

В. В. Попов, Л. С. Константинова, О. А. Ракитин*

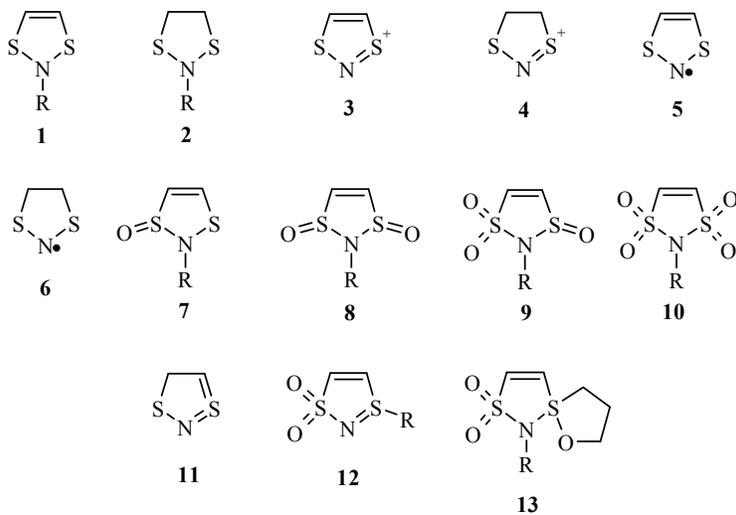
СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
1,3,2-ДИТИАЗОЛОВ

(ОБЗОР)

Обобщены и систематизированы данные по синтезу и реакциям 1,3,2-дитиазолов за последние 30 лет.

Ключевые слова: 1,3,2-дитиазолильные радикалы, 1,3,2-дитиазолы, соли 1,3,2-дитиазолия, реакционная способность, синтез.

Среди пятичленных *S,N*-гетероциклов 1,3,2-дитиазолы занимают важное место благодаря интересным физическим свойствам их производных. Известны как нейтральные 1,3,2-дитиазолы и их производные **1** и **2**, так и моноциклические и конденсированные катионы 1,3,2-дитиазолия **3** и **4**. Особое место среди соединений этого класса занимают интенсивно исследуемые в последнее время стабильные 1,3,2-дитиазолильные радикалы **5** и **6**, которые предлагаются для использования в качестве проводящих ток и магнитных материалов. Были выделены и охарактеризованы моно-, ди-, три- и тетра-*S*-оксиды 1,3,2-дитиазолов **7–10**. *S*-Оксиды 1,3,2-дитиазолов **7** рассматриваются в качестве синтонов для получения энантиомерно чистых аминов и спиртов. Немалый теоретический интерес представляют новые структурные типы 1,3,2-дитиазолов с циклическим четырехвалентным атомом серы **11–13**.



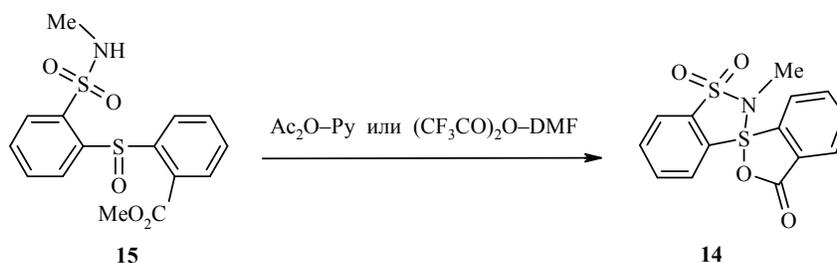
Данные по 1,3,2-дитиазолам собраны только в монографиях "Comprehensive Heterocyclic Chemistry II и III" [1, 2]. В настоящем обзоре приведены в основном данные за последние 30 лет.

1. Методы синтеза 1,3,2-дитиазолов

Поскольку для получения разного типа молекул, например нейтральных молекул и катионов 1,3,2-дитиазолия, зачастую требуются одни и те же исходные вещества, известные к настоящему времени методы синтеза 1,3,2-дитиазолов классифицированы нами по количеству связей, которые образуются в результате реакции.

1.1. Образование одной связи между двумя гетероатомами

Имеется единственный пример такого рода превращений. Spiро(бензоксатиазолбензотиазол) **14** легко образуется в результате внутримолекулярной циклизации сульфонида **15** в присутствии уксусного ангидрида и пиридина при 20 °С или в смеси трифторуксусного ангидрида с ДМФА при 0–5 °С [3]. Выход целевого продукта может достигать 86%.

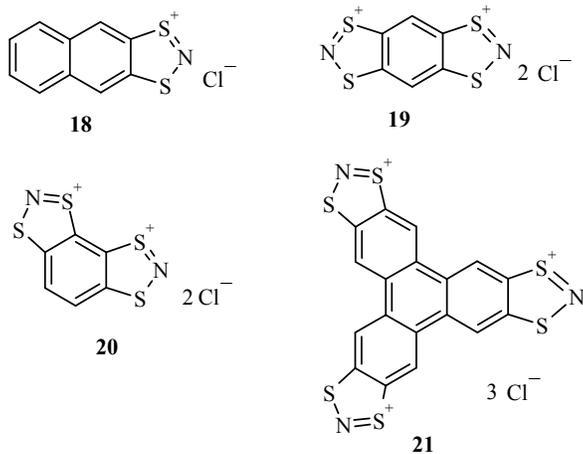
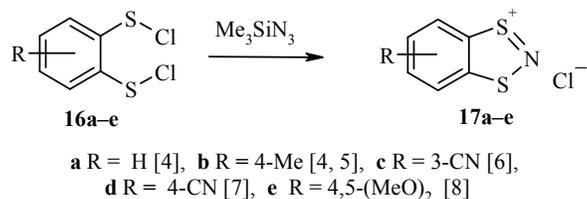


1.2. Образование двух связей между четырехатомным фрагментом и атомом азота

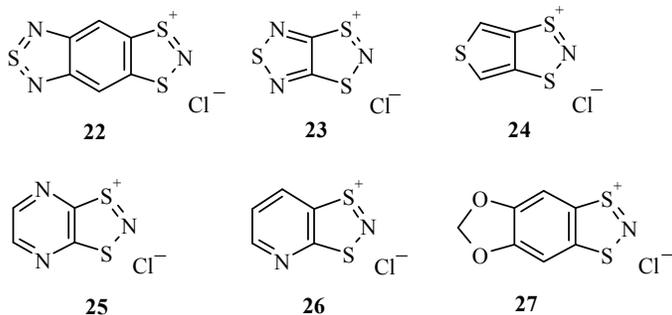
Ароматические и гетероциклические *o*-бис(сульфенилхлориды), алифатические этан-1,2-ди(сульфенилхлориды) легко циклизуются в производные 1,3,2-дитиазолов с помощью различных азотсодержащих реагентов: триметилсилилазида, бис(триметилсилил)тиодиимида, *N,N'*-бис(триметил)силиламинов и *N,N'*-дихлорсульфамидов. Наиболее часто используется триметилсилилазид.

1.2.1. Реакции *o*-бис(сульфенилхлоридов) с триметилсилилазидом

Ароматические бис(сульфенилхлориды) **16** реагируют с триметилсилилазидом с образованием бензо-1,3,2-дитиазолиевых солей **17** [4–8]. Обычно реакцию проводят при температурах от 0 °С до комнатной в нейтральных растворителях – хлористом метиле или дихлорэтане, реже в тетрагидрофуране. Выходы, как правило, высокие, вплоть до количественных. Данным методом были успешно получены нафтодитиазолиевая соль **18** [9], бензобис(дитиазолиевые) соли **19** [10] и **20** [11], а также трифениленотрис(дитиазолиевая) соль **21** [11].

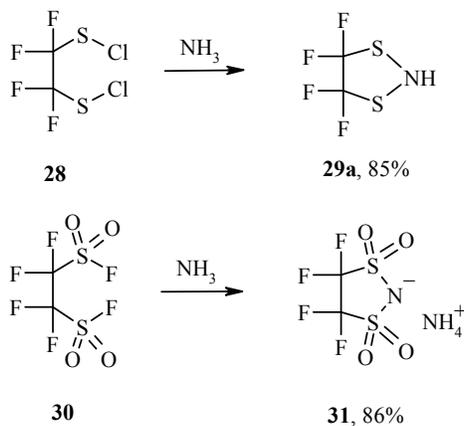


Аналогично был также синтезирован ряд конденсированных с различными гетероциклами 1,3,2-дитиазолиевых солей **22–27** [8, 12–15].

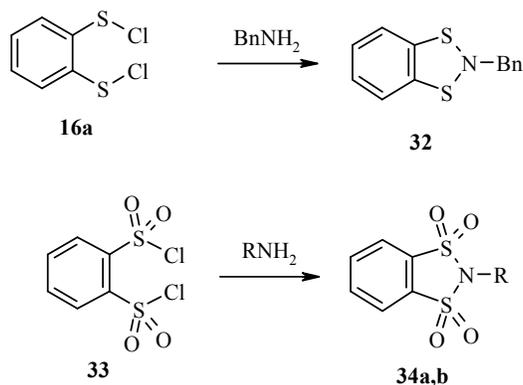


1.2.2. Реакции бис(сульфенил)- и бис(сульфонил)галогенидов с аммиаком и аминами

Соединение **28** легко циклизуется при взаимодействии с аммиаком, образуя с высоким выходом тетрафтор-1,3,2-дитиазолидин **29a** [16]. Структурно родственный бис(сульфонилфторид) **30** в условиях избытка аммиака даёт с близким выходом аммонийную соль тетрафтор-1,3,2-дитиазолидина **31** [17].

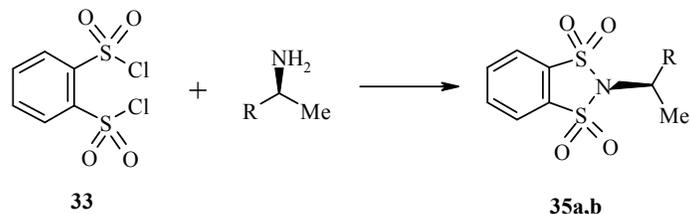


Под действием аммиака или бензиламинов бензолбис(сульфенилхлорид) **16a** трансформируется в 1,3,2-бензодитиазол **32**, а бис(сульфонилхлорид) **33** – в тетраоксиды **34a,b** [18–20].



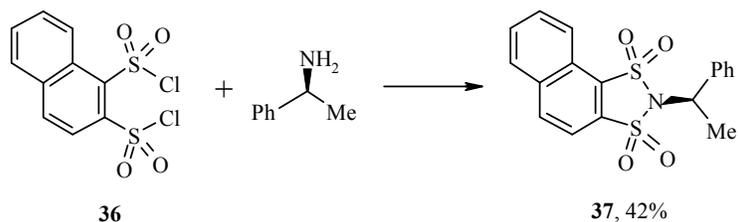
34 a R = H, **b** R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}$

Реакция хиральных аминов с бензолбис(сульфонилхлоридом) **33** протекает стереоселективно, поскольку конечные дисульфонилимиды **35** сохраняют конфигурацию амина [21].



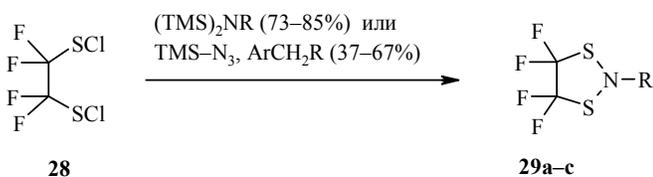
35 a R = Ph, 47%, **b** R = циклогексил, 38%

Аналогичным образом из нафталин-1,2-бис(сульфонилхлорида) **36** был получен нафталиндисульфонилимид **37** [22].



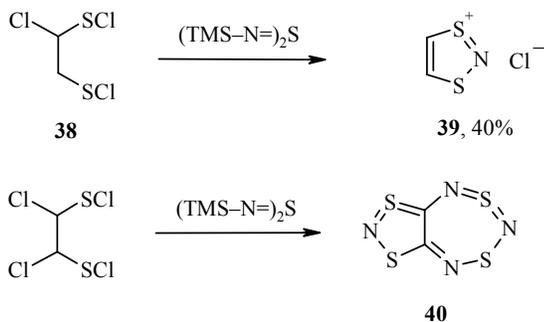
1.2.3. Реакции бис(сульфенилхлоридов) с другими реагентами

Тетрафторэтан-1,2-бис(сульфенилхлорид) **28** реагирует с *N,N*-бис(триметилсилил)аминами [23], а также со смесью триметилсилилазида и алкиларенов [24] с образованием *N*-замещенных тетрафтор-1,3,2-дитиазolidинов **29a–c**.

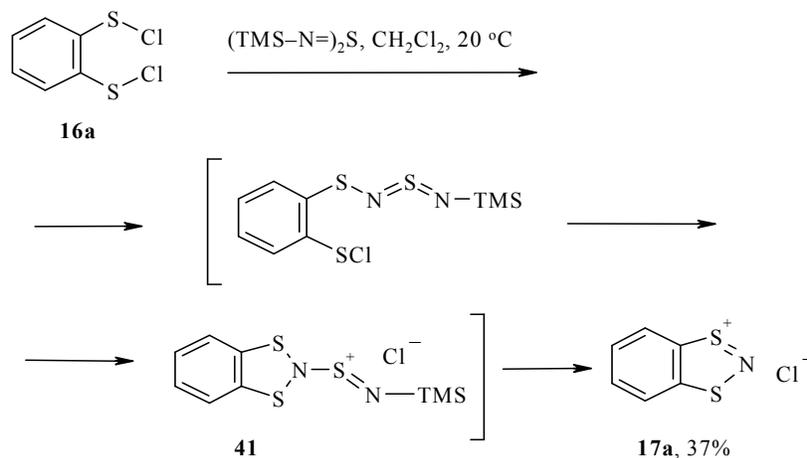


29 a R = H, **b** R = Me, **c** R = Ph

1-Хлорэтан-1,2-бис(сульфенилхлорид) **38** под действием бис(триметилсилил)тиодиимида, элиминируя хлористый водород, превращается в хлорид 1,3,2-дитиазолия **39** [25]. Необычный азуленоподобный бицикл **40** образуется в качестве побочного продукта (выход 0.5%), по-видимому, из 1,2-дихлорэтан-1,2-бис(сульфенилхлорида), который является примесью к исходному монохлориду **38**.

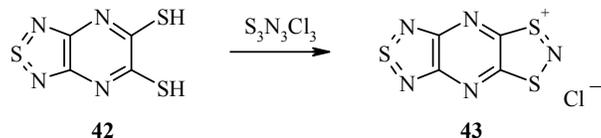


Хлорид бензо-1,3,2-дитиазолия **17a** может быть получен из бис(сульфенилхлорида) **16a** при действии бис(триметилсилил)тиодиимида в хлористом метиле [26]. На первой стадии происходит нуклеофильная атака бис(триметилсилил)тиодиимидом атома серы сульфенилхлоридной группы с отщеплением триметилсилилхлорида. Дальнейшая внутримолекулярная циклизация с участием второй сульфенилхлоридной группы приводит к промежуточной соли **41**, которая, элиминируя триметил(тиоксоамино)силан, дает целевой катион 1,3,2-дитиазолия **17a**.

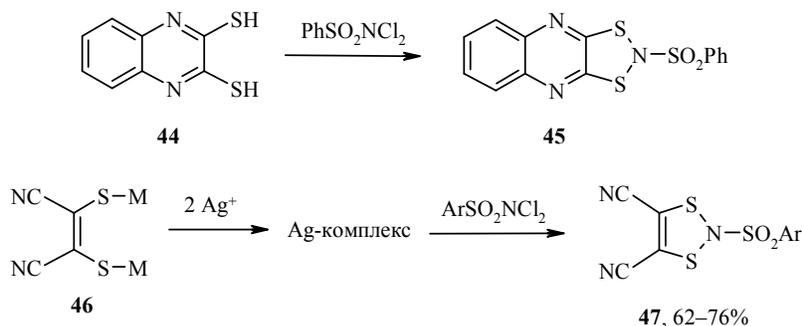


1.2.4. Реакции димеркаптопроизводных

При получении *o*-бис(сульфенилхлоридов) из соответствующих *o*-димеркаптопроизводных и фенилиододихлорида (PhICl_2) или других хлорирующих агентов требуется строгий контроль, чтобы избежать процессов окисления. Использование более агрессивных агентов, таких как хлор, может приводить к хлорированию ароматического кольца. Было установлено, что применение редко используемого реагента – тритиазилтрихлорида ($\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$) – позволяет совместить несколько стадий в *one-pot* превращении димеркаптопроизводного **42** в 1,3,2-дитиазолиевый катион **43** [12].



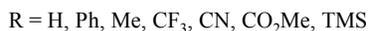
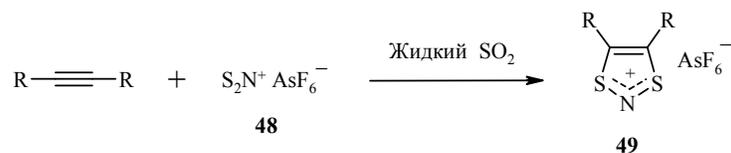
Чаще циклизация димеркаптопроизводных в 1,3,2-дитиазолы осуществляется дихлораминами Б и Т. Так, дитиол **44** реагирует с дихлорамином Б (*N,N*-дихлорбензолсульфонамидом) с образованием *N*-сульфонильного производного **45** [27]. Интересно, что непосредственно натриевые и калиевые соли ациклических дитиолов **46** не могут быть превращены в дитиазол **47**, поэтому реакция осуществляется через их серебряные комплексы.



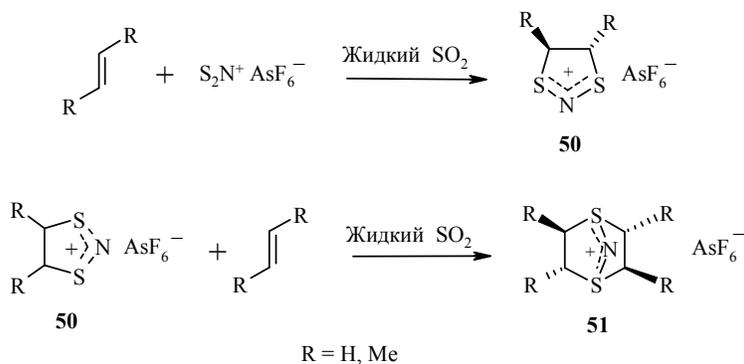
46 M = Na, K; 47 Ar = Ph, 4-MeC₆H₄

1.3. Образование двух связей при 1,3-диполярном циклоприсоединении

Пассмор с коллегами разработали и осуществили реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения дитионитрониевого катиона **48** к тройной связи углерод–углерод с образованием катионов 1,3,2-дитиазолия **49** с выходом 95–100% [28–33]. 1,3-Диполярное циклоприсоединение является процессом, в ходе которого диполярофил переносит электроны с ВЗМО на НСМО дитионитрониевой частицы [34]. Скорость процесса определяется разницей энергий ВЗМО и НСМО и ускоряется с уменьшением этой разницы [32]. π -Орбитали S_2N^+ обладают настолько низкой энергией, что эффективное взаимодействие осуществляется с большинством электрофильных алкенов, даже с такими как гексафторбутин-2 [32]. Реакция протекает также со всеми алкенами и нитрилами [32, 34]. По кинетическим данным, 1,3-циклоприсоединение к алкинам является реакцией второго порядка, в соответствии с концепцией реакций 1,3-циклоприсоединения – первого порядка по каждому из реагентов; $\log k$ обратно пропорционален потенциалу ионизации E_i тройной связи в различных алкинах [31]. Поэтому S_2N^+ , реагируя с цианоацетиленом, присоединяется в первую очередь к тройной связи углерод–углерод ($E_i = 11.60$ эВ), а не к нитрильной группе ($E_i = 14.03$ эВ), с которой реагирует очень медленно [31].



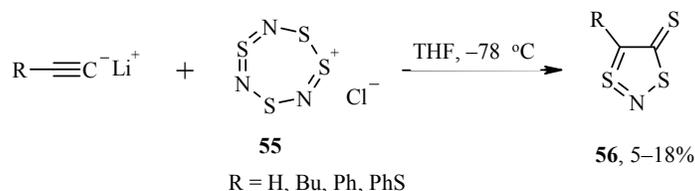
При реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения катиона S₂N⁺ к дизамещенным этиленам с высоким выходом образуется новый пятичленный гетероциклический катион **50** [34]. В отличие от более ароматичного катиона **49**, распределение положительного заряда в катионе **50** ограничивается фрагментом S–N–S, который способен вступать в дальнейшую реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с алкеном, хотя с меньшей скоростью по сравнению с S₂N⁺. Вторичное присоединение алкена приводит с выходом 90–100% к бициклической структуре норборненового типа **51** [34]. Так, реакция этилена с эквимольным количеством S₂N⁺AsF₆[–] наряду с катионом **50** (R = H) дает **51** (R = H). При введении в реакцию 4.7-кратного избытка этилена выход катиона **51** (R = H) повышается до 100% [34]. Аналогичная реакция с тетраметилэтиленом не протекает, по-видимому, из-за стерических препятствий.



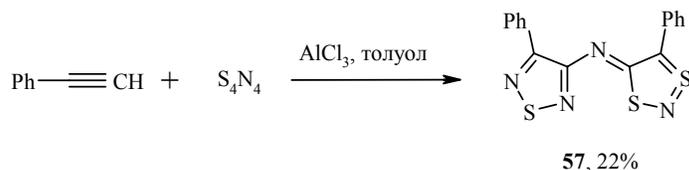
Катион **50** реагирует с ацетиленом ($E_i = 10.5$ эВ) с образованием 1,3,2-дитиазолиевых катионов **49** и **51** [35]. Результаты согласуются с предположением, что более низкая энергия полной делокализации 6π-электронов в циклическом катионе соли **49** (по сравнению с частичной делокализацией 4π-электронов в **50**) делает эту реакцию термодинамически предпочтительной. Катион **50** не реагирует с ацетонитрилом ($E_i = 12.2$ эВ) возможно по причине более высокого кинетического барьера, несмотря на то, что термодинамически реакция является выгодной.

1.4. Образование двух связей в результате других реакций

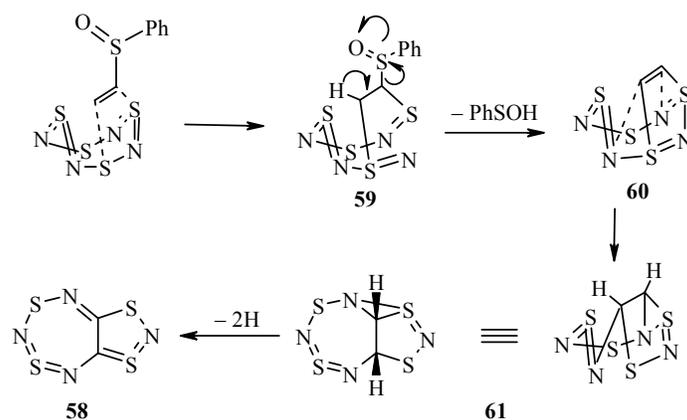
При обработке хлорида тетратиатриазепиния **55** ацетиленидами лития удалось получить 1,3,2-дитиазолтионы **56** [38]. Предполагаемый механизм реакции включает присоединение неорганического гетероциклического катиона к органическому аниону и последующую перегруппировку с участием тройной связи и образованием соединения **56**.



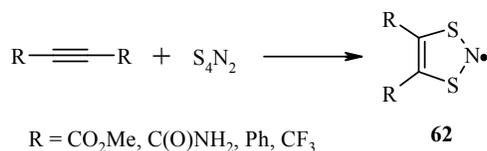
Фенилацетилен, тетранитрид тетрасеры (S_4N_4) и AlCl_3 , реагируя в кипящем толуоле, образуют бициклический имин **57**, содержащий фрагмент ненасыщенного нейтрального кольца 1,3,2-дитиазола [39]. Ранее этот продукт получали без AlCl_3 с выходом 8% [40], однако, при этом структура была установлена неверно. Ключевой стадией в предполагаемом механизме является присоединение двух молекул фенилацетилена к NSN-фрагменту S_4N_4 с последующей перегруппировкой и образованием конечного продукта **57** [41].



Тетранитрид тетрасеры реагирует с фенилвинилсульфоксидом, эффективным эквивалентом ацетиленов в некоторых реакциях присоединения, с образованием новой 14π-электронной ароматической системы 1,3,5,7-тетратиа-2,4,6,8-тетраазазулена (**58**) [42, 43]. Возможный механизм трансформации S_4N_4 в продукт **58** включает в себя 1,3-диполярное циклоприсоединение алкена по связи S(1)–S(3), что приводит к интермедиату **59**, последующее термическое элиминирование фенилсульфеновой кислоты приводит к бициклической структуре **60**, в которой фрагмент S_4N_4 раскрывается в результате электроциклического процесса с образованием трициклической структуры **61**. В этой структуре 1,3,2-дитиазольный цикл присоединен к семичленному кольцу. При дегидрогенизации этого продукта получается тетратиатетраазазулен **58**.

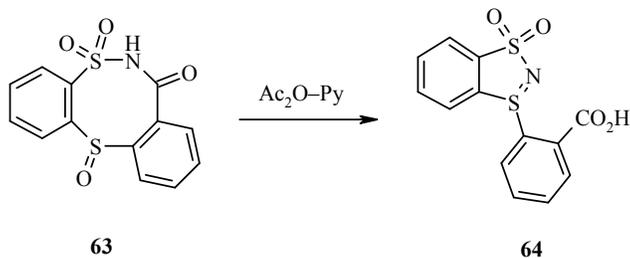


Динитрид тетрасеры (S_4N_2) легко реагирует с алкинами в различных органических растворителях, образуя 1,3,2-дитиазольные радикалы **62** [30, 44].

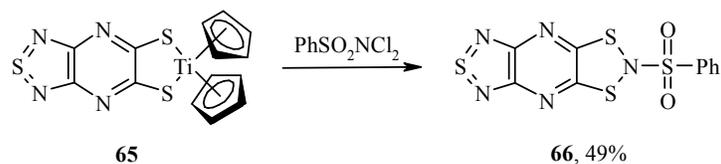


1.5. Образование 1,3,2-дитиазольного цикла путем трансформации другого цикла

Дибензодитиазоцин **63** может быть трансформирован в циклический сульфилимин **64** в смеси уксусный ангидрид–пиридин при 100 °С [3]. Однако, механизм этой интересной перегруппировки не приводится.



Производное титаноцена **65** конденсируется с дихлорамином Б с образованием *N*-фенилсульфонил-1,3,2-дитиазола **66** [12].



Термолизом и фотолизом разбавленных растворов бензотриадиазепина **67** в углеводородах был получен 1,3,2-бензодитиазолильный радикал **68a**, строение которого доказано данными спектра ЭПР [45]. Выходы продукта при термической трансформации составили $85 \pm 15\%$, при фотохимической реакции – значительно ниже: $25 \pm 5\%$. Как видно из схемы реакции, трансформация диазепина **67** в дитиазолильный радикал **68a** требует сужения гетероцикла с потерей радикала SN^\bullet , который быстро разлагается в условиях реакции.



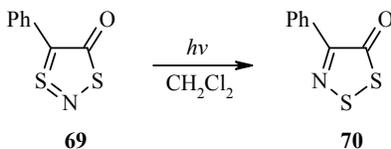
2. Химические свойства 1,3,2-дитиазолов

2.1. Реакционная способность 1,3,2-дитиазольного цикла

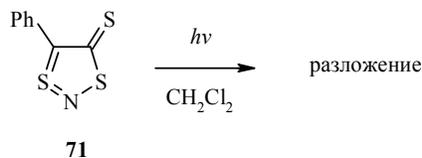
Большая часть данного раздела посвящена реакциям катионов и радикалов 1,3,2-дитиазолов, в частности, восстановлению катионов до радикалов, образованию комплексов с переносом заряда. Кроме того, в данном разделе обсуждаются реакции термолиза, фотолиза, окисления, метилирования, аминирования, гидролиза, 1,3-циклоприсоединения 1,3,2-дитиазол-5-онов, -тионов и -иминов.

2.1.1. Термические и фотохимические превращения 1,3,2-дитиазольного цикла

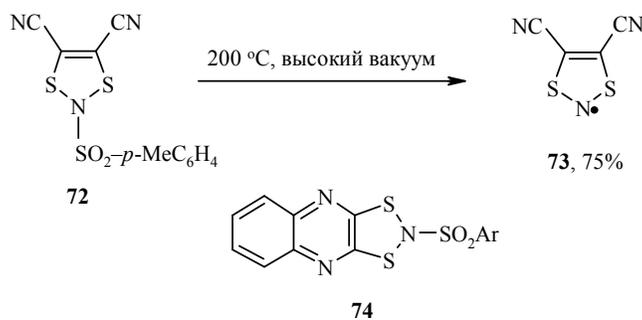
4-Фенил-1,3,2-дитиазолон **69** под действием дневного света в течение недели превращается в изомерный 1,2,3-дитиазолон **70** с выходом 43% [38].



В отличие от кетона **69**, тион **71** полностью разлагается в аналогичных условиях в течение 24 ч несмотря на стабильность при отсутствии света и кислорода [38].



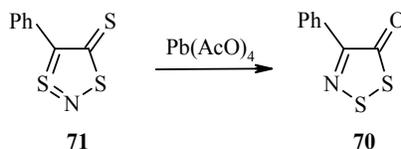
4,5-Дициано-2-тозил-1,3,2-дитиазол **72** инертен по отношению к Hg-лампам, однако, при термоллизе в газовой фазе при температуре 200 °С в глубоком вакууме образует стабильный 4,5-дициано-1,3,2-дитиазолильный радикал **73** [46].



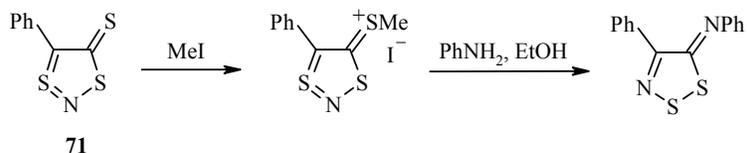
2-Арилсульфонилзамещенные 1,3,2-дитиазоло[4,5-*b*]хиноксаины **74** не могут быть сублимированы в широком температурном диапазоне без разложения, соответствующие свободные радикалы были получены другим путём (см. раздел 2.1.2).

2.1.2. Реакции по циклическим атомам азота и серы

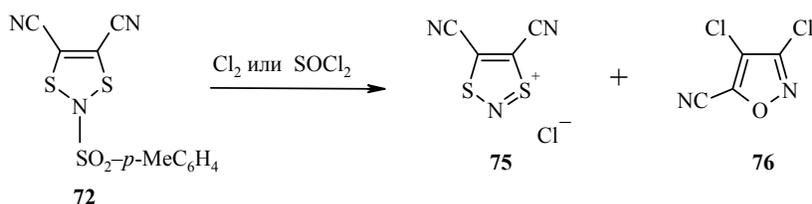
4-Фенил-1,3,2-дитиазол-5-тион **71** легко превращается в кетон **70** под действием тетраацетата свинца [38].



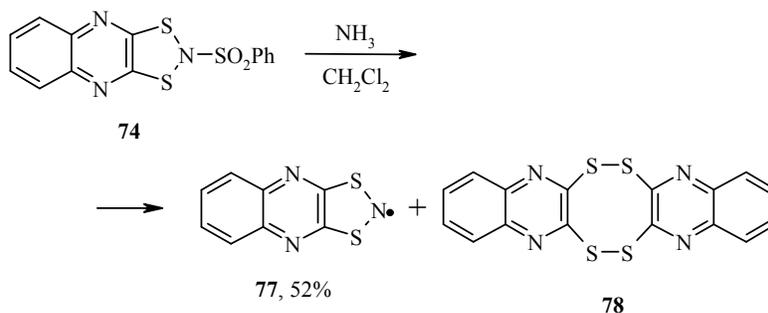
Экзоциклическая сера 4-фенил-1,3,2-дитиазол-5-тиона **71** может быть также заменена на анилин с предварительным метилированием тионной группы [38]. Следует отметить, что прямым нагреванием смеси тиона **71** и анилина такого результата авторам достичь не удалось, наблюдалось лишь разложение исходного вещества.



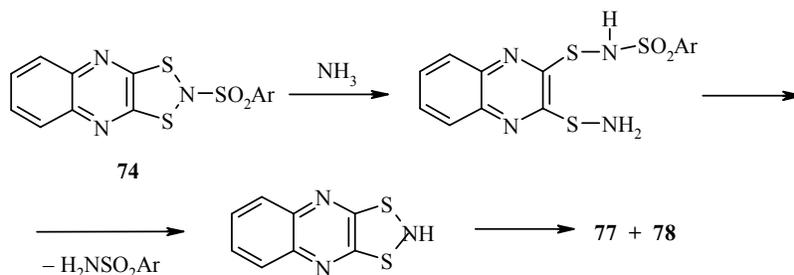
При обработке *N*-тозил-4,5-дициано-1,3,2-дитиазола **72** хлором или хлористым тионилем происходит его превращение в хлорид 4,5-дициано-1,3,2-дитиазолия **75**; кроме того, в реакционной смеси был обнаружен продукт окислительного расщепления цикла – 3,4-дихлор-5-цианоксазол **76** [46].



N-Арилсульфонилзамещенный 1,3,2-дитиазол **74** при взаимодействии с аммиаком образует стабильный 1,3,2-дитиазолильный радикал **77**. Побочным продуктом в этой реакции является тетратиоцин **78** [46].

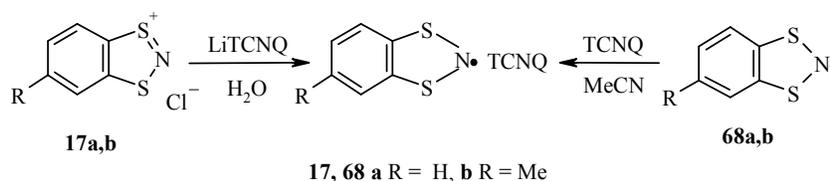


Введение изотопной метки ^{15}N показало, что аммиак атакует не сульфо-нильную группу, а циклический атом серы. Следовательно, дальнейшая циклизация 1,3,2-дитиазольного цикла сопровождается элиминированием сульфонамида [46].

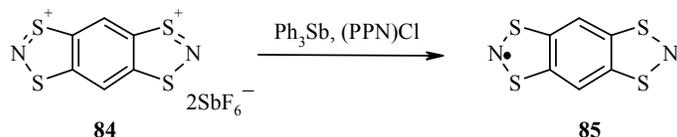


1,3,2-Дитиазолные радикалы не димеризуются при низкой температуре в разбавленных растворах, не реагируют с O₂, инертны по отношению к фотолизу (при 350 нм), нагреванию, а также стабильны в водных растворах при pH >8.

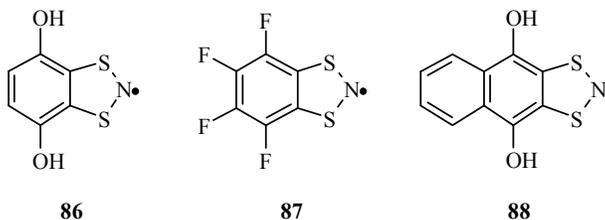
Как катионы, так и радикалы могут быть превращены в стабильные комплексы с переносом заряда с тетрацианохинодиметаном (TCNQ) как акцептором электронов [4].



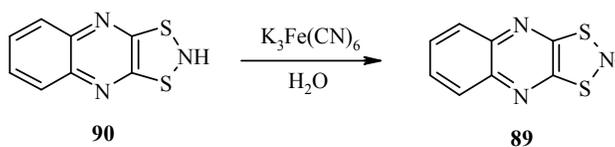
Дисоль **84** может быть эффективно восстановлена на миллиграммовом уровне электролитическим путем в ацетонитриле при 50 мкА на Pt-катоде [10]. Большие количества вещества могут быть восстановлены химическим путём. Попытки восстановления катиона **84** мелкодисперсными серебром и цинком оказались безуспешными. Получить радикал **85** удалось при использовании в качестве восстанавливающих агентов трифенилсурьмы и хлорида бис(трифенилфосфин)иминия [(PPN)Cl]. Продукт **85** стабилен в твердом состоянии на воздухе и в органических растворителях.



Конденсированные 1,3,2-дитиазолильные радикалы **86**, **87** и **88** были синтезированы *in situ* восстановлением соответствующих солей трифенилсурьмой в присутствии хлорида тетрабутиламмония в жидком SO₂ [37], серебряным порошком в дихлорметане [51] и Na₂S₂O₄ в SO₂ [37] соответственно.

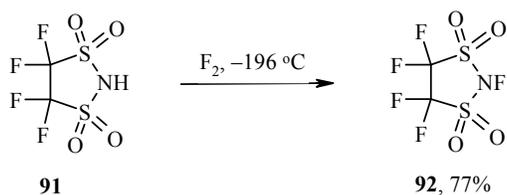


Другим известным, хотя и редко применяемым методом получения радикалов 1,3,2-дитиазолия, например **89**, является окисление незамещенного 1,3,2-дитиазолохиноксалина **90** феррицианидом калия в воде [12].



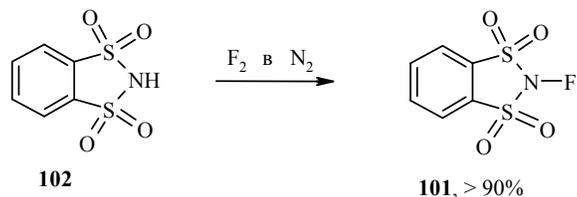
2.2. Реакционная способность 1,3,2-дитиазолидинов, -дитиазолидин- S,S-тетраоксидов и бензолдисульфонилиминов

Тетрафтордисульфониимид **91** легко фторируется жидким фтором по атому азота [53, 54]. *N*-Фторпроизводное **92** является стабильным соединением, а также сильным фторирующим агентом, удобным в обращении. Обратное превращение в исходный имид **91** может быть осуществлено реакцией с аммиаком [55].

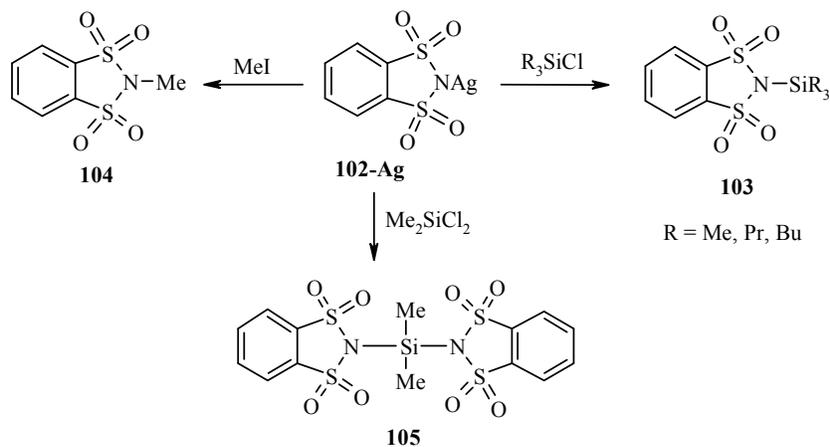


4,4,5,5-Тетрафтор-1,3,2-дитиазолидин **29a** сульфенилируется F_3CSCl или $(\text{F}_2\text{CSCl})_2$ до соединений **93** и **94** соответственно [16]. Оба вещества стабильны при комнатной температуре и разлагаются при температуре около 100 °С. Соль **95** образуется при взаимодействии *N*-замещенного производного **93** с AsF_5 , однако соответствующий катион-радикал, являющийся интермедиатом в данной реакции, даёт побочные продукты. Чистую соль **95** можно получить реакцией 1,3,2-дитиазолидина **29a** с AsF_5 .

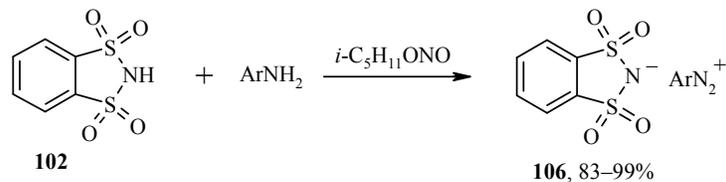
N-Фтор-*o*-бензолдисульфонирид **101** был получен с выходом более 90% барботированием смеси газообразных фтора (10%) и азота (90%) через раствор *o*-бензолдисульфонирида **102** в $\text{CHCl}_3\text{-CFCl}_3$ [56]. *N*-Фторпроизводное **101** стабильно при комнатной температуре и является прекрасным реагентом для электрофильного фторирования нуклеофильных субстратов: карбанионов, енолятов, енолов и силиленоловых эфиров.



Серебряная соль сульфонирида **102** может быть эффективно силилирована триалкилхлорсиланами или алкилирована иодистым метилом с образованием *N*-замещенных производных **103** [57] и *N*-метилбензолдисульфонирида **104** [58] соответственно. Бис(бензолдисульфонирид)силан **105** был получен реакцией серебряной соли **102-Ag** с дихлордиметилсиланом [57].



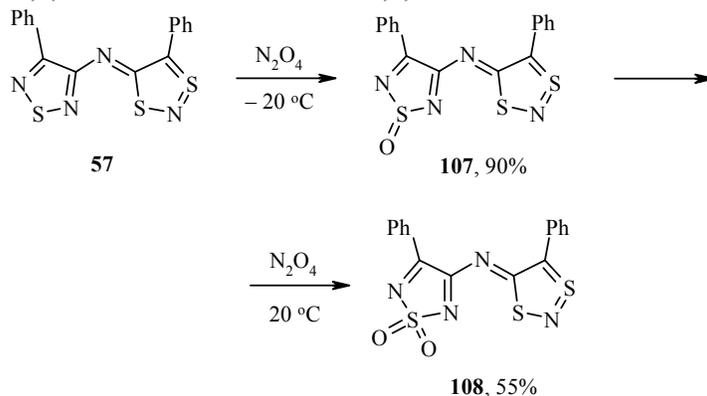
Арендиазониевые соли *o*-бензолдисульфониридов **106** могут быть синтезированы из *o*-бензолдисульфонирида **102** диазотированием ароматических аминов изопентилнитритом в уксусной или муравьиной кислоте [59]. В отличие от большинства диазониевых солей в сухом состоянии соли **106** очень стабильны.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 3-BrC₆H₄

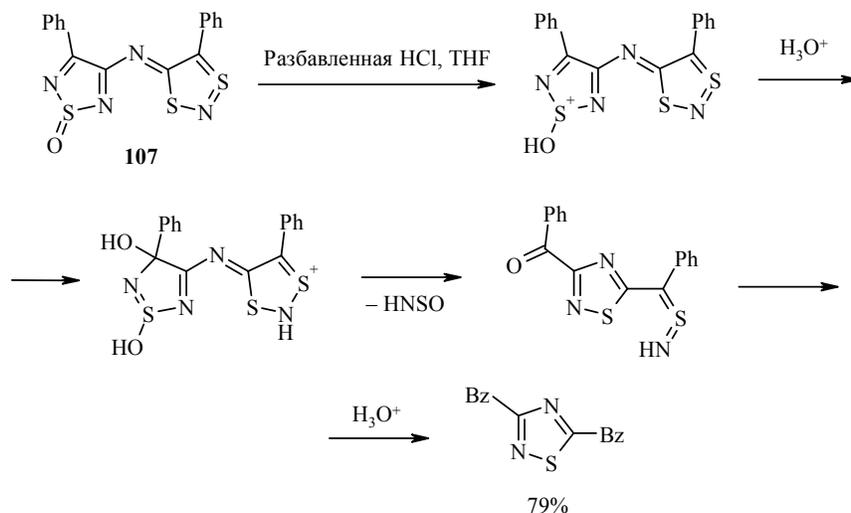
2.3. Реакции заместителей в дитиазольном цикле

Бициклический имин **57** претерпевает окисление 1,2,5-тиадиазольного кольца до *S*-моно- **107** и *S,S*-диоксидов **108**, при этом 1,3,2-дитиазольный цикл остаётся незатронутым [60, 61]. Склонность исходного кольца к электрофильной атаке усиливается за счет переноса электронной плотности с 1,3,2-дитиазольного цикла на 1,2,5-тиадиазольный.

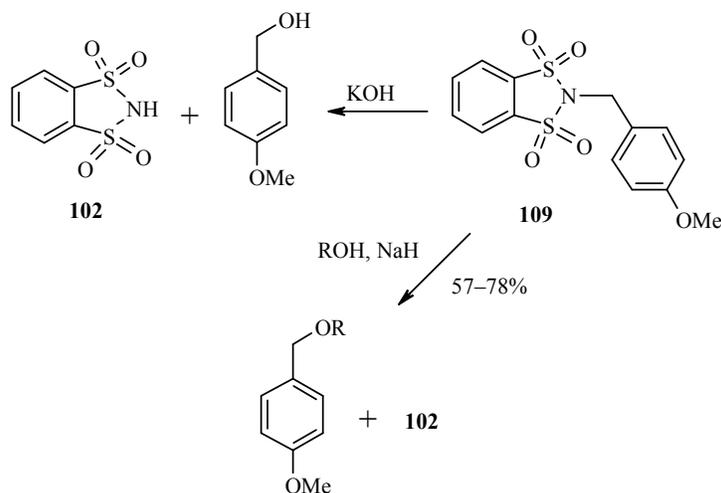


Электронная делокализация может также являться причиной устойчивости имина **57** к УФ излучению, нагреванию, основаниям, кислотам и электронодефицитным алкинам (в случае циклоприсоединения). Экзоциклическая иминная связь гидролизуется только при длительном кипячении с K₂CO₃ в водном этаноле.

Окисленное тиадиазольное кольцо в диоксиде **107** усиливает восприимчивость бициклической структуры к кислотному гидролизу. Беспрецедентное образование нового 1,2,4-тиадиазольного цикла из этого соединения может быть представлено как результат взаимодействия атомов азота и серы разных гетероциклов в промежуточных структурах.

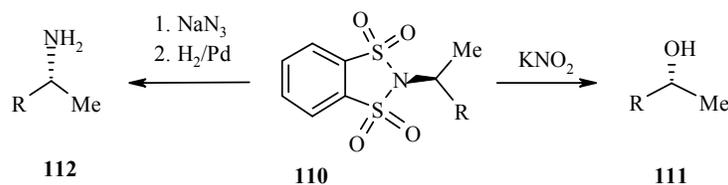


Обнаружено, что замещенный *o*-бензолдисульфонамид **109** может служить прекрасным исходным для синтеза 4-метоксибензильных эфиров, которые получаются в реакции **109** со спиртами и фенолами в присутствии гидрида натрия при комнатной температуре [20]. 4-Метоксибензильный спирт и бензолдисульфонамид **102** были получены также при обработке циклического дисульфонамида **109** водным раствором KOH в ДМФА.



Как было показано, *N,N*-1,2-бензолдисульфониимиды **110** могут быть легко уходящими группами при стереоселективном нуклеофильном замещении аминов [21, 22]. Нуклеофильная атака KNO₂ позволяет получить соответствующие спирты **111** с 83–90% инверсией конфигурации. Реакция с азидом натрия приводит к соответствующим азидам, которые в дальнейшем восстанавливаются до аминов **112** с обратной конфигурацией,

инверсия в этом случае составляет 70–98 %.



a R = Ph, b R = циклогексил

*
* * *

В заключение следует отметить, что 1,3,2-дителиазолы являются малоизученным классом среди пятичленных сероазотсодержащих гетероциклов. В последнее время большое внимание уделяется получению и исследованию свойств органических радикалов, включающих 1,3,2-дителиазольный фрагмент. Это связано с разнообразными возможностями применения такого рода систем в технике для создания органических магнетиков, проводников и молекулярных переключателей.

Дальнейший синтез новых производных 1,3,2-дителиазольных радикалов, исследование их свойств и возможностей практического использования являются перспективной областью химии гетероциклических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. I. Khmel'nitski, O. A. Rakitin, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. Katritzky, S. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Elsevier, Oxford, 1996, Vol. 4, p. 433.
2. O. A. Rakitin, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor (Eds.), Elsevier, Oxford, 2008, Vol. 6, p. 37.
3. J. Rábai, I. Kapovits, G. Argay, T. Koritsánszky, A. Kálmán, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1069 (1995).
4. G. Wolmershäuser, M. Schnauber, T. Wilhelm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 573 (1984).
5. G. D. McManus, J. M. Rawson, N. Feeder, F. Palacio, P. Oliete, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2001 (2000).
6. A. Alberola, R. J. Collis, S. M. Humphrey, R. J. Less, J. M. Rawson, *Inorg. Chem.*, **45**, 1903 (2006).
7. A. Alberola, R. J. Collis, R. J. Less, J. M. Rawson, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2743 (2007).
8. A. Alberola, D. Eisler, R. J. Less, E. Navarro-Moratalla, J. M. Rawson, *Chem. Commun.*, 6114 (2010).
9. T. M. Barclay, A. W. Cordes, N. A. George, R. C. Haddon, R. T. Oakley,

- T. T. M. Palstra, G. W. Patenaude, R. W. Reed, J. F. Richardson, H. Zhang, *Chem. Commun* 873 (1997).
10. T. M. Barclay, A. W. Cordes, R. H. de Laat, J. D. Goddard, R. C. Haddon, D. Y. Jeter, R. C. Mawhinney, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, G. W. Patenaude, R. W. Reed, N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2633 (1997).
 11. G. Heckmann, R. Johann, G. Kraft, G. Wolmershäuser, *Synth. Met.*, **43**, 3287 (1991).
 12. T. M. Barclay, A. W. Cordes, N. A. George, R. C. Haddon, M. E. Itkis, M. S. Mashuta, R. T. Oakley, G. W. Patenaude, R. W. Reed, J. F. Richardson, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 352 (1998).
 13. G. D. McManus, J. M. Rawson, N. Feeder, J. van Duijn, E. J. L. McInnes, J. J. Novoa, R. Burriel, F. Palacio, P. Oliete, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1992 (2001).
 14. A. Alberola, R. D. Farley, S. M. Humphrey, G. D. McManus, D. M. Murphy, J. M. Rawson, *Dalton Trans.*, 3838 (2005).
 15. J. L. Brusso, O. P. Clements, R. C. Haddon, M. E. Itkis, A. A. Leitch, R. T. Oakley, R. W. Reed, J. F. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8256 (2004).
 16. A. Haas, A. Waterfeld, *Chem. Ber.*, **128**, 429 (1995).
 17. R. Jüscke, G. Henkel, P. Sartori, *Z. Naturforsch.*, **52b**, 359 (1997).
 18. F. A. Davis, G. Sundarababu, H. Qi, *Org. Prep. Proced. Int.*, **30**, 107 (1998).
 19. S. Allenmark, J. Oxelbark, *Enantiomer*, **1**, 13 (1996).
 20. P. J. Carlsen, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 1799 (1998).
 21. K. Sørbye, C. Tautermann, P. Carlsen, A. Fiksdahl, *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 681 (1998).
 22. S. A. Said, A. Fiksdahl, *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 2627 (1999).
-
23. H. W. Roesky, A. Thiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **118**, 2811 (1985).
 24. H. W. Roesky, U. Otten, *Chem. Ber.*, **122**, 1071 (1989).
 25. C. W. Rees, J. R. J. Surtees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2945 (1991).
 26. J. L. Morris, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 211 (1987).
 27. G. Wolmershäuser, G. Kraft, *Chem. Ber.*, **122**, 385 (1989).
 28. G. K. MacLean, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, D. Bethell, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 807 (1983).
 29. G. K. MacLean, J. Passmore, M. N. Sudheendra Rao, M. J. Schriver, P. S. White, D. Bethell, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1405 (1985).
 30. E. G. Awere, N. Burford, C. Mailer, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, A. J. Banister, H. Oberhammer, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 66 (1987).
 31. S. Parsons, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 369 (1991).
 32. S. Parsons, J. Passmore, M. J. Schriver, X. Sun, *Inorg. Chem.*, **30**, 3342 (1991).
 33. J. Passmore, X. Sun, S. Parsons, *Can. J. Chem.*, **70**, 2972 (1992).
 34. N. Burford, J. P. Johnson, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 966 (1986).
 35. W. V. F. Brooks, S. Brownridge, J. Passmore, M. J. Schriver, X. Sun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997 (1996).
 36. S. Parsons, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, *Can. J. Chem.*, **68**, 852 (1990).
 37. A. Decken, A. Mailman, S. M. Mattar, J. Passmore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2366 (2005).
 38. P. J. Dunn, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2489 (1989).

39. S. T. A. K. Daley, C. W. Rees, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 57 (1984).
40. S. Mataka, K. Takahashi, Y. Yamada, M. Tashiro, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 1009 (1979).
41. S. T. A. K. Daley, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 207 (1987).
42. R. Jones, J. L. Morris, C. W. Rees, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1654 (1985).
43. R. F. English, J. L. Morris, C. W. Rees, *Arkivoc*, iii, 228 (2000).
44. S. A. Fairhurst, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 925 (1983).
45. K. V. Shuvaev, V. A. Bagryansky, N. P. Gritsan, A. Yu. Makarov, Y. N. Molin, A. V. Zibarev, *Mendeleev Commun.*, **4**, 178 (2003).
46. G. Wolmershäuser, G. Kraft, *Chem. Ber.*, **123**, 881 (1990).
47. S. Brownridge, H. B. Du, S. A. Fairhurst, R. C. Haddon, H. Oberhammer, S. Parsons, J. Passmore, M. J. Schriver, L. H. Sutcliffe, N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3365 (200).
48. Y.-L. Chung, S. A. Fairhurst, D. G. Gillies, G. Kraft, A. M. L. Krebber, K. F. Preston, L. H. Sutcliffe, G. Wolmershäuser, *Magn. Res. Chem.*, **30**, 774 (1992).
49. G. Wolmershäuser, M. Schnauber, T. Wilhelm, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **120**, 323 (1985).
50. A. Alberola, J. Burley, R. J. Collis, R. J. Less, J. M. Rawson, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2750 (2007).
51. A. Alberola, G. D. McManus, J. M. Rawson, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **179**, 979 (2004).
52. A. Alberola, O. P. Clements, R. J. Collis, L. Cubbitt, C. M. Grant, R. J. Less, R. T. Oakley, J. M. Rawson, R. W. Reed, C. M. Robertson, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 155 (2008).
53. S. Singh, D. D. DesMarteau, S. S. Zuberi, M. Witz, H. Nan Huang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **109**, 7194 (1987).
54. Research Corp., Jpn. Pat. 8 726 264 (1987); *Chem. Abstr.*, **106**, 213414 (1987).
55. R. J. Koshar, Eur. Pat. 0057327 (1982); *Chem. Abstr.*, **98**, 55080 (1983).
56. F. A. Davis, W. Han, C. K. Murphy, *J. Org. Chem.*, **60**, 4730 (1995).
57. T. Hamann, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 147 (1998).
58. P. G. Jones, T. Hamann, W. Schaper, I. Lange, A. Blaschette, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **106**, 91 (1995).
59. M. Barbero, M. Crisma, I. Degani, R. Fochi, P. Perracino, *Synthesis*, 1171 (1998).
60. P. J. Dunn, C. W. Rees, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1134 (1989).
61. P. J. Dunn, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2485 (1989).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский проспект, 47, Москва 119991,
Россия
e-mail: orakitin@ioc.ac.ru

Поступило 16.03.2011