

Взаимодействие 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзинов с нейтральными и заряженными S-электрофилами: SCl₂, C₆F₅SCl и NS₂⁺

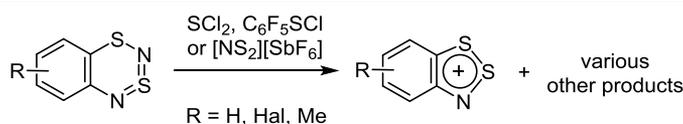
Александр Ю. Макаров^{1*}, Ирина Ю. Багрянская¹, Владимир В. Живонитко²

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090, Россия; e-mail: makarov@nioch.nsc.ru

² Исследовательский отдел ЯМР, Факультет естественных наук, Университет Оулу, п/я 3000, Оулу 90014, Финляндия

Поступило 30.04.2020

Принято 22.05.2020



Изучены реакции 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзинов с SCl₂, C₆F₅SCl и [NS₂][SbF₆], приводящие к солям 1,2,3-бензодитиазолия (солям Херца). Относительная скорость реакции с SCl₂ существенно зависит от природы и положения заместителя в карбоцикле. Галогены Cl, Br и I замедляют реакцию, особенно вблизи гетероцикла (в положениях 5 и 8). В случае C₆F₅SCl и R = H происходит также хлорирование карбоцикла и раскрытие гетероцикла с образованием 7-хлор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина и C₆F₅-S-N=S-N-Ar (Ar = 2-Cl-6-C₆F₅SC₆H₃) соответственно. В реакции с NS₂⁺, наряду с сокращением гетероцикла, происходит его расширение с образованием 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриadiaзепина.

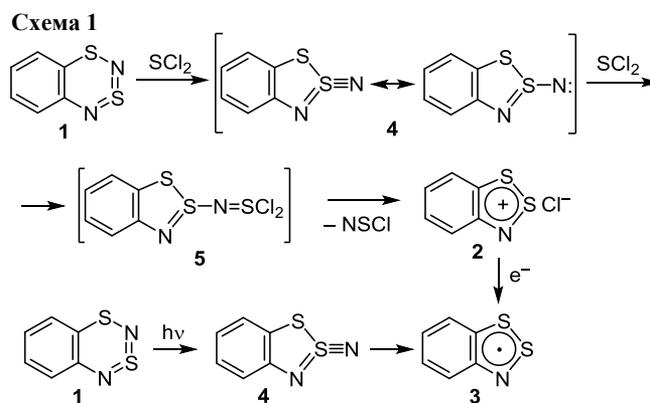
Ключевые слова: 1,3,2,4-бензодитиadiaзины, 1,2,4,3,5-бензотриadiaзепин, дитионитроний, дихлорид серы, пентафтор-бензолсульфенилхлорид, сера-азотные гетероциклы, соли 1,2,3-бензодитиазолия, тетранитрид тетрасеры.

1,3λ⁴δ²,2,4-Бензодитиadiaзины **1** (индексы λ и δ далее опущены) – сравнительно малоизученные 12π-электронные, то есть формально антиароматические, соединения, стабильные при нормальных условиях. Их гетероатомная реакционная способность – высокая и разнообразная, в целом труднопредсказуемая.^{1–7} Наиболее типично сокращение гетероцикла. В частности, реакция с SCl₂ приводит к солям 1,2,3-бензодитиазолия (солям Херца) **2**, что является самым мягким методом их синтеза, позволяющим получать, в том числе, иначе недоступные производные;^{2c,3} реакция с Ph₃P – к иминофосфоранам Ph₃P=N-R (R = 1,2,3-бензодитиазол-2-ил);^{1,4} термолиз и фотолиз разбавленных растворов – к 1,2,3-бензодитиазолилам (радикалам Херца) **3**.^{1,3,5} При высоких концентрациях термолиз приводит как к сокращению цикла до 1,2,3-дитиазольного или 1,2,5-тиадиазольного, так и к расширению до 1,2,4,3,5-триадиазепинового и 1,3,2,4,7-дитиатриазепинового.^{1,6} При соединении H₂O вызывает раскрытие гетероцикла.^{4b,7}

Соли Херца **2** – препаративные предшественники радикалов Херца **3**, представляющих собой стабильные π-радикалы, в ряде случаев могут быть изолированы в индивидуальном виде и использованы как структурные блоки в дизайне и синтезе молекулярных проводников и магнетиков.⁸ Недавно они нашли применение в

синтезе новых сера-азотных полициклических π-систем с сильным поглощением в ближней ИК области.⁹ Для спектроскопических исследований, в том числе исследований механизмов реакций, удобна генерация радикалов Херца **3** из соединений **1**.^{1,3,5}

Ключевой интермедиат фотолиза и, вероятно, термолиза соединений **1** – синглетный нитреноид **4**, детектированный в условиях матричной изоляции.^{5c,10} Предполагается, что он также участвует в реакциях соединений **1** с PPh₃ и SCl₂, окислительно иминируя атомы P и S этих реагентов (схема 1).^{1,2c} Изомеризация



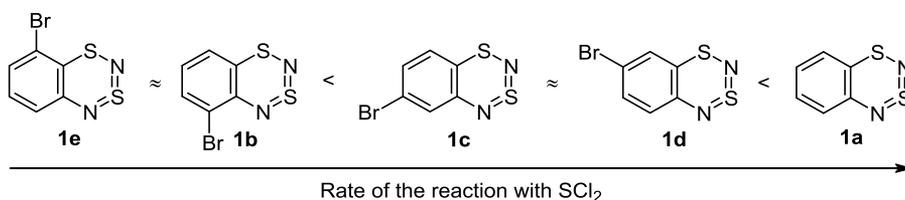


Рисунок 1. Зависимость скорости реакции соединений **1a–e** с SCl_2 от заместителя в карбоцикле.

соединений **1** в интермедиат **4** требует энергии, источником которой может быть взаимодействие их низколежащей вакантной π -МО с неподеленной электронной парой атомов фосфора или серы.^{2c} В этом контексте соединения **1** выступают как кислоты Льюиса, а PPh_3 и SCl_2 – как основания Льюиса.

Результаты реакций с другими соединениями, в том числе соединениями серы, предсказать сложно. Можно ожидать образования соединений новых типов, в том числе новых предшественников 1,2,3-бензодитиазолильных радикалов. В частности, замена атомов Cl на органические группы в иминосульфуране **5** могла бы его стабилизировать, сделав возможным выделение таких соединений и изучение их свойств.

В настоящей работе продолжено изучение реакции соединений **1** с SCl_2 и впервые применены другие S-электрофилы – $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$ и $[\text{NS}_2][\text{SbF}_6]$. Реакционная способность катиона NS_2^+ – высокая и разнообразная, однако его реакции с гетероциклическими соединениями исследованы лишь в небольшой степени.¹¹

Ранее для производных соединения **1a**, содержащих в положениях 6 и 8 галогены (I, Br), методом конкурентных реакций было найдено, что относительная скорость их реакции с SCl_2 зависит от положения атома галогена: 8-изомеры реагируют медленнее.^{2c} В настоящей работе влияние положения и природы заместителей на относительную скорость этой реакции изучено тем же методом. Процессы, протекающие в реакционной смеси, сложны и не до конца изучены.^{2c} Поэтому возможно установить лишь качественные закономерности, которые, однако, имеют определенное значение для понимания реакционной способности и развития методов синтеза 1,3,2,4-бензодитиадиазинов **1**.

Найдено, что соединения **1b** (5-Br) и **1e** (8-Br) взаимодействуют с SCl_2 с приблизительно равными скоростями, но значительно медленнее, чем соединения **1c** (6-Br) и соединение **1d** (7-Br), скорости взаимодействия которых также близки. Соединение **1a** реагирует быстрее, чем соединения **1c,d** (рис. 1). Соединение **1f** (8-Cl) также более инертно по отношению к SCl_2 , чем его изомер – соединение **1g** (6-Cl), тогда как для соединений **1h** (8- CH_3) и **1i** (6- CH_3) подобного различия не наблюдается. Таким образом, атомы Cl, Br и I проявляют дезактивирующее действие, ослабляющееся при их пространственном удалении от гетероцикла, что соответствует их индуктивному эффекту.

Дезактивирующее действие атомов Cl, Br, I лучше согласуется с ролью соединений **1** как нуклеофилов, чем кислот Льюиса. Впрочем, нельзя исключить, что как нуклеофил может выступать и интермедиат **4**,

поскольку такое свойство известно для его стабильного аналога $\text{Ph}_3\text{S}=\text{N}$.¹²

Реакция соединения **1a** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$ приводит к соли **2a** и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ как основным продуктам. При этом также наблюдается хлорирование соединения **1a** с образованием соединения **1j** (идентифицировано методом спектроскопии ЯМР ^1H)^{2b} и раскрытие гетероцикла с образованием соединения **6** (схема 2), строение которого установлено методом PCA (рис. 2). Низкое качество кристаллов (R 0.17) исключает, однако, обсуждение длин связей и значений валентных углов.

Схема 2

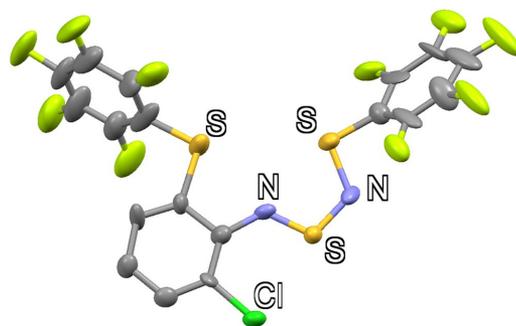
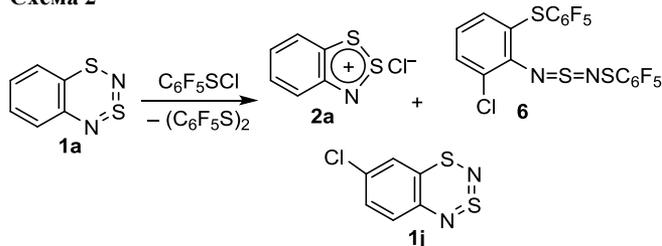


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **6** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.

Реакция соединения **1a** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$ протекает медленнее, чем с SCl_2 , а $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{S}_n$ ($n = 1,^* 2$) с соединением **1a** в тех же условиях не взаимодействуют. Это свидетельствует против гипотезы о реакциях соединений **1** с XSCl ($\text{X} = \text{Cl}, \text{C}_6\text{F}_5$) как окислительном иминировании атома S нитреноидом **4** в пользу роли этих реагентов как S-электрофилов: переход от $\text{X} = \text{Cl}$ к $\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5$ не должен снизить способность атома S к иминированию, однако, снижает его электрофильность;

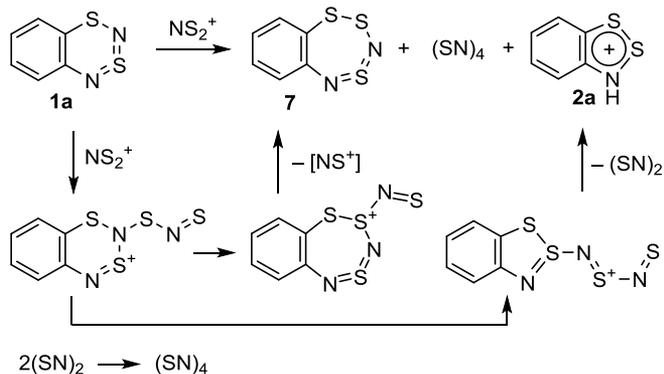
* $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{S}$ в настоящей работе синтезирован новым способом по реакции $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ с $(\text{SN})_4$. Хотя этот метод не имеет существенных преимуществ перед описанными ранее,¹³ интересно отметить, что образования органических сульфидов в реакции $(\text{SN})_4$ с реактивами Гриньяра прежде не наблюдалось.¹⁴

соединения $(C_6F_5)_2S_n$ ($n = 1, 2$) также должны быть способны иминироваться, но электрофилами не являются. Еще одна возможная причина различной реакционной способности обсуждаемых реагентов – наличие либо отсутствие у них хорошо уходящей группы, а именно атома Cl, отщепление которого необходимо для превращения исходных веществ в конечные продукты.

Появление заместителя C_6F_5S в карбоцикле соединения **6**, требующее разрыва связи C–S либо в субстрате, либо в реагенте, а также замещение атома N атомом Cl (происходящее и при образовании соединения **1j**) труднообъяснимо посредством реакций электрофильного или нуклеофильного замещения. Можно предположить участие в этих процессах катион-радикала соединения **1a**, ранее зарегистрированного методом ЭПР при электрохимическом окислении соединения **1a**.¹⁵

Реакция соединения **1a** с $[NS_2][SbF_6]$ приводит к продуктам как сокращения, так и расширения цикла – 1,2,3-бензодитиазолию (**2a**) и 1,2,4,3,5-бензотриадиазепину (**7**), а также к $(SN)_4$ (схема 3). Образование этих соединений можно объяснить электрофильной атакой катиона NS_2^+ по атому N-2 субстрата (в отличие от NO_2^+ , у NS_2^+ реакционный центр – атом S, а не N)^{11a} с последующей бифуркацией реакционного маршрута, сопровождающейся элиминированием NS^+ или $(SN)_2$, далее димеризующегося в $(SN)_4$ (схема 3). Следует отметить, что выход соединения **7** в данной реакции (20%) вдвое превышает таковой для ранее опубликованного метода его синтеза (10%).¹⁶

Схема 3



Таким образом, в изученных реакциях 1,3,2,4-бензодитиадиазин с S-электрофилами происходит сокращение, расширение и раскрытие гетероцикла. Наиболее типично превращение антиароматического 1,3,2,4-дитадиазинового гетероцикла в ароматический 1,2,3-дитадиазолиевый, энергетическая выгодность которого очевидная движущая сила реакции. Механизмы реакций сложны и требуют дополнительного экспериментального и особенно теоретического изучения ввиду очевидных сложностей экспериментального подхода. Однако полученные данные позволяют утверждать, что соединения $XSCl$ ($X = Cl, C_6F_5$) в реакциях с 1,3,2,4-бензодитиадиазинами выступают не как основания Льюиса, а как электрофилы.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H записаны на спектрометрах Bruker DRX-500 (500 МГц) и Bruker WP200-SY (200 МГц), спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре Bruker DRX-500 (126 МГц), спектр ЯМР ^{14}N реакционной смеси реакции соединения **1a** с $[NS_2][SbF_6]$ записан на спектрометре Bruker DRX-500 (36 МГц), спектры ЯМР ^{19}F записаны на спектрометрах Bruker DRX-500 (471 МГц) и Bruker WP200-SY (188 МГц). Для ядер 1H и ^{13}C внутренний стандарт TMS, для ядер ^{14}N – NH_3 (ж.), для ядер ^{19}F – C_6F_6 . Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на масс-спектрометре Finnigan MAT MS-8200 (ионизация ЭУ, 70 эВ). Электронные спектры поглощения в УФ и видимой областях записаны на спектрофотометре Hewlett Packard 8453.

Все описанные эксперименты выполняют в абсолютных растворителях при перемешивании в атмосфере аргона. Реагенты добавляют по каплям, растворители отгоняют при пониженном давлении.

Соединения **1a–e**,^{2a,c} **1j**,^{2b} смеси соединений **1f** и **1g**, **1h** и **1i**^{2b} и C_6F_5SCl ¹⁷ получены по описанным ранее методикам. Соль $[NS_2][SbF_6]$ ¹⁸ предоставлена К. В. Шуваевым.

Конкурентные реакции 1,3,2,4-бензодитиадиазин с SCl_2 . К раствору 0.2 ммоль смеси в соотношении 1:1 соединений **1b** и **1c**, **1b** и **1e**, **1c** и **1d**, **1c** и **1a**, **1f** и **1g**, **1h** и **1i** в 1.5 мл CH_2Cl_2 добавляют раствор 10 мг (0.1 ммоль) SCl_2 в 0.2 мл CH_2Cl_2 . Через 30 мин раствор фильтруют, фильтрат выпаривают досуха, остаток возгоняют в вакууме. По данным спектра ЯМР 1H , соединение **1g** в возгоне отсутствует, в других случаях соотношение соединений **1** следующее: **1b:1c** > 10; **1b:1e** = 1:1; **1c:1d** = 1:1; **1c:1a** = 2:1; **1h:1i** = 1:1.

Взаимодействие 1,3,2,4-бензодитиадиазина (1a**) с C_6F_5SCl , синтез соединения **6**.** К раствору 118 мг (0.5 ммоль) C_6F_5SCl в 1.5 мл CH_2Cl_2 в течение 20 мин добавляют 84 мг (0.5 ммоль) соединения **1a** в 1.5 мл CH_2Cl_2 . Через неделю отфильтровывают желтый мелкокристаллический осадок соли **2a**. Фильтрат выпаривают досуха, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент – гексан). Выделяют $C_6F_5SSC_6F_5$ и соединение **6**.

Хлорид 1,2,3-бензодитиазолия (2a**).** Выход 30 мг (32%), светло-бурые кристаллы, т. пл. 145–160 °С (с разл.). Спектр ЯМР 1H соответствует литературному.¹⁹

6-[(Пентафторфенил)сульфанил]-N-({[(пентафторфенил)сульфанил]имино}- λ^4 -сульфанилиден)-2-хлоранилин (6**).** Выход 10 мг (3.5%), оранжевые кристаллы, т. пл. 126–129 °С. УФ спектр (пентан), λ_{max} , нм ($lg \epsilon$): 432 (3.85), 361 (3.73), 223 (4.43). Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 7.31 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.0$, H Ar); 6.97 (1H, т, $J = 8.0$, H Ar); 6.79 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 139.3; 131.2; 127.9 (CH); 127.1; 126.1 (CH); 126.5 (CH); сигналы групп C_6F_5 не зарегистрированы вследствие их низкой интенсивности. Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 32.3 (2F, д, $J = 19.0$); 31.1 (2F, д, $J = 20.0$); 14.7 (1F, т, $J = 21.0$, $J = 4.0$); 13.1 (1F, т, $J = 21.0$); 3.19–3.04 (2F, м); 2.90–3.03 (2F, м). Найдено, m/z : 567.8987 $[M]^+$. $C_{18}H_3ClF_{10}N_2S_3$. Вычислено, m/z : 567.8987.

Декафтордифенилдисульфид. Выход 40 мг (40%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 49–50 °С (т. пл. 50–51 °С²⁰).

7-Хлор-1,3,2,4-бензодитиadiaзин (1j). К раствору 0.50 г (0.003 моль) соединения **1a** в 5 мл CH₂Cl₂ добавляют 2.11 г (0.009 моль) C₆F₅SCl. Через 2 сут раствор фильтруют, растворитель отгоняют, остаток возгоняют в вакууме (80 °С, 2 Торр). Возгон зеленого цвета (1.12 г), основные сигналы в его спектре ЯМР ¹H соответствуют соединению **1j**,^{2b} в спектре ЯМР ¹⁹F – декафтордифенилдисульфиду.^{20a}

Декафтордифенилсульфид. При кипении к суспензии 0.96 г (40 ммоль) стружки Mg, активированной I₂, в 80 мл ТГФ в течение 30 мин добавляют раствор 9.88 г (40 ммоль) C₆F₅Bг в 20 мл ТГФ. Через 30 мин почти весь Mg растворяется. К реакционной смеси небольшими порциями добавляют 1.84 г (10 ммоль) свежеперекристаллизованного (SN)₄. Через 1.5 ч смесь охлаждают водой со льдом и постепенно добавляют раствор 3.20 г (20 ммоль) Вг₂ в 15 мл ТГФ. Через 30 мин смесь фильтруют, растворитель отгоняют, остаток экстрагируют кипящим гексаном (4 × 30 мл). Объединенный экстракт упаривают, остаток возгоняют и перекристаллизовывают из гексана, возгонку и перекристаллизацию повторяют, получают декафтордифенилсульфид. Выход 3.18 г (48%), слегка желтоватые кристаллы, т. пл. 86–88 °С (т. пл. 85–86 °С^{13c}). Спектр ЯМР ¹⁹F соответствует литературному.²¹

Взаимодействие 1,3,2,4-бензодитиadiaзина 1a с (C₆F₅)₂S_n (n = 1, 2). В 0.7 мл CDCl₃ растворяют 84 мг (0.5 ммоль) соединения **1a** и 183 мг или 199 мг (0.5 ммоль) (C₆F₅)₂S_n (n = 1, 2). Записывают спектры ЯМР ¹H и ¹⁹F непосредственно после смешения и через 15 сут выдержки при комнатной температуре. В спектрах обнаруживаются сигналы только исходных соединений.

Взаимодействие 1,3,2,4-бензодитиadiaзина 1a с [NS₂][SbF₆]. К раствору 89 мг (0.52 ммоль) соединения **1a** в 40 мл CH₂Cl₂ небольшими порциями добавляют 166 мг (0.52 ммоль) соли [NS₂][SbF₆]. Через 16 ч черный осадок (78 мг) отфильтровывают и промывают на фильтре CH₂Cl₂. Фильтрат упаривают, остаток растворяют в CDCl₃ (остается 62 мг черного вещества) и записывают спектры ЯМР. Спектр ЯМР ¹H соответствует смеси соединений **1a**^{2a} и **7**¹⁶ в соотношении 1:3, в спектре ЯМР ¹⁴N кроме сигналов соединений **1a**^{2c} и **7**¹⁶ наблюдается интенсивный сигнал при 125 м. д., соответствующий (SN)₄.²² Сигналы катиона соли **2a** в спектрах отсутствуют. Хроматографией на силикагеле (элюент PhH–гептан, 1:1 с добавкой 1% EtOAc) выделяют соединение **7** и (SN)₄. Не растворившееся в CDCl₃ черное вещество растворяют в CF₃CO₂H и записывают спектр ЯМР ¹H, который содержит сигналы катиона соли **2a** и NH₄⁺ в молярном соотношении 12:1.

1,2,4λ⁴δ²,3,5-Бензотригидиазепин (7). Выход 19.3 мг (18%, 20% с учетом неполной конверсии соединения **1a**), красные кристаллы, т. пл. 27–28 °С. Спектр ЯМР ¹H соответствует литературному.¹⁶

Тетранитрид тетрасеры ((SN)₄). Выход 4.5 мг (9%), оранжевые кристаллы, т. пл. 180–190 °С (разлагается с

выделением газа и предварительной перевозгонкой кристаллов характерного вида).

Рентгеноструктурный анализ соединения 6 проведен при 20 °С на монокристалльном дифрактометре Bruker P4 с графитовым монохроматором с использованием MoKα-излучения. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в полноматричном анизотропном (изотропном для атомов Н) приближении при помощи программы SHELXL-97.²³ Положение атомов Н локализованы геометрически. Кристалл представляет собой тонкую (0.01–0.02 мм) удлиненную пластинку. Эксперимент выполнен до 2θ 45°, поскольку на больших углах все отражения были нулевыми. Высокое значение R 0.17, возможно, связано с тем, что кристалл был сростком, но закон двойникования не установлен. Полный набор рентгеноструктурных данных соединения **6** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1999877).

Авторы благодарны Химическому сервисному центру коллективного пользования СО РАН за инструментальные измерения и А. В. Зибареву за обсуждение результатов и полезные рекомендации.

Список литературы

- Blockhuys, F.; Gritsan, N. P.; Makarov, A. Yu.; Tersago, K.; Zibarev, A. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 655.
- (a) Cordes, A. W.; Hojo, M.; Koenig, H.; Noble, M. C.; Oakley, R. T.; Pennington, W. T. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1137. (b) Bagryanskaya, I. Yu.; Gatilov, Yu. V.; Makarov, A. Yu.; Maksimov, A. M.; Miller, A. O.; Shakirov, M. M.; Zibarev, A. V. *Heteroat. Chem.* **1999**, 10, 113. (c) Makarov, A. Yu.; Bagryanskaya, I. Yu.; Gatilov, Yu. V.; Mikhailina, T. V.; Shakirov, M. M.; Shchegoleva, L. N.; Zibarev, A. V. *Heteroat. Chem.* **2001**, 12, 563.
- (a) Gritsan, N. P.; Kim, S. N.; Makarov, A. Yu.; Chesnokov, E. N.; Zibarev, A. V. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, 5, 95. (b) Makarov, A. Yu.; Kim, S. N.; Gritsan, N. P.; Bagryanskaya, I. Yu.; Gatilov, Yu. V.; Zibarev, A. V. *Mendeleev Commun.* **2005**, 15, 14.
- (a) Zibarev, A. V.; Gatilov, Yu. V.; Bagryanskaya, I. Yu.; Maksimov, A. M.; Miller, A. O. *Chem. Commun.* **1993**, 298. (b) Makarov, A. Yu.; Zhivonitko, V. V.; Makarov, A. G.; Zikirin, S. B.; Bagryanskaya, I. Yu.; Bagryansky, V. A.; Gatilov, Yu. V.; Irtegov, I. G.; Shakirov, M. M.; Zibarev, A. V. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3017. (c) Grayfer, T. D.; Makarov, A. Yu.; Bagryanskaya, I. Yu.; Irtegov, I. G.; Gatilov, Yu. V.; Zibarev, A. V. *Heteroat. Chem.* **2015**, 26, 42.
- (a) Gritsan, N. P.; Makarov, A. Yu.; Zibarev, A. V. *Appl. Magn. Reson.* **2011**, 41, 449. (b) Shuvaev, K. V.; Bagryansky, V. A.; Gritsan, N. P.; Makarov, A. Yu.; Molin, Yu. N.; Zibarev, A. V. *Mendeleev Commun.* **2003**, 13, 178. (c) Gritsan, N. P.; Bagryansky, V. A.; Vlasjuk, I. V.; Molin, Yu. N.; Makarov, A. Yu.; Platz, M. S.; Zibarev, A. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, 50, 2064. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2001**, 1973.] (d) Vlasjuk, I. V.; Bagryansky, V. A.; Gritsan, N. P.; Molin, Yu. N.; Makarov, A. Yu.; Gatilov, Yu. V.; Shcherbukhin, V. V.; Zibarev, A. V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 409.
- Zhivonitko, V. V.; Makarov, A. Yu.; Bagryanskaya, I. Yu.; Gatilov, Yu. V.; Shakirov, M. M.; Zibarev, A. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4099.

7. Makarov, A. Yu.; Bagryanskaya, I. Yu.; Gatilov, Yu. V.; Shakirov, M. M.; Zibarev, A. V. *Mendeleev Commun.* **2003**, 13, 19.
8. Volkova, Yu. M.; Makarov, A. Yu.; Pritchina, E. A.; Gritsan, N. P.; Zibarev, A. V. *Mendeleev Commun.* **2020**, 30, 385.
9. Makarov, A. Yu.; Volkova, Yu. M.; Shundrin, L. A.; Dmitriev, A. A.; Irtegov, I. G.; Bagryanskaya, I. Yu.; Shundrina, I. K.; Gritsan, N. P.; Beckmann, J.; Zibarev, A. V. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 727.
10. Gritsan, N. P.; Pritchina, E. A.; Bally, T.; Makarov, A. Yu.; Zibarev, A. V. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 817.
11. (a) Parsons, S.; Passmore, J. *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 101. (b) Decken, A.; Mailman, A.; Mattar, S. M.; Passmore, J. *Chem. Commun.* **2005**, 2366. (c) Decken, A.; Mailman, A.; Passmore, J. *Chem. Commun.* **2009**, 6077.
12. Yoshimura, T. *Rev. Heteroat. Chem.* **2000**, 2, 101.
13. (a) Chambers, R. D.; Cunningham, J. A.; Pyke, D. A. *Tetrahedron* **1968**, 24, 2783. (b) Фурин, Г. Г.; Терентьева, Т. В.; Якобсон, Г. Г. *Изв. СО АН СССР, Сер. хим.* **1972**, 78. (c) Belf, L. J.; Buxton, M. W.; Fuller, G. *J. Chem. Soc.* **1965**, 3372.
14. Mataka, S.; Takahashi, K.; Yamamoto, H.; Tashiro, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2417.
15. Vasilieva, N. V.; Irtegov, I. G.; Gritsan, N. P.; Shundrin, L. A.; Lonchakov, A. V.; Makarov, A. Yu.; Zibarev, A. V. *Mendeleev Commun.* **2007**, 17, 161.
16. Makarov, A. Yu.; Shakirov, M. M.; Shuvaev, K. V.; Bagryanskaya, I. Yu.; Gatilov, Yu. V.; Zibarev, A. V. *Chem. Commun.* **2001**, 1774.
17. Sartori, P.; Golloch, A. *Chem. Ber.* **1970**, 103, 3936.
18. Cameron, T. S.; Mailman, A.; Passmore, J.; Shuvaev, K. V. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6524.
19. (a) Makarov, A. Yu.; Blockhuys, F.; Bagryanskaya, I. Yu.; Gatilov, Yu. V.; Shakirov, M. M.; Zibarev, A. V. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3699. (b) Akulin, Yu. I.; Gel'mont, M. M.; Strelets, B. Kh.; Éfros, L. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1978**, 14, 733. [Химия гетероцикл. соединений **1978**, 912.]
20. (a) Neil, R. J.; Peach, M. E. *J. Fluor. Chem.* **1971/72**, 1, 257. (b) Robson, P.; Stacey, M.; Stephens, R.; Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc.* **1960**, 4754.
21. Chambers, R. D.; Cunningham, J. A.; Spring, D. J. *Tetrahedron* **1968**, 24, 3997.
22. Passmore, J.; Schriver, M. J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2749.
23. Sheldrick, G. M. *SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97.2)*; Goettingen University: Goettingen, 1997.