

УДК 547.732+541.49

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ТИОФЕНА

Я. Л. Гольдфарб и М. А. Калик

В статье описан метод синтеза и свойства новых гетероциклических лигандов — меркаптоальдиминов ряда тиофена, тиенотиофена и тионафена. Приведены данные о получении и некоторых реакциях внутрикомплексных соединений меркаптоальдиминов с металлами. Обсуждается таутомерия, спектры ПМР меркаптоальдиминов ряда тиофена.

Библиография — 100 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	679
II. Синтез и свойства сульфидов ряда тиофена	680
III. Меркаптоальдимины тиофенового ряда	683
IV. Синтез димеркаптотиофенов	690
V. Типы рассмотренных лигандов и некоторые хелатные соединения	691
VI. Некоторые превращения меркаптоальдиминов и образуемых ими хелатов	694

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается новый подъем в развитии химии комплексных соединений. Существенную роль в пробуждении интереса к области комплексных соединений, несомненно, сыграли новые экспериментальные возможности, в частности, ИК-, ПМР- и ЭПР-спектроскопия и, особенно, то исключительно важное практическое значение, которое приобрело комплексообразование как своеобразный метод активации простых молекул, функционирующих в качестве лигандов. Комплексообразование позволяет также осуществить перенос металла из одного участка биологического субстрата в другой или вывести из организма металл, обладающий токсическими свойствами¹. Во все возрастающем темпе развивается новая ветвь органической химии, основанная на модификации органической молекулы путем координации с металлом, и внимание исследователей концентрируется вокруг органической части комплекса; между тем ранее их интересы почти исключительно были направлены на изучение свойств координированного иона металла. Ряд относящихся сюда вопросов рассмотрен в обзорах и монографиях²⁻⁷.

Особый интерес представляют внутрикомплексные соединения, химические и физические свойства которых варьируют в весьма широких пределах в зависимости от координирующих центров лиганда, природы, валентного состояния и координационного числа центрального атома. В обширных работах Коллмана⁸ это показано на большом числе металл-ацетилацетонатов. Реакциями электрофильного замещения в некоторые из них можно ввести функциональные группировки, в частности, нитро-, ацильные, хлорметильную и другие группы, свойства которых в результате возникшей связи с хелатным кольцом резко изменяются. Например, альдегидная группа теряет присущую ей способность давать оксимы, гидразоны и т. п. и не реагирует с метилмагниййодидом; сульфидная — не окисляется перекисью водорода. Химическое поведение ацетилацетонатов позволило некоторым исследователям говорить об их псевдоароматических свойствах. В этой связи следует отметить недавно появившуюся работу японских исследователей⁹, которые, желая сопоставить ароматический характер фуранового и хелатного колец, изучили

нитрование и бромирование *трис*-фууроилацетонатов Cr^{III} и Co^{III} ; при этом получили только продукты замещения в хелатном кольце.

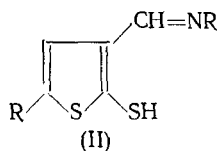
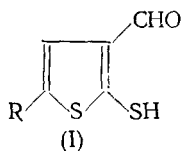
В особую, еще очень мало изученную группу могут быть выделены хелаты, лигандная часть которых представляет собой бифункциональное производное гетероароматического соединения. Здесь создаются новые познавательные и практические возможности, возникающие не только в результате замены кольцевого гетероатома, но и способности его, наряду с внекольцевыми атомами, участвовать в комплексообразовании. Именно эта область химии комплексных соединений привлекла внимание авторов настоящего обзора.

II. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ РЯДА ТИОФЕНА

Как известно, тиофен относится к числу гетероциклических соединений, с ясно выраженными ароматическими свойствами. На протяжении десятилетий, прошедших со времени открытия (1883 г.) этого гетероцикла Виктором Мейером, химия тиофена рассматривалась в представлениях его полной аналогии с бензолом. Такой подход, во многих отношениях оправдавший себя и в известном смысле созвучный современной обобщающей концепции ароматичности, обладал тем недостатком, что некоторые специфические особенности в химическом поведении тиофена оставались скрытыми или игнорировались. Но по мере развития новых теоретических воззрений органической химии и проникновения в нее модернизированных физических методов исследования органической молекулы вскрывались отличия в свойствах тиофеновой и бензольной систем, обусловленные, в частности, их неодинаковой геометрией, или влиянием природы гетероатома как звена, отличного от других звеньев замкнутой цепи гетероцикла.

В свете этих данных представляет значительный интерес изучение аналогичных бифункциональных производных бензола и тиофена (или фурана и т. п.) в плане их способности к образованию внутрикомплексных соединений (ВКС) и химического поведения последних. Одним из типов лигандов для этой цели могут служить аналоги салицилового альдегида и образуемых им шиффовых оснований, содержащие вместо окси- — меркаптогруппу, строения (I) и (II).

Следует отметить, что в последние годы наблюдается все возрастающий интерес к комплексам, в которых одним из координирующих центров является атом серы¹⁰:



Представлялось целесообразным для синтеза соединений типа (I) использовать 5-меркапто-2-алкилтиофены¹¹. Известно, однако, что в случае аналогичной системы — тиофенола ввести в ядро вторую функцию не удастся, поскольку при действии как электрофильных, так и нуклеофильных агентов прежде всего изменяется сульфгидрильная группа. Например, в условиях нитрования и бромирования тиофенол превращается в дисульфид^{12, 13}, а при ацетилировании по Фриделю — Крафтсу он дает фенилтиоацетат, который далее не реагирует даже при 150°¹⁴. Описаны отдельные случаи алкилирования в ядро ароматических тиолов в присутствии трехфтористого бора, но и в таких условиях промежуточными продуктами являются комплексы тиола с катализатором, в которых меркаптогруппа блокирована¹⁵.

Таким образом, является очевидным, что для введения второй функциональной группировки в молекулу ароматического меркаптана необходимо защитить меркаптогруппу с помощью такого заместителя, который в конечной стадии легко элиминируется. Однако использование для этой цели соответствующих меркапталей, дисульфидов или S-ацилированных меркаптотиофенов не привело к положительным результатам^{14, 16, 17}. Напротив, алкиларилсульфиды легко вступают в реакцию электрофильного замещения, но необходимое для указанной цели дезалкилирование практиковалось редко¹⁸.

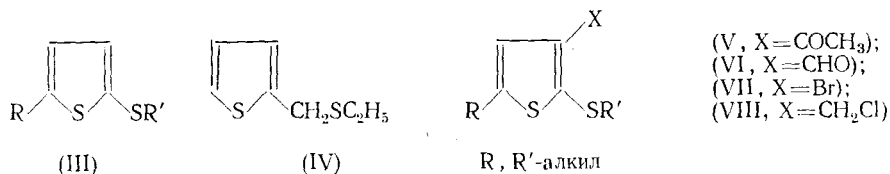
Синтез замещенных в ядре тиафенолов был осуществлен на основе сульфидов, образующихся при взаимодействии тиафенолов с 3-нитробензальацетофеноном¹⁶. Применение этого способа для синтеза замещенных в положении 3 меркаптотиофенов оказалось малоэффективным. Так, действием N-метилформанилида и хлорокиси фосфора не удалось ввести формильную группу в тиафеновое ядро β -[(5-этил-2-тиенилмеркапто)- β -(3-нитрофенил)]-пропиофенона, а ацетилирование этого сульфида привело к образованию продуктов его циклодегидратации¹¹.

Необходимые результаты были достигнуты лишь при использовании в качестве исходных соединений алкилтиенилсульфидов. В этом случае задача сводилась к введению соответствующей функциональной группы в 3-е положение тиафенового ядра и последующему дезалкилированию алкилмеркаптогруппы и именно таким способом, чтобы возникающая сульфгидрильная функция осталась связанной с циклом. Так как при этом алкилтиенилсульфиды служат ключевыми соединениями, целесообразно вначале рассмотреть способы их получения и некоторые свойства.

Алкил-2-тиенилсульфиды с хорошим выходом образуются при последовательном действии BuLi, элементарной серы и галоидного алкила на тиафен и его гомологи, по крайней мере, с одним незамещенным α -положением^{19, 20}.

Другие методы синтеза подобных сульфидов, также не требующие предварительного галоидирования тиафена, основаны на использовании тиольных радикалов^{21, 22} или роданотиофенов²³.

При ацетилировании 5-алкилмеркапто-2-алкилтиофенов (III) хлористым ацетилем в присутствии SnCl₄ или уксусным ангидридом и фосфорной кислотой¹⁹, формилировании по Вильсмайеру*²⁴ и бромировании были выделены соответствующие производные (V), (VI), (VII), содержащие новый заместитель в положении 3

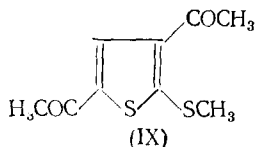


Это свидетельствует о более сильном активирующем влиянии алкилмеркаптогруппы по сравнению с алкилом. Интересно отметить, что при конкурирующем ацилировании смеси тиафена и 2-метилмеркаптотиофена хлористым ацетилем²⁶ были выделены 2-ацетотиенон и 5-метилмеркапто-2-ацетотиенон с выходами 15 и 48% соответственно.

В случае хлорметилирования сульфидов типа (III) наряду с монохлорметилзамещенным (VIII) было выделено 3,4-ди(хлорметил)заме-

* Интересная особенность присуща сульфидам типа (IV): при действии N,N-диметилформамида и хлорокиси фосфора они не дают соответствующих альдегидов, а расщепляются с образованием тинилхлорида и амидомеркапталей²⁵.

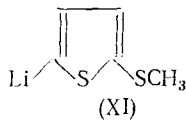
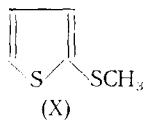
щенное²⁷. При ацелировании 2-метилмеркаптотиофена, кроме 5-метилмеркапто-2-ацетотионона, обнаружено небольшое количество диацетилзамещенного, по-видимому, строения (IX):



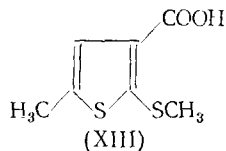
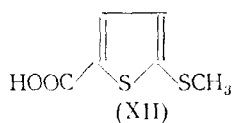
Мерой активирующего эффекта алкилмеркаптогруппы в реакциях электрофильного замещения изомерных метилмеркаптотиофенов могут служить данные измерения кинетики водородного обмена с кислотой 2- и 3-метилмеркаптотиофенов, дейтерированных в заданных положениях²⁸. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в 2-метилмеркаптотиофене сильно активировано второе α -положение и менее сильно положение 3. Метилмеркаптогруппа в положении 3 повышает скорость обмена в положении 2 на два порядка больше, чем в положении 4. Скорости обмена β -атомов в 2-этилмеркапто-5-метилтиофене различаются также примерно на два порядка. Этому соответствуют, по крайней мере качественно, и приведенные выше данные о направленности ацелирования, формилирования и бромирования 5-алкилмеркапто-2-алкилтиофенов.

Как уже было отмечено, для синтетических целей в ряду тиофена существенное значение имеет способность тиофена и некоторых типов его алкил(арил)замещенных металлизироваться, например, при действии литийалкилов. Согласно развитым в свое время представлениям^{29, 30}, первой стадией этой реакции является координация метализирующего агента по гетероатому с неподеленной парой электронов; тем самым определяется место вступления металла и ограничивается или исключается влияние заместителей³¹. Поэтому вопрос о направленности процесса металлизирования алкилтиенилсульфидов, молекулы которых заключают два формально двухвалентных атома серы, априори решить однозначно нельзя, тем более, что их бензольный аналог — тиаанизол дает при металлизировании исключительно продукт замещения в боковой цепи^{32, 33}.

Метил-2-тиенилсульфид (X), в отличие от метилфенилсульфида, при действии бутиллития легко и с хорошим выходом дает литий-производное (XI). Аналогичные результаты получены и для сульфида (IV)³⁴, хотя возможность замещения в тиофеновом кольце в этом случае казалась мало вероятной:

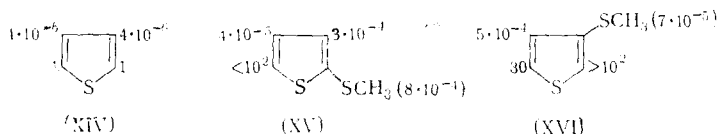


И в рассматриваемой реакции, но уже протофильного замещения, алкилмеркаптогруппа действует активирующе. Это видно, например, из того факта, что в опыте металлизирования эквимолекулярной смеси тиофена с сульфидом (X) недостаточным количеством BuLi и последующем карбоксилировании удается выделить лишь кислоту (XII)²⁰:



β -Атомы водорода тиафенового цикла при действии BuLi вовсе не замещаются, как в случае 2,5-диметилтиофена, или замещаются лишь с трудом. Из 5-метилмеркапто-2-метилтиофена удалось получить кислоту (XIII) лишь с 27%-ным выходом²⁰.

Все эти наблюдения согласуются с данными измерения кинетики протодейтерирования основаниями метилмеркаптотиофенов, содержащих атом дейтерия в заданном положении молекулы³⁵. Приведенные ниже формулы характеризуют относительную подвижность атомов водорода во всех СН-связях молекул тиафена и изомерных метилмеркаптотиофенов:



В формулах (XIV), (XV) и (XVI) за единицу принята константа скорости обмена атома дейтерия в положении 2 незамещенного тиафена с диметилсульфоксидом при катализе *трет.*-бутилатом щелочного металла. Следует обратить внимание на данные, относящиеся к подвижности атомов водорода в самих метилмеркаптогруппах. Как это видно, скорость обмена в них на несколько порядков меньше, чем таковая α -атомов водорода кольца. В случае тианизолы отношения носят противоположный характер³⁶.

III. МЕРКАПТОАЛЬДИМИНЫ ТИОФЕНОВОГО РЯДА

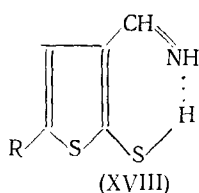
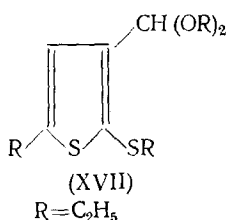
1. Действие натрия в жидком аммиаке на диэтилацетали 2-алкилмеркапто-5-алкил-3-тиофенальдегидов

Как уже отмечено выше, чтобы прийти к замещенным меркаптотиофенам типа (I) или (II), исходя из β -замещенных сульфидов типа (VI), необходим эффективный способ дезалкилирования алкилмеркаптогруппы, обеспечивающий сохранение связи внекольцевого атома серы с тиафеновым циклом.

В поисках такого способа важную роль сыграла обнаруженная способность алкилтиенилсульфидов дезалкилироваться при действии натрия в жидком аммиаке (Na/NH₃) с образованием соответствующих меркаптанов с выходом 50—80%³⁷ (в зависимости от природы алкильной группы). Для «защиты» альдегидной группы в условиях дезалкилирования соединение (VI) было превращено в ацеталь (XVII), поскольку известно, что ацетали (алифатические) не реагируют с водным и жидким аммиаком и алифатическими аминами до 130° и устойчивы также по отношению к натрию в жидком аммиаке^{38, 39}.

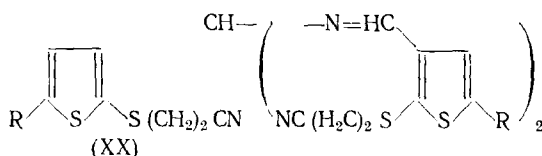
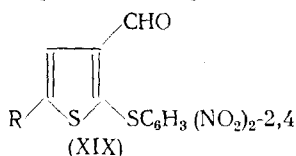
При действии 2 эквивалентов натрия в жидком аммиаке на ацеталь (XVII) и последующей обработке полученного водного щелочного раствора HCl был выделен с высоким выходом не ожидаемый меркаптоацеталь (или альдегид), а азотсодержащее кристаллическое соединение — меркаптоальдимин (XVIIIa*)⁴⁰. Аналогично были изучены его гомологи (XVIIIб)⁴¹ и (XVIIIв)⁴²:

* Для краткости здесь и далее соединения типа (XVIII) названы меркаптоальдимины, хотя, как это было показано⁶¹, они существуют преимущественно в другой таутомерной форме.

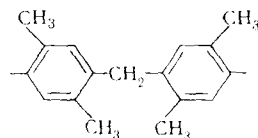
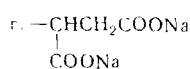
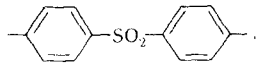
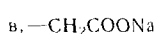
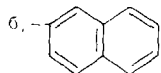
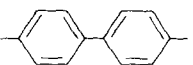
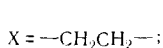
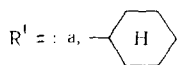
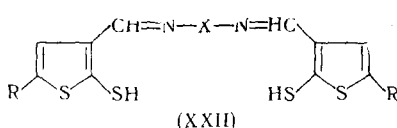
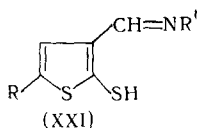


a, R = C₆H₅
б, R = CH₃
в, R = H

Действие кислоты и щелочи на меркаптоальдимин (XVIIIa) приводит к отщеплению аммиака, что согласуется с его строением; при этом в кислой среде образуется не содержащий азота окрашенный полимер, сохраняющий способность давать производные по меркапто- и альдегидной группам, идентичные с аналогичными производными, получаемыми непосредственно из (XVIIIa). При восстановлении алюмогидридом лития (XVIIIa) с высоким выходом превращается 2-меркапто-5-этил-3-тиениламин⁴³. Одним из характерных свойств соединения (XVIIIa), отражающих особенность его строения, является его нестойкость в условиях, когда атомы водорода меркаптогруппы замещаются при действии какого-либо реагента. Например, при взаимодействии с 2,4-динитрохлорбензолом в щелочной среде образуется альдегидосульфид (XIX), а с акрилонитрилом — гидрамид (XX)⁴⁰:

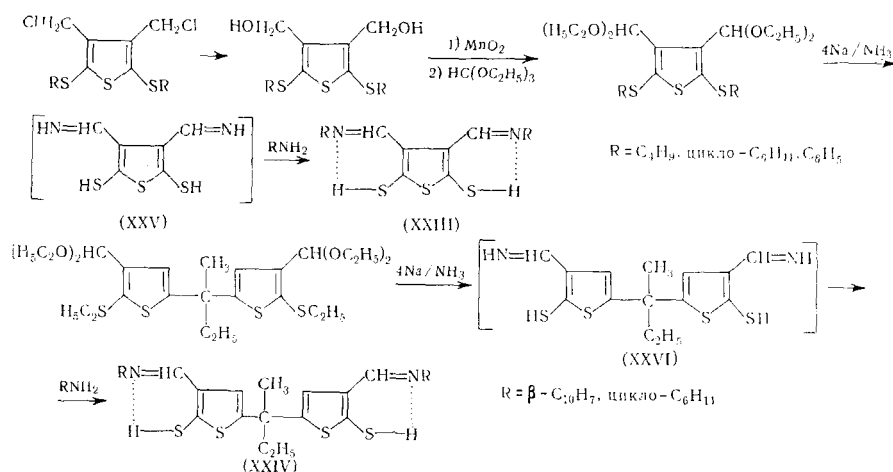


Как известно, образование гидрамидов, характерно для весьма нестойких ароматических иминов⁴⁴ и наблюдается также при действии аммиака на 2-тиофенальдегид и фурфурол⁴⁵. Напротив, при взаимодействии (XVIIIa) с первичными аминами образуются с выделением аммиака устойчивые би- и тетрафункциональные N-замещенные меркаптоальдимины типа (XXI) и (XXII) — тиофеновые аналоги шифовых оснований тиосалицилового альдегида^{40, 41}. В свете приведенных данных становится очевидным, что само существование и устойчивость соединений типа (XVIII), могут быть связаны с возникновением стабилизирующей молекулу внутримолекулярной водородной связи (см. III, 2):



Соединения (XXI в, г), полученные из натриевых солей глицина и аспарагиновой кислоты⁴¹, легко растворимы в воде, что в некоторых случаях может оказаться важным условием применения комплексообразователя.

Кроме описанных выше меркаптоальдиминов, были получены аналогично построенные производные (XXIII) и (XXIV), несущие четыре координирующих центра на одном или, соответственно, двух разделенных замещенным метиленовым мостиком тиафеновых циклах^{46, 47}. Такие тетрафункциональные соединения могут представить интерес в синтезе координационных полимеров. Ниже приведены пути их получения



Следует отметить, что удовлетворительные анализы для бис-меркаптоальдиминов (XXV) и (XXVI) получены не были, так как они представляют собой неплавкие порошкообразные вещества, по-видимому, олигомерной природы, трудно поддающиеся очистке. Однако их способность выделять аммиак при действии щелочей, а также аминов с образованием в последнем случае хорошо кристаллизующихся оснований Шиффа (XXIII) и (XXIV) может служить подтверждением приписываемого им строения. Можно следовательно, полагать, что при действии Na/NH_3 на соединения, несущие по две ацетальные и две сульфидные группы, происходят превращения, подобные тем, которые наблюдаются в случае ацетала (XVII).

Вопрос о механизме образования меркаптоальдиминов типа (XVIII) пока еще нельзя считать окончательно выясненным. Тем не менее имеющиеся данные⁴⁸ позволяют сделать некоторые выводы о ходе процесса.

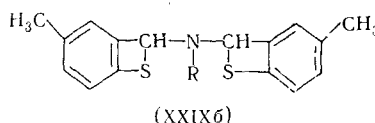
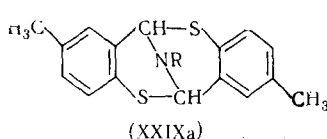
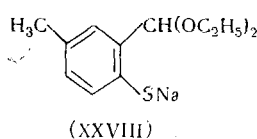
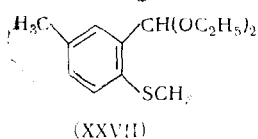
1. При действии двух эквивалентов натрия в жидком аммиаке на алкилмеркаптоацеталь (XVII) ацетальная группа не изменяется, и происходит лишь дезалкилирование алкилмеркаптогруппы с образованием соответствующего меркаптида. (Меркаптоацеталь был выделен в виде меркаптида ртути.)

2. Меркаптоальдимин (XVIII) является продуктом превращения образующегося меркаптида в присутствии кислоты и аммиака.

3. Устойчивость меркаптоальдиминов обусловлена определенным взаимным расположением меркапто- и альдиминной групп, создающим возможность образования водородной связи или внутренней соли. При ином взаимном расположении функций в исходном алкилмеркаптоацетале, например, в ацетале 5-этилмеркапто-2-тиофенальдегида, меркаптоальдимин не образуется. В этом случае реакция завершается лишь при

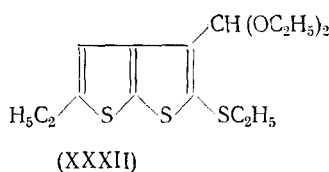
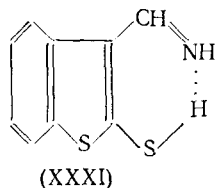
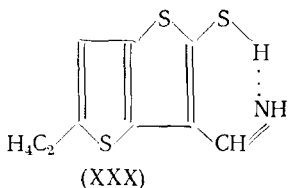
добавлении 6 эквивалентов натрия, так как натрий расходуется на расщепление С—S-связи и на восстановление ацетальной группы до метильной. Примеры подобного восстановления описаны для некоторых ароматических кеталей^{49, 50}.

В свете изложенных фактов представляют интерес результаты, полученные при изучении действия натрия в жидком аммиаке на бензольные аналоги алкилмеркаптоацеталей (XVII). При действии 2 эквивалентов натрия в жидком аммиаке на ацеталь (XXVII) получается, как и в случае тиофенового ацетала (XVII), с количественным выходом меркаптит (XXVIII), который с аммиаком и аминами дает соединения строения (XXIXa) или (XXIXб)⁵¹. Соединение (XXIX, R=H) образуется и при действии Na/NH₃ на 6-метилмеркапто-3-метилбензальдегид⁵². В этих случаях, следовательно, конечный продукт не является бензольным аналогом меркаптоальдиминов типа (XVIII)



Это может быть обусловлено различиями в геометрии тиофенового и бензольного циклов. Действительно, если атом водорода в бензольном кольце замещен атомом серы, то становится невозможным построить модель молекулы, аналогичной XVIIIa, в которой атомы азота и серы связаны водородной связью*. В случае тиофена такая возможность существует, так как внешние валентные углы у него больше. Косвенным подтверждением такой интерпретации служит тот факт, что фуран, близко стоящий по своей геометрии к тиофену, в результате описанных выше превращений образует устойчивые меркаптоальдимины⁵⁷.

По способу, описанному выше для синтеза меркаптотенилидениминов (XVIII), получены меркаптоальдимины из 2-этилтиено[3,2-b]тиофена и тионафтена (XXX) и (XXXI)⁵⁸



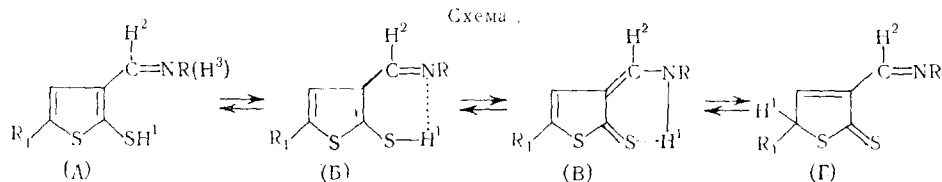
Они представляют собой окрашенные кристаллические соединения и аналогично (XVIIIa) образуют с β-нафтиламином основания Шиффа, а с солями Zn и Ni соответствующие хелатные соединения.

Попытка прийти к меркаптоальдимину, исходя из ацетала (XXXII), полученного из 2-этилтиено[2,3-b]тиофена, не привела к успеху⁵⁹.

* Здесь следует вновь подчеркнуть, что эти рассуждения относятся лишь к незамещенным у азота меркаптоальдиминам. Недавно были описаны синтез, ИК-спектры и некоторые металлхелаты оснований Шиффа о-меркаптобензальдегида⁵⁵⁻⁵⁶.

2. Таутомерия меркаптоальдиминов ряда тиафена

При обсуждении вопросов о строении и химическом поведении меркаптоальдиминов нельзя исключить из рассмотрения, возможность существования таутомерного равновесия (см. схему 1)



Здесь наряду с таутомерными формами А, В, Г фигурирует форма Б, отличающаяся от А только наличием водородной связи. Включение ее в схему представляется правомерным, поскольку она может рассматриваться как промежуточная между формами А и В.

Таутомерия меркаптоальдиминов в растворе исследована методом протонного магнитного резонанса (ПМР)^{60, 61}. Сигнал от протона Н¹ имеет химический сдвиг равный 12—14 м. д., что указывает на наличие прочной внутримолекулярной связи между Н¹ и N или S. Образование хелатного цикла (структура Б и В) подтверждается также данными, относящимися к соединениям, в которых R=H. В спектрах этих соединений оба протона, связанные с атомами азота, имеют различные сдвиги. При этом протон Н¹, сигнал которого расположен в более слабом поле (на 2—2,5 м. д.), жестко зафиксирован, а другой участвует в межмолекулярном обмене, так как при замене изотопа ¹⁴N изотопом ¹⁵N сигнал от Н¹ представляет собой хорошо разрешенный квадруплет, а сигнал от Н³ остается широким.

Величина δН¹ приводит к заключению об отсутствии заметных количеств таутомера А, а характер тонкой структуры сигналов от протонов тиофенового цикла и заместителя R₁ свидетельствует об отсутствии сколь-нибудь заметных количеств таутомера Г.

Большой интерес представлял вопрос о том, где расположен в пределах хелатного цикла протон Н¹ — связан ли он ковалентной связью с атомом серы и, следовательно, водородной связью с атомом азота, или наоборот, т. е. имеем ли мы дело со структурой Б или В. Экспериментальные данные подтверждают второе предположение. То, что протон Н¹ локализован преимущественно у атома азота подтверждается следующими наблюдениями:

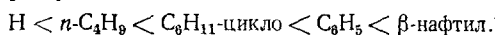
а. В спектрах, снятых на частотах 60 и 100 Мгц, расстояние между линиями сигналов, отвечающих протонам Н¹ и Н², оставалось неизменным. Это указывает на существование спин-спинового взаимодействия между этими протонами ($J_{H^1, H^2} = 13—15$ гц).

б. К этому же выводу приводит изучение ПМР продуктов замещения Н¹ на метильную группу или дейтерий. При таких замещениях наряду с исчезновением сигнала от Н¹ компоненты дублета от Н² сливаются в синглет.

в. При замене изотопа ¹⁴N на ¹⁵N в спектре наблюдается константа $J_{N, H^1} = 85—87$ гц. Следовательно, если и существует при комнатной температуре равновесие (см. схему 1), то оно в значительной степени сдвинуто в сторону таутомера В. Это равновесие можно несколько сдвинуть в сторону А или Б путем повышения температуры.

Таким образом, соединения, вначале отнесенные к классу меркаптоальдиминов, скорее должны рассматриваться как замещенные тиолен-4-тионы-2.

Следует отметить, что изменение природы растворителя почти не влияет на параметры спектров этих соединений. В большей степени химические сдвиги H^1 зависят от природы заместителя при атоме азота. Наибольшее значение δH^1 и, по-видимому, наиболее прочные водородные связи наблюдаются для заместителей ароматического характера⁶¹. δH^1 возрастает в ряду:

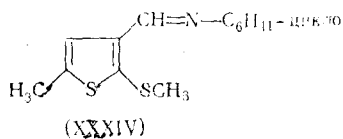
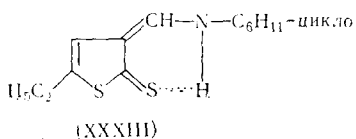


Существенное изменение в спектрах меркаптоальдиминов наблюдается при нагревании их выше комнатной температуры: исчезают тонкие структуры сигналов от H^1 и H^2 , сигнал от H^1 уширяется настолько, что исчезает вовсе, а сигнал от H^2 из дублета превращается сначала в широкий сигнал, который с ростом температуры превращается в узкий синглет. Эти факты можно расценить таким образом, что повышение температуры влечет за собой изменение содержания различных форм в равновесной смеси.

Исследование спектра ПМР меркаптоальдиминов фуранового ряда⁶² показало, что в них, как и в аналогичных соединениях ряда тиафена имеется прочная внутримолекулярная водородная связь $C=S \cdots HN$. Протон H^1 (нумерация протонов и обозначение таутомерных форм те же, что и для соединений тиафенового ряда), входящий в хелатный цикл, локализован, преимущественно, у атома азота.

В общем, при использовании в качестве растворителя CCl_4 и диоксана наблюдается картина, подобная таковой для аналогичных соединений ряда тиафена, но в полярных растворителях, например, диметилсульфоксиде (ДМСО), дипольный момент которого равен $4,3 D^{63}$, они существуют в двух формах. Под влиянием ДМСО происходит «удвоение» спектра. Можно, следовательно, полагать, что под воздействием этого растворителя в части молекул типа В внутримолекулярная связь разрывается. При этом сохраняется спин-спиновое взаимодействие между протонами H^1 и H^2 . Таким образом, замена в кольце атома серы на атом кислорода приводит к ослаблению водородной связи в хелатном кольце.

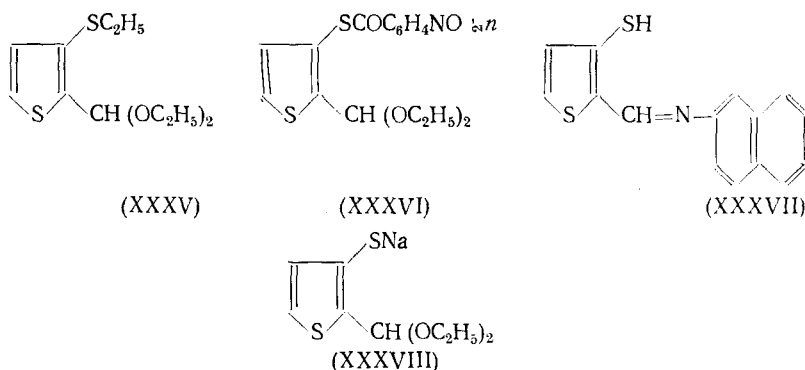
Своеобразие меркаптоальдиминов ряда тиафена как соединений, заключающих внутримолекулярную водородную связь, находит свое отражение в их полярнографическом поведении. Это было показано на примере 2-меркапто-5-этил-3-тенилиденциклогексиламина (5-этил-3-циклогексиламинометилентиолен-1-тиопа-2) и (XXXIII)⁶⁴. Вследствие протонизации азометинового атома он восстанавливается в диметилформамиде (ДМФ) значительно легче, чем соединение (XXXIV), у которого водород замещен и, следовательно, возникновение внутримолекулярной водородной связи исключено:



3. Действие натрия в жидком аммиаке на диэтилацеталь 3-этилмеркапто-2-тиофенальдегида

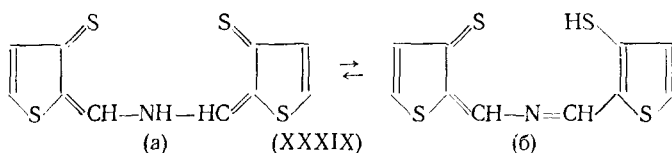
Если возможность возникновения структур типа А—В (схема 1) в конечном счете регулировалась бы только геометрией кольца, то можно было бы ожидать, что, исходя из ацеталей 3-алкилмеркапто-2-тиофенальдегида строения (XXXV) удастся прийти к изомерным (XVIII) меркап-

тоальдимином. Однако иное относительное расположение функций в тиофеновом кольце могло бы повлечь за собой изменение реакционной способности. В случае ацеталей (XXXV), в отличие от того, что наблюдалось с ацеталем (XVII), реакция завершалась после добавления 6 эквивалентов натрия, и с хорошим выходом был получен 3-мерkapто-2-метилтиофен⁶⁵:



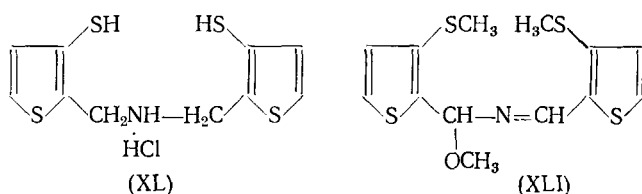
Если количество добавляемого натрия ограничено 2 эквивалентами, то из образовавшейся смеси можно выделить 20—30% исходного ацеталей и продукт дезалкилирования в виде *p*-нитробензойного производного (XXXVI) или основания Шиффа (XXXVII). Таким образом, процессы, протекающие с участием двух эквивалентов натрия в общих чертах аналогичны для ацеталей (XVII) и (XXXV) и приводят к одинаковым продуктам, но отличаются в количественном отношении.

Иная картина наблюдается при действии кислоты на щелочной раствор меркаптида (XXXVIII) в присутствии аммиака. При pH ~ 8, в условиях, аналогичных условиям образования XVIII, выделяется не меркаптоальдимин, а вещество состава C₁₀H₇NS₄. Лучшее строение этого соединения может быть представлено формулами (XXXIXa) и (XXXIXб), отображающими его таутомерную природу⁶⁶:



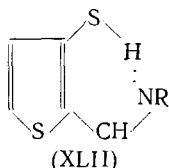
В пользу такого представления говорят следующие данные. В молекуле (XXXIX) обнаруживается один активный атом водорода; в его ИК-спектре имеются полосы поглощения в области 1135—1157 см⁻¹, характерные для группировки атомов —C=C—C=S⁶⁷ и полоса в области 3300 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям вторичной аминогруппы. Спектр ПМР соединения (XXXIX) в диметилсульфоксиде более соответствует структуре (XXXIXa), чем (XXXIXб).

Действием на (XXXIX) алюмогидрида лития получен амин, выделенный в виде гидрохлорида (XL). Соединение (XXXIX) дает также ацетильное производное, при восстановительной десульфуризации которого никелем Ренея образуется N,N-диамилацетамид. Все это находится в согласии с формулой (XXXIXa), хотя, как уже отмечалось, не исключает таутомерного равновесия (см. выше):



Интересное превращение, подтверждающее наличие в молекуле соединения (XXXIX) α, β -непредельной тиокетонной группировки, происходит при взаимодействии его с иодистым метилом в метанольном растворе едкого кали. Образующийся при этом продукт, по-видимому, имеет строение (XLI); его образование можно объяснить 1,4-присоединением метанола по фрагменту молекулы $C=C-C=S$.

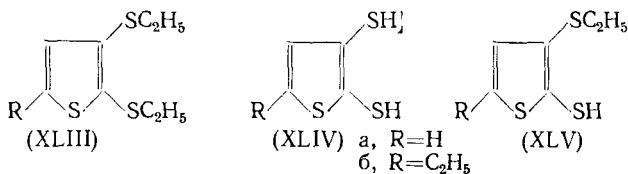
При взаимодействии с аминами XXXIX дает основания Шиффа (XLII), причем из одной молекулы XXXIX образуются 2 молекулы нового основания. Можно по разному интерпретировать этот процесс, в частности, рассматривая его как аминотиз (XXXIX), идущий через стадию присоединения по связи $C=N$ ⁶⁸, или, по аналогии с реакцией (XXXIX) с метанолом — через 1,4-присоединение:



IV. СИНТЕЗ ДИМЕРКАПТОТИОФЕНОВ

Сравнительно недавно был открыт интересный тип комплексов, образованных α -дитиокетонами или α -дителиами, обладающих необычными физическими и химическими свойствами вследствие их особой электронной структуры⁶⁹⁻⁷⁵. Соединения подобного типа, в частности димеркаптопроизводные бензола⁷⁶, могут быть использованы также в качестве исходных соединений для дальнейших синтезов.

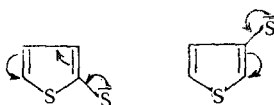
Из четырех возможных димеркаптотиофенов Гроновиц описал 3,4-димеркаптотиофен⁷⁷. Попытки получить 2,4- и 2,3-изомеры из соответствующих броммеркаптотиофенов, а также 2,5-димеркаптотиофен из 2,5-дилитийтиофена или магнийбромпроизводных оказались безуспешными^{77, 78}. Синтез 2,3-димеркаптопроизводных тиофена удалось осуществить дезалкилированием диалкилмеркаптосоединений типа (XLIII) натрием в жидком аммиаке⁷⁹:



Реакция протекает гладко, и в результате действия 4 эквивалентов натрия на 1 моль бис-сульфида были выделены с выходом 60—80% соответствующие бис-меркаптаны (XLIVa и б). Это вязкие окрашенные жид-

кости, перегоняющиеся в вакууме с разложением. Поскольку бис-сульфиды (XLIII) содержат две одинаковые функциональные группировки в разных положениях тиофенового цикла, возникает вопрос — существует ли определенная последовательность при их дезалкилировании натрием в жидком аммиаке.

Относительно недавно была высказана точка зрения^{80, 81}, что направление процесса расщепления органического сульфида щелочными металлами в значительной степени зависит от числовых значений кислотности образующихся меркаптид-ионов и карбанионов. В случае ди(алкилмеркапто)тиофенов типа (XLIII), не отличающихся алифатическими радикалами, связанными с атомами серы, основным фактором, определяющим последовательность дезалкилирования, становится, по-видимому, устойчивость возникающих 2- или 3-тиофентислатов. Очевидно, первый из них стабилизирован в большей степени, так как делокализация отрицательного заряда распространяется по всему ароматическому циклу, в то время как в 3-изомере она ограничена 1,3-π-системой⁸²:



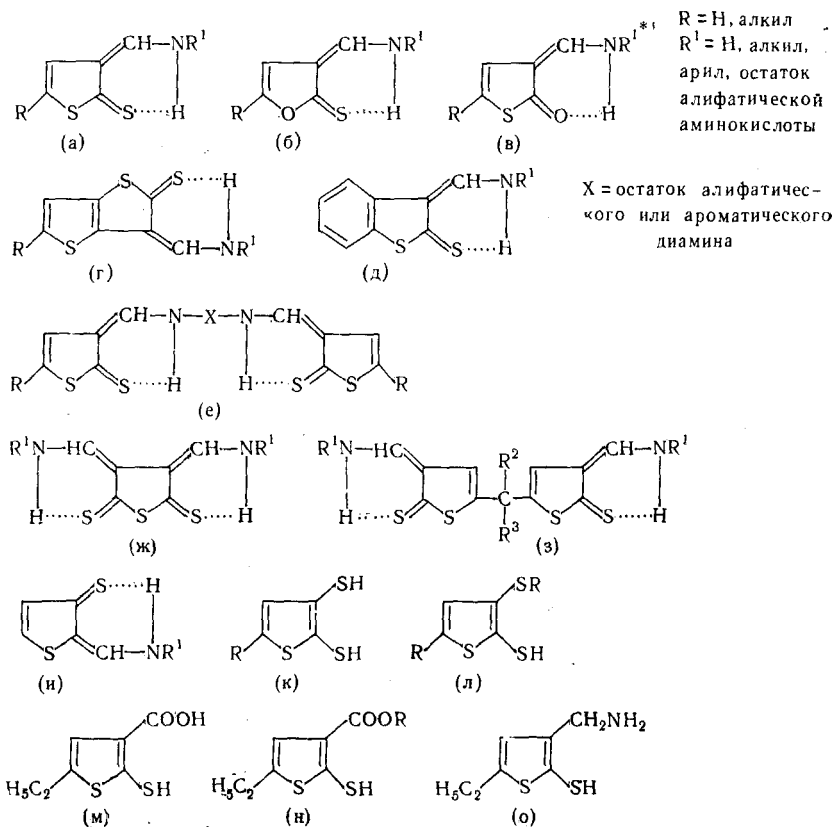
В самом деле, при действии 2 эквивалентов натрия в жидком аммиаке на 2,3-ди(этилмеркапто)тиофен и 4,5-ди(этилмеркапто)-2-этилтиофен с выходом до 80% были выделены соответствующие меркаптосульфиды (XLVa и б)⁸³. Природа последних как α-меркаптопроизводных тиофена была подтверждена данными спектров ПМР. Оказалось, что по химическим сдвигам и характеру спектров продукты расщепления (XLIIIa) и (XLIIIб) идентичны с 2-меркапто-3-этилмеркаптотиофеном и, соответственно, 5-меркапто-4-этилмеркапто-2-этилтиофеном, полученными независимым способом.

Эффекту делокализации, по-видимому, принадлежит решающая роль в определении направленности процесса расщепления бис-сульфидов ряда тиофена и с отличающимися алкилмеркаптозаместителями, например, 3-этилмеркапто-2-бутилмеркаптотиофена. Если принять, что легкость отщепления первичных алкильных групп в виде карбанионов падает в ряду $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_4\text{H}_9$ ⁸¹, то в случае этого бис-сульфида должно было бы произойти преимущественное отщепление этильной группы с образованием 3-меркапто-2-бутилмеркаптотиофена. Однако из этого бис-сульфида в качестве единственного продукта реакции с Na/NH_3 был выделен 2-меркапто-3-этилмеркаптотиофен.

В. ТИПЫ РАССМОТРЕННЫХ ЛИГАНДОВ И НЕКОТОРЫЕ ХЕЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Ниже приведены формулы основных типов синтезированных авторами би- и тетрафункциональных комплексообразующих соединений*:

* Здесь для краткости приводится лишь одна из возможных таутомерных форм. Для соединений (г), (д), (з) спектры ПМР не исследовались и тионные структуры приводятся по аналогии.

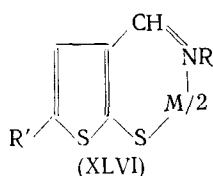


2-Меркапто-5-этил-3-тиофенкарбоновая кислота (м) — тиофеновый аналог тиосалициловой кислоты — получена с выходом 90% при действии двух эквивалентов натрия в жидком NH_3 на 2-этилмеркапто-5-этил-3-тиофенкарбоновую кислоту⁴¹. Кислота (м) дает дисульфид и в щелочной среде алкилируется по меркаптогруппе. При этерификации в присутствии хлористого водорода образуются соответствующие эфиры (н)⁸⁵.

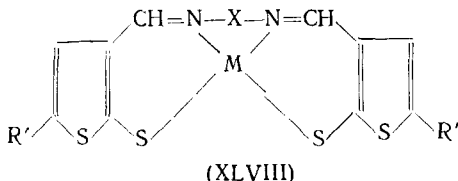
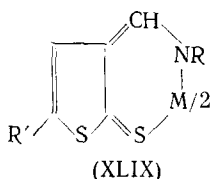
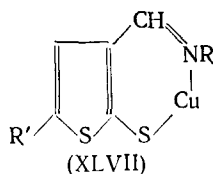
Некоторые из синтезированных производных тиофена типа а, б, в, г, д, е, и, л, н были использованы для приготовления внутрикомплексных соединений (ВКС) с ионами меди, цинка и никеля. Они получались взаимодействием лигандов в подходящем растворителе с водно-метанольными растворами ацетатов металлов или «методом возникающих реагентов»⁸⁶. Данные, относящиеся к выделенным ВКС, приведены в работах^{41, 42, 59}.

Соединения типа (а) образуют с ионами цинка и никеля хелаты (XLVIa и б) с отношением лиганд — металл = 2:1, а в медных комплексах (XLVII) и комплексах (XLVIII) тетрадентатных лигандов типа (е) оно составляет 1:1:

* Соединения строения (в), представляющие собой кислородные аналоги меркаптоальдегидов ряда тиофена, образуются при взаимодействии первичных аминов с N,N-дизамещенными 5-алкил-3-аминометилтиолен-4-онами-2⁸⁴.



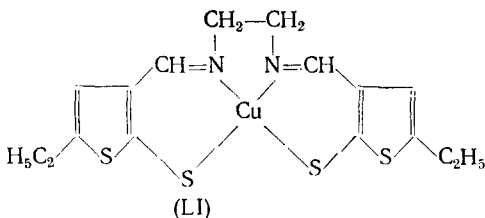
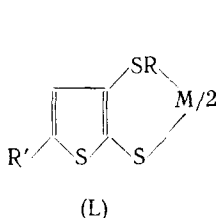
a, M=Zn
б, M=Ni
R'=C₂H₅, H



Это окрашенные в яркие цвета кристаллические соединения, достаточно хорошо растворимые в обычных органических растворителях, например бензоле и хлороформе.

В ИК-спектрах хелатов типа (XLVI) имеются полосы валентных колебаний в области 1595—1610 см⁻¹, которые можно отнести к колебаниям координированной C=N-группы⁴¹ — (ср.⁸⁷). Следует, однако, иметь в виду, что строение металлхелатов, изображаемое формулами (XLVI), (XLVIII) и др., не является единственно возможным, так как таутомерные отношения, существующие для соответствующих лигандов, могут иметь место и в случае образуемых ими ВКС. В настоящий момент следует считать открытым вопрос—какая из форм (XLVI) или (XLIX) преобладает в тех или иных условиях.

Димеркаптотиофен (к) при взаимодействии с ацетатами никеля и меди в метаноле образует черные, неплавкие, нерастворимые в обычных растворителях порошки⁷⁹. Вероятно, они являются полимерными (олигомерными) комплексами, аналогичными полимерным комплексам бис-дитиоглиоксальникеля⁶⁹. Напротив, меркаптоалкилмеркаптотиофены (л) с ацетатом никеля дают хелатные соединения (L), в которых отношение металл — лиганд составляет 1 : 2. В отличие от комплексов, образуемых димеркаптотиофеном (к), они имеют определенные температуры плавления:



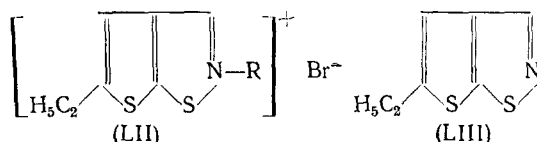
Как известно, ценные сведения о характере связи металл — лиганд в комплексных соединениях можно получить путем изучения ЭПР-спектров. Конечно, это относится лишь к парамагнитным соединениям, включающим атом (ион) металла с одним или несколькими неспаренными электронами. Примером такого соединения является [бис-(2-меркапто-5-этил-3-тенилиден)этилендиаминато]медь (LI), в которой ближайшее окружение центрального атома металла напоминает таковое в комплексах двухвалентной меди с шиффовыми основаниями салицилового альдегида.

В ЭПР спектре этого комплекса⁸⁸ кроме четырех линий, возникающих вследствие взаимодействия спина неспаренного электрона со спи-

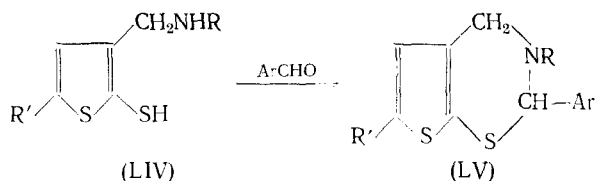
нами ядер Cu^{63} , 65 наблюдается дополнительная сверхтонкая структура из 11 линий. Подробный анализ спектра в сопоставлении с литературными данными позволил заключить, что эти 11 линий дополнительной сверхтонкой структуры обусловлены взаимодействием спина неспаренного электрона со спинами попарно эквивалентных ядер ^{14}N и протонов CH -групп.

VI. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАЛЬДИМИНОВ И ОБРАЗУЕМЫХ ИМИ ХЕЛАТОВ

Наличие в меркаптоальдимидах типа (XVIII) двух весьма реакционноспособных функций, связанных с соседними атомами углерода тиофенового цикла, создает интересные возможности для синтеза новых конденсированных бициклических соединений. Один из путей получения таких систем заключается в простом бромировании (XVIII) эквимолекулярным количеством брома в хлороформе. Реакция сопровождается выделением бромистого водорода и, по-видимому, идет через стадию образования сульфенбромида, который замыкается в бициклическую систему (LII) ⁴³:



В результате гидролиза (LII) ($\text{R}=\text{H}$) теряет HBr , давая 5-этилтиено-[3,2-*d*]изотиазол (LIII), который был получен также окислением иодом 2-меркапто-5-этил-3-тениламина (LIVa). Меркаптотениламины (LIVa, б), образующиеся с высокими выходами при восстановлении соответствующих меркаптоальдимидов алюмогидридом лития ⁴³, также способны вступать в реакции, приводящие к образованию конденсированных систем. Так, с альдегидами они дают производные, относящиеся к классу 3,4-дигидротиенотиазин-1,3 (LV) ⁸⁹:



а, $\text{R}=\text{H}$

б, $\text{R}=\text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$

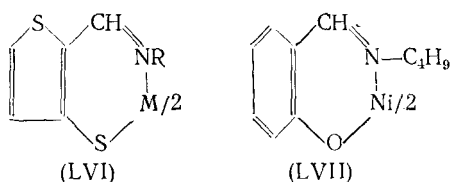
Разумеется, указанным далеко не исчерпываются возможности синтетического использования рассматриваемых типов производных тиофена. Приведенные примеры являются иллюстрацией только одного из направлений развития химии этих соединений.

Вместе с тем, как отмечено во введении, наибольший интерес представляет изучение реакционной способности рассмотренных координированных лигандов. Заметим здесь, что мы находимся лишь в начале развития этого направления.

Джонс из работ, близких к такому направлению ⁹⁰⁻⁹³, сделал в наиболее общей форме следующий вывод: координация не изменяет ориентации заместителя, входящего в органическую часть лиганда, но, оказывая влияние на природу переходного состояния, может вызвать значи-

тельные изменения в скорости реакции. Например, ряд реакций электрофильного замещения *бис*-(8-оксихинолинато) меди осуществляется легче, чем со свободным лигандом⁹³.

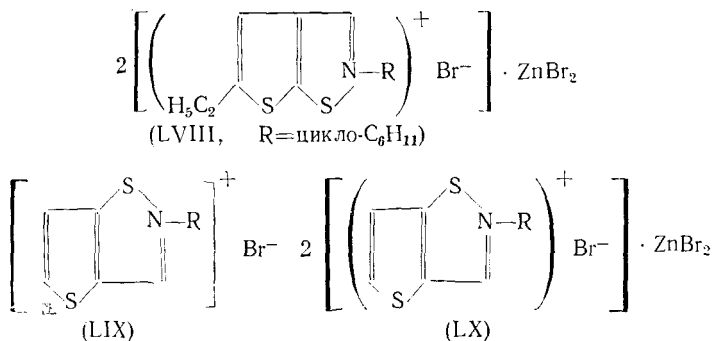
ВКС типа (XLVI) и (LVI) можно рассматривать как конденсированные системы, один из циклов которых включает в качестве звена ион металла. Вопрос о реакционной способности таких соединений, поскольку они включают тиофеновое кольцо, легко поддающееся воздействию как электрофильных, так и нуклеофильных агентов, представляет особый интерес



а, M=Zn; б, M=Ni; R=цикло-C₆H₁₁

Было известно^{94, 95}, что из *бис*-(N-бутилсалицилтиминато)никеля (LVII) при действии N-бромсукцинимид (NBS) получается дибромпроизводное, но вопрос о строении его оставался открытым. Лишь недавно показано⁹⁶, что вначале бром вступает в положение 5 каждого из колец, а при дальнейшем бромировании и в положение 3. Аналогично реагирует и комплекс с CO^{III}. Таким образом, при введении брома действием NBS хелатное кольцо (LVII) не расщепляется. Другая картина наблюдается при атаке бромом и NBS хелатов (XLVI) и (LVI)⁹⁷. Никелевый хелат (XLVIб, R=цикло-C₆H₁₁, R'=C₂H₅) с двумя молями брома в хлороформе дает 2-циклогексил-5-этилтиено[3,2-*d*]изотиазолийбромид, который выделяется из смеси в виде пербромид; это соединение получается, как указано выше, непосредственно действием брома на соответствующий лиганд. Аналогичные результаты наблюдались и при использовании в качестве бромирующего средства NBS. При действии брома на цинковый хелат (XLVIa, R=цикло-C₆H₁₁, R'=C₂H₅) образуется комплекс тиеноизотиазолийбромид с бромистым цинком (LVIII).

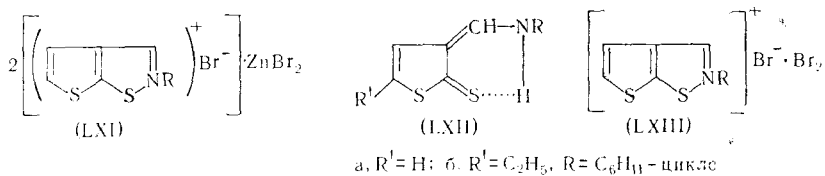
В комплексах (LVI) в отличие от (XLVI) в каждом тиофеновом кольце имеется по 2 атома водорода, потенциально способных замещаться электрофильными агентами. Следовательно, здесь можно было бы ожидать образования продуктов бромирования, если бы скорость замещения превышала скорость взаимодействия электрофильного агента с хелатным кольцом. В действительности же при действии 2 молей брома или NBS в хлороформе на никелевый хелат (LVIб) также наблюдается расщепление хелатного кольца и образуется 2-циклогексилтиено[2,3-*d*]изотиазолийбромид (LIX) в смеси с его пербромидом⁹⁷:



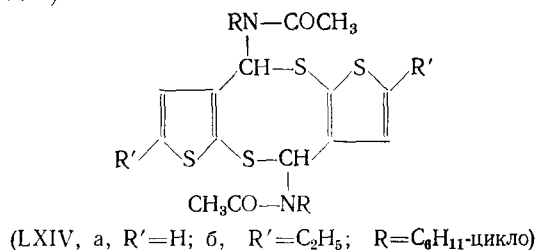
Цинковый хелат (LVIIa) реагирует с бромом аналогично никелевому, образуя комплекс (LX).

Подводя итог, можно сказать, что никелевые и цинковые хелаты как типа (XLVIa и б, R=цикло-C₆H₁₁, R'=C₂H₅), так и (LVI), в условиях бромирования бромом и NBS неустойчивы.

Исследование действия брома в хлороформе на хелат (XLVIa, R=цикло-C₆H₁₁, R'=H)⁴² показало, что, как и в случае замещенного в положении 5 гомолога атакуется прежде всего хелатное кольцо; в конечном итоге это приводит к возникновению комплекса с бромистым цинком (LXI). Такая же бициклическая система получается и при бромировании основания Шиффа (LXIIa), причем продукт реакции выделяется в виде пербромид (LXIII). Следовательно, в обоих случаях не наблюдается замещения α-атома водорода тиофенового кольца:



Наряду с бромированием изучали действие уксусного ангидрида в присутствии эфира трехфтористого бора; этот способ успешно применяли для ацетилирования ацетилацетонатов металлов⁹⁸. Однако в таких условиях ввести ацетильную группу в тиофеновое кольцо хелата (XLVIa, R=цикло-C₆H₁₁; R'=H) не удалось. В качестве конечного продукта выделено вещество, для которого на основании изучения ИК-спектров и данных восстановительной десульфуризации предложена структура дитиенодитиоцина (LXIVa); оно образуется также при действии уксусного ангидрида на (LXIIa). В тех же условиях получен гомолог соединения (LXIVa) — (LXIVб):

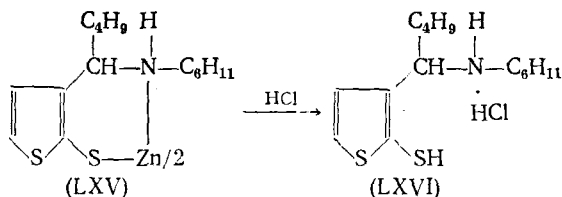


Резюмируя, можно сказать, что наличие в хелатах типа (XLVI) незамещенного α-положения не влечет за собой изменения направленности электрофильной атаки по сравнению с их замещенными аналогами. И в подобных системах преобладает процесс с участием хелатного кольца, который в конечном итоге проявляется в его распаде. Существенную роль в рассматриваемом явлении, по-видимому, играет дезактивация тиофенового цикла, но априори нельзя исключить роли геометрических параметров конденсированного хелатного кольца, которые могут влиять на его устойчивость.

Вполне очевидно, что действие металлоорганических соединений как нуклеофильных агентов, может быть направлено и на другие центры молекулы комплекса типа (XLVI). Эти хелаты в принципе могут обладать способностью к координации по тиофеновому атому серы. Такой процесс, как уже упоминалось выше, по мнению некоторых исследователей, является предварительной стадией металлирования тиофенового цикла

металлоорганическими соединениями, например *n*-бутиллитием.

В результате действия избытка бутиллития на хелат (XLVIa, R=цикло-C₆H₁₁, R'=H) получено соединение (LXV) ⁴², которое при обработке HCl дает гидрохлорид (LXVI). Возникновение (LXV) можно было бы рассматривать как пример присоединения металлоорганического соединения по азометиновой связи, присущего ароматическим и алифатическим альдимидам ⁹⁹ и пиридиновым основаниям ¹⁰⁰.



Однако, поскольку в исходном хелате атом азота координирован, составляя звено хелатного кольца, образование **LXV** происходит, вероятно, по иному механизму. Чтобы выяснить вопрос, происходит ли в какой-либо стадии реакции координация бутиллития по кольцевому атому серы было изучено взаимодействие хелата (XLVIa, R'=H) с BuLi и CO₂, но ни в одном случае карбоновая кислота не была обнаружена.

Необходимо здесь отметить, что при рассмотрении реакций хелатов типа (XLVI) не следует исключать возможности их участия в процессах в таутомерной форме (XLIX).

* * *

Авторы настоящего обзора, приступая к его составлению, имели в виду привлечь внимание к способам получения и некоторым свойствам комплексообразующих соединений, которые в известном смысле могут рассматриваться как новые. Упоминаемые в этом обзоре металл-хелаты, количество которых довольно ограничено, рассматривались скорее как производные, свидетельствующие о комплексообразующих свойствах синтезированных соединений. Вопрос об их пространственной структуре, других физических свойствах, равно как получение других хелатных соединений рассматриваемого ряда, явится предметом будущих исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Schubert, Sci. Am., **214**, 40 (1966).
2. J. P. Collman, Transition Metal Chemistry, ed. by R. L. Carlin, M. Dekker Inc., N. Y., 1966, v. 2, p. 2.
3. D. H. Busch, Record Chemical Progress, Kressge-Hooker Sci. Lib., **25**, 107 (1964).
4. M. M. Jones, Ind. Eng. Chem., **55**, 14 (1963).
5. F. P. Dwyer, D. P. Mellor, Chelating Agents and Metal chelates, Academic Press, N. Y., 1963.
6. R. W. Hay, J. Chem. Educ., **42**, 413 (1965).
7. Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон, Реакции координационных соединений переходных металлов, «Мир», М., 1970.
8. J. P. Collman, Angew. Chem., **77**, 154 (1965).
9. T. Sasaki, G. Kinoshita, K. Kanumatsu, J. Org. Chem., **33**, 680 (1968).
10. S. E. Livingstone, Quart. Revs., **19**, 386 (1965).
11. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, ЖОХ, **32**, 222 (1962).
12. E. Bourgeois, A. Abraham, Rec. trav. chim., **30**, 422 (1911).
13. T. van Hove, Bull. soc. chim. Belg., **36**, 548 (1927); **37**, 88 (1928).
14. G. B. Bachman, C. L. Carlson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2857 (1951).
15. E. A. Bartkus, E. B. Hoellling, M. B. Neuworth, J. Org. Chem., **25**, 252 (1960).

16. A. H. Herz, D. S. Tarbell, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4657 (1953).
17. E. Gebauer-Fülneegg, F. Meissner, Monatsh. Chem., **50**, 59 (1928).
18. D. S. Tarbell, D. P. Harnisch, Chem. Revs., **49**, 1—90 (1949).
19. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, ЖОХ, **29**, 2034 (1959).
20. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, Там же, **29**, 3631 (1959).
21. Я. Л. Гольдфарб, Г. П. Похил, Л. И. Беленький, ДАН, **167**, 109 (1966).
22. Я. Л. Гольдфарб, Г. П. Похил, Л. И. Беленький, ЖОХ, **37**, 2670 (1967).
23. Ф. М. Стоянович, Г. И. Горушкина, Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 387.
24. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, ЖОХ, **30**, 1012 (1960).
25. Б. П. Федоров, Ф. М. Стоянович, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2238.
26. Я. Л. Гольдфарб, В. П. Литвинов, В. И. Шведов, ЖОХ, **30**, 534 (1960).
27. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, ХГС, **1969**, 483.
28. Е. Н. Звягинцева, Л. М. Беленький, Т. А. Якушкина, Я. Л. Гольдфарб, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, **38**, 2004 (1968).
29. J. D. Roberts, D. V. Curtin, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1685 (1946).
30. H. Gilman, Org. reactions, J. Wiley and Son Inc., N. Y., 1954, v. 8, p. 258.
31. S. Gronowitz, Ark. kemi, **12**, 239 (1958).
32. H. Gilman, T. Y. Webb, J. Am. Chem. Soc., **62**, 987 (1940); **71**, 4062 (1949).
33. D. A. Schirley, B. J. Reeves, J. Organometal Chem., **16**, 1 (1969).
34. Я. Л. Гольдфарб, Г. И. Горушкина, Б. П. Федоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2021.
35. И. О. Шапиро, Л. И. Беленький, И. А. Романский, Ф. М. Стоянович, Я. Л. Гольфарб, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, **38**, 1998 (1968).
36. А. И. Шатенштейн, Е. А. Рабинович, В. А. Павлов, Там же, **34**, 3991 (1964).
37. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1696.
38. W. Fernelius, G. Watt, Chem. Revs., **20**, 195 (1937).
39. J. van Schooten, J. Knotnerus, H. Boer, P. M. Duinker, Rec. trav. Chim., **77**, 935 (1958).
40. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 701.
41. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 897.
42. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, ХГС, **1969**, 475.
43. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, Там же, **1965**, 221.
44. H. Strain, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1558 (1927).
45. Е. Гришкевич-Трохимовский, ЖРФХО, **43**, 204 (1911).
46. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, ХГС, **1970**, 1323.
47. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1801.
48. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, Там же, **1964**, 1675.
49. C. B. Wooster, J. G. Dean, J. Am. Chem. Soc., **57**, 112 (1935).
50. A. R. Pinder, H. Smith, J. Chem. Soc., **1954**, 113.
51. Я. Л. Гольдфарб, А. Э. Скорова, М. Л. Кирмалова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1426.
52. Я. Л. Гольдфарб, А. Э. Скорова, М. Л. Кирмалова, Там же, **1966**, 1421.
53. В. И. Минкин, Л. П. Олехнович, В. Е. Ниворожкин, Ю. А. Жданов, М. И. Княжанский, ЖОрХ, **6**, 348 (1970).
54. В. М. Минкин, Ю. А. Жданов, Л. П. Олехнович, В. Т. Панюшкин, В. А. Криульков, ДАН, **184**, 605 (1969).
55. Л. П. Олехнович, В. П. Курбатов, О. А. Осипов, Л. С. Минкина, В. И. Минкин, ЖОХ, **38**, 2593 (1968).
56. E. Hoyer, B. Lögren, Ztschr. Chem., **8**, 28 (1968).
57. Я. Л. Гольдфарб, Я. Л. Данюшевский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1345.
58. В. П. Литвинов, Я. Л. Гольдфарб, Там же, **1963**, 2183.
59. Я. Л. Гольдфарб, С. А. Озолин, В. П. Литвинов, ЖОХ, **37**, 2220 (1967).
60. В. С. Богданов, М. А. Калик, Я. Л. Данюшевский, Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2782.
61. В. С. Богданов, М. А. Калик, И. П. Яковлев, Я. Л. Гольдфарб, ЖОХ, **40**, 2102 (1970).
62. В. С. Богданов, Я. Л. Данюшевский, Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 675.
63. H. L. Schäfer, W. Schaffernicht, Angew. Chem., **72**, 618 (1960).
64. С. Г. Майрановский, И. А. Дьяченко, Я. Л. Гольдфарб, Электрохимия, **7**, 33 (1971).

65. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, ХГС, **1967**, 62.
66. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, Там же, **1967**, 71.
67. R. Mecke, R. Mecke, A. Lüttringhaus, *Naturforsch.*, **10b**, 367 (1955).
68. K. Koehler, W. Sandstrom, E. H. Cordes, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2413 (1964).
69. G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, Там же, **87**, 3585 (1965).
70. R. Williams, E. Billig, J. H. Waters, H. B. Gray, Там же, **88**, 43 (1966).
71. E. Gagliardi, A. Durst, *Monatsh. Chem.*, **102**, 308 (1971).
72. E. Hoyer, W. Schroth, *Chem. a. Ind.*, **1965**, 652.
73. A. E. Balch, R. H. Holm, F. Röhrscheid, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2301 (1965).
74. M. I. Backer-Hawkes, E. Billig, H. B. Gray, Там же, **88**, 4870 (1966).
75. G. N. Schrauser, H. N. Rabinowitz, Там же, **90**, 4297 (1968).
76. W. Schroth, H. Schmidt, *Ztschr. Chem.*, **4**, 270 (1964).
77. S. Gronowitz, P. Moses, *Acta chem. Scand.*, **16**, 105 (1962).
78. L. J. Pandya, B. D. Tiia, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 18.
79. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, ХГС, **1968**, 788.
80. W. E. Truce, D. P. Tate, D. N. Burdge, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2872 (1960).
81. W. E. Truce, J. J. Breiter, Там же, **84**, 1621 (1962).
82. T. Wallace, F. E. Varon, *J. Org. Chem.*, **30**, 3520 (1965).
83. В. С. Богданов, М. А. Калик, А. В. Кессених, Я. Л. Гольдфарб, ХГС, **1968**, 793.
84. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, Там же, **1971**, 178.
85. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 2260.
86. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, *Высокомолекуляр. соед.*, **2**, 1557 (1960).
87. Major C. Trompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 213 (1964).
88. И. В. Мирошниченко, Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, Г. М. Ларин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 1494.
89. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, ХГС, **1967**, 59.
90. M. M. Jones, *J. Tech. Acad. Sci.*, **38**, (3), 8790 (1963); *C. A.*, **59**, 15144g (1963).
91. K. D. Maguire, M. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 154 (1963).
92. K. D. Maguire, M. M. Jones, Там же, **84**, 2316 (1962).
93. N. K. Chawla, M. M. Jones, *Inorg. Chem.*, **3**, 1549 (1964).
94. R. W. Kluiber, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4839 (1960).
95. R. W. Kluiber, *Ам. пат.* 3014939, *C. A.*, **57**, 14708 (1962).
96. R. W. Kluiber, *J. Org. Chem.*, **33**, 1693 (1968).
97. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, ХГС, **1967**, 1022.
98. J. P. Collman, R. L. Marschall, W. L. Young, C. T. Sears, *J. Org. Chem.*, **28**, 1449 (1963).
99. J. Huet, *Bull. soc. chim. France*, **1954**, 952.
100. K. Ziegler, H. Zeiser, *Ber.*, **63**, 1847 (1930).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
Москва