилдибораны получали взаимодействием диборана с триалкилборанами [251]. Тиобораты синтезировали из BCl_3, меркаптанов и триэтиламина [252].

Трис-(диалкиламино)бораны приготовляли из BCl_3 и соответствующего диалкиламина [253].

Диалкил(алкиламино)бораны и алкил[ди(алкиламино)]бораны получали обменными реакциями из соответствующих алкоксиборанов [7, 8].

Пиридин-дибромид получали по методу [254].

6-Этокси-2,3-дигидропиран синтезировали из акролеина и этилвинилового эфира [255].

Метилборат абсолютировали с помощью металлического натрия [256].

Бутиловый эфир дифенилборной кислоты получали по аналогичному методу, разработанному для изобутилового эфира дифенилборной кислоты [169].

1-Бораадамантан синтезировали по способу [201].

4-Амино-3-ацетил-5,5,5-трихлоропент-3-ен-2-он получали по методу [222], а 4-амино-5,5,5-трихлорометилпент-3-ен-2-он – по [219].

1-(2-Пиридил)бутан-1,3-дион и 3-амино-1-(2-пиридил)бут-3-ен-1-он синтезировали соответственно по методикам [257] и [258]

В синтезах использовали абсолютированные растворители.

Необходимые для работы реактивы (ДМА ДМФА, $CH(OEt)_3$, амины, бромбензол, спирты и др.) отечественного производства или же фирмы «Acros».

Для колоночной хроматографии применяли силикагель марки «Merk 60» (0.063-0.2000 нм).

Анализ газов проводили на хроматографе «Хром-2» (каппилярная колонка с дибутиратом триэтиленгликоля).

Элементные анализы всех синтезированных соединений проводился в Лаборатории микроанализа ИОХ РАН.

Спектральные измерения.

ИК-спектры снимали на спектрофотометрах UR-10, UR-20, а также Specord M-82.

Спектры ЯМР ^{1}H выполнены на приборах Varian DA-60-J (с рабочей частотой 60 МГц), Tesla BS-497 (100 МГц) и Bruker-250 (250.13 МГц). Химические сдвиги приведены относительно ТМС (в м.д.). Для отсчёта химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{1}H использовали остаточные сигналы в дейтерированных растворителях (7.27 м.д. для $CDCl_3$ и 2.50 м.д. для ДМСО-d_6), а в спектрах ЯМР ^{13}C – мультиплетные сигналы дейтерированного растворителя (39.50 м.д. для ДМСО-d_6 и77.00 м.д. для $CDCl_3$). Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на приборах Bruker AM-300 (75.47 МГц) и Bruker WR-60 (15.08 МГц). Двумерные спектры ЯМР {^{1}H, ^{13}C}, {^{1}H, ^{15}N} HMBC, HSQC и {^{1}H, ^{1}H} ROESY и NOESY регистрировали на приборе Bruker Avance-600 (рабочие частоты по ^{1}H, ^{13}C и ^{15}N соответственно 600, 150 и 60.8 МГц). Химические сдвиги ^{15}N измерены относительно внешнего стандарта $MeNO_2$ (сильнопольные хим. сдвиги приведены со знаком «-»). Спектр ЯМР ^{1}H соединения **158** был расшифрован с помощью двумерных методик COSY и ROESY, отнесение протонированных атомов С выполнено при анализе двумерного гетероядерного спектра {^{1}H, ^{13}C} HSQC. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C для соединений **185a** и **185d** было выполнено на основании двумерных спектров {^{1}H, ^{13}C} HMBC, HSQC, {^{1}H, ^{1}H} ROESY и NOESY. Спектры ЯМР ^{11}B регистрировали на приборе Bruker SXP4-100 (28.27 МГц), а также на спектрометре РС-56/19 (19.27 МГц) конструкции СКБ ИОХ. Химические сдвиги приведены в шкале δ (м.д.) относительно $BF_3 \cdot OEt_2$. Спектры ЯМР ^{19}F записывали на приборе Bruker AC-200 с рабочей частотой 188.29 МГц (^{19}F), химические сдвиги F определяли относительно $CFCl_3$.

Масс-спектры получали на масс-спектрометрахVarian MAT-CH-6 и Kratos MS-30 (ЭУ, 70 эВ, с использованием прямого ввода вещества). Масс-спектры высокого разрешения (МСВР) были зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения выполнены на положительных ионах (напряжение на каппиляре 4500 В). Диапозон сканирования масс m/z 50-3000 Да, калибровка – внешняя и внутренняя (Electrospray Calibrant solution “Fluka”). Использовали шприцевой ввод вещества для растворов в CH_3CN, скорость потока – 3 мкл/мин. Газ распылитель – азот (4 л/мин), температура интерфейса – 180° С.

Рентгеноструктурное исследование. Димер 4-окса-3-борагомоадамантана (**102**) растворяли при ~25° С в минимальном количестве изопентана, а затем давали изопентану медленно испаряться, при этом димер кристаллизовался в триклинной сингонии: a=10.5096(2), b=8.8854(4), c=6.688(2) Å, α=116.049(8), β=90.822(16), γ=76.763(13)^o, V=421.191 Å^3, N=1, пространственная группа P1. Интенсивности ~1800 отражений измерены на четырёхкружном автоматическом дифрактометре Hilger-Watts по известной методике (см., например, [259) (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор,ω-сканирование, θ≤57°). После отбраковки слабых (<1σ) и усреднения эквивалентных отражений осталось 1014, использованных в дальнейшем для расшифровки структуры. Модель молекулы найдена прямым методом в автоматическом режиме по программе «рентген-75» [260]. В Е-синтезе, рассчитанном по лучшему варианту знаков, найдены все 11 неводородных атомов независимой части молекулы. Дальнейшее уточнение структуры проведено методом наименьших квадратов (МНК) в анизотропном приближении по полноматричному варианту. В разностном синтезе, рассчитанном при *R*=9,8%, выявлены все 15 атомов водорода, координаты которых уточнены тремя последовательными разностными синтезами и двумя циклами МНК в изотропном приближении. Окончательное значение *R*-фактора равно 7,5%.

Образец 4-гидрокси-5-метил-4-трифторметил-1,4-дигидропиридо[4,3-*d*]пиримидина (**185d**) был получен кристаллизацией из CH_3CN.

Рентгенодифракционное исследование соединения **185d** проводили на дифрактометре SMART 1000 CCD (MoKα-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl}. Атомы водорода NH и OH локализованы из разностных Фурье синтезов электронной плотности. Положения атомов водорода метильных и метиновых групп рассчитаны геометрически. Все атомы водорода уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS [261]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения соединения **185d** приведены в таблице 14.

Таблица 14. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения соединения **185d**.

Параметр	*Значение*
Брутто формула	$C_9H_8F_3N_3O$
Молекулярная масса	231.18
T, K	120
Кристаллическая система	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
Z	4
a, Å	5.9677(4)
b, Å	17.5381(11)
c, Å	9.5325(6)
□, °	104.852(5)
V, $Å^3$	964.36(11)
$d_{выч}$, г□$см^{-3}$	1.592
□, $см^{-1}$	1.47
F(000)	472
$2□_{max}$, °	58
Число измеренных отражений	10462

Число независимых отражений	2552
Число отражений с I>2□(I)	1955
Количество уточняемых параметров	146
R1	0.0485
wR2	0.1223
GOF	1.000
Остаточная электронная плотность, е□Å^{-3}(d_{min}/d_{max})	0.393/–0.295

5.1. Синтезы борорганических соединений на основе продуктов гидроборирования 1,3-бутадиена.

Гидроборирование 1,3-бутадиена. Диборан (1 моль), полученный из 87 г натрийборгидрида и 285 г эфирата трехфтористого бора в 400 мл эфира, пропустили в раствор 260 г (4,8 моля) 1,3-бутадиена в 500 мл эфира при температуре −20° ÷ −30° С. После окончания реакции смесь оставили при комнатной температуре до следующего дня. Затем избыток 1,3-бутадиена и растворитель отогнали, а остаток фракционировали в вакууме. Получили:
1) 27.9 г 1-кротилборолана (**3**) с т. кип. 59−70° С (40 Торр). После повторной перегонки соединение **3** имело т. кип. 61.5−66.5° С (40 Торр), d^{20}_4 0.8208, n^{20}_D 1.4700. Найдено (%): С, 78.41; 78.54; Н, 12.36; 12.52; В, 8.50; 8.64. $C_8H_{15}B$. Вычислено (%): С, 78.74; Н, 12.39; В, 8.87.
2) 129,7 смеси ди(1-бороланил)бутанов (5-8) с т. кип. 75,5−81° С (2 Торр), d^{20}_4 1.4870. Найдено (%): С, 75.63, 75.71; Н, 12.79, 12.80; В, 11.25, 11.44. $C_{12}H_{24}B_2$. Вычислено (%): С, 75.87; Н, 12.74; В, 11.39.

Методика окисления и выделения бутандиолов. Для бутандиолов с большим содержанием 1,2- и 1,3-изомеров обычный метод выделения их из водного раствора, насыщенного поташом, непригоден, так как эти изомеры частично образуют с борной кислотой в присутствии щелочи циклические комплексные соединения [262] и потому не полностью извлекаются органическими растворителями. Поэтому нами был разработан метод, по

которому комплексные соединения диолов разрушались маннитом. Этот метод выделения диолов был использован нами во всех анализах.

К исследуемому веществу, помещенному в колбу, соединенную через обратный холодильник с газометром, постепенно прибавили 3 *N* раствор едкого натра из расчета 1 моль на 1 г-атом бора. По окончании газовыделения, если таковое происходит, к смеси по каплям добавили 30% перекись водорода в количестве 1,1−1,2 моля на одну B−C связь. Температура смеси при этом поддерживается в пределах 0° ÷ 5° C. По окончании прибавления перекиси смесь оставляли на 12 − 15 ч при комнатной температуре и затем прибавляли маннит в количестве 1 моль на 1 г-атом бора. После растворения маннита отгоняли в слабом вакууме (50 − 100 Торр) воду и одноатомные спирты. Остаток экстрагировали кипящим этанолом, порциями по 40 − 50 мл (4−5 раз). От экстракта отгоняли растворитель, остаток, содержащий некоторое количество маннита, растворяли в 10−20 мл абсолютного этилового спирта и осаждали маннит 80−100 мл абсолютного эфира, затем осадок отфильтровывали и промывали эфиром. От фильтрата отгоняли растворители, а смесь диолов перегоняли в вакууме. Отогнанный водный раствор одноатомных спиртов насыщали поташом и экстрагировали несколько раз эфиром. Газообразные углеводороды, одноатомные спирты и диолы анализировали с помощью газожидкостной хроматографии.

<u>1-Метоксиборолан (**9**) и диметоксидиборациклоалканы (**10−12**).</u> 93.8 г (0.49 моля) Смеси **5−8**, 54.0 г (0.52 моля) метилбората и 2.0 г (0.01 моля) (*н.*-$Pr_2BH)_2$ нагревали 1.5 ч (при этом т. кип. поднимается от 84 до 130° C), затем еще 1.5 ч при 130 ÷ 135° C. При перегонке на колонке Гемпеля получили:
1) 116.7 г (80%) 1-метоксиборолана с т. кип. 42−43° C (87 Торр). В результате повторной перегонки боролан **9** имеет т. кип. 40.5−41.0° C (83 Торр), d^{20}_4 0.8421, n^{20}_D 1.4172. Найдено (%): C, 61.27; 61.14; H, 11.27; 11.39; B, 11.15; 11.25. $C_5H_{11}BO$. Вычислено (%): C, 61.35; H, 11.32; B, 11.05. Мол. вес*). Найдено: 100.6, 101.2. Вычислено: 97.96.

---

*) Здесь и далее мол. вес определяли криоскопическим методом в бензоле.

2) 22.3 г смеси диметоксидиборациклоалканов с т. кип. 77−79° С (2.5 Торр), d^{20}_4 0.9055, n^{20}_D 1.4538. Найдено (%): С, 61.16; 61.00; Н 11.25; 11.57; В, 10.91; 10.81. $C_{10}H_{22}B_2O_2$. Вычислено (%): С, 61.35; Н, 11.32; В, 11.05. Мол. вес. Найдено: 183.4, 184.3. Вычислено: 195.9.

1.4-Бис-(диметоксиборил)бутан (**13**). 20.6 г (0.21 моля) 1-Метоксиборолана, 27.9 г (0.27 моля) метилбората и 1.3 г (0.0066 моля) тетра-*н*.-бутилдиборана кипятили 3.5 ч (при этом т. кип. реакционной массы поднялась от 70 до 102° С). Затем добавили 1.5 мл абс. МеОН и в результате перегонки на колонке Гемпеля получили:

1) 30.4 г (71.5%) эфира **13** с т. кип. 54−56° С (2.5 Торр). После повторной перегонки эфир **13** имеет т. кип. 53.0−53.5° С (2 Торр), d^{20}_4 0.9441, n^{20}_D 1.4185. Найдено (%): С, 47.27, 47.33; Н, 9.98, 10.10; В, 10.58, 10,75. $C_8H_{20}B_2O_4$. Вычислено (%): С, 47.59; Н 9.98; В, 10.71.

2) 2.8 г ди-(4-диметоксиборилбут-1-ил)метоксиборан (**14**) с т. кип. 116−120° С (2 Торр). После повторной перегонки эфир **14** имеет т. кип. 115−116° С (1.5 Торр), d^{20}_4 0.9428, n^{20}_D 1.4358. Найдено (%): С, 52.17; 52.44; Н 10.02; 10.12; В, 11.17; 11.02. $C_{13}H_{31}B_3O_5$. Вычислено (%): С, 52.08; Н 10.41; В, 10.82. Мол. вес. Найдено: 291.7, 298.2. Вычислено: 299.84.

Переэтерификацией эфира **13** *н*.-гексиловым спиртом получили с 98% выходом 1,4-бис-(ди-*н*.-гексилоксиборил)бутан с т. кип. 198−200° С (1.5 Торр), d^{20}_4 0.8667, n^{20}_D 1.4402. Найдено (%): С, 69.40; 69.33; Н, 12.32; 12.40; В, 4.55; 4.84. $C_{28}H_{60}B_2O_4$. Вычислено (%): С, 69.70; Н 12.56; В, 4.48.

1-*н*.-Гексилоксиборолан – В прибор для перегонки помести 121.8 г (0.25 моля) 1,4-бис-(ди-*н*.-гексилооксиборил)бутана и нагревали при 270−310° С, при этом за 1.5 ч отгоняется 30.7 г (72%) 1-н-гексилоксиборолана, который при повторной перегонке имеет: т. кип. 44−45° С (2 Торр), d^{20}_4 0.8386, n^{20}_D 1.4382. Найдено (%): С, 71.22, 71.08; Н 12.46, 12.43; В, 6.56, 6,24. $C_{10}H_{21}BO$. Вычислено (%): С, 71.44; Н 12.59; В, 6.43. Из остатка перегонкой выделили: 71.1 г (90%) три-*н*.-гексилбората с т. кип. 129−133° С (2 Торр), n^{20}_D 1.4270 и 7.3 г исходного 1,4-бис-(ди-*н*.-гексилоксиборил)бутана с т. кип. 195−203° С (2 Торр), n^{20}_D 1.4415.

1-(Бут-3-ен-1-ил)-боролан (**2**). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 21 г (0.87 моля) магния и 105 г (0.78 моля) 4-бромбут-1-ена в 500 мл эфира, прибавили 60 г (0.61 моля) свежеперегнанного 1-метоксиборолана. После окончания прибавления (2 ч) реакционную смесь дополнительно кипятили 5 ч. Выпавший осадок отфильтровали, из фильтрата отогнали растворитель, а остаток перегнали. Получили: 34.4 г (47%) 1-(бут-3-ен-1-ил)-боролана с т. кип. 59−61° С (32 Торр), n^{20}_D 1.4465. Найдено (%): С, 79.05; Н, 12.48; В, 8.89. $C_8H_{15}B$. Вычислено (%): С, 78.74; Н, 12.39; В, 8.87.

Гидроборирование 1-(бут-3-ен-1-ил)боролана. В раствор 9.1 г (0.075 моля) 1-(бут-3-ен-1-ил)-боролана в 30 мл эфира ввели при температуре −30° С диборан, полученный из 1.7 г $NaBH_4$ и 5 мл эфирата трехфтористого бора. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 15 ч. и после отгонки эфира окислили по ранее описанной методике. Получили: 1) 910 мл водорода; 2) 0.5 г (4.5%) *н*.-бутанола; 3) 12.0 г (89%) бутандиолов следующего состава: бутан-1,4-диол (96.9%), бутан-1,3-диол (3.1%).

1-Кротилборолан (**3**). К сесквикротилалюминийбромиду, приготовленному из 15.0 г (0.55 моля) алюминия и 92.0 г (0.68 моля) бромистого кротила в 50 мл абс. эфира прибавили по каплям за 2 ч 86.0 г (0.62 моля) 1-*н*.-бутоксиборолана, кипятили 3 ч, а затем отогнали фракцию, кипящую до 100° (10 Торр). После повторной перегонки на колонке Гемпеля с металлической насадкой получили 54,0 г (71%) 1-кротилборолана с т. кип 39−40° С (10 Торр), n^{20}_D 1.4776. Найдено (%): С, 78.98; Н, 12.40; В, 8.99. $C_8H_{15}B$. Вычислено (%): С, 78.74; Н, 12.39; В, 8.87.

Гидролиз 1-кротилборолана. К растору 5.5 г (0.045 моля) 1-кротилборолана в 5 мл тетрагидрофурана прибавили по каплям раствор 1.5 мл воды в 5 мл тетрагидрофурана, при этом выделилось 940 мл газа (94%) следующего состава: бут-1-ен (98%), транс-бут-2-ен (1.1%), цис-бут-2-ен (0,9%).

Гидроборирование 1-кротилборолана. В раствор 9.0 г (0.074 моля) 1-кротилборолана в 30 мл эфира при температуре −30° С ввели 0.02 моля диборана. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 15 ч, а

после отгонки растворителя окислили. Получили: 1) 1030 мл водорода, 2) 0.55 г (5%) *н*.-бутанола, 3) 11.3 г (85%) бутандиолов следующего состава: бутан-1,4-диол (48.7%), бутан-1,3-диол (37,8 %), бутан-1,2-диол (13.5%), бутан-2,3-диол (следы).

1,4-Бис-(диэтилтиоборил)бутан (**18**). Смесь 201.3 г 1,4-бис-(диметоксиборил)бутана и 258.0 г этилтиобората постепенно нагрели до 160° С, отгоняя в вакууме образующийся метилборат (129.5 г). Для более полной отгонки метилбората давление в конце реакции снижали до 60 Торр. При перегонке остатка получили 291.6 г (90.6%) эфира **18** с т. кип. 146−150° С (0.2 Торр). После двух перекристаллизаций из изопентана вещество имело т. пл. 42−44° С (лит. данные [263]: т. пл. 43−44,5° С).

1-Метил-2,7-бис-(метиламино)-1-аза-2,7-диборациклогептан (**19**). Через раствор 25,4 г (0.079 моля) тиоэфира **18** в 100 мл изопентана пропустили 12 г метиламина. Выделившийся в результате реакции меркаптан и растворитель отогнали в вакууме. При перегонке остатка получили 11.9 г (90%) амина **19** с т. кип. 60−65° С (2.5 Торр), d^{20}_4 0.9390; n^{20}_D 1.4933. Найдено (%): С, 49.87, 50.15; Н, 10.95; 11.18; В, 13.19, 12.96; N, 25.17, 25.25. $C_7H_{19}B_2N_3$. Вычислено (%): С, 50.37; Н, 11.48; В, 12.97; N, 25.18.

1,4-Ди-[бис-(диметиламино)борил]бутан (**21**). В трехгорлую колбу с термометром, вводом для азота и дефлегматором поместили 24.4 г (0.076 моля) тиоэфира **18** и пропустили 60 г диметиламина (порциями по 15 г) при 80° С, отгоняя образующийся этилмеркаптан. Для более полного протекания реакции после прибавления каждой порции амина летучие продукты удаляли в вакууме. После перегонки остатка получено 16.7 г (87%) соединения **21** с т. кип. 90−98° С (2 Торр). Перегнанное еще раз вещество имело т. кип. 80−81° С (0.1 Торр), d^{20}_4 0.8816, n^{20}_D 1.4750. Найдено (%): С, 56.74, 56.70; Н, 12.70; 12.65; В, 8.56, 8.30; N, 22.10, 22.38. $C_{12}H_{32}B_2N_4$. Вычислено (%): С, 56.73; Н, 12.70; В, 8.52; N, 22.05.

1,4-Бис-[диметиламино-(этилмеркапто)борил]бутан (**20а**). а) В раствор 44.8 г (0.14 моля) тиоэфира **18** в 100 мл эфира пропустили при комнатной температуре 12.6 г диметиламина. После этого этилмеркаптан и эфир отогнали,

остаток перегнали и получили 36.6 г (92%) соединения **20a** с т. кип. 134−138° С (2 Торр). d^{20}_4 0.9469, n^{20}_D 1.5100. Найдено (%): С, 50.09, 50.36; Н, 10.23; 10.50; N, 9.83, 9.69. $C_{12}H_{30}B_2N_2S_2$. Вычислено (%): С, 50.02; Н, 10.50; N, 9.72.

б) К 23.1 г (0.10 моля) 1,4-ди[бис(диметиламино)борил]бутана, нагретого до 130° С, прибавили этилмеркаптан (100 г) порциями по 25 г. Для более полного протекания реакции после прибавления каждой порции этилмеркаптана летучие продукты удаляли в вакууме. При перегонке остатка получили 21.9 г (83.6%) соединения **20a** с т. кип. 138−141° С (2.5 Торр).

1,4-Бис-[диэтиламино-(этилмеркапто)борил]бутан (**20b**). К раствору 48.6 г (0.15 моля) тиоэфира **18** в 100 мл эфира прибавили 22.0г (0.3 моля) диэтиламина. Этилмеркаптан и эфир отогнали, а остаток перегнали. Получили 49.1 г (95%) соединения **20b** с т. кип. 146−148° С (2 Торр). d^{20}_4 0.9317, n^{20}_D 1.5009. Найдено (%): С, 55.86, 56.02; Н, 10.96; 11.01; N, 8.02, 8.24. $C_{16}H_{38}B_2N_2S_2$. Вычислено (%): С, 55.82; Н, 11.13; N, 8.14.

1-Алкилбороланы, содержащие небольшое количество ⟩B−H группировок, получали взаимодействием смеси ди-(1-бороланил)бутанов **5-8** с триалкилборами в присутствии каталитических количеств тетраалкилдиборанов.

1-*н*.-Бутилборолан (**22a**). Смесь 28.5 г (0.15 моля) соединений **5-8**, 22 г (0.12 моля) три-*н*.-бутилборана и 0.5 г тетра-*н*.-бутилдиборана нагревали 3 ч при 100° С. В результате перегонки на колонке Гемпеля получили 40.8 г (91%) боролана **22a** с т. кип. 45.5−47.0° С (21 Торр), n^{20}_D 1.4337. (лит. данные: т. кип. 79.0−79.5° С (75 Торр) [264]).

1-*н*.-Гексилборолан (**22b**) получили аналогично. Выход **22b** составил 92.5%, т. кип. 89−90° С (18 Торр), d^{20}_4 0.7834, n^{20}_D 1.4405. Найдено (%):С, 79.33, 79.38; Н, 13.80; 13.98; В, 7.08, 7.27. $C_{10}H_{21}B$. Вычислено (%): С, 78.96; Н, 13.92; В, 7.11.

1-*н*.-Бутилборолан без ⟩B-H связи. К реактиву Гриньяра, полученному из 216.5 г (1.0 моля) 1,4-дибромбутана и 50 г (2.1 моля) Mg в 1.200 мл абс. эфира прибавили при перемешивании 122.0 г (0.94 моля) $BuB(OMe)_2$, затем нагревали при кипении 2 ч и оставили на ночь. Выпавший осадок отфильтровали,

фильтрат упарили и при перегонке остатка на колонке Гемпеля получили 37.5 г (32%) боролана **22a** с т. кип. 34−35° С (8.5 Торр), n^{20}_D 1.4330. Через 1 месяц стояния при комнатной температуре его n^{20}_D увеличился до 1.4430, а через 2 месяца n^{20}_D составил 1.4460. В масс-спектре этого образца помимо пика молекулярного иона, m/z: 123 и 124 $[M]^+$, обнаружены пики ионов m/z: 248, 247, 246 $[2M]^+$, 233, 232, 231 $[2M\text{-}Me]^+$, 219, 218, 217 $[2M\text{-}Et]^+$, 205, 204, 203 $[2M\text{-}Pr]^+$, 191,190, 189 $[2M\text{-}Bu]^+$, и др.

Пиридинат 1-*н*.-бутилборолана (**22a · Py**) получали смешением **22a** с пиридином и последующей перегонкой (выход 93%), т. кип. 80−82° С (4.5 Торр), d^{20}_4 0.9303, n^{20}_D 1.5205. Найдено (%): С, 77.11; Н, 10.95; В, 5.44; N, 7.21. Мол. вес. 201. $C_{13}H_{22}BN$. Вычислено (%): С, 76.85; Н, 10.92; В, 5.33; N, 6.90. Мол. вес 203.14.

Пиридинат 1-н.-гексилборолана (**22b · Py**). Выход 92%. т. кип. 83−84° С (0.025 Торр), d^{20}_4 0.9212, n^{20}_D 1.5152. Найдено (%): С, 78.25; Н, 11.35; В, 4.60; N, 6.05. Мол. вес. 226.$C_{15}H_{26}BN$. Вычислено (%): С, 77.92; Н, 11.34; В, 4.68; N, 6.06. Мол. вес 231.2.

5.2. Бромирование 1-алкилбораланов. Синтез δ-замещённых бутилборанов.

Бромирование 1-*н*.-бутилборолана, не содержащего >В−Н групп.

а) К раствору 33.4 г (0.29 моля) 1-*н*.-бутилборолана (здесь и далее применялись только свежеперегнанные 1-алкилбороланы), в 150 мл абсолютного бензола прибавили за 45 мин. при +5° С раствор 45.7 г (0.29 моля) брома в 120 мл бензола, затем подняли температуру до комнатной и оставили на ночь (через 3−4 ч окраска брома исчезает). Прибавили при охлаждении 23.5 г пиридина (предварительно определив содержание в реакционной массе иона Br^-) в 50 мл бензола, а затем 30 мл абсолютного метанола и 500 мл изопентана. Py · HBr (46.2 г) отфильтровали, растворители отогнали в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегнали. Получили:

1) 3.6 г ди-*н*.-бутил(метокси)борана, т. кип. 52−58° С (8 Торр), n^{20}_D 1.4260 (по данным ЯМР-^{11}В содержится небольшая примесь алкил(диметокси)борана, очевидно, δ-бромбутил(диметокси)борана (**28**);

2) 35.6 г (56%) δ-бромбутил(н.-бутил)метоксиборана (**24а**), т. кип. 80−85° С (3 Торр), n^{20}_D 1.4580. После повторной перегонки эфир **24а** имеет: т. кип. 77−79° С (2.5 Торр), n^{20}_D 1.4580. Найдено (%): С, 46.34; Н, 8.59; В, 4.69; Br, 34, 32. Мол. вес. 231. $C_9H_{20}BBrO$. Вычислено (%): С, 46.00; Н, 8.58; В, 4.60; Br, 34.01. Мол. вес 235.1. ИК-спектр (CCl_4, *ν*/см$^{-1}$): 1370 (В−О). Спектр ЯМР ^{1}Н ($CDCl_3$, δ., м.д.): 0.6-2.0 (м, CH_2+Me); 3.33 (т, CH_2Br); 3.63 (с, OMe). Спектр ЯМР ^{11}В (C_6H_6, δ., м.д.): − 53.1.

3) 2.7 г вещества с т. кип. 190−193° С (3 Торр), n^{20}_D 1.500 и 3 г остатка, которые не исследовались.

б) К раствору 28.9 г (0.23 моля) 1-*н*.-бутилборолана в 130 мл бензола прибавили в течение 45 мин. 38.9 г (0.24 моля) брома в 75 мл бензола, при этом температура смеси поднялась до 60 ÷ 80°, кипятили 2 ч (при этом выделяется 29 мл бутана и 20 мл бутенов), добавили 22.2 г пиридина в 50 мл бензола, а затем 20 мл метанола, оставили на ночь, прибавили 500 мл изопентана, осадок (40,3 г) отфильтровали и при перегонке получили:

1) 13.4 г Bu_2BOMe, т. кип. 70−75° С (20 Торр), n^{20}_D 1.4225 (по данным ЯМР ^{11}В имеется небольшая примесь алкил(диметокси)борана).

2) 14.2 г (26%) не совсем чистого эфира **24а**, т. кип. 78−85° С (3 Торр), n^{20}_D 1.4575 и 4 г остатка. Кроме того, получили в небольших количествах $BuB(OMe)_2$ и эфира **28**.

<u>Бромирование 1-*н*.-бутилборолана, содержащего следы >В−Н групп.</u>

а) К 44.1 г (0.36 моля) 1-*н*.-бутилборолана в 175 мл бензола прибавили за 50 мин. при 0 ÷ +5° С раствор 60.5 г брома в 150 мл бензола, перемешивали при этой температуре еще 30 мин., а затем постепенно подняли температуру до комнатной (за это время окраска раствора в значительной степени ослабла), перемешивали еще 3−3.5 ч (до полного исчезновения окраски брома). Затем добавили 32 г пиридина в 20 мл бензола, 20 мл метанола и 500 мл изопентана, осадок (59.8 г) отфильтровали и при перегонке выделили 41.2 г (49%) δ-бромбутил(н.-бутил)метоксиборана (**24а**), т. кип. 83−88° С (3.5 Торр), n^{20}_D 1.4578. Кроме того, выделили в небольших количествах $BuB(OMe)_2$, Bu_2BOMe и эфир **28**.

б) Аналогично предыдущему опыту 56.7 г (0.35 моля) брома в 100 мл бензола прибавили за 50 мин. к раствору 41.8 г (0.38 моля) 1-н.-бутилборолана в 130 мл бензола, кипятили 2 ч, добавили 33 мл пиридина, затем 20 мл метанола и 500 мл изопентана, отфильтровали 65.3 г осадка и получили:

1) 6.4 г $BuB(OMe)_2$, т. кип. 49−54° С (38 Торр), n^{20}_D 1.3970 (лит. данные [142]: т. кип. 45−47° С (при 32.5 Торр), n^{20}_D 1.3950 и не совсем чистые эфиры;

2) 17.4 г Bu_2BOMe, т. кип. 60−65° С (10 Торр), n^{20}_D 1.4200 (лит. данные [142]: т. кип. 55−57° С (8 Торр), n^{20}_D 1.4150;

3) 3,3 г эфира **28**, т. кип. 70−75° С (38 Торр), n^{20}_D 1.4583;

4) 8.6 г (10.9%) эфира **24a**, т. кип. 69−77° С (1 Торр), n^{20}_D 1.4570.

Бромирование 1-*н*.-бутилборолана, содержащего следы >B−H групп пиридин-дибромидом. К раствору 24.8 г (0.2 моля) 1-*н*.-бутилборолана в 300 мл бензола прибавили в течение 40 мин. 49.8 г (0.21 моля) свежеприготовленного пиридин-дибромида и оставили на ночь. На следующий день реакционную массу кипятили 3 ч, добавили 10 мл метанола, бензол отогнали в вакууме водоструйного насоса, к остатку добавили 500 мл изопентана, осадок (33 г) отфильтровали и при перегонке получили 38.5 г (82%) эфира **24a**, т. кип. 61−65° С (0.5 Торр), n^{20}_D 1.4570.

Бромирование пиридината 1-*н*.-бутилборолана (**26**). К раствору 136.4 г (0.63 моля) пиридината 1-*н*.-бутилборолана в 150 мл бензола прибавили в течение 1 ч при непрерывном перемешивании 108.5 г (0.68 моля) брома в 150 м бензола, затем кипятили 4 ч, охладили, добавили 35 мл метанола, а затем 500 мл изопентана, осадок (107.1 г) отфильтровали, растворители отогнали в вакууме, а остаток перегнали на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой и получили 146.8 г. (93%) эфира **24a**, т. кип. 81−85° С (3 Торр), n^{20}_D 1.4580.

Аналогично с выходом 90.3 % получили этиловый эфир **24b**, т. кип. 59−61° С (0.1 Торр), d^{20}_4 1.0807, n^{20}_D 1.4542. Найдено (%): С, 48.40; Н, 8.83; В, 4.27; Br, 31,67. Мол. вес 243. $C_{10}H_{22}BrO$. Вычислено (%): С, 48.24; Н, 8.91; В, 4.34; Br, 32.09. Мол. вес 249.

Переэтерефикацией метилового эфира **24a** *н*.-бутанолом получили с выходом 98.8% *н*.-бутиловый эфир **24c**, т. кип. 70−72° С (0.025 Торр), d^{20}_4

1.0532, n^{20}_D 1.4550. Найдено (%): C, 52.23; H, 9.49; B, 3.57; Br, 29,26. Мол. вес 269. $C_{12}H_{26}BBrO$. Вычислено (%): C, 52.02; H, 9.16; B, 3.90; Br, 28.84. Мол. вес 277.05.

Бромирование пиридината 1-*н*.-гексилборолана (**22b · Py**). Аналогично предыдущему опыту из 79.0 г (0.34 моля) пиридината 1-н.-гексилборолана и 58.0 г (0.36 моля) брома получили 72.7 г (81.6%) δ-бромбутил(н.-гексил)метоксиборана (**27**), т. кип. 78−81° C (0.008 Торр), d^{20}_4 1.0738, n^{20}_D 1.4579. Найдено (%): C, 50.16; H, 9.19; B, 4.24; Br, 30,92. Мол. вес 256. $C_{11}H_{24}BBrO$. Вычислено (%): C, 50.23; H, 9.20; B, 4.11; Br, 30.37. Мол. вес 263.02.

Взаимодействие δ-бромбутил-(*н*.-бутил)метоксиборана с бензойной кислотой. К 15 г бензойной кислоты прибавили 6.3 г (0.027 моля) эфира **24a** и постепенно нагрели до 150−170° C, при этом выделилось 430 мл (71.5%) *н*.-бутана и отогналась фракция с т. кип. 60−110° C, которую промыли 5% раствором $NaHCO_3$, водой и выделили 3.1 г (84%) хроматографически чистого 1-*н*.-бутилбромида.

δ-Бромбутил-(диметокси)боран (**28**). а) В смесь 64.1 г (0.27 моля) δ-бромбутил(*н*.-бутил)метоксиборана и 16.5 г (0.16 моля) метилбората пропустили диборан, полученный из 1.8 г. $NaBH_4$, затем нагрели реакционную смесь на кипящей водяной бане (1.5 ч), отгоняя на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой образующийся $BuB(OMe)_2$ (30.8 г) в вакууме 20−10 Торр. К остатку (44.3 г, n^{20}_D 1.4925) добавили 55.2 г метилбората, пропустили еще диборан, из 1.8 г $NaBH_4$, кипятили ~6 ч, прибавили 15 мл метанола (для разрушения >B−H связей) и при перегонке получили 43.2 г (76%) эфира **28**, т. кип. 49−51.5° C (4 Торр), d^{20}_4 1.2542, n^{20}_D 1.4510. Найдено (%): C, 34.84; H, 7.05; B, 5.31; Br, 38,34. Мол. вес. 202. $C_6H_{14}BBrO_2$. Вычислено (%): C, 34.49; H, 6.75; B, 5.18; Br, 38.26. Мол. вес 208.9. ИК-спектр (CCl_4, ν/см$^{-1}$): 1340 (B−O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.5-2.1 (м, CH_2); 3.32 (т, CH_2Br); 3.47 (с, MeO). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д.): − 30.3.

б) В раствор 65.6 г (0.28 моля) эфира **24a** и 100 мл метилбората пропустили диборан, полученный из 3.4 г $NaBH_4$. Реакционную смесь кипятили 6 ч (до

повышения температуры кипения смеси), добавили 30 мл метанола и при перегонке выделили: 1) 29.0 г $BuB(OMe)_2$, т. кип. 30−32° С (21 Торр), n^{20}_D 1.3945. 2) 45.4 г (77,5%) эфира **28**, т. кип. 74−77° С (7.5 Торр), n^{20}_D 1.4512. К промежуточным фракциям и остатку добавили 30 мл метилбората, пропустили диборан (из 1.1 г $NaBH_4$) и повторили вышеописанную операцию; получили еще 6.1 г эфира **28**. Общий выход соединения **28** составил 51.5 г (88.5%).

Ди-(δ-бромбутил)метоксиборан (**29**). а) Смесь 71.2 г (0.34 моля) эфира **28**, 77.5 г (0.33 моля) эфира **24а** и 8.6 мл тетра-*н*.-бутилдиборана нагревали в вакууме 25−10 Торр, отгоняя на колонке Гемпеля $BuB(OMe)_2$ [31.8 г (72%)], к остатку добавили 30 мл метанола и при перегонке получили 53.8 г (52%) эфира **29**, т. кип. 97−102° С (0.05 Торр), n^{20}_D 1.4908. Все промежуточные фракции и остаток объединили, добавили 12 мл метилбората, 2 мл тетра-*н*.-бутилдиборана и нагрели полученную смесь на кипящей водяной бане в течение 3 ч, а затем повторили вышеописанную операцию. Общий выход соединения **29** составил 89.0 г (86%). После повторной перегонки эфир **29** имел т. кип. 98.5−99.0° С (0.05 Торр), d^{20}_4 1.4053, n^{20}_D 1.4942. Найдено (%): С, 34.50; Н, 6.04; В, 3.51; Br, 50,59. Мол. вес 299. $C_9H_{19}BBr_2O$. Вычислено (%): С, 34.44; Н, 6.10; В, 3.44; Br, 50.92. Мол. вес 313.85. ИК-спектр (CCl_4, ν/см$^{-1}$): 1360 (В−О). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.6-2.1 (м, CH_2); 3.35 (т, CH_2Br); 3.64 (с, MeO). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д.): − 50.2.

б) Смесь 9.7 г (0.023 моля) три(δ-бромбутил)борана (**30**), 6.1 г. (0.029 моля) эфира **28** и 0.6 мл тетра-н.-бутилдиборана оставили на 5 сут. при комнатной температуре, затем добавили 5 мл метанола и при перегонке выделили 11.1 г (76.7%) эфира **29**, т. кип. 97−100° С (0.05 Торр), n^{20}_D 1.4940.

Три-(δ-бромбутил)боран (**30**). В двугорлую колбу, снабженную колонкой Гемпеля, поместили 38,5 г (0.12 моля) эфира **29** и 1 мл тетра-*н*.-бутилдиборана и нагревали полученную смесь в вакууме 0.1 Торр, отгоняя 11.6 г (91%) эфира **28**. К остатку добавили 3 мл метанола и при перегонке получили 21.6 г (84.5%) три-(δ-бромбутил)борана (**30**), т. кип. 158−160° С (0.03 Торр), d^{20}_4 1.4962, n^{20}_D 1.5172. Найдено (%): С, 34.47; Н, 5.86; В, 2.61; Br, 56,96. Мол. вес 407.

$C_{12}H_{24}BBr_3$. Вычислено (%): C, 34.41; H, 5.78; B, 2.58; Br, 57.24. Мол. вес 418.84. Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ., м.д.): − 88.0 (+60° C).

н.-Бутил-(δ-метоксибутил)метоксиборан (**31**). К метанольному раствору MeONa, полученному из 5.25 г (0.23 моля) Na и 163.0 г MeOH прибавили при ~20°C за 1 ч 55.4 г (0.23 моля) эфира **24a** и оставили на 24 ч. Метанол отогнали в вакууме, осадок промыли 200 мл изопентана и из фильтрата перегонкой выделили 26.3 г (63%) эфира **31**, т. кип. 87−89° C (8 Торр), d^{20}_4 0.8473, n^{20}_D 1.4244. Найдено (%): C, 64.43; H, 12.53; B, 5.89. Мол. вес 182. $C_{10}H_{23}BO_2$. Вычислено (%): C, 64.54; H, 12.46; B, 5.80. Мол. вес 186,1.

4-Метоксибутанол. К 13.3 г (0.07 моля) метилового эфира **31** прибавили 50 мл 10% водного раствора KOH и окислили при 4 ÷ 10° C 20 мл 30% H_2O_2. Через 3 ч реакционную массу насытили K_2CO_3, экстрагировали эфиром и в результате перегонки получили 6.4 г (87%) хроматографически чистого 4-метоксибутанола, т. кип. 66−67° C (9 Торр), n^{20}_D 1.4208.

Взаимодействие δ-бромбутил-(*н*.-бутил)метоксиборана с водным раствором KOH. К 106.1 г (0.40 моля) эфира **24a** прибавили 172 г 20% водного раствора KOH, при этом происходит растворение эфира; образовавшийся раствор оставили на ночь (за это время реакция протекает на ~75%). Для завершения гидролиза реакционную массу нагревали ~2 ч при 70−80° C, следя за ходом реакции по образованию KBr (титрование $AgNO_3$). Реакционную массу подкислили разб. H_2SO_4, экстрагировали изопентаном, растворитель удалили в вакууме, а из остатка* (76.6 г, n^{20}_D 1.4350) фракционированной перегонкой на колонке Гемпеля с металлической насадкой выделили:

1) 29.7 г. (47%) 2-*н*.-бутил-1,2-оксаборинана (**32a**), т. кип. 48−51° C (9 Торр), d^{20}_4 0.8523, n^{20}_D 1.4338. Найдено (%): C, 68.54; H, 12.04; B, 7.38. Мол. вес 141.5. $C_8H_{17}BBO$. Вычислено (%): C, 68.64; H, 12.21; B, 7.71. Мол. вес 140.04.

---

* 5 г остатка в 6,4 мл 5N водного NaOH окислили 10 мл 30% H_2O_2, насытили K_2CO_3 и экстрагировали ТГФ. По данным ГЖХ в ТГФ растворе содержится 2,2 г н.-бутанола, 1,41 г 4-метоксибутанола и 0,97 г бутан-1,4-диола. Соотношение 4-метоксибутанола к бутан-1,4-диолу составляет 56 : 44.

2) 30.8 г (42%) ди-(*н*.-бутил-δ-метоксибутилборил)оксида (**33**), т. кип. 135−137° С (3 Торр), n^{20}_D 1.4380. Найдено (%): С, 66.04; Н, 12.26; В, 6.40. $C_{18}H_{40}B_2O_3$. Вычислено (%): С, 66.28; Н, 12.36; В, 6.63.

Ди-(δ-бромбутил-*н*.-бутилборил)оксид (**38**). К раствору 70.4 г (0.35 моля) пиридината 1-н-бутилборолана в 100 мл бензола прибавили за 1 ч 57.0 г (0.35 моля) брома в 100 мл бензола и оставили на ночь. Затем смесь кипятили 3 ч, охладили до ~20° С, прибавили 100 мл воды и 0,5 л изопентана. Органический слой отделили, промыли водой, растворитель отогнали. Перегонкой остатка выделили 59.6 г (81%) оксида **38**, т. кип. 181−188° С (4 Торр), d^{20}_4 1.1672, n^{20}_D 1.4735. Найдено (%): С, 45.26; Н, 8.11; В, 5.07; Br, 37.75. $C_{16}H_{34}B_2Br_2O$. Вычислено (%): С, 45.23; Н, 8.07; В, 5.09; Br, 37.61%.

5.3. Получение 1,2-оксаборинанов, 1,2-азаборинанов и 8-диалкиламинобутилборанов.

2-*н*.-Бутил-1,2-оксаборинан (**32a**). а) К 23.7 г (0.056 моля) оксида **38** прибавили 57.0 г 20%-ного водного раствора КОН и нагревали 2 ч при 70−80° С, затем подкислили разб. H_2SO_4, экстрагировали изопентаном. Из органического слоя выделили 13.2 г (85%) оксаборинана **32a**, т. кип. 70−73° (24 Торр), n^{20}_D 1.4345.

б) К раствору 35.4 г (0.28 моля) свежеперегнанного 1-*н*.-бутилборолана в 100 мл бензола прибавили по каплям 22.7 г (0.29 моля) пиридина в 50 мл бензола, а затем за 1 ч 47 г (0.29 моля) брома в 100 мл бензола и оставили на ночь. На следующий день кипятили 2−3 ч, охладили до ~20° С, добавили 50 мл воды, органический слой отделили, растворитель отогнали в вакууме и к остатку добавили 100 г 20%-ного КОН, нагревали 2.5 ч при 70−80° С, подкислили разб. H_2SO_4, проэкстрагировали изопентаном. Перегонкой выделили 32.1 г (80.5%) **32a**, т. кип. 69−73° С (24 Торр), n^{20}_D 1.4345.

2-*н*.-Гексил-1,2-оксаборинан (**32b**). Аналогично предыдущему опыту б) из 122 г. (0.8 моля) 1-н. гексилборолана, 65 мл пиридина, 129,5 г брома и 300 мл 20%-ного КОН получили 97.3 г (72,3%) **32b**, т. кип. 80−83° С (4 Торр), d^{20}_4 0.8483, n^{20}_D 1.4396. Найдено (%): С, 71.78; Н, 12.76; В, 6.25. Мол. вес 168.5.

$C_{10}H_{22}BO$. Вычислено (%): C, 71.40; H, 12.57; B, 6.42. Мол. вес 169.1.

Окисление 2-*н*.-бутил-1,2-оксаборинана (**32а**). К 21.7 г (0.15 моля) **32а** в 50 мл 20%-ного КОН прибавили по каплям при 0÷5° С 45 мл ~25%-ной H_2O_2 и оставили на ночь, затем экстрагировали эфиром и органический слой отделили. Перегонкой выделили 9.1 г (82%) н.-бутанола, т. кип. 116−119° С, n^{20}_D 1.3995, а водный слой насытили K_2CO_3 и экстрагировали ТГФ. Из ТГФ-экстракта перегонкой выделили 10.9 г (81%) хроматографически чистого бутан-1,4-диола, т. кип. 101−103° С (3 Торр), n^{20}_D 1.4455.

δ–Бромбутил-(дигидрокси)боран. 69.2 г (0.33 моля) δ-бромбутил(диметокси)борана и 250 мл воды энергично встряхивали до образования белого осадка и оставили на ночь. Образовавшуюся кислоту отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме. Получили 52.3 г (87%) δ–бромбутил-(дигидрокси)борана, т. кип. 84−85° С (из бензола−гексана). Найдено (%): C, 25.59; H, 5.60; B, 6.06; Br, 43.70. $C_4H_{10}BBrO_2$. Вычислено (%): C, 25.56; H, 5.57; B, 5.98; Br, 44,18.

2-Гидрокси-1,2-оксаборинан (**40**). 54.3 г (0.30 моля) δ–бромбутил-(дигидрокси)борана и 250 г 10%-ного КОН нагревали 2−3 ч при 60−90° С, подкислили разб. H_2SO_4, экстрагировали эфиром, растворитель упарили в вакууме водоструйного насоса. В остатке получили 28,1 г (94,5%) **40** в виде густой жидкости, которая может быть перегнана в вакууме масляного насоса, но при этом претерпевает в значительной степени дегидратацию, превращаясь в ангидрид. Так, при перегонке остатка на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой получили 8.2 г боринана **40**, т. кип. 35−40° С (3 Торр), n^{20}_D 1.4455. Аналитически чистый образец имеет т. кип. 36−37° С (3 Торр), n^{20}_D 1.4460.
Найдено (%): C, 47.76; H, 8.88; B, 10.62. Мол. вес 128. $C_4H_9BO_2$. Вычислено (%): C, 48.07; H, 9.08; B, 10.83. Мол. вес 99,93. Кроме того, получили 4.4 г ди-(1,2-оксаборолан-2-ил)оксида, т. кип. 90−93° С (3 Торр). Найдено (%): C, 52.91; H, 8.76; B, 11.87. $C_8H_{16}B_2O_3$. Вычислено (%): C, 52.83; H, 8.77; B, 11.90.
При последующих перегонках соединение **40** полностью превращается в оксид.

2-*н*.-Бутокси-1,2-оксаборинан (**41**). К 60.2 г (0.33 моля) δ-бромбутил-(дигидрокси)борана прибавили 120 г 20%-ного КОН и оставили на ночь, затем

нагревали 2.5 ч при 60−90° С, охладили до ~20° С, подкислили разб. H_2SO_4, экстрагировали эфиром, эфир отогнали, к остатку прибавили 23.8 г н.бутилового спирта и 100 мл бензола, отделили образующуюся при этерификации воду (4.2 мл) с применением насадки Дина − Старка. Перегонкой на колонке Гемпеля с металлической насадкой получили 34.6 г (68%) соединения **41**, т. кип. 59−61° С (8 Торр), n^{20}_D 1.4307. Найдено (%): С, 61.61; Н, 10.88; В, 6.79. $C_8H_{17}BO_2$. Вычислено (%): С, 61.55; Н, 10.98; В, 6.93.

н.-Бутил-(δ-хлорбутил)-хлорборан (**39**). К 27.6 г (0.197моля) **32а** прибавили 41.0 г (0.197 моля) PCl_5, нагревали 0,5 ч при 70° С, отгоняя образующийся $POCl_3$ в вакууме 7 Торр. Из остатка перегонкой на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой получили 36.8 г (96%) хлорборана (**39**), т. кип. 64.0−64.5° С (2 Торр), d^{20}_4 0.9876, n^{20}_D 1.4501. Найдено (%):С, 49.43; Н, 8.78; В, 5.34; Cl, 36.27. Мол. вес 189. $C_8H_{17}BCl_2$. Вычислено (%): С, 49.43; Н, 8.79; В, 5.55; Cl, 36.37. Мол. вес 195.1.

н.-Бутил-ди-(*н*.-бутиламино)боран. К смеси 51.8 г (0.4 моля) $BuB(OMe)_2$, 18.3 г (0.8 моля) Na и 87 г (0.84 моля) метилбората постепенно прибавили 50.2 г (0.9 моля) н-бутиламина. После того как выделение водорода резко замедлилось, реакционную массу нагревали до кипения 2−3 часа (до полного прекращения выделения водорода). Оставшийся Na (6.9 г) извлекли, избыток н-бутиламина отогнали, к остатку прибавили 300 мл изопентана, осадок отфильтровали и из фильтрата в результат фракционной перегонки выделили 46.9 г (55.5%) *н*.-бутил-ди-(*н*.-бутиламино)борана, т. кип. 79−82° С (3 Торр), n^{20}_D 1.4395.

δ-Бромбутил-(*н*.-бутиламино)н-бутилборан (**42**). В двухгорлую колбу, снабженную колонкой Гемпеля со стеклянной насадкой поместили 36.4 (0.18 моля) *н*.-бутил-ди-(*н*.-бутиламино)борана, 80.6 г (0.34 моля) эфира **24а** и постепенно нагревали вначале при 45° С, а под конец до 100° С в вакууме 11-12 Торр, при этом отогналось 21.1. (94%) $BuB(OMe)_2$. При перегонке остатка выделили 90.8 (95%) амина **42**. Физико-химические константы и анализы синтезированных соединений **42-44, 49, 50а-с,** а также **51-53** приведены в табл. 15.

Таблица 15. Физико-химические свойства соединений $X(CH_2)_4B(Y)Bu^n$ (**42-44, 49-53**).

№ соединения	X	Y	Т.кип. °C (Торр)	d^{20}_4	n^{20}_D	M		Найдено, % / Вычислено, %					Брутто-формула
						Найдено	Вычислено	C	H	B	Br	N	
42	Br	$NHBu^n$	100-100.5 (2.5)	1.0360	1.4673	269	276.14	52.28/52.19	9.79/9.85	3.92/3.92	28.97/29.31	5.34/5.10	$C_{12}H_{27}BBrN$
43	Br	NHMe	82.5-85.5 (3.0)	–	1.4710	228	233.80	46.40/46.15	9.17/9.06	4.93/4.61	34.72/34.14	5.85/6.00	$C_9H_{21}BBrN$
44	Br	NEt_2	105.5-106.5 (2.5)	1.0429	1.4678	275	276.14	52.31/52.19	9.96/9.85	3.87/3.92	29.32/29.31	5.12/5.10	$C_{12}H_{27}BBrN$
49	NMe_2	OMe	70-72 (2.0)	0.9037	1.4498	197	199.14	66.69/66.35	13.24/13.16	5.44/5.43	–	6.29/6.17	$C_{11}H_{26}BNO$
50a	NEt_2	OMe	65-67 (1.0)	0.8524	1.4485	225	227.21	68.72/68.72	13.18/13.31	4.85/4.76	–	5.34/5.10	$C_{13}H_{30}BNO$
50b	NEt_2	OEt	73.0-74.5 (0.025)	0.83.81	1.4440	233	241.23	69.73/69.71	13.23/13.37	4.32/4.48	–	6.05/5.81	$C_{14}H_{32}BBrN$

Таблица 15. Физико-химические свойства соединений $X(CH_2)_4B(Y)Bu^n$ (**42-44, 49-53**) (продолжение).

№ соединения	X	Y	Т.кип. °C (Торр)	d^{20}_4	n^{20}_D	M		Найдено, % / Вычислено, %					Брутто-формула
						Найдено	Вычислено	C	H	B	Br	N	
50c	NEt_2	OBu^n	83-84 (0.025)	0.8379	1.4451	261	269.30	71.32 / 71.36	13.48 / 13.48	4.06 / 4.02	–	5.51 / 5.20	$C_{16}H_{36}BNO$
51	NEt_2	Bu^n	115.5-117.0 (0.06)	0.8742	1.4778	250	253.30	75.20 / 75.87	14.50 / 14.33	4.28 / 4.27	–	5.59 / 5.53	$C_{16}H_{36}BN$
52	NEt_2	SEt	100-101.5 (0.025)	0.9477	1.5076	248	257.30	65.19 / 65.35	12.47 / 12.54	(S 12.48 / 12.46)		5.56 / 5.45	$C_{14}H_{32}BNS$
53	NEt_2	SBu^n	108-110 (0.025)	0.9391	1.4938	279	285.30	67.72 / 67.35	12.79 / 12.72	(S 11.59 / 11.23)		5.06 / 4.91	$C_{16}H_{36}BNS$

Аналогично из эфира **24а**, ди-*н*.-бутил-(метиламино)борана, трис-(диэтиламино)борана получены соответствующие δ-бромбутил-(*н*.-бутил)метиламиноборан (**43**), выход 91% и δ-бромбутил-(*н*.-бутил)диэтиламиноборан (**44**), выход 89%.

Взаимодействие пиридината бром-δ-бромбутил-(*н*.-бутил)борана (**23** · **Ру**) с диэтиламином. К 62 г (0.31 моля) пиридината 1-*н*.-бутилборолана в 100 мл бензола прибавили за 1 ч 50.2 (0.31 моля) Br_2 в 75 мл бензола, нагревали 2 ч, прибавили 23.4 г. (0.32 моля) диэтиламина в 75 мл бензола, кипятили реакционную массу 1 ч, затем прибавили 500 мл изопентана. Осадок (87.3 г) отфильтровали, а из фильтрата перегонкой выделили 32.1 (38%) δ-бромбутил-(*н*.-бутил)диэтиламиноборана (**44**) с т. кип. 97−102° С (2.5 Торр), n^{20}_D 1.4679. 27.0 г осадка кипятили 2 ч со 100 мл диэтиламина, оставшийся осадок (19.1 г) отфильтровали и перегонкой выделили 5.1 г вещества с т. кип. 104−110° С (3.5 Торр), n^{20}_D 1.4575 представляющего, по-видимому, смесь соединений **44** и **46**. Найдено (%): С, 63.47; Н, 12.65; В, 5.26; Br, 11,86, N 8.57.

1,2-Ди-*н*.-бутил-1.2-азаборинан (**48с**). а) Смешали 46.7 г (0.17 моля) аминоборана **42** с 145 мл н.-бутиламина, при этом через некоторое время смесь разогрелась и закипела, затем нагревали 3 ч при 130−160° С в вакууме 2 Торр, при этом отогналось 30.7 г азаборинана **48с**. Остаток из перегонной колбы промыли гексаном и из фильтрата выделили еще 1.9 г соединения **48с**. Общий выход **48с** составил 32.6 г (96%), т. кип. 60−62° С (2 Торр), d^{20}_4 0.8315, n^{20}_D 1.4568. Найдено (%): С, 73.60; Н, 13.17; В, 5.85; N, 7.35. Мол. вес 196. $C_{12}H_{26}BN$. Вычислено (%): С, 73.62; Н, 13.42; В, 5.54; N, 7.21. Мол. вес 195.16.

б) К 27.1 г (0.12 моля) эфира **24а** прибавили 90 мл н-$BuNH_2$, при этом реакционная масса сильно разогревается и закипает, затем кипятили 3 ч, избыток $BuNH_2$ отогнали в вакууме, а остаток нагревали при 130−160° С в вакууме 2.5 Торр, при этом получили 19.8 (89%) азаборинана **48с**.

2-*н*.-Бутил-1-*н*.-пропил-1,2-азаборинан (**48b**) получали аналогично предыдущему опыту (б). Из 79.3 (0.34 моля) эфира **24a** и н.-$PrNH_2$ получили 52.3 г (85%) соединения **48b**.

2-*н*.-Бутил-1-этил-1,2-азаборинан (**48a**). В трехгорлую колбу, снабженную термометром, барботером и обратным холодильником типа «холодный палец», охлаждаемый с помощью твердой CO_2, поместили 31.8 г (0.13 моля) эфира **24a** в 50 мл бензола и пропустли за 2.5 ч 44.8 г (0.99 моля) этиламина. При этом реакционная масса разогрелась до ~75° С, оставили на ночь. Затем нагревали 1.5 часа при 60° С, бензол и избыток $EtNH_2$ отогнали в вакууме, осадок промыли изопентаном (300 мл) и нагревали при 100-150° С в вакууме 4 Торр, при этом отогналось 18.4 г (85%) азаборинана **48a**.

н.-Бутил-(δ-диметиламинобутил)метоксиборан (**49**). В раствор 119.5 г (0.51 моля) эфира **24a** в 80 мл бензола пропускали в течение 3.5 ч 61.5 г диметиламина, при этом смесь разогрелась до ~50° С и выпал $Me_2NH{\cdot}HBr$, который отфильтровали, промыли 200 мл бензола и вновь в раствор пропустили еще 23.0 г диметиламина. В результате двух таких операций выделялось 63.2 г (98.8%) $Me_2NH{\cdot}HBr$. При перегонке остатка получили 92.4 г (91.5%) соединений **49**. ИК-спектр ($CHCl_3$, ν/см$^{-1}$): 1105 (B−O координационная). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ., м.д.): 0.8-1.7 (м, CH_3 и CH_2-группы); 2.33 (с, MeN); 2.7 (т, CH_2N), 3.22 (с, OMe). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ., м.д.): − 8.0.

н.-Бутил-(δ-диэтиламинобутил)метоксиборан (**50a**). Смесь 107.3 г (0.46 моля) эфира **24a** и 86.6 г (1.19 моля) диэтиламина оставили на 3 дня при ~20° С, осадок (19.6 г $Et_2NH{\cdot}HBr$) отфильтровали, к фильтрату добавили еще 16.7 г Et_2NH и реакционную массу кипятили 4 ч, осадок отфильтровали и эту операцию повторили еще несколько раз, пока не выделилось 69.5 г (99%) $Et_2NH{\cdot}HBr$. При перегонке остатка получили 93.8 г (91%) соединения **50a**, т. кип. 65−67° С (1 Торр), d^{20}_4 0.8524, n^{20}_D 1.4485.

ИК-спектр ($CHCl_3$, ν/см$^{-1}$): 1360 (B−O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ., м.д.): 0.5-1.6 (м, CH_2 и CH_3 группы); 2.36 и 2.44 (т, к, CH_2N); 3.51 (с, MeO). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ., м.д.): − 46.5.

н.-Бутил-(δ-диэтиламинобутил)этоксиборан (**50b**) получили аналогично **50a** из эфира **24b** и Et_2NH. Выход 90%.

н.-Бутил-(н.-бутокси)δ-диэтиламинобутилборан (**50c**) получили аналогично из эфира **24c** и диэтиламина. Выход 91%.

4-Диэтиламинобутан-1-ол. К 9.2 г (0.04 моля) соединения **50a** в 17 мл 10% NaOH прибавили по каплям 12.6 мл 30% H_2O_2, оставили на ночь, насытили поташом, экстрагировали эфиром и при перегонке выделили: 5.4 г (92.3%) 4-диэтиламинобутан-1-ола, т. кип. 90−92° C (7 Торр), n^{20}_D 1.4470 {литературные данные [265, 266]: т. кип. 90−92° C (7-9 Торр), n^{20}_D 1.4474}.

Ди-*н*.-бутил-(δ-диэтиламинобутил)боран (**51**). К 16.4 г эфира **50a** в 100 мл абсолютного эфира прибавили раствор н.-бутилмагнийбромида, полученный из 2.0 г Mg и 10.1 г *н*.-бутилбромида. Реакционную массу кипятили 2 ч, оставили на ночь. На следующий день осадок отфильтровали, промыли 150 мл абсолютного эфира и при перегонке выделили 14.6 г (85%) соединения **51**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ., м.д.): 0.3-1.6 (м, CH_2, CH_3-группы); 2.66 (т, CH_2N); 2.66 (т, CH_2N); 2.85 (к, CH_3-$C\underline{H}_2N$). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ., м.д.): − 1.1.

н.-Бутил-(δ-диэтиламинобутил)этилтиоборан (**52**). В двухгорлую колбу, снабженную колонкой Гемпеля с металлической насадкой, поместили 31.0 г (0.14 моля) соединения **50a** и 9.0 г (0.046 моля) этилтиобората и в вакууме 122 Торр, а затем постепенно повышая его до 1 Торр, отогнали 4.55 г (97.0%) метилбората. Из остатка перегонкой выделили 33.6 г (96%) тиоэфира **52**.
Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, δ., м.д.): 0.5-1.8 (м, CH_3, и CH_2-группы); 2.23 (к, SCH_2); 2.85 (т, CH_2N); 3.03 (к, CH_2N). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ., м.д.): − 6.7 (+20°).

н.-Бутил-(бутилтио)δ-диэтиламинобутилборан (**53**) был получен с выходом 91% реакцией тиоэфира **52** с н.-бутилмеркаптаном.

5.4. 1,2-Окса- и 1,2-азаборепаны.

2-*н*.-Гексил-7-метил-1,2-оксаборепан (**54**). а) К раствору 182.0 г (0.50 моля) тетра-н.-гексилдиборана и 138 г (0.52 моля) три-н-гексилборана в 200 мл абсолютного эфира в течение 2 ч прибавили при 0 ÷ 5° С 48.0 г (049 моля) аллилацетона в 50 мл абсолютного эфира и оставили на ночь. После отгонки эфира и фракционированной перегонки остатка получили 83.3 г (85%) соединения **54** т. кип. 73−76° С (2 Торр), n^{20}_D 1.4420. Для удаления из **54** примесей В−Н групп добавили 30 мл метанола и кипятили 1 ч, а затем перегнали на колонке Гемпеля с металлической насадкой. Получили 80.0 г (81%) оксаборепана **54**, т. кип. 66−68° С (1 Торр), d^{20}_4 0.8495, n^{20}_D 1.4412, которое содержит, по данным ГЖХ (полиэтиленгликоль на целлите 545, 90° С), ~2.4% 3,6-диметил-2-*н*.-гексил-1,2-оксаборинана **55**. Найдено (%): С, 73.76; Н, 12.97; В, 5.55. Мол. вес 194. $C_{12}H_{25}BO$. Вычислено (%): С, 73.48; Н, 12.79; В, 5.51. Мол. вес 196.1.

б) К раствору 91.0 г (0.25 моля) тетра-*н*.-гексилдиборана и 69.4 г (0.26 моля) три-н.-гексилборана в 100 мл абсолютного эфира в течение 1.5 ч прибавили при перемешивании при 0 ÷ 5° С 25.0 г (0.25 моля) гекс-1-ен-5-ола в 30 мл абсолютного эфира и оставили на ночь. После отгонки эфира и фракционированной перегонкой остатка получили 44.1 г (90%) соединения **54**, т. кип. 75−78° С (2 Торр), n^{20}_D 1.4430. К полученному соединению прибавили 30 мл метанола, кипятили 1 ч и при перегонке на колонке Гемпеля с металлической насадкой выделили 41.4 г (85%) соединения **54**, т. кип. 66−68° С (1 Торр), n^{20}_D 1.4415.

Гексан-1,5-диол. К раствору 20.1 г (0.1 моля) 2-*н*.-гексил-7-метил-1,2-оксаборепана, полученного по вышеописанным способам, в 20 мл 20% NaOH при 0 ÷ 5° С прибавили 24 мл 30% H_2O_2 и оставили на 12 ч, затем нагрели 30 мин. при 30° С, охладили до комнатной температуры, насытили поташом, экстрагировали тетрагидрофураном (200 мл), сушили над Na_2SO_4 и при перегонке выделили 10.1 г (83%) гексан-1.5-диола, с т. кип. 120−121° С (15

Торр), n^{20}_D 1.4492, который содержал, по данным ГЖХ, 2.4% гексан-2.5-диола.

н.-Гексил-(хлор)-5-хлоргексил-1-боран (**57**). К 40.1 г (0.20 моля) борепана **54** прибавили порциями 43.8 г (0.21 моля) PCl_5 (разогревание). После окончания реакции отогнали в вакууме образовавшийся $POCl_3$, а из остатка перегонкой выделили 47.9 г (92%) соединения **57**, т. кип. 90−91° С (0.04 Торр), d^{20}_4 0.9988, n^{20}_D 1.4520. Найдено (%): С, 57.03; Н, 10.02; В, 4.70; Cl, 28.54. Мол. вес 248. $C_{12}H_{25}BCl_2$. Вычислено (%): С, 57.41; Н, 10.03; В, 4.35; Cl, 28.24. Мол. вес 251.14.

н.-Гексил-(метокси)-5-хлоргексилборан (**58**). К раствору 32.0 г (0.18 моля) хлорида **57** в 70 мл бензола прибавили за 30 мин. 4.7 мл MeOH в 10 мл пиридина. На следующий день добавили 300 мл изопентана, осадок (18.8 г) Py · HCl отфильтровали, растворитель отогнали и перегонкой выделили 25.2 г (80%) эфира **58**, т. кип. 81−83° С (0.025 Торр), d^{20}_4 0.7874, n^{20}_D 1.4450. Найдено (%): С, 63.67; Н, 11.08; В, 4.63; Cl, 14.62. Мол. вес 242. $C_{13}H_{28}BClO$. Вычислено (%): С, 63.31; Н, 11.04; В, 4.37; Cl, 14.44. Мол. вес 246.6.

5-Бромгексил-(*н*.-гексил)метоксиборан (**59**). Смесь 31.1 г (0.16 моля) оксаборепана **54** и 68.2 г (0.16 моля) PBr_5 нагревали 30 мин. при 120−130° С (при этом окраска реакционной массы меняется от темно-бурой до светло-красной), затем отогнали в вауume образовавшийся $POBr_3$. К остатку прибавили 200 мл бензола, а затем 12.6 мл пиридина и 6.5 мл метанола. Осадок Py · HBr отфильтровали, растворитель отогнали и перегонкой на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой выделили 23.0 г (50%) эфира **59**, т. кип. 93−95° С (0.003 Торр), n^{20}_D 1.4610. Найдено (%):С, 53.70; Н, 9.48; В, 3.76; Br, 27.92. Мол. вес 266. $C_{13}H_{28}BBrO$. Вычислено (%): С, 53.64; Н, 9.69; В, 3.71; Br, 27.45. Мол. вес 291.17.

н.-Гексил-(диэтиламино)-5-хлоргексилборан (**60**). К суспензии 6.5 г (0.09 моля) $LiNEt_2$ в 80 мл диэтиламина прибавили при перемешивании 19.0 г (0.08 моля) эфира **58**, при этом реакционная масса разогревается и закипает. Затем добавили 100 мл бензола, кипятили 1 ч, осадок (3.12 г LiOMe)

отфильтровали, а из фильтрата перегонкой выделили 18.2 г (80%) борана **60** с т. кип. 102−104° С (0.012 Торр), d^{20}_4 0.8523, n^{20}_D 1.4550. Найдено (%): С,66.79; Н, 12.29; В, 3.74; Cl, 12.41; N, 4.86. Мол. вес 285. $C_{16}H_{35}BClN$. Вычислено (%): С, 66.73; Н, 12.35; В, 4.00; Cl, 12.79; N, 4.82. Мол. вес 287.7.

2-*н*.-Бутил-6,7-бензо-1,2-оксаборепан (**61**). К раствору 126.1 г (0.50 моля) тетра-*н*.-бутилдиборана и 91.2 г (0.50 моля) три-н.-бутилборана в 180 мл абс. эфира за 2 ч прибавили при 0 ÷ 5° С 64 г (0.48 моля) о-аллилфенола в 50 мл абс. эфира и оставили на ночь. Затем в вакууме отогнали 175 г (96%) три-н.бутилборана, к остатку прибавили 25 мл метанола. Перегонкой на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой выделили 86.4 г (90%) бензоборепана **61**, т. кип. 85−86° С (1 Торр), n^{20}_D 1.5042. Найдено (%): С, 77.31; Н, 9.56; В, 5.02. Мол. вес 200. $C_{13}H_{10}BO$. Вычислено (%): С, 77.25; Н, 9.47; В, 5.34. Мол. вес 202.08.

К 15.0 г (0.034 моля) борепана **61** в 28 мл 3N NaOH прибавили при 0÷5° С 35 мл 20%-ной H_2O_2 и оставили на ночь. На следующий день смесь экстрагировали эфиром, растворитель отогнали, а к остатку (состоящему из н.бутилового спирта и *о*-(γ-оксипропил)фенола) прибавили 17 мл пиридина в 50 мл эфира и 16,2 г AcCl и оставили на ночь. На следующий день реакционную массу кипятили 1 ч, осадок отфильтровали. Из фильтрата после отгонки эфира и бутилацетата выделили 14.1 г (81%) о-(γ-ацетоксипропил)фенилацетата, т. кип. 128−129° С (3 Торр), n^{20}_D 1.4970, который, по данным ГЖХ, практически не содержит примеси изомера. Найдено (%): С, 66.13; Н, 6.84. $C_{13}H_{16}O_4$. Вычислено (%): С, 66.08; Н, 6.83.

2-*н*.-Гексил-1.2-оксаборепан (**70**). а) К раствору 114.4 г (0.31 моля) тетра-*н*.-гексилдиборана в 100 мл абс.эфира прибавили 26.0 г (0.31 моля) 2,3-дигидропирана и оставили на ночь. После отгонки эфира остаток нагревали 2 ч при120° С. Перегонкой выделили 53.7 г (94%) оксаборепана **70**, т. кип. 66−68° С (1.5 Торр), n^{20}_D 1.4460, который кипятили 30 мин. с 15 мл MeOH (для разрушения В-Н связи) и повторно перегнали. Получили 50.9 г (90%)

соединения **70** с т. кип. 60−62° С (1 Торр), n^{20}_D 1.4420, который по данным ГЖХ (полиэтиленгликоль на ксилите-545, 90° С) содержит ~7% изомера **71.** Найдено (%): С, 72.46; Н, 12.81; В, 5.81. $C_{11}H_{23}BO$. Вычислено (%): С, 72.54; Н, 12.73; В, 5.94. Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ., м.д.): − 54.2.

К 18.2 г (0.1 моля) полученного борепана **70** в 20 мл 20%-ного водного раствора NaOH при 0÷5° С прибавили по каплям 34 мл 30%-ной H_2O_2, затем насытили K_2CO_3 и экстрагировали ТГФ. Перегонкой из органического слоя выделили 8.3 г (80%) смеси (93:7 по данным ГЖХ) пентан-1.5-диола и пентан-2,5-диола с т. кип. 134−136° С (12 Торр), n^{20}_D 1.4498.

б) К 91.0 г (0.25 моля) тетра-*н*.-гексилдиборана в 50 мл абс. эфира прибавили 20.0 г (0.16 моля) 6-этокси-2.3-дигидропирана в 20 мл абс. эфира и оставили на ночь. Затем отогнали эфир, а остаток нагревали 1.5 ч при 120-140° С. Из реакционной массы взяли 42.0 г, которые окислили 7 мл ~30% H_2O_2, при этом получили 4.57 г (75%) смеси (9:1 по данным ГЖХ) пентан-1,5-диола и пентан-2,5-диола с т. кип. 155−156° С (30 Торр), n^{20}_D 1.4496. Оставшуюся часть реакционной массы перегнали на колонке Гемпеля с металлической насадкой, собирая фракцию с т. кип. 80−100° С (3 Торр), которую нагревали с 15 мл абс. MeOH, а затем подвергли фракционированной перегонки на колонке Гемпеля и получили 12.4 г (70%) оксаборепана **70**, т. кип. 62−68° С (1.5 Торр), n^{20}_D 1.4420, который содержал по данным ГЖХ ~10% изомера **71.**

Комплекс 2-*н*.-бутил-6,7-бензо-1,2-оксаборепана с пиперидином (**61** · $C_5H_{11}N$). К 4.28 г (0.021 моля) оксаборепана **61** прибавили 1.8 г (0.021 моля) пиперидина (разогревание), к образовавшемуся осадку добавили 50 мл изопентана, осадок отделили, промыли изопентаном и высушили в вакууме. Получили 5.58 г (90%) комплекса **61** · $C_5H_{11}N$, т. пл. 76−78° С. Найдено (%):С, 75.02; Н, 10.42; В, 3.76; N, 4.97. $C_{18}H_{30}BNO$. Вычислено (%): С, 75.32; Н, 10.32; В, 3.76; N, 4.90. Спектр ЯМР ^{11}B (толуол, δ., м.д.): − 5.3.

Комплекс 2-*н*.-бутил-6,7-бензо-1,2-оксаборепана с *н*.-бутиламином (**61** · $BuNH_2$). Аналогично предыдущему опыту из 4.4 г (0.022 моля) соединения

61 и 1.6 г (0.022 моля) *н*.-бутиламина получили 5.14 г (85%) комплекса **61** · $BuNH_2$, т.пл. 64−66° С. Найдено (%): С, 73.98; Н, 11.04; В, 4.00; N, 5.16. $C_{17}H_{30}BNO$. Вычислено (%): С, 74.18; Н, 10.98; В, 3.92; N, 5.12. Спектр ЯМР ^{11}B (толуол, δ., м.д.): − 3.8.

2-*н*.-Гексил-7-метил-1-*н*.-пропил-1,2-азаборепан (**81**). К 14.0 г (0.048 моля) 5-бромгексил-(*н*.-гексил)метоксиборана прибавили 20 мл *н*.-пропиламина (при этом реакционная смесь разогрелась до ~50° С) и кипятили 2 ч, затем избыток *н*.-пропиламина отогнали, а из остатка перегонкой выделили 8.4 г (74.5%) азаборепана **81**, т. кип. 87−88° С (0.05 Торр), d_4^{20} 0.8523, n^{20}_D 1.4580. Найдено (%): С, 75.70; Н, 13.64; В, 4.61; N, 5.98. Мол. вес 239. $C_{15}H_{32}BN$. Вычислено (%): С, 75.94; Н, 13.59; В, 4.55; N, 5.90. Мол. вес 237.24.

5-Бром-4-этоксипентил-(диметокси)боран (**85**). а) К раствору 127.1 г (0.5 моля) тетра-*н*.-бутилдиборана и 90.5 г (0.5 моля) три-*н*.-бутилборана в 150 мл абс. эфира прибавили при перемешивании в течение 2 ч 195 г (1.0 моля) 5-бром-4-этоксипент-1-ена в 100 мл абс. эфира и оставили на ночь. На следующий день эфир отогнали в вакууме, к остатку добавили 250 мл метилбората, пропустили диборан (из 1.8 г $NaBH_4$) и кипятили 10 ч (до прекращения повышения температуры кипения реакционной массы). В вакууме 28 Торр отогнали на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой 410 г (90%) образовавшегося $BuB(OMe)_2$, к остатку вновь прибавили 100 г метилбората, пропустили еще диборан (из 2 г $NaBH_4$), кипятили 4 ч, добавили 20 мл абсолютного метанола (для разрушения >B-H связей) и при перегонке на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой выделили 212.8 г (80%) эфира **85**, т. кип. 86−87° С (1 Торр), d_4^{20} 1.2082, n^{20}_D 1.4525. Найдено (%): С, 40.87; Н, 7.64; В, 4.16; Br 30.04. Мол. вес 262. $C_9H_{20}BBrO_3$. Вычислено (%): С, 40.53; Н, 7.55; В, 4.04; Br, 29.92. Мол. вес 266.9.

б) К раствору 127.1 г (0.5 моля) тетра-*н*.-бутилдиборана и 90.5 г (0.5 моля) три-*н*.-бутилборана в 150 мл абс. эфира прибавили в течение 2 ч 184.5 г (0.96 моля) 5-бром-4-этоксипент-1-ена в 100 мл эфира и оставили на ночь. Затем в

вакууме отогнали эфир и 204 г (96%) три-*н*.-бутилборана, к остатку добавили 120 мл метилбората и 5 г тетра-н.-бутилдиборана и кипятили полученную смесь 10 ч (до прекращения повышения температуры кипения смеси). К реакционной смеси добавили 20 мл абс. MeOH и в результате перегонки получили 228.1 г (89%) эфира **85**.

2-Метокси-1-*н*.-пропил-6-этокси-1.2-азаборепан (**87a**). К 51.2 г (0.19 моля) эфира **85** прибавили 46 г *н*.-пропиламина и кипятили 6 ч (до прекращения повышения температуры кипения смеси), затем в вакууме отогнали избыток н.-пропиламина и образовавшийся метанол, осадок промыли 200 мл изопентана и из фильтрата перегонкой выделили 37.4 г (92.5%) азаборепана **87a**, т. кип. 86−88° C (1.5 Торр), d_4^{20} 0.9453, n^{20}_D 1.4510. Найдено (%): C, 61.61; H, 11.54; B, 4.90; N, 6.43. Мол. вес 210. $C_{11}H_{24}BNO_2$. Вычислено (%): C, 61.94; H, 11.33; B, 5.07; N, 6.57. Мол. вес 213.13.

1-Аллил-2-метокси-6-этокси-1,2-азаборепан (**87b**). Аналогично предыдущему опыту из 70.2 г (0.26 моля) эфира **85** и 50.2 г аллиламина получили 42.5 г (76.5%) азаборепана **87b**, т. кип. 75−76° C (1 Торр), d_4^{20} 0.9657, n^{20}_D 1.4615. Найдено (%): C, 62.57; H, 10.56; B, 5.44; N 7.01. Мол. вес 208. $C_{11}H_{22}BNO_2$. Вычислено (%): C, 62.58; H, 10.50; B, 5.12; N, 6.62. Мол. вес 210.21.

1-*н*.-Пропил-2*H*-6-этокси-1,2-азаборепан (**88**). К 1.2 г (0.32 моля) $LiAlH_4$ в 50 мл абс. эфира прибавили за 30 минут 15.0 г (0.07 моля) соединения **87a** в 75 мл эфира, кипятили 1 ч и оставили на ночь, затем прибавили 150 мл изопентана, осадок отфильтровали, промыли изопентаном, растворитель отогнали и при перегонке получили 10.4 г (81.2%) азаборепана **88**, т. кип. 91−92° C (2 Торр), n^{20}_D 1.4550. Найдено (%): C, 65.86; H, 12.02; B, 5.73; N 7.60. Мол. вес 190. $C_{10}H_{22}BNO$. Вычислено (%): C, 65.59; H, 12.11; B, 5.90; N, 7.65. Мол. вес 183.10.

2-*н*.-Бутил-1-*н*.-пропил-6-этокси-1,2-азаборепан (**89**). К эфирному раствору *н*.-бутилмагнийбромида (из 3.4 г Mg и 17.6 г *н*.-бутилбромида) прибавили в течение 2 ч раствор 27.2 г (0.13 моля) метокси-1,2-азаборепана

87а в 20 мл эфира, кипятили 2 ч и оставили на ночь. На следующий день осадок отфильтровали, промыли эфиром, растворитель отогнали, а из остатка перегонкой выделили 19.6 г (64.5%) азаборепана **89**, т. кип. 94−96° С (1 Торр), d_4^{20} 0.8725, n^{20}_D 1.4580. Найдено (%): С, 70.20; Н, 12.69; В, 4.63; N, 5.45. Мол. вес 236. $C_{14}H_{30}BNO$. Вычислено (%): С, 70.29; Н, 12.64; В, 4.51; N, 5.85. Мол. вес 239.2.

5-*н*.-Пропиламино-4-этоксипентан-1-ол (**90**). К 9.2 г (0.04 моля) азаборепана **89** в 10 мл 20% раствора КОН прибавили по каплям при 0 ÷ 5° С 12 мл 30% H_2O_2, оставили на сутки, насытили K_2CO_3, экстрагировали 3 раза эфиром и при перегонке выделили 4.8 г соединения **90**, т. кип. 117−119° С (4 Торр), n^{20}_D 1.4510. Найдено (%): С, 63.15; Н, 12.13; N, 7.41. $C_{10}H_{23}NO_2$. Вычислено (%): С, 63.45; Н, 12.25; N, 7.40.

5.5 Бромирование 1-бораадамантана. Синтез 7-замещенных-3-борабицикло[3.3.1]нонана, окса- и азаборагомоадамантанов.

3-Бром-7-бромметил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**97**). К раствору 7.0 г (52 ммоля) 1-бораадамантана (**96**) в 50 мл C_6H_6 при перемешивании прибавили за 15 мин при 3-5° С раствор 8.3 г (52 ммоля) Br_2 в 10 мл C_6H_6, постепенно нагрели до ~20° С, а затем нагревали при 60° С до полного обесцвечивания (~5 мин.). C_6H_6 упарили в вакууме, а остаток перегнали на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой. Получили 12.1 г (79.2 %) бромида **97**, т. кип. 120−121° С (1 Торр), n^{20}_D 1.5580. Найдено (%): С, 36.95; Н, 5.16; В, 3.68; Br. 54.32. $C_9H_{15}BBr_2$. Вычислено (%): С, 36.78; Н, 5.15; В, 3.68, Br, 54.39. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.76-2.70 с (13Н, $CH_{цикл.}$); 3.22 (д, 2Н, CH_2Br, *J* = 7).

3-Бром-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**98**). К раствору 7.95 г (59 ммолей) **96** в 70 мл гексана при перемешивании и охлаждении до 0 ÷ 5° С ввели за 20 мин 5.7 г (70 ммолей) газообразного HBr, перемешивали еще 15 мин. при этой температуре, а затем отогнали растворитель в вакууме. Из остатка перегонкой выделили 11,3 г (89%) бромида **98**, т. кип. 91−92° С (8.5

мм), n^{20}_D 1.5175. Найдено (%): C, 50.65; H, 7.72; B, 5.07; Br, 37.20. $C_9H_{16}BBr$. Вычислено (%): C, 50.28; H, 7.50; B, 5.03, Br, 37.18.

Взаимодействие пиридината 1-бораадамантана (**96**·Py) и бромистого водорода. а) При соотношении 1:1. В раствор 10.0 г (47 ммолей) **96**·Py в 150 мл C_6H_6 ввели за 30 мин. 4.2 г (52 ммоля) сухого HBr, при этом наблюдается небольшое разогревание и выпадает 4.3 г (57%) Py·HBr, который отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме, к остатку прибавили 30 мл изопентана, осадок – 3.8 г (38%) **96**·Py отфильтровали. Из фильтрата перегонкой выделили 3.0 г (30%) бромида **98**, т. кип. 47−52° C (1 Торр), n^{20}_D 1.5160.

б) При соотношении 1:2. В раствор 8.5 г (40 ммолей) **96**·Py в 100 мл C_6H_6 ввели в течение 25 мин 8.5 г (105 ммолей) газообразного HBr и оставили на ночь. Осадок Py·HBr (6.3 г, 98,5%) отфильтровали. Из фильтрата перегонкой выделили 7.2 г (84%) бромида **98**, т. кип. 68−71° C (2 Торр), n^{20}_D 1.5160.

3-*н*.-Метокси-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нона (**100a**) получили взаимодействием бромида **98** с метанолом в присутсвии пиридина. Выход 83%, т. кип. 45−47° C (2 Торр), n^{20}_D 1.4804. Найдено (%): C, 72.29; H, 11.50; B, 6.48. $C_{10}H_{19}BO$. Вычислено (%): C, 72.31; H, 11.54; B, 6.51.

3-*н*.-Бутокси-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нона (**100b**). а) К 8.0 г (38 ммолей) **96** в 80 мл C_6H_6 прибавили при кипении и перемешивании 25 мл 49%-ной HBr и смесь кипятили 4 ч. Бензольный слой отделили, промыли водой и отогнали растворитель в вакууме, а остаток этерифицировали 5 мл *н*.-бутанола в 150 мл C_6H_6 с использованием колонки Дина-Старка для отделения образующейся воды. Перегонкой выделилил 6.7 г (85.5 %) эфира **100b**, т. кип. 85−86° C (1 Торр), n^{20}_D 1.4705. Найдено (%): C, 74.77; H, 12.06; B, 5.23. $C_{13}H_{25}BO$. Вычислено (%): C, 75.01; H, 12.11; B, 5.20.

б) К раствору 5.3 г (40 ммолей) **96** в 30 мл CH_2Cl_2 прибавили за 30 мин. при 0° C 20 мл H_2O, при этом наблюдается разогрев и выпадение белого осадка. Органический слой отделили, а водный экстрагировали CH_2Cl_2. Объединенный органический слой упарили в вакууме, к остатку (соединение

99) добавили 4.45 г (60 ммолей) *н*.-бутанола и 70 мл C_6H_6, кипятили смесь с насадкой Дина-Старка до полного отделения воды. Перегонкой выделили 6.7 г (80 %) эфира **100b**, т. кип. 76−80° С (0.5 Торр), n^{20}_D 1.4720.

7-Бромметил-3-метокси-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**101b**). К раствору 12.5 г (93 ммоля) **96** в 50 мл C_6H_6 прибавили за 1 ч при ~5° С и перемешивании 14.9 г (93 ммоля) Br_2 в 10 мл C_6H_6, затем смесь нагревали ~5 мин. при 60° С (до полного исчезновения окраски брома), охладили и прибавили за 30 мин. при ~20° С смесь 3.2 г (0.1 моля) MeOH и 9.4 г (93 ммоля) Et_3N, перемешивали еще 30 мин., растворитель отогнали в вакууме водоструйного насоса, а к остатку прибавили 200 мл изопентана. Осадок – $Et_3N{\cdot}HBr$ (выход 16.5 г, 98%) отфильтровали. Из фильтрата перегонкой на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой выделили 17.6 г (77%) **101b**, т. кип. 93−94° С (1 Торр), n^{20}_D 1.5190. Найдено (%): C, 48.91; H, 7.32; B, 4.51; Br, 32.08. $C_{10}H_{18}BBrO$. Вычислено (%): C, 49.02; H, 7.40; B, 4.43; Br, 32.62. Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д.): −51.5. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ., м.д., *J*/Гц): −0.85−2.44 (м, $13H_{цикл.}$), 3.23 (д, 2H, CH_2Br_2, *J*=7.5), 3.57 (с, 3H, MeO).

Димер 4-окса-3-борагомоадамантана (**102**). К 8.43 г (63 ммоля) **96** в 70 мл C_6H_6 прибавили по каплям за 1 ч при ~5° С раствор 10.2 г (64 ммоля) Br_2 в 20 мл C_6H_6, нагрели при 50° С до исчезновения окраски, затем прибавили при охлаждении 1 мл H_2O и 9 мл Et_3N. Выпавший осадок ($Et_3N \cdot HBr$) отфильтровали, растворитель отогнали в вакууме, в остатке получили 12,95 г кислоты (**101a**)*, которую растворили в 50 мл эфира, прибавили 150 мл 10%-ного водного раствора NaOH и перемешивали 1 ч, а затем нагревали при кипении эфира еще 1,5 ч. Эфирный слой отделили, водный подкислили 10%-

---

*Аналитически чистый образец получили перекристаллизацией из гексана, т. пл. 91-93° С. Найдено (%): C, 46.76; H, 7.04; B, 4.64; Br, 34.78. $C_9H_{16}BBrO$. Вычислено (%): C, 46.80; H, 6.98; B, 4.69; Br, 34.60. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.7-2.60 (м, 13H, $CH_{цикл.}$), 3.32 (д, 2H, CH_2Br, *J* = 7 Гц); 5.78 (с, 1H, BOH).

ной H_2SO_4, при этом выпадает осадок димера **102**, который экстрагировали дважды эфиром. Эфир отогнали в вакууме, в остатке получили 8,26 г (87%) **102**. Для получения аналитически чистого препарата его растворили при ~20° С в минимальном количестве эфира, затем раствор охладили до 0 ÷ -10° С, выпавшие кристаллы димера отфильтровали. Соединение **102** при комнатной температуре устойчиво на воздухе, но при нагревании превращается в полимерную массу. Найдено (%): С, 72.27; Н, 10.16; В, 7.18. Мол. вес 294. $C_{18}H_{30}B_2O_2$. Вычислено (%): С, 72.05; Н, 10.08; В, 7.21. Мол. вес 300.06. Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ., м.д.): − 17.5. Масс-спектр: 300 $[M]^+$ для ^{11}B. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.62 (м, 8H, CH_2B): 1.25−2.80 (м, 18H, $CH_{цикл.}$); 3.54 (д, 4H, CH_2O, *J* = 2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 29.2 (C(1,1`,8,8`)); 32.05 (C(6,6`)); 36.85 (C(7,7`,9,9`,10,10`)): 69.9 (CH_2O).

<u>Окисление димера **102.**</u> 1.71 г Димера **102** растворили в 5.5 мл 20% водного раствора NaOH (под конец нагревали) затем при ~0° С прибавили по каплям 4.5 мл 30% H_2O_2 и оставили при ~20° С на ночь. Осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством воды. Водный слой нейтрализовали 10% H_2SO_4 и упарили в вакууме досуха. Остаток экстрагировали горячим EtOH (2 х 30 мл), спирт отогнали и получили 1.80 г (94%) триола **102** с т. пл. 94-100° С, который после 2-кратной кристаллизации из ТГФ имел т. пл. 100−102° С (лит. данные [267] т. пл. 102−103° С. Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD, δ, м.д.): 33.6 (CH_2), 40.6 (CH), 68.5 (CH_2OH).

<u>3-Метокси-7-метоксиметил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**104a**).</u> К раствору MeONa, полученному из 0.86 г (37 ммолей) Na в 60 мл абс. MeOH, прибавили 9.0 г (37 ммолей) эфира **101b** и нагревали 1.5 ч при 50° С. Метанол отогнали в вакууме, к остатку прибавили 150 мл изопентана, NaBr (3.7 г, 98%), отфильтровали и перегонкой выделили 6.0 г (84%) эфира **104a**, т. кип. 69−72° С (2 Торр), n^{20}_D 1.4815. Найдено (%): С, 67.57; Н, 10.64; В, 5.37. $C_{11}H_{21}BO_2$. Вычислено (%): С, 67.37; Н, 10.80; В, 5.52. Спектр ЯМР ^{11}B (δ, м.д.): −53.0. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.83−2.47 (м, 13H, $CH_{цикл}$); 2.98 (д, 2H, CH_2O, *J* = 7); 3.28 (с, 3H, MeOC); 3.64 (с, 3H, MeOB).

Взаимодействие эфира **101b** с Et_2NH. Смесь 9.5 г (39 ммолей) **101b** и 17,6 г (242 ммоля) Et_2NH нагревали в запаянной стеклянной ампуле 80 ч при ~100° С, выпавший осадок 5,5 г (92%) Et_2NH_2Br отфильтровали, к фильтрату прибавили 10 мл MeOH и перегонкой в вакууме выделили фракцию с т. кип. 40−96° С (1.5 Торр), которая по данным ЯМР ^{1}H представляет собой смесь соединений **104a**, **104b**, **104c**. При действии на эту смесь эфирного раствора HCl получили 4.5 г (42%) соли (**104b** · HCl), т. пл. 165−170° С. Найдено (%):C, 61.11; H, 10.65; B, 3.73; Cl, 12.22; N, 5.42. $C_{14}H_{29}BClNO$. Вычислено (%): C, 61.40; H, 10.68; B, 3.95; Cl, 12.96; N, 5.12. После отделения **104b** · HCl из фильтрата перегонкой выделили 1,8 г фракции с т. кип. 50−86° С (2 Торр), n^{20}_D 1.4880, которая представляет собой смесь **104a** и **104c** в соотношении ~1,1 : 1 (по данным ЯМР ^{1}H, что соответствует выходу **104a** ~13% и **104c** ~12%. К метанольному раствору 4.2 г соли **104b** · HCl прибавили эквимольное количество MeONa в MeOH, выделившийся NaCl отфильтровали. Перегонкой выделили 2.5 г соединения **104b**, т. кип. 94−95° С (2 Торр), n^{20}_D 1.4851. Найдено (%): C, 71.21; H, 11.92; B, 4.65; N, 5.97. $C_{14}H_{28}BNO$. Вычислено (%): C, 70.89; H, 11.90; B, 4.56; N, 5.91. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ., м.д., *J*/Гц): 0.98 (т, MeC, *J*=7); 2.49 (к, 4H, CH_2N, *J*=7); 3.61 (с, 3H, MeO).

7-Бромметил-3-диэтиламино-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**105**). В прибор для перегонки в вакууме, снабженный колонкой Гемпеля со стеклянной насадкой, поместили 16.8 г (69 ммолей) эфира **101b**, 5.2 г (23 ммоля) $B(NEt_2)_3$ и при 120-140° С в течение 6 ч отогнали в ловушку (-80° С) 1.7 г (16 ммолей) $(MeO)_3B$, постепенно увеличивая вакуум от 150 до 13 Торр. Перегонкой остатка получили 15,44 г (79%) амина **105**, т. кип. 132−134° С (2 Торр), n^{20}_D 1.5190. Найдено (%): C, 54.70; H, 8.77; B, 3.81; Br, 28.12;N, 5.11. Мол. вес 280. $C_{13}H_{25}BBrN$. Вычислено (%): C, 54.58; H, 8.81; B, 3.78; Br 27.93; N, 4.90. Мол. вес 286.076. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ., м.д., *J*/Гц): 1.02 (т, 6H, Me, *J*=7); 2.98 (к, 4H, CH_2NB, *J*=7); 3.40 (д, 2H, CH_2Br, *J* = 7).

3-Диэтиламино-7-диэтиламинометил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**106**). Запаянную стеклянную ампулу, содержащую 11.8 г (41 ммоль) амина **105** в 25 мл Et_2NH, нагревали ~40 ч при 100° С. Затем ампулу вскрыли, осадок Et_2NH_2Br (3.8 г, 60%) отфильтровали, промыли 10 мл Et_2NH, которые объединили с фильтратом и вновь нагревали в ампуле ~100 ч, при этом выделилось еще 2.12 г соли. Всего получили 5,92 г (98%) Et_2NH_2Br. Перегонкой из фильтрата выделили: 1) 1.25 г (15%) соединения **107**, т. кип. 81−85° С (2 Торр), n^{20}_D 1.4933. Найдено (%): С, 75.96; Н, 11.78; В, 5.39; N, 6.20. Мол. вес 205. $C_{13}H_{24}BN$. Вычислено (%): С, 76.11; Н, 11.79; В, 5.27; N, 6.83. Мол. вес 205.15.

2) 6.65 г (58%) вещества **106**, т. кип. 137−140° С (2 Торр). Найдено (%): С, 72.91; Н, 12.41; В, 3.92; N, 10.05. Мол. вес 262. $C_{17}H_{35}BN_2$. Вычислено (%): С, 73.27; Н, 12.79; В, 3.88; N, 10.06. Мол. вес 278.65. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.98 (т, MeCNC, *J*=7); 1.02 (т, MeCNB, J=*7*); 2.40 (к, 4H, CH_2NC, *J*=7); 2.99 (к, 4H, CH_2NB, *J*=7).

7-Бромметил-3-*н*.-бутиламино-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**108**). Из смеси 17.1 г (70 ммолей) **101b** и 7,98 г (38 ммолей) н.-$BuB(NHBu\text{-н})_2$ на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой в вакууме отогнали за 4 ч 4.2 г (92%) н.-$BuB(OMe)_2$, постепенно повышая температуру в реакционной массе от 80 до 130° С, а вакуум от 35 до 3 Торр. Перегонкой остатка получили 15.8 г (77%) амина **108**, т. кип. 125−127° С (2 Торр), n^{20}_D 1.5165. Найдено (%): С, 54.82; Н, 8.86; В, 3.94; Br, 27.94; N, 5.20. $C_{13}H_{25}BBrN$. Вычислено (%): С, 54.57; Н, 8.81; В, 3.78; Br, 27.94; N, 4.90. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.93 (м, 2H, CH_2N); 3.37 (д, 2H, CH_2Br, *J* = 7); 3.81 (ш.с, 1H, NH).

Борониевая соль (**109**). К 10.5 г (37 ммолей) соединения **108** прибавили 14.8 г н.-$BuNH_2$ (при этом происходит разогревание реакционной массы), затем кипятили 5 ч, прибавили 50 мл изопентана, осадок отфильтровали, промыли изопентаном и высушили в вакууме. Получили 10.7 г (81.5%) соли **109**, т. пл. 196−202° С. Найдено (%): С, 56.52; Н, 10.12; В, 2.88; Br, 22.41; N, 8.05. $C_{17}H_{36}BBrN_2$. Вычислено (%): С, 56.84; Н, 10.10; В, 3.01; Br, 22.25; N,

7.80. Масс-спектр 359 ($[M]^+$ для ^{11}B). В ИК-спектре ($CHCl_3$, ν/см$^{-1}$) имеется полоса деформационных колебаний NH_2 при 1585 см$^{-1}$ и характерная для борониевых солей широкая полоса валентных колебаний NH и NH_2 2700-3200 см$^{-1}$.

7-*н*.-Бутиламинометил-3-*н*.-бутокси-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**110b**). К раствору 4.1 г (11 ммолей) борониевой соли **109** в 30 мл MeOH и 10 мл H_2O прибавили раствор 0.46 г (11 ммолей) NaOH в 10 мл H_2O. Смесь кипятили 30 мин., затем упарили на 2/3 и остаток экстрагировали эфиром. Эфир отогнали, к остатку прибавили 1.6 г (22 ммоля) н.-BuOH и 30 мл C_6H_6, смесь кипятили с насадкой Дина-Старка до прекращения отделения воды. Перегонкой получили 2.7 г (85%) соединения **110b**, т. кип. 151−153° C (2 Торр), т. пл. 65-70° C. Найдено (%): C, 73.45; H, 12.34; B, 4.11; N, 5.01. Мол. вес 284. $C_{17}H_{34}BNO$. Вычислено (%): C, 73.11; H, 12.27; B, 3.87; N, 5.02. Мол. вес 279.27. Масс-спектр 279 ($[M]^+$ для ^{11}B). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д., *J*/Гц): -6. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.98 (м, 4H, NCH_2); 3.30 (т, 2H, OCH_2, *J* = 6.5).

7-*н*.-Бутиламинометил-3-метокси-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**110a**). К 9.1 г (25 ммолей) соли **109** в 20 мл MeOH прибавили при ~20° C раствор MeONa в MeOH (из 0.6 г (26 ммолей) Na и 20 мл MeOH), затем кипятили 30 мин., растворитель отогнали в вакууме, к остатку прибавили 30 мл эфира, NaBr (2.6 г, 99.5%) отфильтровали и промыли эфиром. Эфирный раствор упарили в вакууме. Из остатка кристаллизацией из гексана получили 4.0 г (66%) **110a**, т. пл. 110−116° C. Найдено (%): C, 71.11; H, 12.04; B, 4.44; N, 5.90. Мол. вес 237. $C_{14}H_{28}BNO$. Вычислено (%): C, 70.89; H, 11.90; B, 4.56; N, 5.91. Мол. вес 237.19. Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д.): -6.0. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.35-2.22 (м, 20H, $CH_{цикл.}$); 2.92 (м, 4H, NCH_2); 3.17 (с, 3H, MeO); 3.39 (уш.с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 13.75 (δ-C в BuN); 20.1 (γ-C в BuN); 27.5 (C(1,5)); 29.0 (β-C в BuN); 31.9 (C(7)); 37.3 (C(9)); 38.0 (C(6,8)); 49.4 (MeO); 50.7 (α-C в BuN); 56.0 ($CH_2N_{цикл.}$).

Пиролиз **110a**. 2.52 г соединения **110a** нагревали 3 ч при 220-260° С вначале в вакууме 56 Торр, а затем 2 Торр. В ловушке (-80° С) сконденсировалось 0.26 г (80%) MeOH, а комплекс **110a** превратился в полимерную массу, нерастворимую в C_6H_6 и гексане. К полученному полимеру прибавили 30 мл C_6H_6, 0.6 мл MeOH и кипятили 1 ч, при этом полимер полностью растворился. После отгонки растворителя в остатке получили 2.3 г кристаллического вещества, из которого кристаллизацией из гексана выделили 1.5 г (60%) соединения **110a**, т. пл. 108−115° С, идентичного по спектру ЯМР ^{1}H полученному выше.

5.6. Скелетная перегруппировка замещённых 3-борабицикло[3.3.1]нонана в 3-борабицикло[4.3.1]декановую систему.

3-Изопропил-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**111**). К 7.0 г (33 ммолей) 3-бром-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонана **98** в 30 мл гексана при ~10° С прибавили 30 мл 1.1 N эфирного раствора изо-PrMgBr. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили и перегонкой остатка получили 4.7 г (80%) соединения **111**, т. кип. 53−56° С (1 Торр), n^{20}_D 1.4792. Найдено (%): С, 80.84; Н, 12.97; В, 5.93. $C_{12}H_{23}B$. Вычислено (%): С, 80.91; Н, 13.01; В, 6.07. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.75 (д, Me, *J* = 7.5); 0.94 (д, $Me_2C\underline{H}B$, *J* = 6). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 18.6 (Me_2CH); 24.5 (Me); 26.3 (C(7)); 27.0 (C(1,5)); 32.5 (C(2,4)) (при -70°С); 35.1 (C(9)); 39.1 (C (6,8)).

Аналогично из **100a,b** и изо-PrMgBr был получен **111** с выходом 90%.

3-Бром-4,4,8-триметил-3-борабицикло[4.3.1]декан (**113**). К раствору 8.0 г (45 ммоля) борана **111** в 35 мл бензола прибавили при 3 ÷ 5° С за 30 мин. в вакууме ~100 Торр раствор 8.0 г (50 ммолей) брома в 10 мл бензола. По окончании реакции перемешивали 15 мин. при 3 ÷ 5° С, пропуская слабый ток аргона для удаления HBr (в ловушке с щелочью определено 42 ммоля HBr). Растворитель отогнали в вакууме, а при перегонке остатка получили 10.1 г (87%) соединения **113** т. кип. 86−87° С (2 Торр), n^{20}_D 1.5083. Найдено (%): С, 56.17; Н, 8.62; В, 4.16, Br, 31.04. $C_{12}H_{22}BBr$. Вычислено (%): С, 56.08;

H, 8.63; B, 4.20; Br, 31.09. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.88 (с, Me-C-B); 0.90 (д, MeCH, *J* = 7); 1.03 (с, Me-C-B).

3-Метокси-4,4,8-триметил-3-борабицикло[4.3.1]декан (**114a**). К раствору 7.6 г (42.6 ммоля) **111** в 35 мл бензола прибавили 7.52 г (47 ммоля) брома в 10 мл бензола в течение 30 мин. в описанных выше условиях. Затем добавили 1.6 г (50 ммоля) метанола. Реакционную массу упарили и при перегонке остатка получили 6.7 г (75%) соединения **114a**, т. кип. 75−78° C (2 Торр), n^{20}_D 1.4800. Найдено (%): C, 74.83; H, 12.03; B, 5.01. $C_{13}H_{25}BO$. Вычислено (%): C, 75.01; H, 12.11; B, 5.19. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.75 и 0.82 (с, Me_2CB); 0.88 (д, MeC, *J* = 6); 3.65 (с, MeO). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ., м.д.): 21.3 (Me при C(8)), 23.4 и 26.5 (два Me при C(4)); 24.8 (C(8)); 27.1, 28.5 (C(1) и C(6)), 30.6 (C(10)), 37.6 и 41.4 (C(7) и C(9)), 49.5 (C(5)), 53.4 (OMe).

В аналогичных условиях с выходом 79% получили **114b** т. кип. 107−110° C (2 Торр), n^{20}_D 1.4730. Найдено (%): C, 76.87; H, 12.89; B, 4.29. $C_{16}H_{31}BO$. Вычислено (%): C, 76.80; H, 12.79; B, 4.32. Масс-спектр, m/z: 250 $[M]^+$.

3-Изопропенил-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**115**). а) К раствору 2.9 г (16 ммолей) борана **111** в 8 мл CCl_4 в вакууме 100 Торр прибавили за 25 мин. при -20° C раствор 2.87 г (18 ммолей) Br_2 в 3 мл CCl_4. Затем через реакционную массу продули (10 мин.) слабый ток аргона и при -20° C прибавили 1.97 г (20 ммолей) Et_3N в 5 мл CCl_4 (при этом наблюдается разогревание и выпадение осадка). Реакционную массу перемешивали 1 ч при 20° C, затем 2 ч при комнатной температуре, CCl_4 отогнали в вакууме, к остатку добавили 50 мл изопентана, осадок отфильтровали, промыли изопентаном и из фильтрата перегонкой выделили 1.5 г (52%) соединения **115**, т. кип. 61−64° C (2.5 Торр), n^{20}_D 1.4969. Найдено (%): C, 81.55; H, 12.30; B, 6.00. $C_{12}H_{21}B$. Вычислено (%): C, 81.84; H, 12.02; B, 6.14. ИК-спектр ($CHCl_3$, ν/см$^{-1}$): 1605, 3060. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.77 (д, Me, *J* = 7); 1.83 (м, CH_3-C=CH_2); 5.61 (C=CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ., м.д.):

22.4 (Me-C=CH_2); 25.1 (C(7)), 26.5 (Me); 27.5 (C(1,5)); 31.8 (C(2,4)); 35.7 (C(9)); 39.3 (C(6,8)), 128.2 (CH_2=); 149.9 (B-C=).

б) К раствору 26.2 г (126 ммоля) соединения **100** в 200 мл изопентана прибавили за 1 ч при перемешивании 160 мл 1.01 N раствора изопропенилмагнийбромида в ТГФ и оставили на 16 ч. Растворители отогнали, к остатку добавили 350 мл изопентана, осадок отфильтровали, фильтрат упарили, а остаток перегнали на колонке Гемпеля с металлической насадкой и получили 8.5 г (39%) изопропенильного соединения **115** с т. кип. 54−56.5° С (1.5 Торр), n^{20}_D 1.4965.

Взаимодействие соединения **115** с бутанолом катализируемое кислотами. а) К смеси 2.4 г (13.6 ммоля) соединения **115** полученному по методу б) и 1.3 г (17.6 ммолей) BuOH прибавили при перемешивании 2 капли 49% водной HBr, при этом температура поднялась до 145° С. При перегонки на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой выделили 3.2 г (93%) **114b**, т. кип. 86−89° С (1 Торр), n^{20}_D 1.4725.

б) К 1.8 г (10.2 ммоля) **115** и 1.2 г (16.2 ммоля) н-BuOH прибавили 2 капли 50% водной H_2SO_4 (наблюдается сильное разогревание), перемешивали 5 мин. при 40−50° С и в результате перегонки получили 1.8 г (70%) **114b** с т. кип. 98−100° С (1,5 Торр), n^{20}_D 1.4710.

в) К смеси 2.9 г (16.5 ммолей) **115** и 4 г *н*.-бутанола при перемешивании прибавили 3 капли H_3PO_4 (разогревание до ~50° С), перемешивали еще 30 мин. Перегонкой выделили 3.5 г (85%) **114b**, т. кип. 105−110° С (2 Торр), n^{20}_D 1.4720.

3,5-Диметил-1-изобутил-циклогексан (**116**). В колбу для перегонки в вакууме загрузили 2.8 г (13.5 ммоля) **114a** и 4.5 г (81 ммоля) порошкообразного КОН и нагревали на масляной бане до 180° С до образования гомогенной массы. Затем продукты протолиза отогнали в течение 2.5 ч при температуре 180 ÷ 230° С и в вакууме вначале 25 Торр, а под конец отгонки 8 Торр. К отгону прибавили 10 мл изопентана, высушили $MgSO_4$ и в результате перегонки получили 1.7 г (75%) соединения **116**, т. кип.

68−69° C (9 Торр), n^{20}_D 1.4383. Найдено (%): C, 85.91; H, 14.35. $C_{12}H_{24}$. Вычислено (%): C, 85.69; H, 14.37. Масс-спектр, m/z: 168$[M]^+$. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ., м.д.): 22.8 (Me при C(3) и C(5)); 23.0 (Me в изо-Bu); 24.8 (C(1′) или C(2′)); 32.5 (C(3,5)); 35.0 (C(2′) или C(1′)); 42.2 (C(2,6)); 44.4 (C(4)); 47.2 (C(1)).

3,4,4,8-Тетраметил-3-борабицикло[4.3.1]декан (**117**). К раствору 16.5 г (50,5 ммоля) **114a** в 35 мл изопентана при перемешивании прибавили при ~20° C в течение 1 ч 27 мл 1.92 N эфирного раствора MeMgI, перемешивали еще 1 ч при ~20° C, осадок отфильтровали и при перегонке получили 8.3 г (90%) соединения **117**, т. кип. 45−48° C (1,5 Торр), n^{20}_D 1.4793. Найдено (%): C, 81.29; H, 12,95; B, 5.37. $C_{15}H_{25}B$. Вычислено (%): C, 81.26; H, 13.11; B, 5,63. Аналогично предыдущему опыту триалкилборан **117** был получен из соединения **114b** с 95% выходом.

3-Ацетонил-1-(2-гидрокси-2-метилпроп-1-ил)-5-метилциклогексан (**118**). В автоклаве емкостью 0,15 л поместили 8.1 г (42.1 ммоля) триалкилборана **117**, 50 мл ТГФ, 5 мл H_2O и нагревали с CO при 140 ÷ 150° C и давлении 60 атм. Реакционную массу упарили в вакууме, к остатку прибавили 20 мл 20%-водного раствора NaOH, а затем при 10−20° C 6.1 мл 30% водного H_2O_2 и оставили на 16 ч при ~20° C. Реакционную смесь экстрагировали эфиром (3 x 50 мл), органический слой промыли водой, высушили $MgSO_4$ и перегонкой выделилил 6.0 г (63%) соединения **118**, т. кип. 114−118° C (2 Торр), n^{20}_D 1.4748. Найдено (%): C, 74.24; H, 11,52. $C_{14}H_{26}O$. Вычислено (%): C, 74.28; H, 11.58. ИК-спектр ($CHCl_3$, ν/см$^{-1}$): 3460 (OH), 1710 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.85 (д, Me-C, *J* = 8); 1.21 (с, MeCO); 2.11 (с, Me-C=O); 2.29 (д, CH_2C=O, *J* = 7).

Семикарбазон 3-ацетонил-1-(2-гидрокси-2-метилпроп-1-ил)-5-метилциклогексана (**120**). К раствору 0.9 г (4 ммоля) **118** в 10 мл EtOH прибавили 10 мл H_2O, а затем 0.7 г (6.3 ммоля) $NH_2CONHNH_2 \cdot HCl$ и 1.05 г (12.3 ммоля) AcONa. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при ~20° C, затем 1 час нагревали на кипящей водяной бане и упарили в вакууме досуха. К остатку

добавили 30 мл ТГФ, тщательно перемешали, осадок отфильтровали, промыли ТГФ. Фильтрат упарили в вакууме, остаток перекристаллизовали из бензола и получили 0.9 г (80%) семикарбазона **120**, т. пл. 135−137,5° С. Найдено (%): С, 63.45; Н, 10.32, N, 14.97. $C_{15}H_{29}N_3O_2$. Вычислено (%): С, 63.57; Н, 10.32; N, 14.83. Спектр ЯМР ^{1}Н (CD_3OD, δ., м.д., *J*/Гц): 0.87 (д, MeC, *J* = 7); 1.16 (с, MeCO); 182 (с, MeC=); 2.11 (д, CH_2C=, *J* = 6). Масс-спектр, m/z: 283 $[M]^+$.

<u>3,4,4,8-Тетраметилбицикло[4.3.1]-декан-3-ол (**119**).</u> В автоклав емкостью 0,15 л загрузили 13 г (68 ммолей) соединения **117**, 50 мл ТГФ, 5 мл H_2O и нагревали 2 ч с CO при 140 ÷ 150° С и давлении 125 атм. ТГФ отогнали в вакууме, к остатку прибавили 10 мл этиленгликоля и нагревали 6 ч при 180 ÷ 195° С. К реакционной смеси добавили 50 мл эфира, эфирный слой отделили, а этиленгликолевый дважды экстрагировали эфиром по 30 мл. Объединенный эфирный экстракт упарили, к остатку добавили 7 мл EtOH и 16 мл 20% водного NaOH, а затем при 10 ÷ 20° С прибавили при перемешивании 13 мл 30% H_2O_2 и оставили на 16 ч. Реакционную массу экстрагировали эфиром (3х50 мл), экстракт промыли H_2O, эфир отогнали и перегонкой получили смесь изомерных **119** и соединение **118**. Последний был отделён переводом его в семикарбазон **120**. Для этого полученную смесь **118** и **119** растворили в 50 мл EtOH, добавили 30 мл H_2O, 10 г AcONa и 7 г (63 ммоля) $NH_2CONHNH_2 \cdot HCl$, перемешивали 15 мин. при ~20° С, нагревали 1 ч при 70−80° С, затем упарили на 2/3 в вакууме, остаток экстрагировали эфиром (4х50 мл). Эфирный экстракт упарили на 3/4, выпавший осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством эфира и получили 4.9 г семикарбазона **120** с т.пл. 133−135,5° С. Эфирный фильтрат встряхивали с водным $NaHCO_3$ (до pH=7), затем H_2O, упарили. К остатку добавили 50 мл гексана и отфильтровали дополнитель еще 1.3 г семикарбазона **120**. Общий выход **120** составил 6.2 г (32%). Гексановый фильтрат упарили и перегонкой выделили 5.6 г (39%) смеси изомерных деканолов **119** (по данным ГЖХ в соотношении 3:7) с т. кип. 89−90° С (2

Торр), n^{20}_D 1.5002. Найдено (%): C, 79.67; H 12.39. $C_{14}H_{26}O$. Вычислено (%): C, 79,94; H, 12.46. Масс-спектр, m/z: 210 $[M]^+$, 192 $[M-H_2O]^+$. ИК-спектр ($CHCl_3$, ν/см$^{-1}$): 3625 (OH), 3495.

<u>3-Метилен-4,4,8-триметилбицикло[4.3.1]декан (**121**) и 3.4.4.8-тетраметилбицикло[4.3.1]дец-2-ен (**122**).</u> К раствору 4.0 г (19 ммолей) смеси спиртов **119** в 10 мл пиридина при 0° C прибавили 3.32 (27.9 ммоля) $SOCl_2$, перемешивали 1 ч при ~20° C, затем добавили 70 мл эфира и 40 мл H_2O. Эфирный слой отделили, промыли H_2O, упарили в вакууме и при перегонке остатка получили 2.6 г (71%) соединений **121** и **122** (по данным ГЖХ и ЯМР ^{1}H соотношение 3:1), с т. кип. 62−65° C (2 Торр), n^{20}_D 1.4946. Найдено (%): C, 87.42; H 12.50. $C_{14}H_{24}$. Вычислено (%): C, 87,42; H, 12.58. Масс-спектр, m/z: 192 $[M]^+$. ИК-спектр ($CHCl_3$, ν/см$^{-1}$): 3085, 1638, 890с (CH_2=C, плечо 900), 845 сл (−CH=). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.62-2.87, (м, CH, CH_2 и Me), 4.74 (м, CH_2=C), 5.27 (м, −CH=).

<u>Димер 7-метил-3(*H*)-3-борабицикло[3.3.1]нонана (**123**).</u> а) Через раствор 14.9 г (90 ммолей) **100а** в 25 мл эфира пропустили за 3.5 ч диборан, полученный из 3.2. г $NaBH_4$ и 16.5 мл $BF_3{\cdot}OEt_2$ и оставили на 16 ч. Летучие продукты отогнали в вакууме водоструйного насоса, к остатку добавили 10 мл изопентана, охладили до −70° C и отфильтровали (фильтр охлаждали сухой лед/ацетон) 5.74 г (45 %) борана **123**. К фильтрату добавили 5 мл эфира и 5 мл изопентана, через раствор был снова пропущен диборан, полученный из 1.3 г $NaBH_4$ и 6 мл $BF_3{\cdot}OEt_2$ и повторена вышеописанная процедура по выделению **123**. В результате получили дополнительно 2.6 г борана **123**. Когда эту операцию повторили еще один раз получили ещё 1.31 г борана **123**. Общий выход борана **123** состил 9.11 г (71.7 %), т. пл. 107−110° C (из гексана). Найдено (%): C, 79.47; H, 12,67; B, 7.82. $C_{18}H_{34}B_2$. Вычислено (%): C, 79.45; H, 12.60; B, 7.95. ИК-спектр ($CHCl_3$, ν/см$^{-1}$): 1580 (B-H$_{мостиковая}$).
Масс-спектр, m/z: 136 $[M]^+$ мономера. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 22.5 (Me). 25.1 (C(7)), 26.9 (C(1,5)), 31.0 (C(9)), 38.7 (C(6,8)). Комплекс **123 · Py**, т.

пл. 82−85° С (из гексана). Найдено (%): С, 77.87; Н, 10.29; В, 5.32; N, 6.38. $C_{14}H_{22}BN$. Вычислено (%): С, 78.15; Н, 10.31; В, 5.03; N, 6.51.

б) Через 8.97 г (50 ммолей) нагретого до 36-40° С соединения **100a** в вакууме 80-90 Торр в течение 6 ч пропустили через капилляр 6 мл $BH_3{\cdot}SMe_2$, при этом в ловушке собирается $(MeO)_3B$ и легколетучие продукты. Через 16 ч к реакционной массе добавили 5 мл изопентана и при охлаждении до −70° С выделили 4.34 г (59%) борана **123**. Фильтрат упарили в вакууме водоструйного насоса, к остатку прибавили 5 мл изопентана, охладили до −70° С и дополнительно выделили 1.1 г борана **123**. Общий выход борана **123** составил 5.75 г (74%).

7-Метил-3-(1-метилпроп-1-енил)-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**124a**). К раствору 2.88 г (53 ммоля) 2-бутина в 20 мл эфира прибавили при 7 ÷ 10° С раствор 6.1 г (22 ммоля) борана **123** в 30 мл эфира. Перегонкой выделили 6.88 (81%) соединения **124a**, т. кип. 77−79° С (1 Торр), n^{20}_D 1.5055. Найдено (%): С, 81.86; Н, 12.12; В, 5.64. $C_{13}H_{13}B$. Вычислено (%): С, 82.12; Н, 12.19; В, 5.69. ИК-спектр ($CHCl_3$, ν/см$^{-1}$): 1615 (B−C=CH). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ., м.д., *J*/Гц): 0.76 (д, Ме-цикл, *J* = 7); 1.67 (с, MeC=CH); 1.74 (д, Me CH=C), 6.33 (к, MeC=CH, $^3J_{H,Me}$ =5.5) . Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ., м.д.): 14.2 и 14.8 (Ме при C=C), 24.8 (Ме при C(7)), 26.1 (C(7)), 27.2 (C(1,5)), 32.0 (C(2,4)), 35.6 (C(9)), 38.8 (C(6,8)), 139,8 (CH=), 142.1 (B-C=, спектр снят при −10° С).

7-Метил-3-(1-пропилпент-1-енил)-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**124b**). Аналогично предыдущему опыту из 5.5 г (50 ммоля) 4-октина и 3.9 г (14 ммолей) борана **123** получили 5.38 г (76%) соединения **124b**, т. кип. 114−116° С (1 Торр), n^{20}_D 1.4980. Найдено (%): С, 82.87; Н, 12.90; В, 4.32. $C_{17}H_{31}B$. Вычислено (%): С, 82.92; Н, 12.69; В, 4.39. ИК-спектр ($CHCl_3$, ν/см$^{-1}$): 1605 (B−C=CH). Масс-спектр, m/z: 246$[M]^+$.

4,8-Диметил-3-метокси-4-этил-3-борабицикло[4.3.1]декан (**125a**). К 5.06 г (27 ммоля) **124a** прибавили 15 капель 2.3N эфирного раствора HCl в 5 мл MeOH, а затем через 18 ч еще 10 капель эфирного раствора HCl. Реакция закончилась при ~20° С за ~24 ч. Перегонкой выделили 4.69 г (85%) **125a**, т.

кип. 78−81° С (1 Торр), n^{20}_D 1.4820. Найдено (%): С, 75.46; Н, 12.19; В, 4.76. $C_{14}H_{27}BO$. Вычислено (%): С, 75.69; Н, 12.25; В, 4.87. Масс-спектр, m/z: 222$[M]^+$.

3-*н*.-Бутокси-4,8-диметил-4-этил-3-борабицикло[4.3.1]декан (**125b**). К 4.9 г (20 ммоля) **124a** прибавили при перемешивании 5 капель HBr (здесь и далее 49%-водная HBr), затем 11 мл *н*.-BuOH и 5 капель HBr, поддерживая температуру ~20° С и перемешивали до завершения реакции (~2 ч). Перегонкой выделилил 4.95 г (71%) соединения **125b** с т. кип. 100−102° С (1 Торр), n^{20}_D 1.4742. Найдено (%): С, 77.12; Н, 12.57; В, 4.32. $C_{17}H_{33}BO$. Вычислено (%): С, 77.26; Н, 12.59; В, 4.09. Масс-спектр, m/z: 264$[M]^+$.

4-*н*.-Бутил-3-*н*.-бутокси-8-метил-4-*н*.-пропил-3-борабицикло[4.3.1]-декан (**125c**). К 4.54 г (18 ммоля) **124a** прибавили 5 капель HBr, а затем за 25 мин смесь 10 мл *н*.-бутанола и 5 капель HBr и оставили для завершения реакции на 24 ч. В результате перегонки получили 4.02 г (68%) эфира **125c** с т. кип. 134−135° С (1 Торр), n^{20}_D 1.4775. Найдено (%): С, 78.78; Н, 12.73; В, 3.26. $C_{21}H_{44}BO$. Вычислено (%): С, 78.73; Н, 12.90; В, 3.37. Масс-спектр, m/z: 320$[M]^+$.

1,3-Диметил-5-(2-метилбутил)циклогексан (**126**). Смесь 6.0 г порошкообразного КОН и 5.5 (21 ммоля) **125a** нагревали при 235-240° С в вакууме 1,5 Торр, при этом отгоняется соединение **126**. После повторной перегонки получили 1.27 г (48.5%) соединения **126**, т. кип. 76−77° С (7 Торр), n^{20}_D 1.4450. Найдено (%): С, 85.82; Н, 14.18. $C_{13}H_{26}$. Вычислено (%): С, 85.63; Н, 14.37. Масс-спектр, m/z: 182$[M]^+$. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ., м.д.): 11.6 (C(4`)), 19.7 (C(2`)), 23.1 (Me при C(3) и C(9)), 30,3 (C(3)), 31.7 (C(2)), 32.9 (C(3,5)), 35.3 (C(1`)), 42.2 и 42.3 (C(2,6)), 44.9 (C(4)), 45.4 (C(1)). Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C было сделано согласно работы [268].

7-Бромметил-3-изопропил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (**127**). К раствору 17.9 г (61 ммоля) соединения **97** в 50 мл изопентана при перемешивании прибавили 46 мл 1.32 N эфирного раствора изо-PrMgBr. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили и перегонкой остатка получили 13.8 г

(88%) борана **127**, т. кип. 103−104° С (1,5 мм), n^{20}_D 1.5141. Найдено (%): С, 56.18; Н, 8.57; В 4.27; Br, 31.04. $C_{12}H_{22}BBr$. Вычислено (%): С, 56.08; Н, 8.63; В, 4.22; Br, 31.09. Спектр ЯМР ^{1}Н ($CDCl_3$, δ., м.д., *J*/Гц): 0.6-2.85 (м, СН, CH_2 и Ме-С), 0.96 (д, Me_2 СНВ, *J* = 6), 3.06 (д, CH_2Br, *J* = 7,5). Спектр ЯМР ^{13}С ($CDCl_3$, δ., м.д.): 18.4 (МеСН), 25.4 (МеСН), 26.3 (С(1,5) + С(2,4)), 34.9 (С(9)), 35,9 (С(6,8) хим. сдвиг измерен при −70°), 41.7 (CH_2Br), 45.8 (С(7)).

3-Бром-8-бромметил-4,4-диметил-3-борабицикло[4.3.1]декан (**129**). К 13.8 г (51.7 ммоля) борана **127** в 45 мл бензола при 3 ÷ 5° С и в вакууме 100 Торр прибавили за 1 ч раствор 9.1 г (57 ммоля) брома в 20 мл бензола, затем пропустили через капилляр слабый ток аргона (15 мин.). Бензол удалили в вакууме и при перегонке остатка получили 15.4 г (91.5%) соединения **129**, т. кип. 141−144° С (1.5 Торр), n^{20}_D 1.5445. Найдено (%): С, 42.83; Н, 6.23; В 3.12; Br, 47.76. $C_{12}H_{21}BBr_2$. Вычислено (%): С, 42.90; Н, 6.30; В, 3.22; Br, 47.58. Спектр ЯМР ^{1}Н ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.8-2.8 (м, СН, CH_2 группы), 0.89 и 1.05 (с, Ме), 3.30 (д, CH_2Br, *J* = 6.5).

8-Бромметил-4.4-диметил-3-метокси-3-борабицикло[4.3.1]декан (**130a**). К раствору 6.9 г (26.8 ммоля) борана **127** в 30 мл бензола при 3÷5° С и в вакууме 100 Торр прибавили за 0.5 ч раствор 4.65 г (29 ммолей) брома в 5 мл бензола, через капилляр продули слабый ток аргона (15 мин.), а затем прибавили при 3 ÷ 5° С 1.23 г (38.5 ммоля) МеОН. Бензол отогнали в вакууме, а из остатка перегонкой выделили 5.6 г (75%) соединения **130a**, т. кип. 112−115° С (1.5 Торр), n^{20}_D 1.5151. Найдено (%): С, 54.34; Н, 8.61; В 3.74; Br, 28.24. $C_{13}H_{24}BBrO$. Вычислено (%): С, 54.40; Н, 8.43; В, 3.76; Br, 27.84. Спектр ЯМР ^{1}Н ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.8-2.9 (м, СН, CH_2), 0.75 и 0.84 (оба с, Me_2C), 3.30 (д, CH_2Br, *J* = 6.5), 3.62 (с, МеО).

8-Бромметил-3-*н*.-бутокси-4,4-диметил-3-борабицикло[4.3.1]декан (**130b**). К 5.8 г (22.6 ммоля) борана **127**, 20 мл CH_2Cl_2 и 10 мл H_2O при перемешивании за 30 мин. прибавили при 0 ÷ 5° С раствор 4.32 (27 ммолей) брома в 30 мл CH_2Cl_2. Органический слой отделили, промыли H_2O и упарили. К остатку прибавили 70 мл бензола, 3.2 г (44 ммоля) *н*.-бутилового

спирта и кипятили с насадкой Дина-Старка до полного отделения воды. Бензол отогнали, а из остатка перегонкой выделили 6.3 г (85%) **130b** с т. кип. 151−155° С (2 Торр), n^{20}_D 1.5020. Найдено (%): С, 58.19; Н, 9.06; В 3.15; Br, 24.59. $C_{16}H_{30}BBrO$. Вычислено (%): С, 58.39; Н, 9.19; В, 3.28; Br, 24.28. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.56-2.40 (сл. м, CH, CH_2), 0.75 и 0.82 (оба с, Me_2C-B), 3.28 (д, CH_2Br, *J* = 6), 3.88 (т, CH_2O, *J* = 7).

1-Бораадамантан (**96**). К 0.8 г (31.4 ммоля) Mg в 25 мл абс. эфира прибавили при перемешивании за 40 мин. раствор 7.3 г (25.4 ммоля) **101a** в 10 мл абс. эфира (прибавление вели с такой скоростью, чтобы эфир слабо кипел), кипятили 1 ч, эфир отогнали в вакууме, стеклообразный остаток растирали с горячим гексаном, фильтрат упарили, а остаток возогнали в вакууме 2 Торр и получили 2.6 г (76,5%) 1-бораадамантана.

Цис,цис,цис-1,3,5-три-(гидроксиметил)циклогексан (**103**). К 7.5 г 20%-ного водного раствора NaOH при −5 ÷ −10° С прибавили 4.6 г (33.6 ммоля) 1-бораадамантана в 20 мл изопентана, при этом выпал осадок $[C_9H_{16}BO]Na$, изопентан отогнали в вакууме при −10° С, а к остатку при 0÷−10° С прибавили по каплям 15 мл 29%-ной H_2O_2 и оставили при 20° С на ночь. Осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством воды, водный слой подкислили 10%-ной H_2SO_4 и упарили в вакууме досуха. Остаток экстрагировали горячим EtOH (2 x 50 мл), растворитель отогнали. Получили 5.0 г кристаллического вещества. Кристаллизацией из ТГФ выделили 4.8 г (81%) 1,3,5-три-(гидроксиметил)циклогексана **103**, т. пл. 94−100° С, который был идентичен **103** полученному при окислении димера **102**. Из ТГФ раствора после отделения **103** выделено ещё 0.15 г 1.3-ди-(гидроксиметил)-5-метилциклогексана (идентифицирован с помощью ГЖХ), который образовался в качестве побочного продукта из 1-бораадамантана под действием воды.

Пиридин-1-бораадмамантан (**96·Py**). а) К 0.3 г (12.5 ммоля) Mg в 10 мл абс. эфира прибавили при перемешивании 2.9 г (9.85 ммоля) **101a** в 7 мл абс. эфира, кипятили 1 ч, охладили и добавили 1.96 г (24.5 ммоля) Py. Эфир

отогнали в вакууме, остаток экстрагировали 30 мл кипящим гексаном и при охлаждении выпали кристаллы, которые отфильтровали, промыли холодным гексаном и получили 1.4 г (67%) **96·Py**, т. пл. 164−166° С (лит. данные: т. пл. 160−162° С [203].

б) К 0.3 г (43 ммоля) тонко порезанного Li в 30 мл абс. эфира прибавили по каплям за 1.5 ч раствор 4.3 г (15 ммолей) **101c** в 20 мл абс. эфира с такой скоростью, чтобы эфир слабо кипел, перемешивали 1 ч при ~20° С, затем добавили 2.1 г (30 ммолей) Py в 5 мл эфира. Эфир отогнали, к остатку прибавили 20 мл H_2O, нейтрализовали 10% водной H_2SO_4, экстрагировали эфиром (3 х 50 мл), эфирный экстракт промыли водой и упарили. Получили 3.1 г (97%) **96·Py**, т. пл. 158−161° С.

5.7. Синтез 4,4-диметил-3-борагомоадамантана и 4,4-диметилгомоадамантан-3-ола.

4.4-Диметил-3-борагомоадамантан (**132**). К 0.4 г (57 ммоля) тонко порезанного Li в 50 мл абс. эфира прибавили за 2 ч раствор 6.3 г (22 ммоля) **130a** в 30 мл абс. эфира, перемешивали 1 ч при ~20° С, эфир отогнали, а из остатка на масляной бане при 100−130° С в вакууме 2 Торр отогнали 4.4-диметил-3-борагомоадамантана (**132**). В результате повторной перегонки на колонке Гемпеля со стеклянной насадкой получили 2.9 г (75%) борагомоадамантана **132** с т. кип. 59−61° С (2 Торр), n^{20}_D 1.5154. Найдено (%): С, 81.72; Н, 12.07; В 5.98. $C_{12}H_{21}B$. Вычислено (%): С, 81.84; Н, 12.02; В, 6.14. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.10 (с. Me-C). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 29.3 (Me), 31.6 (C(2,11) измерен при −50° С), 32.2 (C(6)), 33.9 (C(1,8)), 37,5 (C(7,10)), 38.4 (C(9)), 44.5 (C(5)). Аналогично вышеописанному опыту **132** был получен с 63% выходом из **130b** и Li.

Пиридин-4,4-диметил-3-борагомоадамантан (**132·Py**). К раствору 0.8 г (4.55 моля) **132** в 5 мл изопентана прибавили при ~20° С 0.36 г (4.6 ммоля) Py. Растворитель отогнали, а остаток перегнали и получили 1.1 г (77%) соединения **132·Py**, т. кип. 123−128° С (1 Торр), т. пл. 124−125,5° С (из

гексана). Найдено (%): C, 79.79; H, 10.28; B, 4.24; N, 5.64. $C_{17}H_{26}BN$. Вычислено (%): C, 80.00; H, 10.27; B, 4.24; N, 5.49. Масс-спектр, m/z: 255$[M]^+$. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.55 (с, Me), 0,65-2,7 (м, CH, CH_2), 7.28-7.59 (м, β-H пиридина), 7.67-8.05 (м, γ-H пиридина), 8.20-8.93 (м, α-H пиридина). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 29.3 ($C_{2,11}$, хим. сдвиг измерен при −50° C), 30.3 (C(1,8)), 31.2 (Me), 33.1 (C(6)), 39.3 (C(7,10)), 39.9 (C(9)), 53.0 (C(5)), 124.0, 138.8, 145.5 (Py).

Протолиз 4.4-диметил-3-борагомоадамантана. Смесь 1.7 г (9.76 ммоля) борагомоадамантана **132** и 5.6 г порошкообразного KOH нагревали 1 ч при 180° C, а затем в вакууме 25 Торр при 180-260° C отгоняли в течение 3ч соединение **116**, которое растворили в 10 мл изопентана, высушили над Na_2SO_4 и при перегонке получили 1.1 г (67%) 3,5-диметил-1-изобутил-циклогексана, т. кип. 70-71° C (10 Торр), n^{20}_D 1.4370, который был идентичен описанному выше соединению **116**, полученному в результате протолиза 3-метокси-4,4,8-триметил-3-борабицикло[4.3.1]декана (**114a**).

Этиленгликолевый эфир 4,4-диметилгомоадамантилборной кислоты (**133**). В автоклав емкостью 0.15 л загрузили 6.0 г (34 ммоля) соединения **132**, 50 мл ТГФ и нагревали 1.5 ч с CO при температуре 140° C и давлении 90 атм. Затем в автоклав добавили 2.2 г (36 ммолей) этиленгликоля и нагревали при 140° C и давлении CO 35 атм. Раствор упарили, а при перегонке остатка получили 3.8 г (45%) эфира **133**, т. кип. 107−110° C (1.5 Торр), n^{20}_D 1.5166. Найдено (%): C, 72.95; H, 10.15; B, 4.4. $C_{15}H_{25}BO_2$. Вычислено (%): C, 72.60; H, 10.15; B, 4.36. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.08 (с, 6H, 2Me), 1,42-2,25 (м, 15H, CH, CH_2), 4,14 (4H, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 29.1 (C(1,8)) 32.0 (Me), 32.3 (C(6)), 34.5 (C(2), C(11)), 38.2 (C(9)), 38.8 (C(7,10)), 38.9 (C(4)), 51.3 (C(5)), 65.6 (CH_2O).

4,4-Диметилгомоадамантан-3-ол (**134**). К 2.8 г (11.3 ммоля) эфира **133**, 5.5 г 10% водного NaOH и 5 мл MeOH при 0 ÷ 5° C прибавили при перемешивании 2 мл 30% H_2O_2, перемешивали еще 3 ч при ~20° C, добавили еще 0.9 мл 30% H_2O_2 и оставили при ~20° C на 16 ч. Реакционную массу

экстрагировали эфиром (3x50 мл), эфирный слой промыли H_2O и упарили. Низкотемпературной кристаллизацией остатка из изопентана получили 1.7 г (77%) спирта **134**, т. пл. 160.5−163° С. Найдено (%): С, 80.24; Н, 11.34. $C_{13}H_{22}O$. Вычислено (%): С, 80.35; Н, 11.41. Масс-спектр, m/z: 194 $[M]^+$. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.04 (с, Me), 1,63 (м, CH_2-C-O), 1,4-2.20 (м, CH, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 28.9 (C(1,3)), 29.0 (Me), 32.1 (C(6)), 37.3 (C(7,10)), 37.6 (C(9)), 41.0 (C(4)), 42.4 (C(2,11)), 48.3 (C(5)), 75.3 (C(3)).

5.8. Синтез $CF_3(CCl_3)$-содержащих β-аминовинилкетонов (АВК) и их дифенилборных хелатов.

4-Амино-3-ацетил-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-он (**135b**). В трехгорлую колбу, снабженную термометром, вводом для CF_3CN и обратным холодильником типа «холодный палец» (тв. CO_2 + ацетон) поместили 36.0 г (0.36 моля) ацетилацетона, 0.78 г (3 ммоля) $Ni(acac)_2$ и 60 мл CH_2Cl_2, затем при перемешивании и охлаждении ледяной водой пропусили за 2 ч 43 г (0.45 моля) CF_3CN, перемешивали 1 ч при ~20° С, добавили 150 мл абс. эфира, выпавший Ni-комплекс отфильтровали, фильтрат упарили и получили 66.9 г (98%) еналинона **135b**, который очищали возгонкой в вакууме 1-2 Торр (температура бани 70−90° С), т. пл. 76.5−77.5° С. Найдено (%): С, 43.25; Н, 4.21; F, 29.24; N, 7.21. $C_6H_8F_3NO_2$. Вычислено (%): С, 43.08; Н, 4.13; F, 29.21; N, 7.18. Масс-спектр, m/z: 195 $[M]^+$. ИК-спектр*: 3480 (NH), 3400-3000 (NH), 1700 (C=O), 1645 (C=O), 1600 (C=C), 1160-1250 (C-F). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.17 (с, 3H, Me), 2,46 (с, 3H, Me), 7,89 (уш.с, 2H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 28.8 (Me) 32.9 (к, MeCO, цис к CF_3, $^5J_{C,F}$ = 2.7), 112.4 (C(3)), 120.2 (к, т (C(5), $^1J_{C,F}$ =278, $^3J_{C,H(NH2)}$ = 8.2), 146 (к, C(4), $^2J_{C,F}$ = 34), 196.2 (к, C=O, $^2J_{C,H}$ = 5.6), 202.3 (к, C=O, $^2J_{C,H}$ = 5.6).

4-Амино-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-он (**135a**). Смесь 48.5 г (0.23 моля)

---

* Здесь и далее (CH_2Cl_2, ν/см$^{-1}$).

енаминона **135b**, 230 мл этанола и 400 мл насыщенного водного раствора K_2CO_3 перемешивали 14 ч при ~20° С, а затем 17 ч при 40 ÷ 50° С (за ходом реакции следили с помощью ТСХ). Верхний слой отделили, а нижний экстрагировали CH_2Cl_2 (2 х 100 мл), оба органических слоя объединили, растворитель отогнали в вакууме 100−120 Торр, остаток вылили в холодную воду. Выпавший осадок отфильтровали и высушили на P_2O_5. Получили 20.05 г (57%) АВК **135a**, который очищали возгонкой в вакууме 100 Торр (температура бани 60-80° С), т. пл. 40−41° С (лит. данные: т. пл. 40−40,5° С [220]). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 30.3 (к, Me, $^1J_{C,H}$ = 127,6), 93.9 (д, к, C(3), $^1J_{C,H}$ = 124,2, $^3J_{C,F}$ = 3.0), 120.4 (к, C(5), $^1J_{C,F}$ =276.5), 147,2 (к, C(4), $^2J_{C,F}$ = 34.2), 196 (кд, C=O, $^2J_{C,H}$ = 5.5, $^2J_{C,H}$ = 3.5).

<u>4-Амино-3-бензоил-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-он (**135c**).</u> В двухгорлую колбу с обратным холодильником типа «холодный палец» поместили 10.0 г (61.6 ммоля) бензоилацетона, 0.16 г $Ni(acac)_2$, 20 мл сухого CH_2Cl_2 и медленно (8 ч) пропустили 8.78 (61.6 ммоля) CF_3CN, оставили на 12 ч при ~20° С. Растворитель отогнали в вакууме, к остатку прибавили 50 мл гексана, осадок отфильтровали и возогнали в вакууме 1-2 Торр при температуре бани 120−150° С. Получили 14.34 г АВК **135c**, который содержал небольшое количество бензоилацетона. Аналитически чистый **135c** получили очисткой на колонке с SiO_2 (элюент : CCl_4). Выделили 10.0 г (64%) АВК **135c**, т. пл. 109−110° С. Найдено (%): C, 56.32; H, 3.96; N, 5.58. $C_{12}H_{10}F_3NO_2$. Вычислено (%): C, 56.63; H, 3.89; N, 5.45. ИК-спектр: 3470 (NH), 3230-3160 (NH), 1665 (C=O), 1640. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 1.84 (с, 3H, Me), 7.50-7.90 (м, 5H, Ph), 9,50 (уш.с, 2H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 29.41 (к, MeCO, ^1J=128), 108.96 (с, Ac<u>C</u>), 120.02 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$ = 279), 128.80, 129.51, 133.80, 138.22 (Ph), 147.10 (к, C(4), $^2J_{C,F}$ =34), 194.90 (с, PhCO), 197.06 (к, MeCO, ^2J = 5.6).

<u>4-Амино-5,5,5-трифтор-3-этоксикарбонилпент-3-ен-2-он (**135d**).</u> В колбу, снабженную холодильником типа «холодный палец», магнитной мешалкой и вводом для CF_3CN поместили 15.0 г (0.12 моля) ацетоуксусного

эфира, 0.35 г $Ni(acac)_2$, 20 мл CH_2Cl_2, а затем медленно (4-6 ч) пропустили 16.38 г (0.17 моля) CF_3CN и оставили при ~20° С на 12 ч. Растворитель отогнали в вакууме, к остатку прибавили 30 мл пентана, осадок отфильтровали, промыли пентаном и очищали возгонкой в вакууме 1-2 Торр (температура бани 90−120° С). Получили 18.98 (73%) АВК **135d**, т. пл. 64−65° С (лит. данные: т. пл. 62−68° С [220]). Найдено (%): С, 42.53; Н, 4.52; N, 6.18. $C_8H_{10}F_3NO_3$. Вычислено (%): С, 42.67; Н, 4.48; N, 6.22. ИК-спектр: 3480 (NH), 3250-3100 (NH), 1720 (C=O), 1640, 1606 (область кратных связей). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.21 (т, 3H, MeCH$_2$), 2.18 (с, 3H, MeCO), 4.14 (к, 2H, CH_2O), 6.0 (уш.с, 1H, NH), 10.5 (уш.с, 1H, NH).

Дифенилборный комплекс 4-амино-5,5,5-трихлорпент-3-ен-2-она (**141a**). а) К раствору 7.95 г (33 ммоля) Ph_2BOBu в 30 мл абс. эфира в атмосфере N_2 при перемешивании прибавили 6.39 г (32 ммоля) 4-амино-5,5,5-трихлорпент-3-ен-2-она (**139a**) в 5 мл абс. эфира и оставили на 12 ч при комнатной температуре. Растворитель отогнали в вакууме (для более полного удаления BuOH температуру бани поднимали до 50-80° С, а вакуум до 2 Торр), к остатку добавили 70 мл изопентана, осадок отфильтровали, промыли изопентаном (3x15 мл) и получили 10.85 г (92,5%) хелата **141a**, т. пл. 112.5−113.5° С (из гексана). Найдено (%): С, 55.32; Н, 4.04; В, 3.08; Cl, 28.77; N, 3.91. $C_{17}H_{15}BCl_3NO$. Вычислено (%): С, 55.71; Н, 4.11; В, 2.95; Cl, 29.06; N, 3.84. Масс-спектр, m/z: 288$[M-Ph]^+$. ИК-спектр: 3360 (NH), 1614, 1533. Спектр ЯМР ^{1}H ($(CD_3)_2CO$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.28 (с, 3H, Me), 6,02 (д, 1H, CH, $^4J_{H,NH}$=2.5), 7,1-7.42 (м, 10H, 2Ph), 8.95 (уш.с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 24.7 (к, Me, *J*=129), 91.6 (д, C(3), *J*=174), 92.8 (с, C(5)), 126.8, 127.5, 131.7, 148.4 (Ph), 165.8 (д, C(4), *J*=4), 186.3 (C=O). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д.): - 4.7.

б) К раствору 5.25 г (20 ммолей) Ph_2BSBu в 40 мл абс. эфира в атмосфере N_2 прибавили за 15 мин. при перемешивании раствор 4.2 г (20 ммолей) енаминона **139a** (при этом сразу появляется желтая окраска, а температура реакционной массы поднимается на 7−8° С) и оставили при ~20° С на 12 ч.

Растворитель отогнали в вакууме, к остатку прибавили 30 мл изопентана, осадок отфильтровали, промыли изопентаном (3х15 мл) и получили 6.9 г (92%) комплекса **141a**.

Дифенилборный комплекс 4-амино-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-она **(140a).** Смесь 9.5 г (63 ммолей) **135a** и 16.4 г (69 ммолей) Ph_2BOBu оставили в атмосфере N_2 на 16 ч. Растворитель отогнали (в вакууме водоструйного насоса, а в конце при 50−90° С и вакууме 1-2 Торр), к остатку прибавили 25 мл изопентана, осадок отфильтровали, промыли изопентаном (3х15 мл) и получили 18.3 г (89%) хелата **140a**, т. пл. 99−100° С (из гексана). Найдено (%): С, 64.55; Н, 4.72; F, 17.87; N, 4.69. $C_{17}H_{15}BF_3NO$. Вычислено (%): С, 64.39; Н, 4.77; F, 17.97; N, 4.42. Масс-спектр, m/z: 240$[M-Ph]^+$. ИК-спектр: 3380 (NH), 1627, 1565, 1170-1210. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.30 (с, 3Н, Me), 5,56 (д, 1Н, CH, $^4J_{NH,H}$=2.5), 7,05 (уш.с, 1Н, NH), 7.25-7.45 (10Н, 2Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 24.7 (к, Me, *J*=129), 91.5 (д, C(3), *J*=174), 118.7 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$=279), 127.1, 127.5, 131.6 (Ph), 156.8 (к, C(4), $^2J_{C,F}$=33), 188.3 (с, C=O).

Дифенилборный комплекс 4-амино-3-ацетил-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-она (**140b**) получили аналогично предыдущему опыту из Ph_2BOBu и енаминона **135b**, выход 93.5%, т. пл. 132−133,5° С. Найдено (%): С, 63.48; Н, 4.73; F, 15.82. $C_{19}H_{17}BF_3NO_2$. Вычислено (%): С, 63.53; Н, 4.77; F, 15.87. Масс-спектр, m/z: 359$[M]^+$, 282$[M-Ph]^+$. ИК-спектр: 3375 (NH), 1700 (C=O). Спектр ЯМР ^1H: ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.32 (с, 3Н, MeCOB), 2,43 (с, 3Н, MeCO), 7.25-7.40 (м, 10Н, 2Ph), 7.58 (уш. с, 1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 24.24 (к, MeCOB, *J*=130), 32.34 (уш. к, MeCO, *J*=129), 111.50 (уш.с, AcCAc), 118.85 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$=281), 127.16, 127.57, 131.74, 146.0 (2 Ph), 155.61 (к, CF_3C, $^2J_{C,F}$=34), 187.80 (к, COB), 196.83 (к, C=O). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д.): - 3.9.

Дифенилборный комплекс 4-амино-3-бензоил-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-она (**140c**) получили аналогично хелату **140a**, выход 80%, т. пл. 153−154° С. Найдено (%): С, 68.37; Н, 4.67; N, 3.40. $C_{24}H_{19}BF_3NO_2$. Вычислено (%): С,

68.40; H, 4.51; N, 3.32. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.27 (с, 3H, Me), 7.22-7.57 (м, 15H, 3Ph), 7.60 (уш. с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 23.64 (к, Me, *J*=129), 109.46 (с, C(3)), 118.70 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$=281), 127.28, 127.67, 128.78, 129.54, 131.97, 133.84, 138.48, 146.0 (3Ph), 155.70 (к, $CF_3\underline{C}$, $^2J_{C,F}$=36), 188.29 (к, MeCO, *J*=6), 191.40 (PhCO).

Дифенилборный комплекс 4-амино-5,5,5-трифтор-3-этоксикарбонил-пент-3-ен-2-она (**140d**) получили аналогично комплексу **140a**. Выход 68%, т. пл. 131−132° С.

Масс-спектр, m/z: 312[M-Ph]$^+$. ИК-спектр (KBr, *ν*/см$^{-1}$): 3250 (NH), 1700 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.29 (т, 3H, $MeCH_2$), 2,62 (с, 3H, MeCO), 4.21 (к, 2H, CH_2O), 7.22-7.44 (м, 10H, 2Ph), 7.65 (уш. с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 13.35 (к, т, Me, $^1J_{C,H}$=128, $^2J_{C,H}$=2.8), 24.90 (к, MeCO, $^1J_{C,H}$=131), 61.36 (т.к, OCH_2, $^1J_{C,H}$=147, $^2J_{C,H}$=4.6), 101.48 (д, C(3), $J_{C,H}$ =7), 118.79 (к, д, CF_3, $^1J_{C,F}$=281, $^3J_{C,H}$=7), 127.13, 127.79, 131.75, 146.0 (2Ph), 157.05 (к, д., C(4), $^2J_{C,F}$=35, $^2J_{C,H}$=4.0), 164.10 (с, O-C=O), 191.48 (к, MeCO, $^2J_{C,H}$=6.5).

Дифенилборный комплекс 2-гидрокси-3-трихлорацетимидоилпент-2-ен-4-она (**142**). К раствору 6.8 г (2.78 ммоля) 4-амино-3-ацетил-5,5,5-трихлорпент-3-ен-2-она (**139b**) в 30 мл эфира прибавили по каплям за 1-2 мин. раствор 7.1 г (36.2 ммоля) Ph_2BOMe в 10 мл эфира, перемешивали 2-3 мин. и сразу же отогнали летучие продукты в вакууме, к остатку (масло) добавили 40 мл изопентана. Белые кристаллы отфильтровали, промыли изопентаном (3 х 20 мл) и получили 7.48 г (73.5%) хелата **142**, т. пл. 121−122° С. Найдено (%): C, 55.69; H, 4.12; B, 2.69; Cl, 25.97; N, 3.41. $C_{19}H_{17}BCl_3NO_2$. Вычислено (%): C, 55.83; H, 4.19; B, 2.65; Cl, 26.06; N, 3.43. ИК-спектр: 3255 (NH), 1645, 1585. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.39 (с, 6H, 2Me), 7.15-7.60 (м, 10H, 2Ph), 11.28 (уш. с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 23.58 (к, MeCO), 97.64 (с, Cl_3C), 112.43 (уш. с, C(3)), 126.92, 127.24, 131.63, 145.67 (Ph), 166.46 (уш. с, C=NH), 190.42 (к, C=O).

Дифенилборный комплекс 4-амино-2-*н*.-бутилимино-5,5,5-трихлорпент-3-ена (**144a**). Смесь 1.88 г (5.1 ммоля) хелата **141a**, 5 мл н-бутиламина и 10 мл эфира перемешивали 1 ч, затем кипятили 0.5 ч. Растворитель и избыток амина отогнали в вакууме. К остатку прибавили 15 мл изопентана и охладили до −78° С, выпавший осадок отфильтровали, промыли холодным изопентаном (2x5 мл) и получили 1.64 г (76%) комплекса **144a**, т. пл. 113.5−114.5° С. Найдено (%): С, 59.60; Н, 5.84; В, 2.61; Cl, 25.34; N, 6.89. $C_{21}H_{24}BCl_3N_2$. Вычислено (%): С, 59.82; Н, 5.74; В, 2.57; Cl, 25.23; N, 6.65. Масс-спектр, m/z: 343[M-Ph]$^+$. ИК-спектр: 3397 (NH), 1609, 1537, 1497. Спектр ЯМР ^{1}H: ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.6 (т, 3H, Me, 7.0), 0,97 (м, 4H, 2CH_2), 2.29 (с, 3H, Me), 3.28 (т, 2H, NCH_2, *J*=7.0), 5.43 (д, 1H, CH, $^4J_{H,NH}$=2.5), 5.92 (уш. с, 1H, NH), 7.20-7.50 (м, 10H, 2Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 13.3 (к, *J*=124), 20.1 (т, *J*=130), 31.0 (т, 130), 49.9 (т, *J*=139 сигналы от н-Bu); 21.0 (к, Me, *J*=130), 89.6 (д, C(3), *J*=171), 94.3 (C(5)), 126.3, 127.2, 133.4, 150.5 (2 Ph), 158.6 (C(4)), 166.8 (ш.с, C(2)). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д.): – 0.1.

Дифенилборный комплекс 4-амино-2-изобутилимино-5,5,5-трихлорпент-3-ена (**144b**). Получили аналогично предыдущему опыту из **141a** и изобутиламина. Выход 64.5%, т. пл. 112−113° С. Масс-спектр, m/z: 343[M-Ph]$^+$. ИК-спектр: 3400 (NH), 1605, 1532, 1492. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.59 (д, 6H, 2Me, *J*=6.5), 1,15 (м, 1H, CH), 2.30 (с, 3H, Me), 3.2 (д, 2H, NCH_2, *J*=7.0), 5.48 (д, 1H, CH, $^4J_{H,NH}$=3.3), 6.05 (уш. с, 1H, NH), 7.20-7.20 (м, 10H, 2Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 20.4 (к, CH$\underline{Me}_2$), 22.1 (к, Me, *J*=128), 28.4 (д, $Me_2\underline{C}H$, *J*=127), 56.8 (т, NCH_2, *J*=137), 90.9 (д, C(3), *J*=172), 94.3 (с, C(5)), 126.4, 127.2, 133.3, 150.1 (Ph), 159.8 (с, C(4)), 167.9 (уш. с, C(2)). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д.): – 0.3.

Дифенилборный комплекс 4-амино-2-бензилимино-5,5,5-трихлорпент-3-ена (**144c**). Смесь 9.13 г (25 ммолей) **141a**. 10.7 г (100 ммолей) бензиламина и 30 мл эфира кипятили 3 ч, выпавший осадок (8.13 г) отфильтровали, промыли изопентаном (3x25мл). К фильтрату добавили еще 50 мл

изопентана, при этом выпало дополнительно 1,27 г **144c**. Общий выход комплекса **144c** составил 9.4 г (83%), т. пл. 157,0−157,5° С. Найдено (%): С, 63.54; Н, 5.00; В, 2.33; Cl, 23.24; N, 6.33. $C_{24}H_{22}BCl_3N_2$. Вычислено (%): С, 63.26; Н, 4.87; В, 2.37; Cl, 23.34; N, 6.15. Масс-спектр, m/z: 377$[M-Ph]^+$. ИК-спектр: 3390 (NH), 1602, 1533, 1487. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.11 (с, 3H, Me), 4,68 (с, 2H, NCH_2), 5.52 (д, 1H, CH, $^4J_{H,NH}$=2.5), 6.16 (уш. с, 1H, NH), 6.75-7.40 (м, 15H, 3Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 22.3 (к, Me, *J*=127), 53.2 (т, CH_2N, *J*=139), 90.3 (д, C(3), *J*=170), 94.8 (с, C(5)), 126.0, 126.4, 126.7, 127.2, 128.3, 133.3, 137.1, 149.3 (3 Ph), 159.5 (д, C(4), *J*=5), 169.2 (м, C(2)). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д.): – 0.7.

Дифенилборный комплекс 4-амино-2-изобутилимино-5,5,5-трифторпент-3-ена (**143a**). Смесь 1.13 г (3.6 ммоля) хелата **140a**, 2.5 мл изобутиламина в 10 мл эфира перемешивали 1 ч при ~20° С, легколетучие продукты отогнали в вакууме, к остатку прибавили 15 мл изопентана, выпавший осадок отфильтровали, промыли изопентаном и получили 0.76 г хелата **143a**. Фильтрат упарили на 2/3, охладили до -78° С и получили дополнительно еще 0.54 г хелата **143a**. Общий выход **143a** составил 1.3 г (98.5%), т. пл. 141-141.5° С. Найдено (%): С, 67.56; Н, 6.37; F, 15.39; N, 7.70. $C_{21}H_{24}BF_3N_2$. Вычислено (%): С, 67.76; Н, 6.50; F, 15.34; N, 7.53. Масс-спектр, m/z: 295$[M-Ph]^+$. ИК-спектр: 3401 (NH), 1614, 1567, 1498, 1309-1147. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.43 (д, 6H, Me_2CH), 0,87-1.01 (м, 1H, CH), 2.12 (с, 3H, Me), 3.07 (д, 2H, NCH_2), 4.96 (д, 1H, CH,), 5.5 (ш.с, 1H, NH), 7.03-7.20 (м, 10H, 2Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 20.2 (к, Me_2CH), 21.7 (к, Me, *J*=128), 28.3 (д, $CHMe_2$), 58.8 (т, CH_2N, *J*=136), 91.1 (д, C(3), *J*=171), 123.3 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$=275), 126.4, 127.1, 133.2, 149.9 (Ph), 148.9 (к, C(4), $^2J_{C,F}$=34), 168.0 (с, C(2)).

Дифенилборный комплекс 4-амино-2-н-бутилимино-5,5-дихлорпент-3-ена (**145a**). Смесь 1.0 г (2.4 ммоля) хелата **144a**, 1.8 г (24 ммоля) н-бутиламина в 5 мл бензола кипятили 9 ч, осадок ($BuNH_2{\cdot}HCl$) отфильтровали, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: гексан, затем

гексан-бензол). Выделили: 0.3 г (30%) исходного хелата **144a** и 0.28 г (30.2%) хелата **145a**, т. пл. 128.5−129.5° С. Найдено (%): С, 65.40; Н, 6.75; В, 2.58; Cl, 18.40. $C_{21}H_{25}BCl_2N_2$. Вычислено (%): С, 65.14; Н, 6.51; В, 2.79; Cl, 18.40. Масс-спектр, m/z: 309[M-Ph]$^+$. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.59 (т, 3H, Me), 0.92 (м, 4H, 2CH_2), 2.21 (с, 3H, Me), 3.25 (т, 2H, N-CH_2), 4.85 (д, 1H, CH), 5.85 (уш.с, 1H, NH), 6.04 (с, 1H, Cl_2CH), 7.2-7.45 (10H, 2Ph). Спектр ЯМР ^{11}B (C_6H_6, δ, м.д.): − 0.3.

Дифенилборный комплекс 4-амино-2-бензилимино-5,5-дихлорпент-3-ена (**145c**) получили аналогично предыдущему опыту. Выход 69%, т. пл. 141−142° С. Найдено (%): С, 68.33; Н, 5.64; В, 2.75; Cl, 16.98; N, 6.36. $C_{24}H_{23}BCl_2N_2$. Вычислено (%): С, 68.44; Н, 5.51; В, 2.57; Cl, 16.84; N, 6.65. Масс-спектр, m/z: 343[M-Ph]$^+$. ИК-спектр: 3388 (NH), 1603, 1555, 1490. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.04 (с, 3H, Me), 4.67 (с, 2H, NCH_2), 4.90 (д, 1H, CH), 6.13 (уш.с, 2H, NH, Cl_2CH), 6.75-7.45 (м, 15H, 3Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 21.8 (к, Me, *J*=132), 53.2 (т, NCH_2, *J*=137), 68.8 (д, C(5), *J*=178), 91.0 (д, C(3), *J*=168), 126.1, 126.3, 126.6, 127.2, 128.3, 133.4, 137.5, 150.0 (Ph), 158.1 (с, C(4)), 168.6 (C(2)).

Дифенилборный комплекс 4-амино-3-ацетимидоил-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-она (**146a**, R=Ac). Раствор 5.44г (15 ммолей) **140b** в 60 мл 0.6 N раствора NH_3 в ТГФ оставили на 24 ч при комнатной температуре. Растворитель упарили, остаток перекристаллизовали из смеси 20 мл бензола и 15 мл петролейного эфира и получили 2.21 г хелата **146a**. Фильтрат упарили, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: в начале бензол, затем бензол-хлороформ) и получили дополнительно 1.31 г комплекса. Общий выход соединения **146a** составил 3.52 г (65%). Масс-спектр, m/z: 281 [M-Ph]$^+$. ИК-спектр (KBr): 3385 (NH), 3370 (NH), 1675 (C=O). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., J/Гц): 24.7 (к, MeCN, *J*=129), 32.5 (к, MeCO, *J*=129), 106.0 (с. C(3)), 120.0(к, CF_3, $^1J_{C,F}$=280), 126.8, 127.6, 132.2, 149.0 (2Ph), 151.0 (к, CF_3-C, $^2J_{C,F}$=34), 167.6 (с, C(4)), 197.9 (к,C=O, *J*=6). Спектр ЯМР^{19}F (C_6H_6, δ, м.д.): -67.0. Выходы, т.пл., данные элементного

анализа, а также спектры ЯМР ^{1}H хелатов **146a-k** (R=Ac) приведены в табл. 16.

Дифенилборные комплексы 4-метиламино-3-трифторацетимидоилпент-3-ен-2-она (**146b**) и 4-этиламино-3-трифторацетимидоилпент-3-ен-2-она (**146c**) получали аналогично предыдущему опыту с той лишь разницей, что реакционную массу после удаления растворителя хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: вначале бензол-петролейный эфир, затем бензол).

Дифенилборные комплексы 4-*н*.-пропиламино-3-трифторацетимидоилпент-3-ен-2-она (**146d**) и 2-*н*.-пропиламино-4-*н*.-пропилимино-3-трифторацетимидоилпент-3-ена (**147**). Смесь 1.0 г (2.6 ммоля) хелата **140b** и 0.34 мл (4.1 ммоля) н-$PrNH_2$ в 5 мл бензола кипятили 3 ч, затем бензол и избыток амина упарили, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: вначале бензол-петролейный эфир (2:1) затем бензол и наконец бензол-ацетон = 4:1) выделили 0,85 г хелата **146d** и 0.22 г хелата **147**. Спектр ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$, δ, м.д., Z-изомер/E-изомер) хелата **147**: -261.8/-265.5 (NH корреляция с протоном NH), -204/-206(NB, корреляция с протонами MeCNB), -42.5/-39.7 (C=N корреляция с протонами MeC=N). Спект ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д.): -68.6 (Z-изомер), -66.8 (E-изомер) соотношение Z:E=2:1). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМСО-d_6, δ, м.д.): -66.2(Z-изомер), -64.6 (E-изомер) соотношение Z:E=4:1.

Аналогично хелату **146d** получены и другие дифенилборные хелаты 3-трифторацетимидоилпент-3-ен-2-она (R = Ac): 4-аллилимино-(**146e**), 4-(3-метоксипропил-имино)- (**146f**), 4-(4-фторбензилимино)- (**146g**), 4-(2-фурфурилимино)- (**146h**), 4-(2-тиенилметилимино)- (**146i**), 4-*н*.-бутилимино- (**146k**) и 4-бензилимино- (**146l**).

Дифенилборный комплекс 4-амино-2-*н*.-бутилимино-5,5,5-трифтор-3-этоксикарбонилпент-3-ена (**146k**, R=EtO_2C). Смесь 1 г (2.5 ммоля) соединения **140d** и 2.55 г (3.5 ммоля) н-бутиламина в 15 мл бензола кипятили 3 ч, затем летучие компоненты упарили на роторном испарителе (в вакууме водоструйного насоса), остаток кристаллизовали из гексана и получили

комплекс **146k**. Аналогично получили 2-бензилимино- (**146l**) и 2-фурфурилимино- (**146h**) – производные (R=EtO_2C). Дифенилборные комплексы 4-амино-2-имино-5,5,5-трифтор-3-этоксикарбонилпент-3-ена (**146a**, R=EtO_2C) и бензоильный аналог (**146a** R=PhCO) получали с использованием раствора NH_3 в ТГФ при комнатной температуре. Время реакции ~24 ч. Физико-химические свойства хелатов **146a** (R=PhCO) и **146a**, **h-l** (R=EtO_2C) приведены в табл.17.

3-Ацетил-4-(диметиламинометилен)амино-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-он (**149b**) смесь 5.0 г (25.6 моля) енаминона **135b** и 4 мл ДМА ДМФА в 40 мл эфира оставили на 24 ч при ~20° С. Эфир отогнали в вакууме, остаток перекристаллизовали из смеси бензол-гексан и получили 5.34 г (83%) амидина **149b**, т. пл. 82-83° С. Найдено (%): С, 48.13; Н, 5.07; N, 11.08. $C_{10}H_{13}F_3N_2O_2$. Вычесленно (%): С, 48.00; Н, 5.24; N, 11.20. Масс-спектр, m/z: 250 $[M]^+$. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., минорный изомер здесь и в следующем опыте указан в скобках): 2.26 (2.32) и 2.33 (2.39) (с, 6Н, 2MeCO), 3.08 (уш. с, 6Н, Me_2N) 7.32 (7.30) (с,1Н,CH=N).

4-(Диметиламинометилен)амино-5,5,5-трифтор-3-этоксикарбонилпент-3-ен-2-он (**149d**). К раствору 1.0 г (4.4 ммоля) енаминона **135d** в 10 мл эфира прибавили 0.78 г (6.6 ммоля) ДМА ДМФА и перемешивали 1.5 ч. Эфир упарили, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: бензол). Выделили 0.78 г (63%) амидина **149d**, т. пл. 32-35° С. Найдено(%): С, 47.27; Н, 5.37; N, 10.28. $C_{11}H_{15}F_3N_2O_3$. Вычеслено (%): С, 47.14; Н, 5.47; N, 10.77. Масс-спектр, m/z 280 $[M]^+$. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.29 (1.24) (т, 3Н, Me), 2.25 (2.38) (с, 3Н, MeCO), 3.07 (с, 6Н, Me_2N), 4.24 (4.16) (к, 2Н, CH_2O), 7.36 (7.34) (с, 1Н, CH=N).

Дифенилборный комплекс 5-амино-1-диметиламино-6,6,6-трихлор-гекса-1,4-диен-3-она (**150a**, R=H). Смесь 0.91 г (2.5 ммоля) хелата **141a** и 0.73 г (5 ммолей) ДМА ДМФА в 10 мл эфира кипятили 3-4 ч, выпавший осадок отфильтровали, промыли изопентаном и получили 0.8 г (80%) соединения **150a**, т. пл. 163-165° С (бензол-гексан). Найдено (%): С, 56.83; Н, 4.82; В,

2.47; Cl, 25.01; N, 6.61. $C_{20}H_{20}BC_{l3}N_2O$. Вычислено (%): C, 56.96; H, 4.78; B, 2.56; Cl, 25.25; N, 6.64. ИК-спектр: 3400 (NH), 1635, 1530. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.90 и 3.19 (оба с, 6H, Me_2N), 5.02 (д, 1H, C<u>H</u>=CHN, *J*=12), 5.65 (д, 1H, CH, $^4J_{H,NH}$=2.5), 6.64 (уш.с, 1H, NH), 7.20-7.50 (м, 10H, 2Ph), 7.86 (д, 1H,CH=C<u>H</u>N, *J*=12).

<u>Дифенилборный комплекс 5-амино-1-диметиламино-6,6,6-трифоргекса-1,4-диен-3-она</u> (**150b** R=H) получили аналогично предыдущему опыту из соединения **140a** и ДМА ДМФА. Выход хелата – 90%, т. пл. 191.5-192.5^o C (бензол-гексан). Найдено (%): C, 64.37; H, 5.50; F, 15.24. $C_{20}H_{20}BF_3N_2O$. Вычислено (%): C, 64.54; H, 5.55; F, 15.31. Масс-спектр m/z: 359 $[M]^+$, 282 $[M\text{-}Ph]^+$. Спектр ЯМР^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.92 и 3.20 (оба уш.с, 6H, Me_2N), 4.92(д, 1H, C<u>H</u>=CHN, *J*=12), 5.30 (д, 1H,CH, $J_{H,NH}$=2.5), 6.03 (уш.с, 1H, NH), 7.20-7.45 (м, 10H, 2Ph), 7.87 (д, 1H, NCH=, *J*=12). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 37.38 и 45.55 (оба к, Me_2N, *J*=137), 89.57 (д, C(4), *J*=168), 92.59 (д, C(2), *J*=159), 120.07 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$=276), 126.14, 127.17, 131.93, 150.80 (2Ph), 151.80 (к, C(5), $^2J_{C,F}$=32), 151.64 (д, C(1), *J*=171), 179.09 (с, C(3)).

<u>Дифенилборный комплекс 5-амино-4-ацетил-1-диметиламино-6,6,6-трифторгекса-1,4-диен-3-она (**150b**, R=Ac)</u>. К раствору 0.42 г (1.17 ммоля) хелата **140b** в 10 мл эфира прибавили 0.8 г (2.34 ммоля) ДМА ДМФА и оставили на 1 ч при ~20° C. Летучие продукты упарили в вакууме, а остаток очищали на колонке с SiO_2 (элюент: бензол-гексан 1:1). Выделили 1.1 г (97%) соединения **150b** (R=Ac), т. пл. 158-159° C (бензол-гексан). Найдено (%): C, 64.05; H, 5.45; F, 14.11; N, 6.66. $C_{22}H_{22}BF_3N_2O_2$. Вычислено (%): C, 63.70; H, 5.35; F, 13.76; N, 6.76. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.26 (с, 3H, MeCO), .2.97 и 3.24 (оба с, 6H, Me_2N), 5.62 (д, 1H, C<u>H</u>=CHN, *J*=12); 6.62 (уш.с, 1H, NH), 7.22-7.35 (м, 10H, 2Ph), 8.05 (д, 1H,=CHN, *J*=12). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 33.05 (к, <u>Me</u>CO, *J*=129), 37.82 (к, MeN, *J*=139), 46.01 (к, MeN, *J*=142), 90.91 (д, <u>C</u>H=CN, *J*=161), 108.00 (с, CF_3-C<u>C</u>), 120.02 (к, CF_3,$^1J_{C,F}$=278), 126.38, 127.28, 132.03, 151.15, (2Ph), 152.10 (к, CF_3<u>C</u>,

$^2J_{C,F}$=278), 156.20 (д, CHN, *J*=169), 176.32 (с, BOC), 199.28 (к, MeC=O, ^2J=7.0).

Дифенилборный комплекс 5-амино-4-бензоил-1-диметиламино-6,6,6-трифторгекса-1,4-диен-3-она (**150b**, R=PhCO). Получали аналогично предыдущему опыту из хелата **140c** (R=PhCO) и ДМА ДМФА. Выход 92%, т. пл. 148-149° С. Найдено (%): С, 68.12; Н, 5.30; N, 5.99. $C_{23}H_{24}BF_3N_2O_2$. Вычислено (%): С, 68.06; Н, 5.04; N, 5.88. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.78 и 3.20 (оба с, 6H, Me_2N), 5.30 (д, 1H, CH=CHN, *J*=12), 6.68 (уш.с, 1H, NH), 7.11-7.55 (м, 15H, 3Ph), 8.02 (д, 1H, CH=CHN, *J*=12).

Дифенилборный комплекс 5-амино-1-диметиламино-4-этоксикарбонил-гекса-1,4-диен-3-она (**150b**, R=EtO_2C) получали аналогично из **140d** и ДМА ДМФА. Выход 93%, т. пл. 160-161° С. Найдено (%): С, 61.82; Н, 5.71; F, 12.91. $C_{13}H_{24}BF_3N_2O_3$. Вычислено (%): С, 62.18; Н, 5.44; F, 12.83. Масс-спектр, m/z: 367 $[M-Ph]^+$. ИК-спектр (KBr): 3320 (NH), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.25 (т, 3H, $MeCH_2O$), 3.02 и 3.24 (оба с, 6H, Me_2N), 4.15 (к, 2H, CH_2O), 5.35 (д, 1H, CH=CHN), 6.91 (уш.с, 1H, NH), 7.12-7.55 (м, 10H, 2Ph), 8.05 (д, 1H, CH=CHN).

5.9. Синтез производных 2-трифтор(трихлор)метилпиридинов и 1,6-нафтиридин-4(1*H*)-онов.

4-Гидрокси-2-трифторметилпиридин (**152a**). 4.0 г (10.7 ммолей) хелата **150b** (R=H) и 30 мл *н*.-бутанола кипятили 12 ч, затем бутанол упарили в вакууме, маслообразный остаток промыли гексаном и выдержали в холодильнике до кристаллизации. Кристаллы промыли петролейным эфиром и получили 1.5 г гидроксипиридина **152a**. Масс-спектр, m/z: 163 $[M]^+$. Спектр ЯМР ^{17}O (CD_3CN, δ_o, м.д.): 114. Данные элементного анализа, т. пл., выходы и данные спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C пиридинов **151a-153f** приведены в таблицах 18 и 19.

4-Гидрокси-2-трихлорметилпиридин (**151a**). Смесь 0.76 г (1.8 ммолей) **150a** (R=H) и 7 мл *н*.-бутанола кипятили 3 ч, BuOH отогнали в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: вначале бензол/хлороформ, затем хлороформ). Получили 0.29 г пиридина **151a**. Масс-спектр, m/z: 211 $[M]^+$ (для ^{35}Cl).

3-Ацетил-4-гидрокси-2-трифторметилпиридин (**152b**). Получали из **150b** (R=Ac) аналогично предыдущему опыту. Элюент: вначале хлороформ, затем хлороформ-ацетон от 8:1 до 5:1. Масс-спектр, m/z: 205 $[M]^+$.

3-Бензоил-4-гидрокси-2-трифторметилпиридин (**152c**) (R=PhCO) получили из **150b** (R=PhCO) аналогично соединению **152b** (R=Ac). Элюент: бензол-ацетон 5:1. Масс-спектр, m/z: 267 $[M]^+$. ИК-спектр: 3550 (OH), 1675 (C=O).

Этиловый эфир 4-гидрокси-2-трифторметилникотиновой кислоты (**152d**) (R=EtO_2C). Смесь 0.9 г (2 ммоля) **150b** (R=EtO_2C), 1 мл этилового спирта и 20 мл ксилола нагревали 14-15 ч при 115-120° C, растворитель отогнали в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: вначале бензол, затем хлороформ). Получили 0.4 г пиридина **152d**. Масс-спектр, m/z: 235 $[M]^+$. ИК-спектр: 3555 (OH), 1680 (C=O).

3-Ацетил-4-гидрокси-2-трихлорметилпиридин (**151b**). К раствору 7.2 г (17.6 ммоля) хелата **150a** (R=Ac) в 100 мл эфира прибавили 6.3 г (53.1 ммоля) ДМА ДМФА, перемешивали 30 мин. при ~20° C, выпавший осадок отфильтровали, промыли эфиром и высушили, затем добавили 100 мл метанола и кипятили 1 ч. Растворители упарили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: вначале бензол-хлороформ 1:1, затем хлороформ). Выделили 2,5 г гидроксипиридина **151b**. Масс-спектр, m/z: 253 $[M]^+$ (для ^{35}Cl).

Дифенилборный комплекс 4-амино-6-диметиламино-3-трифторацет-имидоилгекса-3,5-диен-2-она (**153a**, R=Ac, R`=H). Смесь 0.42 г (1.17 ммоля) хелата **146a** (R=Ac) и 0.28 г (2.4 ммоля) ДМА ДМФА в 10 мл бензола кипятили 6 ч, летучие компоненты отогнали в вакууме, а остаток

хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: хлороформ). Выделили 0.35 г комплекса **153a**. Для получения аналитически чистого образца его дважды кристаллизовали из смеси бензол-гексан. Найдено (%): C, 63.94; H, 5.61; N, 10.17. $C_{22}H_{23}BF_3N_3O$. Вычислено (%): C, 64.03; H, 5.39; N, 10.01. Масс-спектр, m/z: 336 $[M-Ph]^+$. ИК-спектр (KBr): 3380 (NH), 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.22 (с, 3H, Me), 3.00 (уш. с, 6H, Me_2N), 5.23 (д, 1H, C<u>H</u>=CHN, *J*=13), 6.11 (с, 1H, NH), 6.37 (с, 1H, NH), 7.08 (д, 1H, NCH=, *J*=13), 7.20-7.40 (м, 10H, 2Ph).

<u>4-Амино-3-ацетил-2-трифторметилпиридин (**154a**, R=Ac, R`=H).</u> 0.35 г комплекса **153a** и 10 мл *н*.-бутанола кипятили 8 ч. Избыток *н*.-бутанола упарили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: вначале бензол, затем хлороформ). Выделили 0.126 г пиридина **154a**. Масс-спектр m/z: 204 $[M]^+$. ИК-спектр: 3500 (NH), 1705 (C=O).

Аналогично получили: 4-амино-3-бензоил-2-трифторметилпиридин (**154b**), а также этиловые эфиры 4-амино(алкиламино)-3-трифторметилникотиновых кислот (**154c-f**), свойства и спектры ЯМР ^1H и ^{13}C которых приведены в табл. 18 и 19.

<u>Бензиламид 4-амино-2-трифторметилникотиновой кислоты.</u> Смесь 0.2 г (0.85 ммоля) эфира **154c** и 2 мл бензиламина кипятили 5 ч. Затем прибавили 3 мл гексана. Выпавшее масло отделили, к нему добавили 3 мл бензола, образовавшиеся кристаллы отфильтровали, промыли бензолом (10 мл), а затем гексаном (10 мл) и получили 0.17 г (68%) амида, т. пл. 180-181° C. Найдено (%): C, 56.88; H, 4.26; N, 14.22. $C_{14}H_{12}F_3N_3O$. Вычислено (%): C, 56.94; H, 4.06; N, 14.23. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 4.45 (д, CH_2N, *J*=6.0), 6.20 (уш.с, 2H, NH_2), 6.80 (д, 1H, H(5), *J*=5.9), 7.18-7.50 (м, 5H, Ph), 8.10 (д, 1H, H(6), *J*=5.9), 8.95 (т, 1H, HN, *J*=5.0).

<u>3-Бензил-5трифторметилпиридо[4,3-*d*]пиримидин-4(3*H*)-он (**155**).</u> Смесь 0.12 г (0.4 ммоля) бензиламида, полученного в предыдущем опыте, и 0.1 мл (0.8 ммоля) ДМА ДМФА в 5 мл ксилола кипятили 5 ч, растворители отгнали на роторном испарителе, а остаток пропустили через тонкий слой

SiO_2 (элюент: бензол). Выделили 0.079 г (66%) пиримидинона **155**, т пл. 131-132° С. Найдено (%): С, 58.90; Н, 3.26; N, 13.47. $C_{15}H_{10}F_3N_2O$. Вычислено (%): С, 59.01; Н, 3.27; N, 13.77. Масс-спектр m/z: 305 $[M]^+$. ИК-спектр: 1688 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 5.23 (с, 2H, CH_2), 7.35-7.45 (м, 5H, Ph), 7.75 (д, 1H, H(7), *J*=5.5), 8.29 (с, 1H, H(2)), 8.88 (д, 1H, H(8), *J*=5.5).

1-*н*.-Пропил-5-трифторметил-1,6-нафтиридин-4(1*H*)-он (**157d**). Смесь 1.47 г (3.7 ммоля) комплекса **146d,** 1.5 мл (11 ммолей) ДМА ДМФА в 25 мл о-ксилола кипятили 4 ч. Растворитель упарили, остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент – вначале бензол, затем смесь бензол-ацетон (вначале (10:1), затем (4:1)). Получили 0.72 г нафтиридинона **157d**. Масс-спектр, m/z: 256 $[M]^+$. ИК-спектр (KBr): 1635 (C=O). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 10.9 (Me); 21.8 (CH_2); 54.9 (CH_2N); 113.3 (C(8)); 115.0 (C(3)); 120.2 (C(4a)); 121.3(CF_3); 143.3 (C(2)); 146.9 (C(8a)); 147.7 (C(7)); 148.1 (C(5)); 175.3 (C=O).

Аналогично получили: 5-трифторметил-1-этил-1,6-нафтиридин-4(1*H*)-он (**157c**), 1-алил-5-трифторметил-1,6-нафтиридин-4(1*H*)-он (**157e**), 1-(3-метоксипрпил)-5-трифторметил-1,6-нафтиридин-4(1*H*)-он (**157f**), 1-(4-фторбензил)-5-трифторметил-1,6-нафтиридин-4(1*H*)-он (**157g**), 5-трифторметил-1-(2-фурфрил)-1,6-нафторидин-4(1*H*)-он (**157h**), 1-(2-тиенилметил)-5-трифторметил-1,6-нафтиридин-4(1*H*)-он (**157i**), 1-*н*.-бутил-5-трифторметил-1,6-нафтиридин-4(1*H*)-он (**157k**). Свойства и спектры ЯМР ^{1}H нафтиридинонов **157(a,c-k**), а так же хелата **158** приведены в таблице 11.

Дифенилборный комплекс 6-диметиламинометилен-3-имино-2-(1`-амино-2`,2`,2`-трифторэтилиден)циклогекс-4-ен-1-она (**158**). Смесь 1.6 г (4.47 ммоля) хелата **146a** и 2.6 г (22.35 ммоля) ДМФ ДМФА в 15 мл толуола кипятили 9 ч. Растворитель удалили, остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: смесь бензол-ацетон, вначале (10:1), затем (4:1)) и последовательно выделили 0.35 г (19%) дифенилборного комплекса **153a** (R=Ac, R`=H), т. пл. и спектральные данные которого полностью соответствовали этому соединению, полученному выше и 0.82 г соединения

158. Масс-спектр, m/z: 346 $(M-Ph)^+$. ИК-спектр (KBr): 3395 (NH), 1640 (C=O). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 41.2, 48.1 (Me_2N), 105.8 (C(4)), 115.3 (C(6)), 118.4 (C(2)), 120.2 (CF_3), 125.5 (C_{p-Ph}), 126.8 (C_{m-Ph}), 128.5(C_{Ph}-B), 132.5(C_{o-Ph}), 136.7(C(5)), 152.1(C(3)), 152.8(C(10)), 178.0(C=O). Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.1.

3-Ацетил-4-(диметиламинометиленамино)-2-трифторметилпиридин (**159**). Смесь 0.37 г (1.8 ммоля) пиридина **154a** и 0.5 мл ДМА ДМФА в 15 мл бензола кипятили 2 ч. Бензол упарили, остаток затирали 10 мл петролейного эфира. Образовавшийся осадок промыли петролейным эфиром и получили 0.45 г амидина **159**. Масс-спектр, m/z: 259 $[M]^+$. ИК-спектр (KBr): 1700 (C=O), 1635, 1570 (область кратных связей), 1260-1140 (C-F).

5-Трифторметил-1,6-нафтиридин-4(1*H*)-он (**157a**). а) Раствор 0.05 г (0.19 ммоля) амидина **159** и 0.19 мл 1 N метанольного раствора MeONa в 5мл метанола кипятили 3 ч, затем добавили трехкратный избыток уксусной кислоты. Растворитель упарили, остаток промыли водой, высушили и получили 0.03 г соединения **157a**. Масс-спектр, m/z: 214 $[M]^+$. ИК-спектр (KBr): 3258 (NH), 1645 (C=O). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 113.9 (C(8)), 117.0 (C(3)), 118.5 (C(4a)), 121.6 (CF_3), 140.0 (C(2)), 145.7 (C(5)), 147.0 (C(7)), 147.4 (C(8a)), 147.6 (C=O). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д.): - 61.8.
б) Раствор 0.12 г (0.46 ммоля) амидина **159** в 10 мл 4.5 N метанольного раствора NH_3 нагревали в запаянной ампуле 10 ч при 80-90^0 C. Растворитель упарили, остаток хроматографировали с SiO_2 (элюент: бензол-ацетон, вначале 20:1, затем 5:1, далее 1:1 и наконец 1:3). Последовательно выделили: 0.021 г (21%) пиридо[4.3-*d*]пиримидина **162** и 0.059 г (60%) нафтиридинона **157a.**

3-Ацетил-4-(метилоксалиламино)-2-трифторметилпиридин (**161**). К раствору 0.4 г (1.96 ммоля) пиридина **154a** в 10 мл метанола прибавили 0.95 г диметилоксалата, а затем 7 мл 1.17 N раствора MeONa в метаноле. Через 3 ч прибавили 0.6 мл уксусной кислоты. Растворитель упарили, к остатку прибавили 30 мл воды, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой

(3x15 мл), высушили и хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: бензол-ацетон 20:1, затем 2:1) последовательно выделили 0.264 г соединения **161** и 0.08 г нафтиридина **160**.

2-Метоксикарбонил-5-трифторметил-1,6-нафтиридин-4(1*H*)-он. (**160**).

а) К раствору 0.08 г (0.28 ммоля) соединения **161** в 5мл метаноле прибавили 0.1 г (0.85 ммоля) диметилоксалата, затем через 20 мин. 0.8 мл 1 N раствора MeONa в метаноле и оставили на 18 ч при ~20^0 С. Затем к реакционной смеси добавили еще 0.075 г диметилокасата и 0.6 мл 1.1 N раствора MeONa в метаноле и оставили на 18 ч. Последнюю процедуру повторили ее раз, затем добавили раствор 0.25 мл уксусной кислоты в 75 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой (2x15мл), высушили, промыли 25 мл бензола и получили 0.068 г нафтиридина **160**.

б) К раствору 0.178 г (0.8 ммоля) соединении **154a** и 0.312 г (2.64 ммоля) диметилоксалата в 10 мл метанола прибавили 2.3 мл 1.17 N раствора MeONa в метаноле и оставили на 5 ч при ~20^0 С. Затем к реакционной смеси добавили еще 0.21 г диметилоксалата, оставили на 18 ч, а потом прибавили 1.55 мл 1.17 N раствора MeONa в метаноле. Через 24 ч к смеси прибавили раствор 0.5 мл уксусной кислоты в 15 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой (2x15 мл), высушили и получили 0.182 г нафтиридина **160**. Спектр ЯМР ^{19}F (ДМСО-d_6, δ, м.д.): - 63.6 МСВР: найдено, m/z: 273.0483 $[M + H]^+$, 295.097 $[M + Na]^+$. $C_{11}H_7F_3N_2O_3$. Вычислено: 273.0482 $[M + H]^+$, 295.0301 $[M + Na]^+$.

3-Ацетил-2-трифторметил-4-этоксиметиленаминопиридин (**163**). Смесь 0.21 г (0.1 ммоля) пиридина **154a** и 3 мл этилортоформиата кипятили 2 ч, затем медленно при кипении отогнали этанол и часть этилортоформиата. Затем добавили еще 3 мл этилортоформиата и повторили вышеописанную процедуру еще 3 раза. Легко летучие компоненты упарили в вакууме, остаток экстрагировали теплым петролейным эфиром (4x10 мл), петролейный эфир отогнали и получили 0.25 г (93%) неочищенного соединения **163**. После

кристаллизации из 7 мл петролейного эфира получили 0.173г (63%) чистого **163**.

4-Метил-5-трифторметилпиридо[4.3-*d*]пиримидин (**162.**) Смесь 0.69 г (2.6 ммоля) соединения **163** и 25 мл 1.7 N раствора NH_3 в метаноле перемешивали 1.5 ч. Растворитель упарили, а остаток возогнали в вакууме 1-2 Торр на водяной бане (65-95^0 С) и получили 0.542 г белого порошка **162.** Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, δ, м.д.): - 60.3.

4-Диметиламиновинил-5-трифторметилпиридо[4.3-*d*]пиримидин (**164**). 0.1 г (0.47 ммоля) пиридопиримидина **162** и 0.2 мл ДМА ДМФА в 2 мл бензола кипятили 5 ч. Растворитель упарили, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: бензол, затем бензол-ацетон = 5:1). Получили 0.122 г пиридопиримидина **164**. Физико-химические свойства и спектры ЯМР ^{1}H соединений **159-164** приведены в табл.11.

5.10. Дифенилборные хелаты β-аминовинилкетонов и дикетонов, содержащих пиридиновое кольцо. Синтез 2,2`-бипиридин-4-онов.

4-Амино-4-(2-пиридил)бут-3-ен-2-он (**166**). Смесь 1.7 г (16 ммолей) 2-цианопиридина, 6.0 г (60 ммолей) ацетилацетона и 0.46 г (1.8 ммоля) $Ni(acac)_2$ в 5 мл ТГФ нагревали при 110-120^0 С в течение 12-15 ч (за ходом реакции следили с помощью ТСХ и ИК). Легко летучие вещества отогнали в вакууме, а остаток (3.65 г) очищали на колонке с SiO_2 (элюент: CCl_4-$CHCl_3$). Выделили 2.1 г соединения **166.** После возгонки в вакууме 1-2 Торр. При 90-110^0 С получили 1.04 г (40%) аналитически чистого енаминона **166**, т. пл. 74-76^0 С. Найдено (%): С, 66.75; Н, 6/28; N, 17.20. $C_9H_{10}N_2O$. Вычислено (%): С, 66.65; Н, 6.21; N, 17.25. Масс-спектр, m/z: 162 $[M]^+$. ИК-спектр: 3452, 3276 (NH), 1632 (C=O). Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C енаминона **166**, соединений **169-170** и дифенилборных комплексов **167**, **168**, **171-173** приведены в табл. 12 и 13.

Дифенилборные комплексы 4-амино-4-(2-пиридил)бут-3-ен-2-она (**167 и 168**). К раствору 0.27 г (1.13 ммоля) Ph_2BOBu в 3 мл эфира прибавили 0.145 г (0.89 ммоля) лиганда **166** и оставили при компнатной температуре на 3 сут. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли гексаном (5x5 мл) и получили 0.2 г (68%) хелата **168**, т.пл. 183-184° C (в запаянном каппиляре под N_2). Найдено (%): C, 77.20; H, 5.83; B, 3.40; N, 8.63. $C_{21}H_{19}BN_2O$. Вычислено (%): C, 77.32; H, 5.87; B, 3.32; N, 8.59. Масс-спектр, m/z: 249$[M-Ph]^+$. ИК-спектр: 3422 (NH), 1692 (C=O), 1628, 1580. Фильтрат после отделения соединения **168** упарили, к остатку прибавили 10 мл гексана и оставили на 24 ч в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровали, промыли изопентаном и получили 0.09 г (30.8%) хелата **167**, т.пл. 202-203° C (в запаянном каппиляре под N_2). Найдено (%): C,77.28; H, 5.94; B, 3.15; N, 8.70. $C_{21}H_{19}BN_20$. Вычислено (%); C, 77.32; H, 5.87; B, 3.32; N, 8.59. Масс-спектр, m/z: 249 $[M-Ph]^+$.

Дифенилборный комплекс 3-амино-1-(2-пиридил)бут-2-ен-1-она (**172**). Раствор 3.0 г (18.4 ммоля) β-дикетона **170** и 4.76 г (20.0 ммолей) Ph_2BOBu в 15 мл эфира перемешивали 2 ч, выпавший осадок отфильтровали, промыли пентаном (5x5 мл) и получили 5.72 г (95%) хелата **172**, т.пл. 229-230° C. Найдено (%): C, 76.67; H, 5.22; B, 3.48. $C_{21}H_{18}BNO_2$. Вычислено (%): C, 77.11; H, 5.51; B, 3.31. ИК-спектр: 1640, 1618.

Дифенилборный комплекс 3-амино-1-(2-пиридил)бут-2-ен-1-она (**171**). а) Смесь 0.12 г (0.74 ммоля) енаминона **169**, 0.22 г (0.92 ммоля) Ph_2BOBu в 15 мл $CHCl_3$ оставили при комнатной температуре на 3 сут., растворитель и бутанол отогнали в вакууме, к остатку прибавили 15 мл изопентана и оставили в холодильнике при -5^0 C на 12 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли охлажденным изопентаном и получили 0.19 г (79%) хелата **171**, т.пл. 154-155° C. Найдено (%): C, 77.22; H, 5.93; B, 3.08; N, 8.42. $C_{21}H_{19}BN_2O$. Вычислено (%): C, 77.32; H, 5.87; B, 3.32; N, 8.59. Масс-спектр, m/z: 326 $[M]^+$, 249 $[M-Ph]^+$. ИК-спектр: 3370 (NH), 1627, 1525.

б) В раствор комплекса **172** в 10 мл ТГФ пропустили избыток аммиака и оставили при ~ 20^0 С на 12 ч. Растворитель упарили в вакууме, к остатку (вязкая желтая масса) прибавили 50 мл изопентана и оставили на 12 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли изопентаном и получили 1.17 г не совсем чистого хелата **171**, который очищали на колонке с SiO_2 (элюент: бензол). Выделили 0.9 г (75%) чистого комплекса **171**.

Дифенилборный комплекс 5-амино-1-диметиламино-5-(2-пиридил)-пента-1,4-диен-3-она (**174**). 6.0 г (18.4 ммоля) смеси изомерных хелатов **167** и **168** (полученных из енаминона **166** и Ph_2BOBu после отгонки растворителя) и 4.38 г (36.7 ммоля) ДМА ДМФА в 10 мл толуола кипятили 4 ч. Образовавшийся красный осадок отфильтровали, промыли изопентаном и получили 5.8 г (83%) хелата **174**, т. пл. 249-250^0 С (из бензола). Найдено (%): С, 75.18; Н, 6.48; В, 2.79; N, 10.82. $C_{24}H_{24}BN_3O$. Вычислено (%): С, 75.59; Н, 6.30; В, 2.84; N, 11.02. Масс-спектр, m/z: 304 $[M-Ph]^+$. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*/Гц): 2.89 и 3.18 (уш. с, 6Н, Me_2N), 5.08 (д, 1Н, CH=CHN, *J*=12.5), 5.91(уш.с, 1Н, CH=C-NH), 7.00-7.40 (н, 10Н, 2Ph), 7.58 (м, 1Н, Н(5)), 7.82 (д, 1Н, CH=CHN, *J*=12.5), 7.97 (м, 1Н, Н(4)), 8.07 (м, 1Н, Н(3)), 8.11 (уш. с, 1Н, NH), 8.74 (д, 1Н, Н(6), J=5). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*/Гц): 37.0 и 44.7 (Me_2N), 89.1 (д, CH=CHN, *J*=170), 92.1 (д, CH-C=O, *J*=158), 121.5 (д, С(3), *J*=166), 125.0, 126.0, 126.6, 153.0 (2Ph), 125.6 (д, С(5), *J*=166), 137.7 (д, С(4), *J*=166), 149.4 (д, С(6), *J*=182), 149.5 (с, NHC=), 151.3 (д, CH-NMe_2, *J*=164), 157.9 (с, С(2)), 176.6 (С=О).

Дифенилборный комплекс 2,2`-бипиридин-4-она (**177**). а) Раствор 2.2 г (5.8 ммоля) хелата **174** в 15 мл гексанола кипятили 20 ч под $N_2$. Гексиловый спирт отогнали в вакууме, а остаток очищали на колонке с $SiO_2$ (элюент: в начале толуол, затем толуол-метнол (10:1)). Выделили 1.51 г (92.5%) смеси хелата **177** и 2.2`-бипиридин-4-она (**176**). По данным ЯМР^{1}Н соотношение **177**:**176** равно ~2:1. Дробной кристаллизацией из $CHCl_3$ получили 0.45 г комплекса **177**•$CHCl_3$, т. пл. 297-298^0 С. Найдено (%): С, 60.22; Н, 3.93; В, 2.37; Cl, 23.05; N, 5.97. $C_{23}H_{18}BCl_3N_2O$. Вычеслено (%): С, 60.59; Н, 3.95; В,

2.37; Cl, 23.38; N, 6.15. Спектр ЯМР ^{1}H (ацетон-d_6, δ, м.д., *J*/Гц): 6.23 (д, 1H, H(5), *J*=7.3), 7.05 (д, 1H, H(3), *J*=1.8), 7.10-7.20 (м, 10H, 2Ph), 7.53 (д, 1H, H(6), *J*=7.3), 7.82 (м, 1H, H(5`)), 7.93 (с, 1H, $CHCl_3$), 8.55 (м, 2H, H(3`) и H(4`)), 8.74 (д, 1H, H(6`), *J*=6.2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*/Гц): 112.7 (д, C(3), *J*=166), 119.6 (д, C(5), *J*=162), 121.3 (д, C(3`), *J*=175), 127.3 (C(5`)), 127.5, 127.9, 132.4, 145.2 (2Ph), 140.1 (дд, C(6), ^1J=177, ^2J=3), 143.3 (д, C(6`), *J*=180), 144.1 (д, C(4`), *J*=171), 144.6 (м, C(2)), 148.4 (м, C(2`)), 177.7 (д, C=O, *J*=6).

б) Смесь 0.2 г хелата **177** и лиганда **176** (в соотношении ~2:1) и 1.04 г Ph_2BOBu в 2 мл н.-бутанола кипятили 30 мин. в атмосфере азота. Бутанол отогнали в вакууме, остаток перекристаллизовали из $CHCl_3$ и получили 0.27 г (82.5%) комплекса **177**·$CHCl_3$, т.пл. 297-298^0 С, который по данным ЯМР ^{1}H полностью соответствовал комплексу, полученному по методу а).

2.2'-Бипиридин-4-он (**176**). Смесь 0.21 г хелата **177** и лиганда **176** (соотношение ~2:1) нагревали в запаянной стеклянной ампуле 9 ч при 160-170^0 С с 4 мл 6.9 N HCl в бутаноле, охладили, добавили 2 мл H_2O водный слой отделили, H_2O отогнали и получили 0.17 г **176**•HCl. Полученную смесь растворили в 1 мл H_2O, прибавили 0.3 мл 25%-ного водного раствора NH_3 и многократно экстрагировали $CHCl_3$. Выделили 0.08 г (62%) бипиридинона **176**, т.пл. 146-147^0 С (из ацетона), лит. данные [244], т.пл. 145^0 С. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 6.54 (дд, 1H, H(5)), 7.15 (с, 1H, H(3)), 7.37 (дд, 1H, H(6)), 7.74 (д, 1H, H(3`)), 7.80-7.95 (м, 2H, H(4`) и H(5`)), 8.63 (д, 1H, H(6`)). Спектр ЯМР^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 113.5 (C(3)), 116.8 (C(5)), 120.4 (C(3`)), 124.8 (C(5`)), 137.5 (C(4`)), 139.2 (C(6)), 146.6 (C(2)), 149.2 (C(6`)), 149.7 (C(2`)), 178.8 (C=O).

5.11. Синтез CF_3-ацетимидоильных производных алкиламино(амино)винилкетонов.

Взаимодействие енаминона **135b** с митиламином. К раствору 1.33 г (6.8 ммоля) соединения **135b** в 10 мл ТГФ прибавили при охлаждении 4.5 мл 3.2 N раствора $MeNH_2$ в ТГФ, перемешивая 0.5 ч. Растворитель отогнали в

вакууме 30-50 Торр,, остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: вначале бензол-петролейный эфир (1:1), затем бензол-ацетон от 10:1 к 4:1). Последовательно выделили: 1) 0.14 г (13%) енаминона **135a** (низкий выход связан с его высокой летучестью с растворителем). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.20 (с, 3H, Me), 5.52 (д, CH=, *J*=5.5), 7.5-8.1 (ш.с, 2H, NH_2). 2) 0.17 г (22%) 4-метиламинопент-3-ен-2-она. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.88 (с, 3H, Me), 1.95 (с, 3H, Me), 2.90 (д, 3H, MeNH, *J*=5.5), 4.97 (с, 1H, CH=), 10.7 (ш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z: 113 $[M]^+$. 3) 0.27 г (54%) N-метилацетамид. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.95 (с, 3H, Me), 3.10 (с, 3H, MeN), 5.85 (ш.с, 1H, NH). Аналогично **135b** реагирует с пропиламином и медленнее с аммиаком.

4-Ацетил-5-метил-3-трифторметилпиразол **(178).** К раствору 1.0 г (5.1 ммоля) енаминона **135b** в 10 мл ТГФ при перемешивании и охлаждении (0 ÷ 0.5^0 С) прикапали 0.25 мл N_2H•$4H_2O$ и оставили на ночь. Растворитель упарили на роторном испарителе, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: вначале бензол-хлороформ 1:1, затем хлороформ) и выделили .0.52 г (53%) пиразола **178**, т.пл. 114-115^0 С (бензол-гексан). Масс-спектр, m/z: 192 $[M]^+$. ИК-спектр: 3432 (NH), 1672 ((C=O)), 1260-1140 (C-F). Данные элементного анализа и ЯМР^{1}H-спектров соединений **178, 180, 182-183** приведены в таблице 20.

4-Амино-3-трифторацетимидоил-3-пентен-2-он **(180a).** Смесь 2.22 г (6.1 ммоля) хелата **140b** и 44.5 мл 0.55 N раствора NH_3 в ТГФ оставили на 0.5 ч, при ~20^{0}С затем добавили 0.37 мл моноэтаноламина и отогнали растворитель в вакууме. К остатку прибавили 75 мл эфира и 150 мл петролейного эфира, осадок **181** отфильтровали, промыли 3 раза смесью 5 мл эфира и 10 мл петролейного эфира. Фильтрат упарили и в остатке получили 1.17 г (97,%) соединения **180a**, т.пл. 118-119^0 С (бензол-петролейный эфир). Масс-спектр, m/z: 194 $[M]^+$, 179 $[M\text{-}Me]^+$, 174 $[M\text{-}HF]^+$. ИК-спектр: 3480 (NH), 3360-3008 (NH), 1620 (CO), 1360-1140(CF). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 20.13 (MeC), 27.79 (MeCO), 103.00 (C-CMe), 120.68 (CF_3), 162.80 (C-

NH_2), 166.97 (C-CF_3), 191.20 (C=O). В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются также сигналы от минорного изомера.

4-Метиламино-3-трифторацетимидоилпент-3-ен-2-он (**180b**), а так же 4-*н*.-пропиламино- (**180c**), 4-*н*.-бутиламино- (**180d**), 4-бензиламино- (**180e**) и 4-(2-тиенилметил)амино- (**180f**) производные 3-трифторацетимидоилпент-3-ен-2-оны были получены аналогично **180a** с той лишь разницей, что реакцию проводили в эфирной среде. Кроме того, в случае соединений **180e,f**, чтобы освободиться от избытка амина (необходимого для полного завершения реакции) использовали небольшую колонку с SiO_2. Без применения моноэтаноламина в тех же условиях соединения **180a-f** могут быть выделены хроматографирование на колонке с SiO_2, но с меньшими выходами (~70%). При этом также получена и идентифицирована дифенилбороновая кислота [спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, δ, м.д.): - 45.0, спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 5.70 (с, 1H, OH), 7.25-7.85 (м, 10H, 2Ph)].

5.12. Получение производных 4-трифторметилпиримидинов, 5-метил-4-трифторметилпиридо[4,3-*d*]пиримидинов и их 1,4-дигидропроизводных.

5-Ацетил-6-метил-4-трифторметилпиримидин (**182**). а) В смесь 1.1 г (5.7 ммоля) 4-амино-3-трифторацетимидоилпент-3-ен-2-она (**180a**), 2 мл ортоэфира муравьиной кислоты в 5 мл толуола кипятили 4-5 ч. Летучие продукты отогнали на роторном испарителе, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: бензол-ацетон от 10:1 до 4:1). Выделили 0.84 г (73%) пиримидина **182**. Масс-спектр, m/z: 204 $[M]^+$, 189 $[M\text{-}Me]^+$, 162, 121. ИК-спектр: 1712 (C=O), 1320-1156 (C-F). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 22.04 (Me), 31.47 (MeCO), 120.34 (CF_3), 126.25 (C(5)), 149.48 (C(4)), 157.75 (C(2)), 165.29 (C(6)), 199.50 (C=O). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д.): - 65.19.
б) 0.9 г (4.6 ммоля) соединения **180a**, 0.8 мл ДМА ДМФА в 20 мл бензола кипятили 3 ч и оставили на ночь. Летучие продукты отогнали на роторном испарителе а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (элюент: вначале бензол, затем бензол-ацетон от 10:1 до 4:1). Последовательно получили: 1)

0.55 г (58%) пиримидина **182** и 2) 0.20 г (22%) пиримидина **183**, т.пл. 125-126^0 С. Масс-спектр, m/z: 259 $[M]^+$, 244 $[M-Me]^+$, 216. ИК-спектр: 1708 (C=O), 1344-1108 (C-F). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 31.74 (<u>Me</u>CO), 37.20 и 45.10 (Me_2N), 89.04 (<u>CH</u>=CHN), 121.86 (CF_3), 125.43 (C(5)), 147.94 (C(4)), 150.53 (CH=<u>CH</u>NMe_2), 150.10 (C(2)), 162.51 (C(6)), 202 (C=O). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д.): - 65.4.

<u>5-Ацетил-4-(2-диметиламиновинил)-6-трифторметилпиримидин (**183**)</u>. Смесь 1.44 г (7.4 ммоля) соединения **180a** и 2.2 мл (16.5 ммоля) ДМА ДМФА в 15 мл бензола кипятили 3.5 ч. Бензол и избыток ДМА ДМФА отогнали на роторном испарителе, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (элюент: вначале бензол, затем бензол-ацетон от 10:1 до 2:1). Последовательно выделили: 0.12 г (8%) пиримидина **182** и 1.09 г (57%) диметиламиновинилпиримидина **183**. Кроме того, получили 0.43 г темного смолистого вещества неустановленного строения.

<u>5-Метил-4-метокси-4-трифторметил-1,4-дигидропиридо[4,3-*d*]пиримидин (**185a**)</u> и <u>5-метил-4-трифторметилпиридо[4,3-*d*]пиримидин (**184**)</u>. Смесь 3.30 г (12.7 ммоля) соединения **183** и 40 мл 6.7 N раствора NH_3 в метаноле нагревали 5-6 ч в запянной ампуле при 75^0 С. Затем метанол и NH_3 упарили на роторном испарители, к осадку добавили 25 мл абс. MeOH и кипятили 1.5 ч. Снова упарили и получили 3.10 г (99%) соединения **185a.** По данным ЯМР ^1H чистота полученного соединения **185a** составляет ~95%. Найдено (%): C, 49.85; H, 3.92; N, 17.39. $C_{10}H_{10}F_3N_3O$. Вычислено (%): C, 49.98; H, 4.11; N, 17.14. Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$(%)): 245 $[M]^+$ (7.5); 214 $[M-OMe]^+$ (56); 213 $[M-MeOH]^+$ (72); 176 $[M-CF_3]^+$ (100). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*/Гц): 2.58 (с, 3H, Me), 3.10 (с, 3H, MeO), 6.78 (д, 1H, H(8), *J*=5.4), 7.74 (с, 1H, H(2)), 8.30 (д, 1H, H(7), *J*=5.4), 10.70 (уш.с 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 23.49 (Me), 49.71 (OMe), 85.70 (C(4)), 104.67 (C(4a)), 107.28 (C(8)), 123.91 (CF_3), 143.69 (C(8a)), 146.39 (C(2)), 149.45 (C(7)), 158.80 (C(5)). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМСО-d_6, δ, м.д.): - 82.5

620 мл (2.5 ммоля) дигидропиримидина **185a** возгоняли в вакууме 7-10 Торр первоначально при 140-180^0 С (в масляной бане), а второй раз при 80-125^0 С. Получили 443 мг (82%) соединения **184**, т.пл. 53^0 С. Найдено (%): С, 50.63; Н, 2.77; N, 19.95. $C_9H_6F_3N_3$. Вычислено (%): С, 50.71; Н, 2.84; N, 19.71. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$.(%)): 213 $[M]^+$ (100); 144 $[M\text{-}CF_3]^+$ (35). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.09 (к, 3H, Me, $J_{Me,F}$ = 1.08), 7.79 (д, 1H, H(8), *J*=5.5), 8.81 (д, 1H, H(7), *J*=5.5), 9.46 (с, 1H, H(2)). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 26.56 (к, Me, $J_{Me,CF3}$=7.2), 116.07 (C(4a)), 119.93 (C(8)), 120.56 (к, CF_3, ^1J=276), 149.42 (C(7)), 154.25(к, C(4), $^2J_{C,F}$=34), 155.52(C(2)), 158.72(C(5)), 159.99 (C(8a)). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д.): - 60.7.

<u>4-*н*.-Бутокси-5-метил-4-трифторметил-1,4-дигидропиридо[4.3-*d*]пиримидин **(185b)**</u> получали аналогично **185a** нагреванием соединения **183** с 2.9 N раствором NH_3 в *н*.-бутаноле в течение 10 ч при 95-100^0 С. Для очистки пиридопиримидина **185b** использовали хроматографическую колонку с SiO_2 (элюент: $CHCl_3$-ацетон, вначале 5:1, затем 2:1). Выход соединения **185b** 63%. Найдено (%): С, 54.02; Н, 5.50; N, 14.87. $C_{13}H_{16}F_3N_3O$. Вычислено (%): С, 54.35; Н, 5.61; N, 14.63. Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$(%)): 218 $[M\text{-}CF_3]^+$ (50), 213 $[M\text{-}C_4H_9OH]^+$ (26), 162 $[M\text{-}CF_3\text{-}C_4H_8]^+$ (100), 144 $[M\text{-}CF_3\text{-}C_4H_9OH]^+$ (11). ИК-спектр: 3240, 3160 (NH), 1376-1112 (CF_3). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*/Гц): 0.85 (т, 3H, Me, *J*=7), 1.35 (м, 2H, CH_2), 1.58 (м, 2H, CH_2), 2.65 (с, 3H, Me), 3.02 и 3.48 (м, 2H, CH_2O), 6.85 (д, 1H, H(8), *J*=5.5), 7.72 (с, 1H, H(2)), 8.28 (д, 1H, H(7), *J*=5.5), 10.70 (ш.с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 13.77 ($\underline{C}H_3CH_2$), 18.94 ($\underline{C}H_2C$), 23.53 (Me), 31.17 ($OCH_2\underline{C}H_2$), 62.21 (OCH_2), 85.10 (C(4)), 105.63 (C(4a)), 107.61 (C(8)), 123.92 (CF_3), 143.74 (C(8a)), 146.26 (C(2)), 149.47 (C(7)), 158.79 (C(5)). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМСО-d_6, δ, м.д.): -62.1.

<u>4-Гидрокси-5-метил-4-трифторметил-1,4-дигидропиридо[4.3-d]пиримидин **(185d)**</u>. Смесь 0.50 г (1.9 ммоля) соединения **183** и 30 мл 20% водного раствора NH_3 нагревали при 50-52^0 С при перемешивании в открытом сосуде 5 ч. Затем добавили еще 15 мл 20% водного NH_3 и нагревали еще 5 ч при 50-

55^0 C (до полного растворения осадка). Воду отогнали на роторном испарителе, а остаток хроматографировали на колнке с SiO_2 (элюент: $CHCl_3$-ацетон, вначале 1:1, затем от 1:2 до 1:3). Получили 380 мг (85%) гидроксипиридопиримидина **185d**. Найдено (%): C, 46.48; H, 3.19; N, 18.38. $C_9H_8F_3N_3O$. Вычислено (%): C, 46.76; H, 3.49; N, 18.18. Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$(%)): 231 $[M]^+$ (1.3); 214 $[M-OH]^+$ (21); 213 $[M-H_2O]^+$ (100); 162 $[M-CF_3]^+$ (92). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*/Гц): 2.57 (к, 3H, Me, $J_{Me,F}$=1.2), 6.73(д, 1H, H(8), *J*=5.5), 7.25 (ш.с, 1H, OH), 7.59 (с, 1H, H(2)), 8.25 (д, 1H, H(7), *J*=5.5), 10.49 (уш.с, 1H, NH). (минорные сигналы: 6.88, 7.44, 8.31, 8.46 и 9.75). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 25.03 (Me), 81.65 (C(4)), 107.38 (C(8)), 108.93 (C(4a)), 125.32 (CF_3), 142.24 (C(8a)), 144.30 (C(2)), 149.26 (C(7)), 159.58 (C(5)). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМСО-d_6, δ, м.д.): -83.7 и -84.2 (минорный таутомер).

Превращение дигидропиридо [4.3-*d*]пиримидина **185d** в пиридо[4.3-*d*]пиримидин **(184)**. 170 мг (0.7 ммоля) соединения **185d** возгоняли при 190-210^0 C в вакууме вначале 15 Торр., а затем 2 Торр. Повторную возгонку проводили в вакууме 15 Торр., при 100-125^0 C. Получили 100 мг (64%) пиридопиримидина **184**.

Взаимодействие 5-метил-4-трифторметилпиридо[4.3-*d*]пиримидина **(184)** со спиртами и водой. а) с MeOH. Раствор 44 мг (0.21 ммоля) пиридопиримидина **184** в 10 мл абс. метанола оставили на 20 ч при ~20^0 C, растворитель упарили на роторном испарители и получили 50 мг (99%) чистого соединения **185a** (по данным ЯМР ^{1}H). б) с EtOH. 340 мг (1.5 ммоля) соединения **184** и 10 мл абс. этанола кипятили 3 ч, затем отогнали этанол на роторном испарители, а остаток хроматографировали с SiO_2 (элюент: $CHCl_3$-ацетон 2:1) и выделили 340 мг (90%) 5-метил-4-трифторметил-4-этокси-1,4-дигидропиридо[4.3-*d*]пиримидина **185b**. Найдено (%): C, 50.66; H, 4.47; N, 15.92. $C_{11}H_{12}F_3N_3O$. Вычислено (%): C, 50.96; H, 4.67; N, 16.21. Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$(%)): 259 $[M]^+$ (44), 214 $[M-C_2H_5O]^+$ (49), 213 $[M-C_2H_5OH]^+$ (63), 190 $[M-CF_3]^+$ (80), 162 $[M-CF3-C_2H_4]^+$ (100), 144 $[M-CF_3-C_2H_5OH]^+$ (44). Спектр

ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*/Гц): 1.2 (т, 3H, Me, *J*=7), 2.6 (к, 3H, Me, $J_{Me,F}$ =1.2), 3.04-3.10 и 3.50-3.56 (оба м, 2H, OCH_2), 6.80 (д, 1H, H(8) *J*=5.5), 7.25 (с, 1H, H(2)), 8.31 (д, 1H, H(7), *J*=5.5), 10.70 (ш.с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 14.87 ($\underline{C}H_3CH_2$), 24.9 (Me), 58.23 (OCH_2), 85.20 (C(4)), 105.62 (C(4a)), 107.63 (C(8)), 123.89 (CF_3), 143.80 (C(8a)), 146.28 (C(2)), 149.41 (C(7)), 158.77 (C(5)). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМСО-d_6, δ, м.д.): -83.57. в) с водой. Смесь 900 мг (4.2 ммоля) пиридопиримидина **184** и 100 мл воды нагревали при перемешивании при 50-55^0 С в течение 3-4 ч, при этом вещество вначале плавится, а по мере протекания реакции затвердевает. Осадок (640 мг) **185d** отделили, а фильтрат упарили и получили дополнительно еще 250 мг соединения **185d.** Общий выход дигидропиридопиримидина **185d** составил 890 мг (92%).

5-Метилпиридо[4.3-*d*]пиримидин-4(3*H*)он **(186).** а) Смесь 480 мг (1.85 ммоля) пиримидина **183** и 30 мл 20% водного раствора NH_3 нагревали 6 ч при 80^0 С в запаянной ампуле, затем отогнали воду с NH_3 на роторном испарители, а остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент: вначале $CHCl_3$, затем $CHCl_3$-ацетон от 3:1 до 1:3). Последовательно выделили: 203 мг (68%) пиридопиримидинона **186**, т.пл. >300^0 С (из CH_3CN, с разл. и возгонкой) и 81 мг (18.5%) дигидропиридопиримидина **185d**.

Соединение **186**. Найдено (%): C, 59.34; H, 4.24; N, 25.93. $C_8H_7N_3O$. Вычислено (%): C, 59.60; H, 4.38; N, 26.07. Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$(%)): 161 $[M]^+$ (83), 133 $[M-CO]^+$ (100). ИК-спектр: 3000-2000 (NH), 1708 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*/Гц): 2.90 (с, 3H, Me), 7.55 (д, 1H, H(8), *J*=5.5), 8.20 (с, 1H, H(2)), 8.58 (д, 1H, H(7), *J*=5.5), 12.45 (ш.с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 25.88 (Me), 116.58 (C(4a)), 119.08 (C(8)), 149.59 (C(2)), 151.44 (C(7)), 155.37 (C(8a)), 160.70 (C(5)), 161.25 (C=O). Соединение **185d**. Спектр ЯМР ^{1}H идентичен вышеописанному. б) 320 мг (1.39 ммоля) соединения **185d** и 15 мл 20% водного раствора NH_3 нагревали в запаянной ампуле 3 ч при 80^0 С. Воду отогнали на роторном испарителе и получили

230 мг пиридопиримидинона **186** (по данным ЯМР ^{1}H чистота соединения составляет 92%).

Основные результаты и выводы.

1. Создано новое научное направление в органической химии – синтез CF_3-содержащих N-гетероциклических систем, основанное на использовании борных хелатов енаминонов, получаемых из легко доступных реагентов: CF_3CN, β-дикарбонильные соединения и Ph_2BOBu. Полученные результаты являются важным вкладом в методологию элементоорганической химии и химии гетероциклических соединений.
2. Разработаны методы синтеза ω-бромалкилборных соединений, на основе которых получен новый класс 1,2-окса(аза)борацикланов: шестичленных 1,2-окса(аза)боринанов, семичленных 1,2-окса(аза)борепанов, а также окса(аза)борагомоадамантанов.
3. Установлено, что эфиры *н.*-бутил-δ-диалкиламинобутилборных кислот представляют собой пульсирующую систему − равновесную смесь линейной и циклической (внутрикомплексной) форм, причем скорость разрыва и восстановления координационной связи N→B более 10^3/сек$^{-1}$.
4. Открыта скелетная перегруппировка 3-изопропенил-7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонана в 4,4,8-триметил-3-борабицикло[4.3.1]-декановую систему под действием спиртов в присутствии каталитических количеств минеральных кислот, которая была использована для синтеза 4,4-диметил-3-борагомоадамантана.
5. Показано, что бромирование 1-борадамантана приводит к 3-бром-7-бромметил-3-борабицикло[3.3.1]нонану, на основе которого получены разнообразные замещенные 7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нонана, а также 4,4-диметилборагомоадамантан и окса(аза)борагомоадамантаны. Найдено, что 4-окса-3-борагомоадамантан существует в димерной форме, причем все четыре связи B–O равноценны и являются полукоординационными.
6. Разработаны простые и эффективные методы синтеза CF_3-содержащих енаминонов: 4-амино-3-ацетил(бензоил-, этоксикарбонил)-5,5,5-трифтор-пент-3-ен-2-онов на основе CF_3CN и ацетилацетона (бензоилацетона, ацетоуксусного эфира) в присутствии каталитических количеств

ацетилацетоната никеля. В аналогичных условиях из ацетилацетона и 2-цианопиридина синтезирован 4-амино-4-(2-пиридил)бут-3-ен-2-он.

7. Найдено, что полученные лиганды с эфиром дифенилборной кислоты образуют устойчивые на воздухе дифенилборные хелаты – новые реагенты гетероциклического синтеза. В результате комплексообразования происходит кардинальное изменение реакционной способности хелатов по сравнению со свободными лигандами, что позволило разработать новые подходы к конструированию ранее неизвестных CF_3-содержащих моно- и бициклических N-гетероциклов на основе дифенилборных хелатов енаминонов, дииминатов бора и диметилацеталя диметилформамида.
8. Открыта новая реакция дифенилборных комплексов CF_3-содержащих енаминонов с первичными аминами, приводящая к синтезу ранее неизвестных трифторацетимидоильных производных алкиламиновинилкетонов – новых потенциальных реагентов гетероциклического синтеза, которые использованы для получения замещенных трифторметилпиримиди-нов, 4-трифтор-5-метилпиридо[4.3-*d*]пиримидина, а также 4-алкокси (гидрокси) -4-трифторметил-5-метил-1,4-дигидропиридо[4.3-*d*]пиримидинов.
9. Найдено, что комплексы 1-бораадамантана с никотиновой и изоникотиновой кислотами, их солями и гидразидами обладают высокой антивирусной активность против вируса гриппа птиц, а также против вируса болезни Ньюкасла.

Список литературы.

1. Koster, R. Umalkylierungsreaktionen organischer bor-verbindungen. / R. Koster // Angew. Chem. – 1960. –B. 72 - № 16. - S. 567-568.
2. Михайлов, Б.М. Синтез 2-алкил-1,2-оксабороланов / Б.М. Михайлов, В.А. Дорохов // Изв. АН СССР. ОХН. – 1964. - № 5. – С. 946.
3. Михайлов, Б.М. О действии аллилового спирта и аллиламина на бортриалкилы. / Б.М. Михайлов, В.А. Дорохов, Н.В. Мостовой // ЖОХ, Проблемы орг. синтеза. – 1965. – С. 228-233.
4. Мостовой, Н.В. Новые пятичленные гетероциклические соединения бора. Кандидатская диссертация. Москва – 1965. С. 71-72.
5. Junchai, B. A facile one-pot synthesis of 2-alkyl-1,2-oxaborolanes. / B. Junchai, Z. Haag, Z. Weike, D. Hongxun // Synthesis. – 1990. - № 1. – P. 51-53.
6. Михайлов, Б.М. 2-Алкокси-1,2-оксабороланы / Б.М. Михайлов, В.А. Дорохов // Изв. АН СССР. ОХН. – 1965. - № 9. – С. 1661-1663.
7. Михайлов, Б.М. Обменные реакции между эфирами борной и борорганических кислот и их тиоаналогами / Б.М. Михайлов, Л.С. Васильев // Изв. АН СССР. ОХН. – 1961. - № 11. С. 2101-2102.
8. Михайлов, Б.М. Взаимный обмен алкокси- и алкилмеркаптогрупп в борорганических соединениях / Б.М. Михайлов, Л.С. Васильев // ЖОХ. – 1965. – Т. 35. - № 6. – С. 1073-1078.
9. Вартанян, М.М. Синтез и свойства 1,2- оксаборепанов и 1,2-азаборепанов. / Кандидатская диссертация. Москва. – 1972. – С. 7-8.
10. Weike, Z. Preparation of 2-oxyden derivatives of 1,2-oxaborolane from 2-allyloxy-12-oxoborolane / Z. Weike, L. Weiming, Z. Gagul, D. Hougxun, Z. Shoatang // J. Organometal. Chem. – 1990. – V. 387. - № 2. – P. 131-146.
11. Weike, Z. Synthesis of 2-amino-1,2-oxaborolanes. / Z. Weike, S. Zing, L. Weiming // Synthesis. – 1990. - № 8. – P. 685-688.
12. Weike, Z. Allylboration of some ketones and aldehydes with 2-allyl-1,2-oxaborolane. Isolation of their intermediate adduct and synthesis of homoallylic alcohols. / Z. Weike, S. Ziang, S. Yu, W. Zuo // J. Organometal. Chem. – 1993. – V. 452. - № 1-2. – P. 13-18.

13. Diavi, N. Palladium-catalyzed, stereoselective cyclizative alkenylboration of carbon-carbon double through activation of a boron chlorine bond / N. Diavi, M. Suginome // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – 133. – P. 4758-4761.
14. Matteson, D.S. Homologation of boronic esters to alfa-chloroboronic esters / D.S. Matteson, D. Majundar // Organometal. – 1983. - № 2. –P. 1529-1535.
15. Hongxun D. Reaction of 2-alkyl-, 2-phenyl- and 2-alkoxy-1,2-oxaborolanes with (dichloromethyl) lithium. A novel synthesis of 1,4-alkanediols / D. Hongxun Z. Weike, B. Junchai // Tetrahedron Lett. – 1987. – V. 28. - № 23. – P. 2599-2602.
16. Junchai, B. Reactions of boronic esters with (1,1-dichloroalkyl) lithium. A facile synthesis of tertiary carbinols / B. Junchai, Z. Weike, D. Hongxun // J. Organometal. Chem. 1989. – V. 367. – P. 9-11.
17. Torssell, K. Zur kenntnis der arylborsauren. III. Bromierung der tolylborsauren nach Wohl-Ziegler / K. Torssell // Arkiv Kemi. – 1957. – V. 10. - № 6. – S. 507-511.
18. Snyder, H.R. Synthesis of aromatic boronic acids. Aldehydo boronic acids and boronic acid analog of tyrosine. / H.R. Snyder, A.J. Ready and W.J. Zennarz // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V. 80. - № 4. – P. 835-838.
19. Zennarz, W.J. Arylboronic acids. IV. Reactions of boronaphtalide / W.J. Zennarz, H.R. Snyder // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – V. 82. - № 9. – P. 2172-2175.
20. Haynes, R.R. Arylboronic acids. VIII. Reactions of boronophtalide / R.R. Haynes, H.R. Snyder // J. Org. Chem. – 1964. – V. 29. – P. 3229-3233.
21. Cains, J.F. Arylboronic acids. VIII. Reactions of boronophthalide / J.F. Cains, H.R. Snyder // J. Org. Chem. -1964. – V. 29. – P. 2810-2812.
22. White, D.G. 2-Phenyl-2,1-borazene and derivatives 1,2-azaboracycloalkanes / D.G. White // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – V. 85. - № 22. – P. 3634-3636.
23. Михайлов, Б.М. 2-*н.*-Бутил-1,2-азаборолидин / Б.М. Михайлов, В.А. Дорохов, Н.В. Мостовой // Изв. АН СССР, ОХН. – 1964. - № 1. – С. 201-202.

24. Михайлов, Б.М. О способности к димеризации замещенных 1,2-азаборолидина / Б.М. Михайлов, В.А. Дорохов, Н.В. Мостовой, О.Г. Болдырева, М.Н. Бочкарева // ЖОХ. – 1970. – Т. 40. - № 8. С. 1817-1823.
25. Дорохов, В.А. 1-Алкил-1,2-азаборолидины / В.А. Дорохов, О.Г. Болдырева, Б.М. Михайлов // ЖОХ. – 1970. – Т. 40. - № 7. – С. 1528-1533.
26. Bulter, G.B. A novel reduction of on allylic carbon nitrogen bond / G.B. Bulter, G.L. Statton // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86. - № 3. – P. 518.
27. Bulter, G.B. The synthesis of substituted 1,2-Azaborolidines and 1-aza-5-borabicyclo [3.3.0]- octanes / G.B. Bulter, G.L. Statton, and W.W. Wallace, Jr. // J. Org. Chem. – 1965. – V. 30. – P. 4194-4198.
28. Дорохов, В.А. Реакция енаминоборанов с нитрилами / В.А. Дорохов, Б.М. Михайлов // ДАН СССР. – 1969. – Т. 187. - № 6. – С. 1300-1303.
29. Allan J. A. The reactions of 2,2-difluoro-4-methylnaphtho[l.2-*e*]-1,3,2-dioxaborin and Its [2,1-e] isomer with carbonyl compounds and with aniline / J. A. Allan, G. A. Reynolds // J. Heterocycl. Chem. – 1969. - № 6. – P. 29-35.
30. Дорохов, В.А. О действии алкилмагнийбромидов на некторые 1,2-азаборолидины / В.А. Дорохов, О. Г. Болдырева, Б.М. Михайлов // ЖОХ. – 1973. – Т. 43. - № 9. – С. 1955-1958.
31. Дорохов, В.А. Синтез и свойства 1-циклогексенил-2-н.-бутил-1,2-азаборолидина / В.А. Дорохов, О. Г. Болдырева, В.С. Богданов, Б.М. Михайлов // ЖОХ. – 1972. – Т. 42. - № 7. – С. 1558-1564.
32. Schulze, V.J. Synthese von 1-tert.-butyl-3-methyl-2-phenyl-Δ^3-1,2-azaborolin und verwendung seines anions als cyclopentadienyl analoger complexligand // V.J. Schulze, G. Schmid // Angew. Chem. – 1980. – V. 92. - № 1. – P. 61-62.
33. Brauer, D.J. Cyclic bis(trifluoromethyl)borates[cyclo-O$(CH_2)_n$B$(CF_3)_2$] (n= 3,4,5): structure of Cs[cyclo-O$(CH_2)_4$B$(CF_3)_2$] / D.J. Brauer, G. Paweike // J. Fluorine Chem. – 2004. – V. 125. – № 6. – P. 975-980.
34. Михайлов, Б.М. О реакции пропаргилокситриметилсилана с триаллилбораном / Б.М. Михайлов, Т.К. Барышникова // ЖОХ. – 1971. – Т. 41. - № 6. – С. 1303-1308.

35. Brown, H.C. The hydroboration of 3-butenyl derivatives containing representative substituens / H.C. Brown, M.K. Unni // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90. - № 11. – P. 2902-2905.
36. Chavant, P.Y. Organyl-bis(diisopropilamino)boranes as precursors of organyldichloro-boranes. Application to the synthesis of secondary amines / P.Y. Chavant, F. Zhermitte, M. Vaultier // Syn. Lett. – 1993. - № 7. – P. 519-521.
37. Dewar, M.J.S. New heteroaromatic compounds. Part 1. 9-Aza-10-boraphenanthrene / M.J.S. Dewar, V.P. Kubba and R. Petit // J. Chem. Soc. – 1958. – P. 3073-3076.
38. Dewar, M.J.S. New heteroaromatic compounds. Part X. Grignard reactions and hydride reductions of B-oxides derived from 10,9-borazarophenanthrene and 1,2-borazaronaphtalene / M.J.S. Dewar, R. Dietz, V.P. Kubba and A.R. Lepley // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. - № 7. – P. 1754-1756.
39. Dewar, M.J.S. New heteroaromatic compounds. IV. The nitration and chlorination of 10-methyl-10,9-borazarophenanthrene / M.J.S. Dewar, V.P. Kubba // Tetrahedron. – 1959. – V. 7. - № 3. – P. 213-222.
40. Dewar, M.J.S. New heteroaromatic compounds. VII. Chloro- and bromo derivatives of 10-hydroxy-10,9-borazarophenanthrene / M.J.S. Dewar, V.P. Kubba // J. Org. Chem. – 1960. – V. 25.- № 9. – P. 1722-1724.
41. Dewar, M.J.S. A new heteroaromatic compounds. Part XI. Friedel-Crafts acetylation of 10-methyl and 10-hydroxy-10,9-borazarophenanthrene / M.J.S. Dewar, V.P. Kubba // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. - № 7. – P. 1757-1760.
42. Culling, G.S. New heteroaromatic compounds. XXIII. Two analogs of triphenylene and possible route to borazene / G.S. Culling, M.J.S. Dewar, P.A. Marr // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86. - № 6. P. 1125-1127.
43. Dewar, M.J.S. Progress in boron chemistry. Part 5. / M.J.S. Dewar // Heteroaromatic boron compounds. Pergamon Press. – 1964. – V. 1. – P. 235-263. Editors H. Steinberg and A.L. McCloskey.

44. Dewar, M.J.S. New heteroaromatic compounds. Part V. 2,1-Borazaronapthalene (1,2-dihydro-1-aza-2-boranapthalene) / M.J.S. Dewar, R. Dietz // J. Chem. Soc. – 1959. – P. 2728-2730.
45. Chissick, S.S. New heteroaromatic compounds containing two boron atoms / S.S. Chissick, M.J.S. Dewar and P.M. Maitlis // Tetrahedron. – 1960. - № 23. – P. 8-10.
46. Dewar, M.J.S. New heteroaromatic compounds. XV. Halogenation of 2-methyl-2,1-borazaronaphtalene / M.J.S. Dewar, R. Dietz // J. Org. Chem. – 1964. – V. 26. - № 9. – P. 3253-3256.
47. Dewar, M.J.S. Synthesis and nuclear magnetic resonance spectrum of 10,9-borazaronaphtalene / M.J.S. Dewar, G.J. Gleicher, B.P. Robinson // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86. – № 24. – P. 5698-5699.
48. Fang, X. Synthesis of ring-fused B-N heteroaromatic compounds / X. Fang, H. Yang, J.W. Kampf, M.M. Banaszak and A.J. Ashe III // Organometallics – 2006. – V. 25. – P. 513-518.
49. Bosdet, M.J.D. Blue fluorescent 4a-aza-4b-boraphenantrenes / M.J.D. Bosdet, C.A. Jaska, W.E. Piers, T.S. Sorensen and V.M. Parvez // Org. Lett. – 2007. – Vol. 9. – №7. – P. 1395-1398.
50. Bosdet, M.J.D. 10a-Aza-10b-borapyrenes, heterocyclic analoques of pyrene with internalized BN moieties / M.J.D. Bosdet, W.E. Piers. T.S. Sorenses and V.M. Parvez // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46. – №26 – P. 4940-4943.
51. Jaska, C.A. Synthesis, characterization, and fluorescence behavior of twisted and planar B_2N_2-quarter-phenyl analoques / C.A. Jaska, W.E. Piers, R.Mc. Donald and M. Parves // J. Org. Chem. – 2007. – V. 72. – №14 – P. 5234-5243.
52. Dewar, M.J.S. A derivative of borazarene. / Dewar M.J.S. // J. Am. Chem. Soc. – 1962 – V. 84. – № 19. – P. 3782.
53. Xianfeng, Li. Synthesis and evaluation of novel α-amino cyclic boronates as inhibitors of HCV NS3 protease / Li Xianfeng, Y. Zhang, Y. Ziu, C.Z. Ding, Q. Li, Y. Zhou, J.J. Plattner, S.J. Baker, X. Qian, D. Fan, L. Liao, Z. Ni, G.V. White, J.E. Mordaunt, L.X. Zazarides, M.J. Slater, R.L. Jarvest, P. Thommes,

M. Ellis, C.M. Edge, J.A. Hubbard, D. Somers, P. Rowland, P. Nassau, B. McDowell, T.J. Skarzynski, W.M. Kazmierski, R.M. Grimes, L.L. Wright, G.K. Smith, W. Zou, J. Wright, Z.E. Rennicott // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. – 2010. – V. 20. – P.3550-3556.

54. Ashe, A.J. III. A synthesis of aromatic five- and six-membered B-N hetercycles via closing metathesis / A.J. Ashe III, X. Fang // Org. Lett. – 2000. V.2. – №14. P.2089-2091.
55. Ashe, A.G. III. Synthesis of 1,2-dihydro-1,2-azaborines and their conversion to tricarbonyl chromium and molybdenum complexes / A.G. Ashe III, X. Fang, X. Fang and J.W. Kampf // Organometallics – 2001. – V.20. – P. 5413-5418.
56. Aramaki, Y. Synthesis and characterization of β-heterocyclic π-radical and its reactivity as a boryl radical / Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Makabayashi, S. Onkoshi and K. Nozaki // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – № 49. – P. 19989-19992.
57. Abley, E.R. Crystal clear structural evidence for electron delocalization in 1,2-dihydro-1,2-azaborines / E.R. Abley, Z.N. Zakharov, S.-Y.Liu // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – №23 – P.7250-7252.
58. Campbell, P.G. Resonance stabilization energy of 1,2-azaborines: a quantitave experimental study by reaction calorimetry / P.G.Campbell, E.R. Abbley, D. Neiner, D.J. Grant, D.A. Dixon and S.-Y.Liu // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V.132. – №51. – P.18048-18050.
59. Marwitz, A. A hybrid organic/inorganic benzene. / A. Marwitz, M.H.Matus, Z.N.Zakharon, D.A.Dixon, S.-Y.Liu // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – V.48. – №5. – P.973-977.
60. Pan, J. Electrophilic aromatic substitution reaction of 1,2-dihydro-1,2-azaborines / J. Pan, J.W. Kampf and A.J. Ashe // Org. Lett. – 2007. – V. 9. - № 4. – P. 679-681.
61. Pan, J. The preparation and crystal structures of η1 –derivatives of 2-phenyl-1,2-azaboratabenzene / J. Pan, J.W. Kampf, A.J. Ashe III // Organometallic – 2008. – V. 27. – P. 1345-1347.

62. Nagy, S. Azaborolinyl metal complex as olefin polymerization catalysts / S. Nagy, R.Krishnamurt, B.P.Etherton // PCT Int. Appl. WO 9634,021, 1996; Chem. Abstr. – 1997. – V. 126. - № 2. – 19432j.
63. Ashe, A.J.III. Azaborolyl group 4-methal complexes, catalysts and olefin polymerization process /A.J. Ashe, H. Yang, F.J. Timmers // PCT Int. Appl. WO 2003 087114, 1; Chem. Abstr. – 2003, - V. 139. – 323949.
64. Михайлов, Б.М. Химия бороводородов. М. – Наука. – 1967. – С. 520.
65. Михайлов, Б.М. Синтез и свойства β-диминатов бора и борониевых солей с β-дииминами в качестве лигандов / Б.М. Михайлов, Г.С. Тер-Саркисян, Н.Н. Говоров // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1976. - № 12. – С. 2756-2762.
66. Hopts, H. Synthesis and structirial characterization of (2`-hydroxyacetophenoneazine) mono (diphenylboron) chelate / H. Hopts, H. Farfan // Can. J. Chem. – 1988. – V. 76. - № 12. – P. 1853-1859.
67. Васильев, Л.С. Исследование комплексообразовательной способности 1,2-оксаборацикланов / Л.С. Васильев, М.М. Вартанян, В.С. Богданов, Б.М. Михайлов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1976. – № 10. - С. 2204-2210.
68. Koster, R. Addition sabstituerter vinyloxyborane an nitrile / R. Koster, W. Fenzl // Angew. Chem. – 1968. – V. 80. - № 18. – S. 756-758.
69. Brown, N.M. Spectroscopy and structure of (1,3-diketonato)boron difluorides and related compounds / N.M. Brown, N. Bladon // J. Chem. Soc. (A). – 1969. - № 3. – P. 526-532.
70. Baley, J. Heterocyclic organoboron compounds. XVI. Chelated compounds with α,β-unsaturated β-aminoketones / J. Baley, E. Ciornei, A. Vasilescu, A.T. Balaban // Tetrahedron. – 1973. – V. 29. – P. 3185-3187.
71. Дорохов, В.А. Новый подход к синтезу кетенаминалей – присоединение β-дикетонов и β-кетоэфиров к монозамещенным цианамидам, катализируемое ацетилацетонатом никеля / В.А. Дорохов, М.Ф. Гордеев, З.К. Демьянец, В.С. Богданов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1987. - № 7. – С. 1683-1684.

72. Дорохов, В.А. Новый пример гетероциклизации с использованием хелатных соединений: синтез функционализованных пиридинов из N,N-ацеталей диацилкетенов / В.А. Дорохов, М.Ф. Гордеев // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1989. - № 12. – С. 2874-2875.

73. Дорохов, В.А. Синтез 2-амино-3-ацетил-4-пиридона / В.А. Дорохов, А.В. Комков. А.М. Сахаров, В.С. Богданов // Изв. АН. Сер. Хим. – 1996. № 1. – С. 177-179.

74. Дорохов, В.А. Этиловый эфир 3,3-диамино-2-(2-*п*-толилпиримидин-4-ил)-акриловой кислоты – новый представитель аминалей гетарилкетенов / В.А. Дорохов, М.А. Презент, В. С. Богданов // Изв. АН. Сер. Хим. – 1994. - № 9. – С. 1638-1640.

75. Дорохов, В.А. Хелатный синтез аминалей пиразолил-(этоксикарбонил) кетенов – предшественников функционализированных пиразоло[1,5-с]пиримидинов / В.А. Дорохов, М.А. Презент, В.С. Богданов // Изв. АН. Сер. Хим. – 1994. - № 12. – С. 2211-2214.

76. Дорохов, В.А. Синтез S,N-кетенацеталей из β-дикарбонильных соединений и метилтиоцианата / В.А. Дорохов, Н.Ф. Гордеев // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1988. - № 4. – С. 941-942.

77. Дорохов, В.А. Синтез N,S-ацеталей диацил- и алкоксикарбонил (ацетил) кетенов с использованием β-дикарбонильных соединений, органических тиоцианатов и комплексов никеля (2+) / В.А. Дорохов, М.Ф. Гордеев, Е.М. Шашкова, А.В. Комков, В.С. Богданов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1991. - № 11. – С. 2600-2605.

78. Дорохов, В.А. Хелатный синтез 1-алкил-2-метил-3-цианопиридонов-4 из N,S-ацеталя диацетилкетена/ В.А. Дорохов, М.А. Презент // Изв. АН. Сер. Хим. – 1992. - № 6. – С. 1455-1456.

79. Дорохов, В.А. 3-[Амино(метилтио)метилен]пентан-2,4-дион в синтезе функционально замещенных пиридинов / В.А. Дорохов, М.А. Презент, В.С. Богданов // Изв. АН. Сер. Хим – 1995. - № 6. – С. 1118-1121.

80. Дорохов, В.А. Хелатный синтез 7-аминометилен-4,5,6,7-тетрагидро-2-Н-индазол-6-она / В.А. Дорохов, М.Ф. Гордеев, М.А. Презент // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1991. - № 2. – С. 525-526.
81. Дорохов, В.А. Хелатный синтез производных 4-амино-5,6,7,8-тетрагидрохиназолина-5-она / В.А. Дорохов, М.А. Презент // Изв. АН. Сер. Хим. – 1993. - № 8. – С. 1504-1505.
82. Дорохов, В.А. Хелатный синтез производных 8-диаминометилен-5,6,7,8-тетрагидрохиназолин-7-она / В.А. Дорохов, М.А. Презент // Изв. АН. Сер. Хим. – 1994. - № 5. – С. 888-890.
83. Дорохов, В.А. Эфиры 3-амино-5-арил-2-бензоил-5-оксо-2-пентеновых кислот – новые хелатирующие лиганды и реагенты гетероциклического синтеза / В.А. Дорохов, А.В. Васильев, С.В. Баранин, А.С. Ворушилов // Изв. АН. Сер. Хим. – 2003. - № 9. – С. 1947-1952.
84. Васильев, А.В. Взаимодействие эфиров 3-амино-5-арил-2-бензоил-5-оксопент-2 еновых кислот с гидразином / А.В. Васильев, С.В. Баранин, П.А. Беляков, В.А. Дорохов // Изв. АН. Сер. Хим. – 2006. - № 7. – С. 1175-1177.
85. Дорохов, В.А. Производные N-(пирид-2-ил)амидов 3-аминокротоновой кислоты как хелатирующие лиганды / В.А. Дорохов, С.В. Баранин, А. Диб, К.Л. Черкасова, М.Н. Бочкарева, В.С. Богданов // Изв. АН. Сер. Хим. – 1992. - № 4. – С. 974-979.
86. Lugo, A.F. (Nee Gushwa). Ketimunate-supported lillcages and group 13 complexes / A.F. Lugo, A.F. Richards // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – P. 2025-2035.
87. Svobodova, M. Four-coordinate organoboron compounds from β-enaminonitriles and diazonium salts / M. Svobodova, P. Simunek, V. Machacek, Z. Struncova, r. Ruzicka // Tetrahedron. – 2012. – V. 68. - № 8. – P. 2052-2060.
88. Svobodova, M. Straigh forward acces to oxazaborines, diazaborinones and triazaborines by reactions of enaminoamides with methylbenzenediazonium

tetraphenylborate / M. Svobodova, J. Barta, P. Simunek, V. Bertolasi, V. Machacek // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 694. - № 1. – P. 63-71.

89. Josefik, F. A new bicyclic oxazaborines with a bridged nitrogen atom, their thermic rearrangement and fluorescence proporties / F. Josefik, M. Svoboda, V. Bertolasi, P. Simunek, V. Macharek, N. Almonasy, E. Cernoskova // J. Organomet. Chem. – 2012. – V. 699. – P. 75-81.
90. Josefik, F. New triazaborine chromophores: their synthesis via oxazaborines and electrochemical and DFT study of their fundamental properties / F. Josefik, T. Mikyset, M. Svobodova, P. Simunek, H. Kvapilova, J. Ludvik // Organomettalies. – 2014. – v. 33. - № 18.- P. 4934-4943.
91. Tolle, N. Synthesis and structure of fluorescent chelate boron complexes of 4-anilinomethylidene-1-benzazepine-2,5-dione ligands / N. Tolle, U. Dunkel, L. Oehninger, J. Ott, L. Preu, T. Haaze, S. Behrends, P.G. Jones, F. Totzke, C. Schachtele, M.H.G. Kubbutat, C. Kunick // Synthesis. – 2011. - № 17. – P. 2848-2858.
92. Singh, Y.P. Synthesis and IR, UV, NMR (^{1}H and ^{11}B) and mass-spectral studies of new β-ketoamine complexes of boron: crystal and molecular structure of $OC_6H_4OBOC(R)CHC(R`)NR``$ / Y.P. Singh, P. Rupani, A. Singh, A.K. Rai, R.C. Mehrotra, R.D. Rogels, J.L. Atwood // Inorg. Chem. – 1986. – V. 25. - № 17. – P. 3076-3081.
93. Iton, K. The photoaddition of enaminoketonatoboron difluorides with trans stilbene / K. Iton, K. Okazaki, A. Sera, Y.L. Chow // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1992. - № 21. – P. 1608-1609.
94. Iton, K. Photocycloaddition of some difluoro (aminoenonato)boron complexes with arylalkenes / K. Iton, K. Okazaki, Y.L. Chow // Helvetica Chimica Acta. – 2004. – V. 87. – P. 292-302.
95. Iton, K. Photodimerization of enaminoketonatoboron difluorides / K. Iton, M. Fujimoto, M. Hashimoto // New J. Chem. – 2002. – V. 26. - № 8. – P. 1070-1075.

96. Iton, K. Ptotocycloaddition of 1,3-diphenyl-N-methylenaminoketonatoboron difluorones with simple olefins / K. Iton, K. Okazaki, Y. Togotomi // Heterocycles. – 2002. – V. 57. - № 11. – P. 2065-2079.

97. Дорохов, В.А. Реакция енаиминоборанов с нитрилами / В.А. Дорохов, Б.М. Михайлов // ДАН СССР. – 1969. – Т. 187. - № 6. – С. 1300-1303.

98. Бубнов, Ю.Н. Диенаминобораны и их реакции с нитрилами / Ю.Н. Бубнов, А.В. Цыбань, Б.М. Михайлов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1976. - № 12. – С. 2842.

99. Дорохов, В.А. Димеризация N-(пирид-2-ил) и N-(5-метилпирид-2-ил)амидов цианауксусной кислоты под действием бутилтиодибутилборана / В.А. Дорохов, С.В. Баранин, А. Диб, В.С. Богданов // Изв. АН СССР. – 1991. - № 1. – С. 168-172.

100. Bourget-Merle, L. The chemistry of β-diketiminonatometal complexes / L. Bourget-Merle, M.F. Lappert, J.R. Severn // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. - № 9. – P. 3031-3065.

101. Kuhn, N. Vinamidin-chelate des bors / N. Kuhn, A Kuhn, M. Spris, D. Blaser, R. Boese // Chem. Ber. – 1990. – V. 123. - № 6. – S. 1301-1306.

102. Macedo, F.R. β-Diketonate, β-ketoiminate and β-diiminate complexes / F.R. Macedo, C. Gwengo, S.V. Lindeman, M.S. Smith, J.R. Gardineir // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – P. 3200-3211.

103. Park, K.-H. Routes to N,N`-unsymmetrically substituted 1,3-diketimines / K.-H. Park,W.J. Marshall // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70. - № 6. – P. 2075-2081.

104. Xie, L. Cyclopropanation and isomerization reaction of β-diketiminatoboron complexes. / L.Xie, H. Hu, C.Cui // Organomettalics. – 2012. – V. 31. – P. 4405-4408.

105. Xie, L. Synthesis and reactions of π-conjugated iminoboranes stabilized by intramolecular imine groups / L.Zie, J. Zhang, H. Hu, C. Cui // Organomettalics. – 2013. – V. 32. - № 23. – P. 6875-6878.

106. Spannhoff, K. Reactions of topologically related “NACNACH-CN and P-NACNACH-CN” chelate ligand systems with $HB(C_6F_5)_2$ / K. Spannhoff, R. Rojas, R. Frohlich, G. Kehr, G. Erker // Organomettalics. – 2011. – V. 30. P. 2377-2384.

107. Valpani, M. Substitured C_3BN_2 heterocycles from trialkylboranes and nitriles / M. Valpani, R. Koster, K. Boese // Chem. Ber. – 1992. – V. 125. - № 1. – P. 15-22.

108. Qian, B. Synthesis, structure and reactivity of β-diketiminate boron (III) complexes / S.W. Back, M.R. Smith // Polyhedron. – 1999. – V. 18. – P. 2405-2414.

109. Kuhn, N. Difluoride as a cyclohexadiene type ligand / N.Kuhn, A. Kuhn, R. Boese, N. Augart // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1989. - № 14. – P. 975-976.

110. Frath, D. Chemistry on boranils: an entry to functionalized fluorescent dyes / D. Frath, S. Azazi, G. Ulrich, R. Ziessel // Organic Letters.. – 2012. – V. 14. - № 18. – P. 4774-4777.

111. Massue, J. Synthesis of luminescent 2-(2’-hydroxyphenyl)-benzoxazole (HBO) borate complexes / J.Massue, D. Frath, G. Ulrich, P. Retaillean and R. Ziessel // Organic Letters. – 2012. – V. 14. - № 1. – P. 230-233.

112. Khan, T.K. Boron dipyrrinaporhyrin conjugates / T.K.Khan, M. Broring, S. Mathur, M. Ravikanth // Coordination Chemistry Reviews. – 2013. – V. 257. – P. 2348-2387.

113. Yao, Q-C. Study on the structure-property relationship in a series of novel BF_2 chelates with multicolor fluorescence / Q-C. Yao, D-E. Wu, Ru-Z Ma, M. Xia // J. Organomet. Chem. – 2013. – V. 743. – P. 1 – 9.

114. Kim, N.G. Four-coordinate boron compounds derived from 2-(2-pyridyl) phenol ligand as novel hole-blocking materials for phosphorescent OLEDs / N.G. Kim, G.H. Shin, M.H. Lee, Y. Do // J. Organomet. Chem. – 2009. – Vol. 694. - № 12. – P. 1922-1928.

115. Barbon, S.M. Hydrogen-bond-supported dimeric boron complexes of potentially tetradentate β-diketiminate ligands / S.M.Barbon, V.N. Staroverov, P.D. Boyle, J.B. Gilbay // Dalton Transactions. – 2014. – V. 43. - № 1. – P. 240-250.

116. Kubota, Y. Synthesis and fluorescence properties of novel pyrazineboron complexes bearing a β-aminoketone ligand / Y.Kubota, H. Hara, S. Tanaka, K. Funabiki, M. Matsui // Organic Letters. – 2011. – V. 13. - № 24. – P. 6544-6547; 2012. – V. 14. - № 17. – P. 4682-4685.

117. Xia, M. Synthesis, structure and spectral study of two types of novel fluorescent BF_2 complexes with heterocyclic 1,3-enaminoketone ligands / M.Xia, B. Wu, G. Xiang // J. Fluorine Chem. – 2008. – V. 129. - № 5. – P. 402-408.

118. Ma, R-Z. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of strong fluorescent BF_2 complexes bearing (quinolin-2-yl)phenol ligands / R-Z. Ma, O.C. Yao, X. Yang, M. Xia // J. Fluorine Chem. – 2012. – V. 137. – P. 93-98.

119. Kiprof, P. Systematic color tuning a family of a fluorescent azole-based organoboron compounds suitable for OLED applications / P. Kiprof, J.C. Carison, D.A. Anderson, V. Nemykin // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – P. 15120-15128.

120. Son, H.-J. Systematic electronic control in ambipolar compounds optimizes their photoluminescence properties: synthesis, characterization, and device fabrication of four coordinate boron compounds containing on N,O-chelating oxazilyl phenolate ligand / H.-J. Son, W.-S. Han, K.-R. Wee, J.-J. Chun, K.-B. Choi, S.J. Han, S.N/ Kwon, J.Ko.C. Lee, S.O. Kang //Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – P. 1503-1513.

121. Feath, D. Fluorescent boron (III) iminocoumarins (boricos) / D. Feath, A. Poirel, G. Ulrich, A.De Nicola, R. Ziessel // Chem. Comm. – 2013. – V. 49. – P. 4908-4910.

122. Kubota, Y. Synthesis and fluorescence properties of pyrimidine mono- and bisboron complexs / Y. Ozaki, K. Funabiki, M. Matsui // Y.Kubota, J. Org. Chem. 2013. – V. 78. - № 14. – P. 7058 – 7067.

123. Hopfl, H. Synthesis and structural characterization of (2`-hydroxyacetophenoneazine) mono(diphenylboron)chelate / H.Hopfl, N. Farfan // Can. J. Chem. – 1998. – V. 76. – № 12. – P. 1853-1859.

124. Umland, F. / Uber die bildung von fluorborchelaten / F.Umland, E. Hohaus, K. Brodte // Chem. Ber. – 1973. – V. 106. - № 8. – P. 2427-2437.

125. Tabuchi, H. Anticoccidial activity of some azacyclo-organoborinates / H.Tabuchi, H. Kawaguchi, H. Taniguchi, H. Imazaki, Y. Hayase // Heterocycles. – 2003. – V. 60. - № 1. – P. 177-182; 2002. – V. 57. - № 7. – P. 1319-1326.

126. Kliege, W. Structural studies of organoboron compounds. XX. (Salicylaldoximato-O,N) diphenylboron / W.Kliege, S.J. Rettig, J. Trotter // Can. J. Chem. – 1984. – V. 62. - № 7. – P. 1363-1368.

127. Wu, L. Synthesis of highly fluorescent GFP-chromophore analogues / L.Wu, K. Burgess // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – v. 130. – № 12. – P. 4089-4096.

128. Kollmannsberger, M. Electrogenerated chemiluminescence and proton-dependent switching of fluorescence: Functionalized difluoroboradiaza-s-indacenes / M. Kollmannsberger, T. Gareis, S. Hein, J. Breu, J. Daub // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1997. – V. 36. - № 12. – P. 1333-1335.

129. Wu, O. Isomerism and blue electroluminescence of a novel organoboron compound: $B_2(O)(AZAIN)_2Ph_2$ / O.Wu, M. Esteghamatian, M.-X. Hu, Z. Popovic, G. Enright, S.R. Breeze, S. Wang // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1999. – V. 38. - № 7. – P. 985-988.

130. Lovell, J.F. Activatable photosensitizers for imaging and therapy / J.F.Lovell, T.W.B. Liu, J. Chen, G. Zheng // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – P. 2839-2857.

131. Bura T. Highly substituted BODIPY dyes with spectroscopic features sensitive to the environment / T.Bura, P. Retailleau, G. Ulrich, R. Zissl // J. Org. Chem. – 2011. – V. 76. – P. 1109-1117.

132. Wagner, R.W. Boron-dipyrromethene dyes for incorporation in synthetic multi-pigment light-harvesing arrays / R.W.Wagner, J.S. Lindsey //Pure and Appl. Chem. – 1996. - № 7. – P. 1373-1380.

133. Entwistle, C.D. Boron chemistry lights the way: optical properties of molecular and polymeric systems / C.D. Entwistle, T.B. Marder // Angew. Chem. Int. Ed. -2002. – V. 41. – N 16. – P. 2927-2931.

134. Retting, S.J. Crystal and molecular structure of B-phenyl-diptychboroxazalidine $C_6H_5BN(CH_2CH_2O)_2$ / S.J. Retting, J. Trotter // Can. J. Chem.- 1975. – V. 53. - № 10. – P. 1393-1401.

135. Josefik, F. A new bicyclic oxazaborines with a bridged nitrogen atom, their thermic rearrangement and fluorescence properties / F. Josefik, M. Svobodova, V. Bertolasi, P. Simunek, V. Machanek, N. Almonasy, E. Cernoskova // J. Organomet. Chem. – 2012. – V. 699. – P. 75-81.

136. Yao, Q.C. Study on the structure-property relationship in a series of novel BF_2 chelates with multicolor fluorescence / Q.C.Yao, D.-E. Wu, Ru.-Z. Na, M.Xia // J. Organomet. Chem. -2013. – V. 743. – P. 1-9.

137. Koyama, T. Fluorescence control of boron enaminoketonate using a rotaxane shuttle / T.Koyama, N. Matsumura, T. Yui, O. Ishitani, T. Takata // Org. Lett. – 2013. – V. 15. - № 18. – P. 4686-4689.

138. Wang, S. Luminescence and electroluminescence of Al (III), B (III), Be (II) and Zn (II) complexes with nitrogen donors. / S.Wang // Coordination Chem. Rev. – 2001. – V. 215. – P. 79-98.

139. Tolle, N. Synthesis and structure of fluorescent chelate boron complexes of 4-anilinomethylidene-1-benzazepine-2,5-dione ligands / N. Tolle, U. Dunkel, L. Ochninger, I. Ott, L. Preu, T. Haaze, S. Behrends, P.G. Jones, F. Totzke, C. Schachtele, M.H.G. Kubbutat, C. Kunick // Synthesis. – 2011. – V. 17. – P. 2848-2858.

140. Chen, J. 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) dyes modified for extended conjugation and restricted bond rotations / J.Chen, A. Burghart, A. Dereski-Kovacs, K. Burgess // J. Org. Chem. – 2000. V. 65. - № 10. – P. 2900-2906.

141. Burghart, A. 3,5-Diaryl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) dyes: synthesis, spectroscopic, electrochemical, and structural properties / A. Burghart, H. Kim, M.B. Welch, L.H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess / J. Org. Chem. – 2000. – V. 64. - № 21.- P. 7813-7819.

142. Михайлов, Б.М. Новые методы синтеза эфиров алкилборных кислот / Б.М. Михайлов, Л.С. Васильев // Изв. АН СССР. ОХН. – 1961. - № 3. – С. 531-532.

143. Михайлов, Б.М. Взаимные превращения бортриалкилов, боратов и эфиров борорганических кислот, катализируемые алкилдиборанами / Б.М. Михайлов, Л.С. Васильев // ЖОХ. – 1965. – Т. 35. - № 5. – С. 925-929.

144. Koster, R. Einfache synthesen ring for miger bortrialkyl / R. Koster // Angew. Chem. – 1959. – V. 71. - № 15/16. – S. 520.

145. Михайлов, Б.М. Превращения циклических соединений бора под действием метилбората / Б.М. Михайлов, Л.С. Васильев, Э.Н. Сафонова // ДАН СССР. – 1962. – Т. 147. - № 3. – С. 630-633.

146. Zweifel, G. The hydroboration dienes with diborane / G. Zweifel, K. Nagase, H.C. Brown // J. Am. Chem. Soc. – 1962. – V. 84. - № 2. – P. 183-189.

147. Михайлов, Б.М. Циклические соединения бора, образующиеся при гидроборировании бутадиена-1,3 / Б.М. Михайлов, А.Я. Безменов, Л.С. Васильев, В.Г. Киселёв // ДАН СССР. – 1964. – Т. 155. - № 1. – С. 141-145.

148. Михайлов, Б.М. О механизме гидроборирования бутадиена-1,3 / Б.М. Михайлов, А.Я. Безменов, Л.С. Васильев // ДАН СССР. – 1966. – Т. 167. - № 3. – С. 590-593.

149. Михайлов, Б.М. Аллильная перегруппировка в химии бора / Б.М. Михайлов, А.Я. Безменов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1965. - № 5. – С. 931.

150. Brown, H.C. Directive effects in the hydroboration of olefins / H.C. Brown, Q. Zweifell / J. Am. Chem. Soc. – 1980. – V. 82. - № 17. – P. 4708-4712.

151. Захаркин, Л.И. Синтез тетраметилендиборной кислоты и ее эфиров / Л.И.Захаркин, А.И. Ковредов // ЖОХ. – 1962. – Т. 32. - № 5. – С. 1421-1423.

152. Захаркин, Л.И. Исследование соединений, получаемых из продукта гидроборирования бутадиена-1,3 / Л.И.Захаркин, А.И. Ковредов // ЖОХ. – 1966. –№ 12. – С. 2153-2160.

153. Гальченко, Г.Л. Теплота образования метоксиборациклопентана и метилового эфира ди-*н*.-бутилборной кислоты / Г.Л. Гальченко, Н.С. Заугольникова, С.М. Скуратов, Л.С. Васильев, А.Я. Безменов, Б.М. Михайлов // ДАН СССР. – 1966. – Т. 166. - № 1. – С. 103-105.

154. Гальченко, Г.Л. Теплота образования три-*н*.-бутилбора и *н*.-бутилциклопентана / Г.Л. Гальченко, Н.С. Заугольникова, С.М. Скуратов, Л.С. Васильев, Ю.Н. Бубнов, Б.М. Михайлов // ДАН СССР.– 1966. – Т. 169. - № 3. – С. 587-589.

155. Михайлов, Б.М. Превращение тетраэтилового эфира бутан-1,4-дитиоборной кислоты под действием аминов / Б.М. Михайлов, Л.С. Васильев, А.Я. Безменов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1965. - № 4. – С. 712-714.

156. Васильев, Л.С. Бромирование 1-алкилборациклопентанов. Синтез эфиров δ-бромбутилборных кислот / Л.С. Васильев, В.П. Дмитриков, Б.М. Михайлов // ЖОХ. – 1972. – Т.42. –№ 5. – С. 1015-1024.

157. Lane, C.F. The formation of alkylbromides in the dark reaction of bromine with organoboranes. Evidence for an usual pathway involving the prior bromination of the organoborane / C.F.Lane, H.C. Brown // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – V. 92. - № 24. – P. 7212-7213.

158. Koster, R. Organoboron heterocycles. Progress in boron chemistry. / R.Koster, Ed. H.Steinberg, A.L. Mc Closkey. – 1964. – V. 1. – P. 289-344. Pergamon Press.

159. Майтлис, П.М. Гетероциклические соединения бора. / П.М.Майтлис. // Успехи химии. – 1964. – Т. 33. - № 6. – С. 769.

160. Плотников, В.О. Физико-химическое исследование систем бром-пиридин / В.О.Плотников, В.И. Михайловская // Записки Института Химии АН УССР. – 1938. – Т. 5. - № 4. – С. 375-386.

161. Горенбейн, Е.Я. Комплексообразование пиридина с бромом в нитробензоле как растворителе / Е.Я.Горенбейн, И.Л. Абарбарчук, Н.О. Лабковская // Укр. Хим. Ж. – 1934. – Т. 30. - № 7. – С. 720-722.

162. Сыркин, Я.К. Полярность молекулярных соединений диоксана и пиридина / Я.К.Сыркин, К.М. Анисимова // ДАН СССР. – 1948. – Т. 59. - № 8. – С. 1457-1459.

163. Jensen, F.R. Astereochemical study of the cleavage of organomercurials by various brominating agent / F.R.Jensen, L.H. Gale // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – V. 82. - № 5. – P. 148-151.

164. Eish, J.J. Aza-aromatic substitution. 1. The selective bromination of the quinolone nucleas / J.J.Eish // J. Org. Chem. – 1962. – V. 27. - № 4. – P. 1318-1323.

165. Михайлов, Б.М. Бороргаические соединения, содержащие δ-бромбутильные группы / Б.М. Михайлов, Л.С. Васильев // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1967. - № 11. – С. 2586.

166. Ердяков, С.Ю. Конструирование бициклических и каркасных производных бора на основе реакции аллилдихлорборанов с ацетиленами и алленами. – Канд. Диссертация. – Москва, 2008 г.

167. Михайлов, Б.М. 2-Алкил-1,2-оксаборинаны / Б.М. Михайлов, Л.С. Васильев, В.П. Дмитриков // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1970. - № 1. – С. 198-199.

168. Васильев, Л.С. Получение 1,2-оксаборинанов и 1,2-оксаборепанов / Л.С. Васильев, М.М. Вартанян, Б.М.Михайлов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1976. - № 10. – С. 2308-2315.

169. Михайлов, Б.М. О дифенилборной кислоте и ее производных / Б.М.Михайлов, В.А. Вавер // ДАН СССР. – 1955. – Т. 102. - № 3. – С. 531-534.

170. Михайлов, Б.М. Синтез и свойства диарилборных кислот / Б.М.Михайлов, В.А. Вавер // Изв. АН СССР. ОХН. – 1956. - № 4. – С. 451-456.

171. Михайлов, Б.М. О комплексной природе солей борорганических кислот / Б.М.Михайлов, Т.К. Козминская, А.Н. Блохина, Т.А. Щеголева // Изв. АН СССР. ОХН. – 1956. - № 6. – С. 692-695.

172. Михайлов, Б.М. Превращение эфиров *н*.-бутил-δ-бромбутилборной кислоты под действием аминов и алкиламинобораноа / Б.М.Михайлов, Л.С. Васильев, В.П. Дмитриков, В.С. Богданов // ЖОХ. – 1972. – Т.42 - № 6. – С. 1318-1326.

173. Михайлов, Б.М. О механизме нуклеофильного замещения при атоме бора в борорганических соединениях / Б.М.Михайлов, Н.С. Федотов // ДАН СССР. – 1964. – Т. 154. - № 5. – С. 1128-1131.

174. Михайлов, Б.М. 1,2-Азаборациклогексаны / Б.М. Михайлов, Л.С. Васильев, В.П. Дмитриков // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1968. - № 9. – С. 2164.

175. Ferles, M. Uber einice 1,1-dimethyl-1,2-azaboracycloalkane. / M.Ferles, Z. Polivka // Collection. – 1968. – V. 33. - № 7. – P. 2121-2129.

176. Brown, H.C. The hydroboration of 3-butenyl derivatives containing representative substituents / H.C.Brown, M.K. Unni // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90. - № 11. – P. 2902-2905.

177. Михайлов, Б.М. Изучение равновесия при внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействиях в ω-диалкиламиноалкилборных соединениях методом ЯМР / Б.М. Михайлов, В.С. Богданов, Л.С. Васильев, В.А. Дорохов, В.П. Дмитриков, В.Г. Киселев, А.Д. Наумов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1970. - № 7. – С. 1677-1678.

178. Богданов, В.С. Внутримолекулярное координационное взаимодействие в ω-диалкиламиноалкилборных соединениях / В.С. Богданов, В.Г. Киселев, А.Д. Наумов, Л.С. Васильев, В.П. Дмитриков, В.А. Дорохов, Б.М. Михайлов // ЖОХ. – 1972. – Т.42. - № 7. – С. 1547-1553.

179. Noth, H. ^{11}B-Kernresonanspektren von boranen mit substituenten aus der ersten achterperiode des periodensystems / H.Noth, H. Vahrenkamph // Chem. Ber. – 1966. – V. 99. - № 3. – S. 1049-1067.

180. Noth, H. Monomeren-dimeren-gluchgewichte bei aminoboranen / H.Noth, H. Vahrenkamp // Chem. Ber. – 1967. – V. 100. - № 10. – S. 3353-3362.

181. Gutowsky, H.S. Dissociation, chemical exchange and the proton magnetic resonance in some aqueous electrolytes / H.S. Gutowsky, A. Saika // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. - № 10. – P. 1688-1694.

182. Huggins, C.M. Proton magnetic resonance studies of chloroform in solution: evidence for hydrogen bonding / C.M. Huggins, G.C. Pimentel // J. Chem. Phys. – 1955. – V. 23. - № 7. – P. 1244-1247.

183. Минкин, В.И. Дипольные моменты в органической химии / В.И. Минкин, О.А. Осипов // Л. Изд. «Химия». – 1968. – С. 55.

184. Васильев, Л.С. Синтез и некоторые превращения 7-метил-2-*н*.-гексил-1,2-оксаборепана / Л.С. Васильев, М.М. Вартанян, В.С. Богданов, В.Г. Киселев, Б.М. Михайлов // ЖОХ. – 1972. – Т.42. - № 7. – С. 1547-1553.

185. Koster, R. Organishe borverbindunger durch hydroborierung olefinischer kohlenwaserstoff mit alkyldiboranen / R.Koster, G. Griaznow, W. Larbig, P. Binger // Ann. – 1964. – V. 672. – S. 1-34.

186. Михайлов, Б.М. О действии пятихлористого фосфора на эфиры диарилборных кислот. Синтез диарилборхлоридов. / Б.М.Михйлов, Н.С.Федотов // Из.. АН СССР. ОХН. – 1956. – №3. – С.375-376.

187. Михайлов, Б.М. О действии пятихлористого фосфора на эфиры арилборных кислот. Синтез эфиров арилхлорборных кислот. / Б.М.Михайлов, Т.В.Кострома // Изв. АН СССР. ОХН. – 1956. – №3. – С.376-377.

188. Михайлов, Б.М. О действии пятихлористого фосфора на эфиры диалкилборных и алкилборных кислот. Синтез диалкилборхлоридов и эфиров алкилхлорборных кислот. / Б.М.Михайлов, Т.А.Щеглова // Изв. АН СССР. ОХН. – 1956. – С.508-509.

189. Михайлов, Б.М. Получение бромидов борорганических соединений из эфиров борорганических кислот и борорганических хлоридов / Б.М.Михайлов, А.Н. Блохина, Н.С. Федотов // Изв. АН СССР. ОХН. – 1958. - № 7. – С. 891-893.

190. Jawad, H. α,ω-Alkenyl borates / H.Jawad, M. and C.A. Bonecutter // Пат США. 3,324,146. – 1967. – С.А. – 1968. – 78. - № 17. – 78115.

191. Михайлов, Б.М. О действии диборана на алкилвиниловые эфиры / Б.М.Михайлов, А.Н. Блохина // Изв. АН СССР. ОХН. – 1962. - № 8. – С. 1373-1378.

192. Zweifel, G. Hydroboration of dihydropyrans and dihydrofurans / G. Zweifel, J. Plamondon // J. Org. Chem. – 1970. – V. 35. - № 4. – P. 898-902.

193. Kollonish, J. Reductive ring-cleavage of tetrahydrofurans by diborane /J. Kollonish // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. - № 6. – P. 1515.

194. Михайлов, Б.М. Реакция бутиловых эфиров борной и борорганических кислот с ароматическими аминами / Б.М.Михайлов, П.М. Аронович // ЖОХ. – 1959. – Т. 29. - № 9. – С. 3124-3129.

195. Гальченко Г.Л. Теплоты сгорания ди(н-бутиламино)н-бутилборана и три(н-бутиламино)борана / Г.Л. Гальченко, Е.П. Брыкина, Н.Н.

Щеглова, Л. С. Васильев, Б.М. Михайлов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1973. - № 1. – С. 200-202.

196. Васильев, Л.С. Новые гетероциклические соединения бора - 1,2-азаборепаны / Л.С.Васильев, М.М.Вартянян, Б.М.Михайлов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1972. – №7. – С.1678-1679.

197. Васильев. Л.С. Синтез и свойства 1,2-азаборепанов. / Л.С.Васильев, М.М.Вартанян, Б.М.Михайлов / ЖОХ. – 1972. – т.42. – №12. – С.2675-2681.

198. Михайлов, Б.М. Новые внутрикомплексные соединения бора / В.А. Дорохов, Н.В. Мостовой // ЖОХ. Проблемы органического синтеза. – 1965. – С. 233-237.

199. Михайлов, Б.М. 1-Бораадамантан и его превращение в 1-оксиадамантан / Б.М.Михайлов, В.Н. Смирнов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1973. - № 9. – С. 2165-2166.

200. Михайлов, Б.М. Синтез и свойства 1-бораадамантана и 3,5-диметил-1-бораадамантана / Б.М.Михайлов, В.Н. Смирнов, В.А. Каспаров // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1976. - № 10. – С. 2302-2308.

201. Михайлов, Б.М. Конденсация триаллилборана с пропаргилметиловым эфиром. Синтез 1-бораадамантана и его комплексов / Б.М.Михайлов, Т.К. Барышникова // ДАН СССР. – 1978. – Т. 243. - № 4. – С. 929-932.

202. Михайлов, Б.М. Реакция триаллилборана с пропаргилалкиловыми эфирами / Б.М.Михайлов, Т.К. Барышникова // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1979. - № 11. – С. 2541-2544.

203. Михайлов, Б. М. Пиридинат 1-боратрицикло[3,3,1,$1^{3,7}$]-декана / Б.М.Михайлов, В.Н. Смирнов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1972. - № 7. – С. 1672.

204. Михайлов, Б.М. Синтез и антивирусная активность комплексов 1-бораадамантана / Б.М.Михайлов, В.Н. Смирнов, В.А. Каспаров, О.Д. Сирнова, Н.А. Лагуткин, Н.И. Митин, М.М. Зубаиров // Хим. Фарм. Ж. – 1979. – Т. 13. - № 1. – С. 35-39.

205. Михайлов, Б.М. Карбоксипиридин-1-бораадамантана, проявляющие антивирусную активность / Б.М.Михайлов, Л.С. Васильев, В.Н.Смирнов, О.Д.Смирнова, В.В.Веселовский, Н.И.Митин, Н.А.Лагуткин, М.Н.Зубаиров // авт. Свид. СССР. – №790690 от 21/VIII. – 1980.

206. Михайлов, Б.М. Бромирование 1-бораадамантана и синтез борагомоадамантана / Б.М. Михайлов, Л.С.Васильев, В.В.Веселовский // Изв. АНСССР Сер. Хим. – 1980. – №5. – С.1106-1113

207. Johnson, J. Reactions of tri-n-butyl-borine / J.Johnson, H. Snyder, M.G. Van Campen // J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – V. 60. – P. 115-121.

208. Михайлов, Б.М. Реакция триаллилборана с пропаргил-тетрагидропирановым эфиром / Б.М.Михайлов, К.Л.Черкалова // Изв. АНСССР, Сер. хим. – 1979. – №12. – С.2729-2734.

209. Воронцова Л.Г. Молекулярная структура димера 4-окса-3-борагомоадамантана. / Л.Г.Воронцова, О.С.Чижев, Л.С.Васильев, В.В.Веселовский, Б.М.Михайлов // Изв. АНСССР, Сер. хим. – 1981. – №2. – С.353-357.

210. Михайлов, Б.М. Химия бороводородов. – М., Наука. – 1967. – С. 154-155.

211. Mikhailov, B.M. Organic boron-sulfur compounds. Progress in boron chemistry. Pergamon Press. – 1970. – V. 3. – P. 339-370.

212. Pasto, D.I. Transfer reactions involving boron. II. Hydroboration of enol and enethiol ethers / D.I.Pasto, I. L. Miesel // J. Amer. Chem. Soc. – 1962. – V. 84. – № 24. – P. 4991-4992.

213. Matteson, D.S. Neighboring boron in nucleophilic displacement / D.S.Matteson, R.W.H. Mah // J. Amer. Chem. Soc. – 1963. – V. 85. – P. 2599-2603.

214. Vasiliev, L.S. The Matteson-Pasto rearrangement in the series of 3-borabicyclo[3.3.1]nonane compounds / L.S.Vasiliev, V.V. Veselovskii, M.J.

Struchkova, B.M. Mikhailov // J. Organomet. Chem. – 1982. – V. 226. – P. 115-128.

215. Гурский, М.Е. Конформационный анализ 3-борабицикло[3,3,1]нонанов / М.Е.Гурский, А.С. Шашков, Б.М. Михайлов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1981. - № 2. – С. 341-352.

216. Михайлов, Б.М. Скелетная перегруппировка 3-изопропенил-7-метил-3-борабицикло [3.3.1]нонана катализируемая кислотами / Б.М. Михайлов, Л.С. Васильев, В.В. Веселовский // Изв. АНСССР. Сер. хим. – 1980. – №5. – С.2839-2840

217. Васильев, Л.С. Щелочной протолиз органических соединений бора / Л.С.Васильев, В.В. Веселовский, Б.М. Михайлов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1977. - № 5. – С. 1126-1128.

218. Vasiliev, L.S. Synthesis of 4,4-dialkyl-8-methyl-3-borabicyclo[4.3.1]-decanes using 7-methyl-3-borabicyclo[3.3.1]nonane / L.S.Vasiliev, O.D.Smirnova, M.I.Struchkova, B.M.Mikhailov // J. Organomet. Chem. – 1984. – V.275. – P.19-25

219. Coenen, V.M. Synthesen mit trichloroacetonitril / V.M.Coenen, J. Faust, C. Ringel, R. Mayer // J. Prakt. Chem. – 1965. – B. 27. – S. 239-250.

220. Бондарчук, Н.Д. Реакция соединений с активной метиленовой группой с нитрилами полигалоидкарбоновых кислот алифатического ряда / Н.Д.Бондарчук, Б.Б. Гавриленко, Г.И. Деркач // Ж. Орг. Химии. – 1968. – Т. 4. - № 10. – С. 1710-1715.

221. Пашкевич, К.И. Получение β-аминовинилкетонов с аминогруппой у углерода, связанного с фторированным заместителем / К.И.Пашкевич, П.Я. Айзакович // ДАН СССР. – 1979. – Т. 244. - № 3. – С. 618-620.

222. Uehara, K. Bis(acetylacetonato) metal(II)-catalyzed addition of acceptor molecules to acetylacetone / K.Uehara, Y. Ohashi, M. Tanaka // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1976. – V. 49. - № 5. – P. 1447-1448.

223. Дорохов, В.А. Синтез функционализированных трифторметилпиримидинов на основе ацетилацетона,

трифторацетонитрила и арилцзоцианатов / В.А.Дорохов, А.В.Комков, Л.С.Васильев, О.Г.Азаревич, М.Ф.Гордеев // Изв. АНСССР. Сер. хим. – 1991. – №11. – С.2639-2642

224. Васильев Л.С. Синтез 4-гидрокси- и 4-амино-3-ацил-2-трифторметилпиридинов. Л.С.Васильев, Ф.Э.Суржиков, О.Г.Азаревич, В.С.Богданов, В.А.Дорохов // Изв. АН Сер. хим. – 1996 – №11. – С.2715-2718.

225. Дорохов, В.А. Хелатный синтез 4-гидрокси-2-трифторметил-3-этоксикарбонилпиридина из ацетоуксусного эфира и трифторацетонитрила / В.А.Дорохов, Л.С.Васильев, Ф.Э.Суржиков, В.С.Богданов // Изв. АН Сер. хим. – 1995. – №7. – С.1329-1331.

226. Васильев, Л.С. Хелаты бора с 5,5,5-трифтор- и 5,5,5-трихлор-4-аминопент-3-ен-2-онами / Л.С.Васильев, О.Г.Азаревич, В.С.Богданов, М.Н.Бочкарева, В.А.Дорохов // Изв. АН Сер. хим. – 1992. – №11. – С.2657-2661.

227. Васильев, Л.С. Хелатный синтез функционально замещенных 2-трихлорметилпиридинов / Л.С.Васильев, В.А.Дорохов // Изв. АН Сер. хим. – 1994. – №7. – С.1342-1343.

228. Пашкевич, К.И. Взаимодействие фторсодержащих β-аминовинилкетонов с аминами / К.И.Пашкевич, В.И. Филякова // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1986. - № 3. – С. 620-624.

229. Васильев, Л.С. Трифторзамещенные 1,6-нафтиридины и пиридо[4.3-d] пиримидины / Л.С.Васильев, Ф.Э.Суржиков, С.В.Баранин, В.А.Дорохов // Изв. АН Сер. хим. – 2013. –№5. –С.1255-1261.

230. Васильев, Л.С. 2-Трифторметил-4-гидроксипиридин / Л.С.Васильев, О.Г.Азаревич, В.С.Богданов, Б.И.Уграк, М.Н.Бочкарева, В.А.Дорохов // Ж. орг. Химии. – 1994. – т.30. –№11. – С.1702-1707.

231. Vogel, U. ^{13}C and ^{1}H NMR spectroscopic studies on the structure of N-methyl-3-pyridone and 3-hydroxypyridine / U.Vogel, W. von Philipsborn // Org. Magn. Res. – 1973. – V. 5. - № 12. – P. 551-559.

232. Васильев, Л.С. Синтез производных 4-амино-2-трифторметил-никотиновой кислоты / Л.С. Васильев, Ф.Э. Суржиков, В.А. Дорохов // Изв. РАН. Сер. хим. – 2004. – №10. – С.2221-2223.

233. Васильев, Л.С. Хелатный синтез 1-алкил-5-трифторметил-1,6-нафтиридин(1Н)-4-онов / Л.С. Васильев, Ф.Э. Суржиков О.Г. Азаревич, В.С. Богданов, Д.А.Дорохов // Изв. АН Сер. хим. – 1994. – №8. – С.1510-1511.

234. Комков, А.В. Эффективные методы синтеза пиридо[2,3-d]пиримидин-5-онов / А.В.Комков, Б.И. Уграк, В.С. Богданов, В.А. Дорохов // Изв. АН, Сер. Хим. – 1994. - № 8. – С. 1469-1474.

235. Vasil’ev, L.S. The first synthesis of furazano [3.4-b][1.6]-naphtyridines / L.S.Vasil’ev, A.B. Sheremetev, V.A. Dorochov, K.Y. Suponitsky // J. Heterocycl. Chem. – 2007. – V. 44. - № 4. – P. 843-847.

236. Coltman, S.C.W. A new efficient roule to 4-oxo-1,4-dihydroquinoline-2-carboxylic esters / S.C.W.Coltman, S.C. Eyley, R.A. Raphael // Synthesis. – 1984. - № 2. – P. 150-152.

237. Комков, А.В. Простой синтез эфиров 5-оксо-5,8-дигидропирид[2.3-d]пиримидин-7-карбоновых кислот из 4-амино-5-ацетилпиримидинов. / А.В.Комков, В.А.Дорохов // Изв. АН Сер. хим. – 2002. – №10. – С.1726-1729

238. Литвинов, В.П. Химия нафтиридинов. ЗАО. Издательство “Экономика”. Москва – 2008. – С.115-118.

239. Васильев, Л.С. Способность пяти- и шестичленных циклических комплексов бора, образуемых 4-амино-4-(2-пиридил)-3-бутен-2-оном к взаимопревращению в растворах. / Л.С. Васильев, В.С.Богданов, В.А.Дорохов // Изв. АН Сер. хим. – 1993. – №7. – С.1323-1324.

240. Дорохов, В.А. Хелатные комплексы бора с некоторыми енаминонами и дикетонами, содержащими пиридиновый фрагмент, и их взаимопревращения в растворах / В.А.Дорохов, В.С.Богданов,

Л.С.Васильев, Нгуен Кыу Хоя // Изв. АН Сер. хим. – 1996. – №3. – С.710-714.

241. Богданов, В.С. Синтез хелатов бора из N-(пирил-2-ил)- и N-(4-метилпирид-2-ил)амидов циануксусной кислоты и их таутомерные превращения / В.С.Богданов, С.В.Баранин, А.Диб. И.П.Яковлев, В.А.Дорохов // Изв. АСССР Сер. хим. – 1991. –№ . – С.164-168.

242. Богданов, В.С. Хелатные комплексы бора с эфирами 4-[N-(R-пирид-2-ил)карбоноил]-3-амино-цианобутен-2-овых кислот (со-димерами N-(R-пирид-2-ил)амидов и этилового эфира циануксусной кислоты / В.С.Богданов, С.В.Баранин, В.Диб, И.П.Яковлев, В.А.Дорохов // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – №9. – С.2162-2170.

243. Дорохов, В.А. Хелатный синтез 2.2’-бипиридин-4-она. / В.А.Дорохов, Л.С.Васильев, Нгуен Кыу Хоа, Нгуен Коен Хао, В.С.Богданов // Изв. АН. Сер. хим. – 1997. – №11. – С.2071-2073.

244. Divekar, P.V. Caerulomycin, a new antibiotic from Streptomyces caeruleus Baldacci. II. Structure / P.V. Divekar, G. Read, L.C. Vining // Can. J. Chem. – 1967. – V. 45. - № 11. – P. 1215-1223.

245. Васильев, Л.С. Трифторацетимидольные производные N-алкиламино-винилкетонов – потенциальных реагентов гетероциклического синтеза / Л.С.Васильев, М.А.Презент, А.В.Игнатенко, В.А.Дорохов // Изв. РАН. Сер. Хим. – 2008. – №11. – С.2313-2317.

246. Васильев, Л.С. Синтез производных 4-трифторметил-пиридо[4.3-*d*]пиримидина. / Л.С.Васильев, Ф.Э.Суржиков, С.В.Баранин, В.А.Дорохов // Изв. АН. Сер. хим. – 2010. –№7. – С.1373-1377.

247. Mo, W. Facile synthesis and biological activities of novel fluorine-containing pyrido[4.3-d]pyrimidines / W.Mo, G. Ziao, T. Wang, H. He // J. Fluorine Chem. – 2008. – V. 129. – P. 519-523.

248. Herman, G Pharmacokinetics and pharmacodynamics of sitagliptin, an inhibitor of dipeptidyl peptidase IV, in healthy subjects: Results from two randomized, double-blind, placedo-controlled studies with single oral doses /

G. Herman, C. Stevens, K.VanDyck, A. Bergman, B.Yi, M. De Stem, K. Snyder, D. Hilliard, M. Tanen, W. Tanaka, A.Wang, W. Zeng, D. Musson, G.Winchell, M. Davies, S. Ramael, K. Gottesdiener, J. Wagner // Clin. Pharmacol. Ther. – 2005. – V.78. – №6. –P/675-688.

249. Машковский, М.Д. Лекарственные средства. Издание шестнадцатое. / М.Д.Машковский // Москва “Новая Волна”. Издатель Умеренков. – 2010. – С.185-902.

250. Schlesinger, H.J. Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds. New syntheses of borohydrides. Sodium and potassium borohydrides / H.J. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hockstra, L.R. Rapp // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. - № 1. – P. 199-201.

251. Михайлов, Б.М. Синтез и свойства тетра-*н*-пропилдиборана и тетра-*н*-бутилдиборана / Б.М.Михайлов, А.А. Ахназарян, Л.С. Васильев // ДАН СССР. – 1961. – Т. 136. - № 4. – С. 828-831.

252. Михайлов, Б.М. Синтез эфиров тиоборной кислоты из треххлористого бора / Б.М.Михайлов, Ю.Н. Бубнов // Изв. АН СССР. ОХН. – 1962. - № 8. – С. 1378-1382.

253. Anbrey, D.W. Trisaminoboranes / D.W. Anbrey, M.F. Lappert, M.K. Majumdar // J. Chem. Soc. – 1962. – P. 4088-4094.

254. Williams, D.M. The dihalides of pyridine /D.M. Williams // J. Chem. Soc. – 1931. – P. 2783-2787.

255. Longley, R.J., Jr. The 1,4-addition of vinyl esters to α,β-unsaturated carbonyl compounds / R.J. Longley, W.S., Jr. Emerson // J. Amer. Chem. Soc. – 1950. – V. 72. - № 7. – P. 3079-3081.

256. Михайлов, Б.М. Каталитическое превращение бортриалкилов и ортоборатов в эфиры алкилборных кислот под влиянием тетраалкилдиборанов / Б.М.Михайлов, Л.С. Васильев // Изв. АН СССР. ОХН. – 1962. - № 10. – Р. 1756-1762.

257. Robison, M.M. The skeletal structure of lobinalone / M.M.Robison, W.G.Pierson, L.Dorfman, B.E.Lambert, R.A.Lucas // J.Org. Chem. – 1966. – V.31. – №10. – P.3206-3213.

258. Micko, K. Uber das α-acetylpyridyl / K.Micko // Mnatsh. – 1896. – V.17. – P.442-461.

259. Бокий, Н.Г. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях / Н.Г. Бокий, Ю.Т. Стручков, Д.Н. Кравцов, Е.М. Рохлина // Ж. Структурн. Химии. – 1973. – Т. 14. - № 2. – С. 291-300.

260. Андрианов, В.И. Рентген-75. Автоматизированная система программ для расшифровки структур кристаллов / В.И. Андрианов, З.Ш. Сафина, Б.Л. Тарнопольский // ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1975.

261. Shelarak, G.M. SHELXTL-97, Version 5.10. Bruker AXS. Inc., Madison, WI-53719. USA.

262. Dale, J. The reduction of symmetrical 1,2- and 1,3-diketones with sodium borohydride and separation of diastereoisomeric 1,2- and 1,3-diols by means of borate complexes. / J. Dale // J. Chem. Soc. – 1961. – P. 910-922.

263. Михайлов, Б.М. О хлор- и этилмеркаптопроизводных борациклопентана и бутан-1,4-дитиоборной кислоты / Б.М.Михайлов, Т.К. Козминская, А.Я. Безменов // Изв. АН СССР, Сер. Хим. – 1965. - № 2. – С. 355-357.

264. Clark, S.L. 1-Butylboracyclopentane / J.R. Jones // Пат. США 2.858.339 (28/X-1958). C.A. – 1959. – V. 53. - № 8. – P. 7198.

265. Magidson, O.J. Die derivate des 8-aminochinolins als antimalariapraparate. Mitteilung II: Der einflub der lange der kette in stellungo / O.J. Magidson, I. Th. Strukov // Archiv der Pharmazie. – 1933. – V. 271. – P. 569-580.

266. Сморгонский, Л.М. О действии галоидангидридов кислот на тетрагидрофуран и о некоторых производных 4-диэтиламинобутанола-1 / Л.М. Сморгонский, Я.Л. Голдфарб // ЖОХ. – 1940. - № 12. – С. 1113-1119.

267. Lukes, R. Synthesa 1-azaadamantan / R. Lukes, V. Galik // Chem. Listy. – 1958. – V. 48. – P. 858-869.

268. Penk, T. Carbon-13. Chemical shifts of monosubstituted cyclohexanes. – 1971. – V. 3. – P. 679-687.

П р и л о ж е н и е

Таблица 16. Выходы, т.пл., данные элементного анализа и спектры ЯМР ^{1}H соединений **146a-k** и **147**.

Соединение	Выход (%)	Т.пл., °C	Найдено (%) / Вычислено C H N	Брутто-формула	Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц)
146a	65	184-185	64.01 5.34 7.91 63.68 5.06 7.81	$C_{19}H_{18}BF_3N_2O$	2.28 (с, 3 H, MeCO), 2.36 (с, 3 H, MeCN), 6.51 и 6.88 (2 H, 2 NH), 7.22-7.42 (м, 10 H, 2 Ph)
146b	81	113-114	64.35 5.57 7.38 64.54 5.42 7.52	$C_{20}H_{20}BF_3N_2O$	2.25 (с, 3 H, MeCO), 2.30 (с, 3 H, MeCN), 2.97 (с, 3 H, MeN), 6.07 (с, 1 H, NH), 7.29-7.38 (м, 10 H, 2 Ph)
146c	74	142-143	65.24 5.46 7.31 65.30 5.74 7.25	$C_{21}H_{22}BF_3N_2O$	0.78 (т, 3 H, MeCH$_2$, *J*=7.0), 2.18 (с, 3 H, MeCO), 2.38 (с, 3 H, MeCN), 3.42 (к, 2 H, CH$_2$N, *J*=7.0), 6.20 (с, 1 H, NH), 7.08-7.62 (м, 10 H, 2 Ph)
146d	70	144-145	66.12 6.28 6.98 66.01 6.04 7.00	$C_{22}H_{24}BF_3N_2O$	0.50 (т, 3 H, MeCH$_2$, *J*=7.0), 1.05-1.20 (м, 2 H, MeCH$_2$), 2.20 (с, 3 H, MeCO), 2.36 (с, 3 H, MeCN), 3.25 (т, 2 H, CH$_2$N, *J*=6.5), 6.20 (с, 1 H, NH), 7.18-7.48 (м, 10 H, 2 Ph)
146e	63	137-138	66.33 5.74 7.20 66.33 5.52 7.03	$C_{22}H_{22}BF_3N_2O$	2.20 (с, 3 H, MeCO), 2.34 (с, 3 H, MeCN), 4.06 (д, 2 H, CH$_2$N, *J*=6.0), 4.87 (д, 1 H, CH$_2$=CH, *J*=17.0), 5.01 (д, 1 H, CH$_2$=CH, *J*=10.0), 5.25 (м, 1 H, CH$_2$=CH), 6.27 (с, 1 H, NH), 7.27-7.35 (м, 10 H, 2 Ph)
146f	76	85-86	64.01 6.12 6.63 64.20 6.09 6.51	$C_{23}H_{26}BF_3N_2O_2$	1.28 (м, 2 H, CH$_2$), 2.21 (с, 3 H, MeCO), 2.38 (с, 3 H, MeCN), 2.92 (т, 2 H, CH$_2$O, 6.0), 3.12 (с, 3 H, MeOCH$_2$), 3.45 (т, 3 H, CH$_2$N, *J*=6.0), 6.21 (с, 1 H, NH),7.20-7.40 (м, 10 H, 2 Ph)
146g	80	128-129	68.17 5.12 6.08 68.44 5.08 6.14	$C_{26}H_{23}BF_4N_2O$	2.18 (с, 3 H, MeCO), 2.22 (с, 3 H, MeCN), 4.70 (с, 2 H, CH$_2$N), 6.41 (с, 1 H, NH), 6.70 (м, 2 H, C$_6$H$_4$), 6.85 (т, 2 H, C$_6$H$_4$, *J*=7.5)
146h	82	135-137	65.69 5.30 6.38 65.77 5.06 6.39	$C_{24}H_{22}BF_3N_2O_2$	2.17 (с, 3 H, MeCO), 2.52 (с, 3 H, MeCN), 4.55 (с, 2 H, CH$_2$N), 5.36 (д, 1 H, H(3`), *J*=6.0), 6.14 (т, 1 H, H(4`), *J*=6.0 и *J*=2.0), 6.36 (с, 1 H, NH), 7.21-7.27 (м, 11 H, 2 Ph+H(5`))
146i	86	119-121	63.62 4.92 6.12 63.46 4.88 6.17	$C_{24}H_{22}BF_3N_2OS$	2.16 (с, 3 H, MeCO), 2.38 (с, 3 H, MeCN), 4.83 (с, 2 H, CH$_2$N), 6.40 (д, 1 H, H(3`), *J*=3.0), 6.44 (с, 1 H, NH), 6.79

					(т, 1 H, H(4`), *J*=6.0 и *J*=3.0), 7.10 (д, 1 H, H(5`), *J*=6.0), 7.24-7.28 (м, 10 H, 2 Ph)
146k	73	116-117	66.52 6.42 6.67 66.66 6.33 6.76	$C_{23}H_{26}BF_3N_2O$	0.57 (т, 3 H, Me, *J*=7.0); 0.90 (м, 2 H, CH_2); 1.10 (м, 2 H, CH_2); 2.18 (с, 2 H, MeCO); 2.36 (с, 3 H, MeCN); 3.29 (т, 2 H, CH_2N, *J*=6.5); 6.21 (уш.с, 1 H, NH); 7.20-7.40 (м, 10 H, 2 Ph)
147		112-113	68.06 7.37 9.53 68.03 7.08 9.52	$C_{25}H_{31}BF_3N_3$	0.48, 1.02 (оба т, 2 H, 2 MeCH$_2$, *J*=7.0, *E*-изомер)[*)]; 0.52, 1.06 (оба т, 2 H, 2 MeCH$_2$, *J*=7.0, *Z*-изомер); 1.05-1.80 (м, 4 H, 2 CH_2, *E*+*Z*-изомеры); 1.88, 2.20 (оба с, 2 H, 2 Me, *E*-изомер); 2.14, 2.24 (оба с, 4 H, 2 Me, *Z*-изомер); 2.85-3.34 (м, 4 H, 2 CH_2N, *E*+*Z*-изомеры); 5.75 (уш.с, 0.33 H, NH, *E*-изомер); 5.85 (уш.с, 0.67 H, NH, *Z*-изомер); 7.24-7.42 (м, 10 H, 2 Ph)

[*)] Спектр регистрировали на приборе «Bruker Avance 600»

Таблица 17. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектры ЯМР ^{1}H соединений **146a, h, k, l**

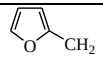
Соединение	R	R’	Выход (%)	т.пл. ^{0}C	Найдено (%) / Вычислено (%) C	H	N	Брутто-формула	Спектры ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$,δ, м.д., J/Гц)
146a	PhCO	H	65	236-237	68.62 68.57	4.86 4.76	6.81 6.66	$C_{24}H_{20}BF_3N_2O$	2.23(с, 3H, Me), 6.51 (уш.с, 1H, NH), 6.87 (уш.с, 1H, NH), 7.15-7.60 (м, 15H, 3Ph)
146a	EtO_2C	H	84	170-171	61.62 61.85	5.09 5.19	7.27 7.21	$C_{20}H_{20}BF_3N_2O_2$	1.30 (т, 3H, Me, J=6.9), 2.51 (с, 3H, Me), 4.18 (к, 2H, CH_2O, J=6.9), 6.80 (уш. с, 1H, NH), 6.86 (уш. с, 1H, NH), 7.21-7.53 (н, 10H, 2Ph)
146h	EtO_2C		79	91-92	64.11 64.10	5.16 5.13	6.06 5.98	$C_{25}H_{24}BF_3N_2O_3$	1.27 (т, 3H, Me, J=6.9), 2.68 (с, 3H, Me), 4.15 (к, 2H, CH_2O, J=6.9), 4.60 (с, 2H, CH_2N), 5.27 (д, 1H, H(3), J=3.5), 6.10 (д. д, 1H, H(4), J=1.6, J=3.5), 6.62 (уш. с, 1H, NH), 7.10-7.15 (м, 11H, 2Ph+H(5))
146k	EtO_2C	н-Bu	86	69-70	65.14 64.86	6.50 6.30	6.20 6.30	$C_{24}H_{28}BF_3N_2O_2$	0.57 (т, 3H, Me, J=6.5), 0.80-1.10 (м, 4H, $2CH_2$), 1.26 (т, 3H, Me, J=6.9), 2.53 (с, 3H, Me), 3.32 (т, 2H, CH_2N, J=6.5), 4.15 (к, 2H, CH_2O, J=6.9), 6.48 (уш. с, 1H, NH), 7.20-7.40 (м, 10H, 2Ph)
146l	EtO_2C	$PhCH_2$	64	114-115	67.92 67.78	5.62 5.44	6.05 5.86	$C_{27}H_{26}BF_3N_2O_2$	1.26 (т, 3H, Me, J=6.9), 2.40 (с, 3H, Me), 4.16 (к, 2H, CH_2O, J=6.9), 4.77 (с, 2H, CH_2N), 6.67 (уш. с, 1H, NH), 6.7-6.8 и 7.08-7.48 (м, 15H, 3Ph)

Таблица 18. Физико-химические свойства и спектры ЯМР ^{1}H 2-CX_3-3-R-4-R`-пиридинов (**151-153**).

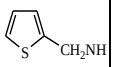
№ соединения	X	R	R’	Выход (%)	т.п./^{0}C	Найдено (%) / Вычислено (%) C	H	Cl (F)	N	Брутто-формула	Спектры ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., J/Гц)
151a	Cl	H	OH	75.0	135-136	33.97 33.89	1.98 1.86	49.93 50.09	6.51 6.59	$C_6H_4Cl_3NO$	6.90(д.д., 1H, H(5), J=5.6, J=2.2), 7.43 (д, 1H, H(3), J=2.2), 8.38(д, 1H, H(6), J=5.6), 11.34(уш.с., 1H, OH)
151b	Cl	Ac	OH	60,0	139-140	37.68 37.73	2.51 2.38	41.73 41.82	5.48 4.50	$C_8H_6Cl_3NO_2$	2.56(с,3H,MeCO), 7.00(д,1H, H(5), J=5.7), 8.36(д, 1H, H(6), J=5.7), 10.9(уш.с., 1H, OH)
152a	F	H	OH	90.0	130-130.5	43.98 44.18	2.52 2.47	(34.72) (34.95)	8.68 8.59	$C_6H_4F_3NO$	7.00(д.д., 1H, H(5), J=5.8, J=2.3), 7.15(д,1H, H(3), J=2.3), 8.40(д, 1H, H(6), J=5.8), 11.42(с, 1H, OH)
152b	F	Ac	OH	81.0	141-142	46.60 46.84	2.56 2.95	(27.63) (27.79)	6.82 6.83	$C_8H_6F_3NO_2$	2.49(с, 3H, Me), 7.14(д, 1H, H(5), J=5.0), 8.43(д, 1H, H(6), J=5.0), 11.27(уш.с, 1H, OH)
152c	F	PhCO	OH	81.0	189-190	58.38 58.47	3.13 2.99	-	5.27 5.24	$C_{13}H_8F_3NO_2$	7.22(д, 1H, H(5), J=5.5), 7.40-7.85 (м, 5H, Ph), 8.55(д, 1H, H(6), J=5.5), 12.0(уш.с, 1H, OH))
152d	F	EtO_2C	OH	85.0	115-116	45.98 45.96	3.67 3.43	(24.04) (24.24)	5.78 5.95	$C_9H_8F_3NO_3$	1.42(т, 3H, Me, J=7.0), 4.80(к, 2H, CH_2O, J=7.0), 7.10(д, 1H, H(5), J=5.7), 8.5(д, 1H, H(6), J=5.7), 11.29(уш. с, 1H, OH)
154a	F	Ac	NH_2	52.5	168-189	46.96 47.02	3.51 3.46	-	13.63 13.72	$C_8H_7F_3N_2O$	2.52(с,3H,MeCO), 4.60(уш.с,2H,NH_2), 7.12(д, 1H, H(5), J=5.1), 8.46(д, 1H,H(6), J=5.1)
154b	F	PhCO	NH_2	47.0	162-163	58.34 58.65	3.55 3.41	-	9.98 10.53	$C_{13}H_9F_3N_2O$	4.50(уш.с,2H,NH_2), 6.79(д,1H,H(5), J=5.5), 7.52-7.85(м, 5H, Ph), 8.40(д,1H,H(6), J=5.5)
154c	F	EtO_2C	NH_2	60.0	82-83	46.16 46.15	4.04 3.84	-	11.90 11.96	$C_9H_9F_3N_2O_2$	1.38(т, 3H, Me, J=6.9), 4.38(к, 2H, CH_2O, J=6.9), 5.58(уш.с, 2H, NH_2), 6.69(д, 1H, H(5), J=6.0), 8.21(д, 1H, H(6), J=6.0)
154d	F	EtO_2C	BuNH	40.0	19-20	54.01 53.79	6.03 5.86	-	9.33 9.65	$C_{13}H_{17}F_3N_2O_2$	0.98(т, 3H, Me, J=6.9), 1.30-1.50(м, 4H, 2CH_2), 1.65(т, 3H, Me, J=6.9), 3.20(т, 2H, CH_2N, J=6.5), 4.38(к, 2H, CH_2O, J=6.9), 6.50 (уш.с, 1H, NH), 6.65(д, 1H, H(5), J=6.1), 8.28 (д, 1H, H(6), J=6.1)
154e	F	EtO_2C	$PhCH_2$ NH	40.5	76-77	59.32 59.26	5.15 4.83	-	8.46 8.69	$C_{16}H_{15}F_3N_2O_2$	1.39(т, 3H, Me, J=6.8), 4.39(к, 2H, CH_2O, J=6.8), 4.41(д, 2H, CH_2N, J=5.5), 6.63(д, 1H, H(6), J=6.1), 7.00(уш.с, 1H, NH), 7.25-7.50 (м, 5H, Ph), 8.26(д, 1H, H(6), J=6.1)
154f	F	EtO_2C		37.0	70-71	53.61 53.50	4.39 4.14	-	8.97 8.92	$C_{14}H_{13}F_3N_2O_3$	1.39(т,3H, Me, J=6.8), 4.37(к, 2H, CH_2O, J=6.8), 4.42(д, 2H, CH_2N, J=6.0), 6.28(д, 1H, H(3’), J=3.5), 6.35(д.д, 1H, H(4’), J=1.6, J=3.5), 6.78(д, 1H, H(5), J=6.1), 6.90(уш.с, 1H, NH), 7.40(д, 1H, H(5’), J=1.6), 8.32(д, 1H, H(6), J=6.1)

Таблица 19. Данные спектров ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6 (а), $CDCl_3$ (в), δ, м.д, *J*/Гц) 2-X_3C-3-R-4-R`-пиридинов (**151a,b, 152a-d** и **153c**).

соединение	X	R	R`	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	Другие сигналы
151a	Cl	H	OH	158.99 (д)	107.07 (д)	165.19 (д)	112.72 (д)	150.22 (д)	97.42[a] (с, Cl_3C)
151b	Cl	Ac	OH	152.57 (с)	123.64 (с)	162.41 (с)	113.29 (д)	148.52 (д)	32.28[a] (к, Me), 96.66 (с, Cl_3C), 200.62 (к, C=O)
152a	F	H	OH	148.16 (к, $^2J_{C,F}$=34)	108.64 (уш.д, J=166)	165.46 (д, ^2J=7.0)	114.36 (д, J=166)	154.49 (д, J=181)	121.66[b] (к, CF_3, $J^1_{C,F}$=273)
152b	F	Ac	OH	142.64 (к, $^2J_{C,F}$=34)	125.87 (с)	162.68 (д, ^2J=7.0)	114.73 (д, J=171)	150.71 (д, J=183)	31.56[a] (к, Me, J=129), 121.55 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$=276), 200.6 (к, C=O, ^2J=7/0)
152c	F	PhCO	OH	142.42 (к, $^2J_{C,F}$=32)	123.01 (с)	160.88 (д, ^2J=7.0)	114.26 (д, J=165)	150.89 (д, J=184)	121.20[a] (к, CF_3, $^1J_{C,F}$=278), 128.60, 128.78, 133.87, 136.17 (Ph), 192.27 (C=O)
152d	F	EtO_2C	OH	143.68 (к, $^2J_{C,F}$=33)	118.11 (с)	162.70 (д, ^2J=7.3)	114.53 (д. д, ^1J=167, ^2J=8.0)	121.23 (д, J=183)	13.77[a] (к, Me, J=127), 61.63 (т, CH_2O, J=149), 121.33 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$=275), 164.23 (т, C=O, ^3J=3.5)
154c	F	CH_2CO	NH_2	145.28 (к, $^2J_{C,F}$=34)	118.88 (с)	151.92 (д, ^2J=7.6)	112.51 (д, J=163)	149.86 (д, J=181)	121.54[b] (к, CF_3, $^1J_{C,F}$=276), 128.99, 129.42, 134.56, 136.73 (Ph), 194.67 (к, C=O, ^2J=7/0)

Таблица 20. Данные элементарного анализа и спектры ЯМР ^{1}H 4-алкиламино(амино)-3-трифторацетимидоилпент-3-ен-2-онов (**180a-f**) а также соединений **178, 182, 183**

соединения	Найдено (%) / Вычислено (%)			Брутто-формула	Спектры ЯМР^{1}H (δ, м.д,. *J*/Гц)	
	C	H	N		$CDCl_3$	ДМСО-d_6
178	44.09 43.75	3.87 3.67	14.28 14.28	$C_7H_7F_3N_2O$	-	2.50, 2.58 (оба с, 6H, Me+MeCO), 10.65(уш. с, 1H, NH)
180a	43.43 43.34	4.76 4.67	14.42 14.13	$C_7H_9F_3N_2O$	1.93 (с, 3H, Me), 2.03 (с, 3H, MeCO), 5.48, 10.65 (оба уш. с, 2H, NH_2), 10.5 (к, 0.68H, =NH, $J_{F,NH}$=2.4), 11.18 (уш.с, 0,32H, =NH)	1.83 (с, 3H, Me), 1.86 (с, 3H, MeCO), 8.15, 10.35 (оба уш. с, 2H, NH_2), 11.97 (к, 0.92H, =NH, $J_{F,NH}$=2.4), 12.30 (уш.с, 0.08H, =NH)
180b	46.36 46.15	5.48 5.33	13.51 13.46	$C_8H_{11}F_3N_2O$	1.93 (с, 3H, Me), 2.01 (с, 3H, MeCO), 2.98 (д, 3H, MeNH, J=5), 10.42 (к, 0.7H, =NH, $J_{F,NH}$=2.4), 11.15 (уш.с, 0.3H, =NH), 11.90 (к, NH, N<u>H</u>Me, J=5)	1.84 (с, 3H, Me), 1.87 (с, 3H, MeCO), 2.94 (д, 3H, MeNH, J=5), 11.60 (к, 1H, N<u>H</u>Me, J=5), 11.95 (к, 0.86H, =NH, $J_{F,NH}$=2.5), 12.3 (уш. с, 0.14H, =NH)
180c	50.56 50.82	6.17 6.40	11.80 11.85	$C_{10}H_{15}F_3N_2O$	0.95 (т, 3H, Me, J=7.0), 1.52-1.65 (м, 2H, CH_2), 1.90 (с, 3H, Me), 2.00 (с, 3H, MeCO), 3.15-3.25 (м, 2H, CH_2N), 10.42 (к, 0.73H, =NH, $J_{F,NH}$=2.4), 11.15 (уш.с, 0.27H, =NH), 12.05 (уш.с, 1H, NH)	0.92 (т, 3H, Me, J=7.0), 1.52-1.72 (м, 2H, CH_2), 1.82 (с, 3H, Me), 1.84 (с, 3H, Me), 3.15-3.30 (м, 2H, CH_2N), 11.9 (т, 1H, N<u>H</u>CH_2, J=5.5), 11.98 (к, 0.9H, =NH, $J_{F,NH}$=2.4), 2.25 (уш.с, 0.1H, =NH)
180d	52.69 52.79	6.83 6.84	11.57 11.19	$C_{11}H_{17}F_3N_2O$	0.95 (т, 3H, Me, J=7.0), 1.35-1.45 (м, 2H, CH_2), 1.50-1.60 (м, 2H, C<u>H</u>$_2$$CH_2N$), 1.92 (с, 3H, Me), 2.02 (с, 3H, MeCO), 3.20-3.35 (м, 2H, CH_2N), 10.42 (к, 0.7H, =NH, $J_{F,NH}$=2.5), 11.15 (уш.с, 0.3H, =NH), 12.10 (уш.с, 1H, CH_2N<u>H</u>)	0.90 (т, 3H, Me, J=7.0), 1.35-1.40 (м, 2H, CH_3C<u>H</u>$_2$), 1.45-1.55 (м, 2H, C<u>H</u>$_2$$CH_2N$), 1.85 (с, 3H, Me), 1.88 (с, 3H, MeCO), 3.22-3.33 (м, 2H, CH_2N), 11.88 (т, 1H, CH_2N<u>H</u>, J=5.5), 11.97 (к, 0.9H, =NH, $J_{F,NH}$=2.5), 12.28 (уш.с, 0.1H, =NH)
180e	58.86 59.15	5.33 5.28	9.56 9.85	$C_{14}H_{15}F_3N_2O$	1.95 (с, 3H, Me), 2.05 (с, 3H, MeCO), 4.52 (д, 2H, CH_2N, J=6.0), 7.20-7.50 (м, 5H, Ph), 10.50 (к, 0.68H, =NH, $J_{F,NH}$=2.4), 11.20 (уш.с, 0.32H, =NH), 12.30 (т, 1H, CH_2N<u>H</u>, J=6.0)	1.85 (с, 3H, Me), 1.92 (с, 3H, MeCO), 4.58 (д, 2H, CH_2N, J=6.0), 7.30-7.50 (м, 5H, Ph), 12.03 (к, 0.9H, =NH, $J_{F,NH}$=2.4), 12.06 (т, 1H, CH_2N<u>H</u>, J=6.0) 12.30 (уш.с, 0.1H, =NH)
180f	49.70 49.65	4.49 4.51	9.83 9.65	$C_{12}H_{13}F_3N_2O$	1.95 (с, 3H, Me), 2.02 (с, 3H, MeCO), 4.66 (д, 2H, C<u>H</u>$_2$NH, J=5.5), 6.95-7.10 (уш.с, 2H, H(3')+H(4')), 7.28 (д, 1H, H(5'), J=5), 10.50 (к, 0.65H, =NH, $J_{F,NH}$=2.4), 11.20 (уш.с, 0.35H, =NH), 12.30 (уш.с, 1H, CH_2N<u>H</u>)	1.86 (с, 3H, Me), 1.97 (с, 3H, MeCO), 4.84 (д, 2H, C<u>H</u>$_2$NH, J=5.5), 7.00-7.10 (м, 2H, H(3')+H(4')), 7,51 (д, H(5'), J=5), 11.85 (т, 1H, CH_2N<u>H</u>, J=5.5), 12.09 (к, 0.9H, =NH, $J_{F,NH}$=2.4), 12.38 (уш.с, 0.1H, =NH)
182	46.90 47.07	3.22 3.46	13.65 13.72	$C_8H_7F_3N_2O$	2.58 (с, 3H, Me), 2.59 (с, 3H, MeCO), 9.25 (с, 1H, CH=)	2.45 (с, 3H, Me), 2.46 (с, 3H, MeCO), 9.12 (с, 1H, CH=)
183	50.84 50.93	4.51 4.67	16.28 16.21	$C_{11}H_{12}F_3N_3O$	-	2.52 (с, 3H, Me), 2.80-3.35 (уш.с, 6H, Me_2N), 4.72 (д, 1H, C<u>H</u>=CHN, J=12.5), 8.10 (д, 1H, CH=C<u>H</u>N, J=12.5), 8.72 (с, 1H, CH=)

УТВЕРЖДАЮ

Директор ВНИИВВ и М

проф. (И.А.Бакулс

"25" XI 1980г.

Акт

II ноября 1980г. г.Покров

Мы, нижеподписавшиеся зав.лаб. вирусологии профессор Митин Н.И. ст. научный сотрудник Лагуткин Н.А., мл. научный сотрудник Зубаиров М.М. составили настоящий акт об испытании антивирусной активности химических соединений, синтезированных в институте Органической химии им.Н.Д.Зелинского АН СССР.

Соединения: комплекс I-бораадамантана с гидразидом изоникотиновой кислоты (I) и с гидразидом никатиновой кислоты (П) были испытаны на вирусостатическую активность с вирусами гриппа А, птиц (ВГП) и болезни Ньюкасла (ВБН), штамм Т-53 в 10-дневных куриных эмбрионах (КЭ) и вирулицидную активность с ВГП. При изучении вирусостатического действия КЭ заражали ВГП в дозе 36 $ЭЛД_{50}$ или ВБН - в дозе 10 $ЭЛД_{50}$ и через I-I,5 часа вводили указанные соединения в дозах 250 и 125 мкг/КЭ. После этого эмбрионы инкубировали при 37,5°С в течение 168 часов, ежедневно отмечая их гибель.

Установлено, что (I) защищал КЭ, зараженные вирусом гриппа в 55% случаев, а П - в 72% случаев при 100%-ной гибели в контроле. Против вируса болезни Ньюкасла соединение (I) было неактивно, а соединение (П) защищало их от гибели только в 5% случаев. Кроме того, соединение (П) обладало выраженным вирулицидным действием на ВГП, инактивируя его более чем на 99,9%.

$ЛД_{50}$ для куриных эмбрионов (I) составило 1500 мкг/КЭ и (П)- 335 мкг/КЭ.

Заключение.

Комплексы I-бораадамантана с гидразидом изоникотиновой и никотиновой кислот обладают высоким вирусостатическим действием

на КЭ, зараженных вирусом гриппа птиц, защищая их от гибели в 55,0 и 72,0% случаев соответственно. Кроме того, комплекс I-бораадамантана с никотиновой кислотой инактивирует ВЫП более чем на 99,9% (3,75 lg ЭЛД$_{50}$).

Таким образом, указанные соединения могут быть использованы для создания на их основе активных противогриппозных препаратов для ветеринарной практики.

Акт составлен в 4-х экземплярах.

(Н.И.Митин)

(Н.А.Лагуткин)

(М.М.Зубаиров)