

УДК 547.36 : 547.26

**ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ И МЕРКАПТАНОВ  
К СОЕДИНЕНИЯМ, СОДЕРЖАЩИМ ТРОЙНУЮ СВЯЗЬ**

***М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова***

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

|  |     |
|--|-----|
| I. Введение  | 129 |
| II. Присоединение спиртов и меркаптанов к ацетиленам                       | 129 |
| III. Присоединение спиртов и меркаптанов к ацетиленовым эфирам и тиоэфирам | 139 |
| IV. Присоединение спиртов и меркаптанов к диацетиленам                     | 144 |
| V. Стереонаправленные синтезы на основе диацетиленов и меркаптанов         | 147 |

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Реакции присоединения спиртов и меркаптанов к ацетиленам известны давно. Изучение условий протекания этих реакций привело к разработке способа винилирования спиртов и меркаптанов и к получению виниловых эфиров и тиоэфиров. В качестве винилирующего агента были применены, кроме ацетиленов, различные его монозамещенные соединения.

В последние годы появилось значительное количество исследований по взаимодействию диацетиленов с различными соединениями, содержащими подвижный водород, в том числе со спиртами и меркаптанами, приведшие к синтезу этийнилвиниловых и бутадиеновых эфиров и тиоэфиров.

Возрастающий интерес к диацетилену химиков-органиков объясняется тем, что диацетилен образуется как побочный продукт при получении ацетиленов термокрекингом природного газа, поэтому вопрос об использовании его как нового исходного — один из актуальных вопросов синтетической химии. Имеющийся в литературе материал по присоединению спиртов и меркаптанов к соединениям, содержащим тройную связь, до настоящего времени не был обобщен, что создает известные затруднения при знакомстве с исследованиями в области производных ацетиленов и особенно диацетиленов. Нам казалось свое временным обобщить исследования, посвященные реакциям присоединения спиртов и меркаптанов к ацетиленам, диацетиленам и некоторым их замещенным.

**II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ И МЕРКАПТАНОВ К АЦЕТИЛЕНАМ**

**1. Присоединение спиртов к ацетилену**

Изучая изомеризацию замещенных ацетиленов при нагревании в присутствии спиртовой щелочи, Фаворский<sup>1</sup> показал, что спирты присоединяются к замещенным ацетиленам, образуя простые виниловые эфиры. На основе этой реакции был разработан способ синтеза простых виниловых эфиров путем винилирования спиртов ацетиленом<sup>2, 3</sup>.

В настоящее время этот способ является основным промышленным способом производства разнообразных виниловых эфиров в СССР. Реакция винилирования спиртов ацетиленом осуществляется в автоклаве под давлением, при повышенных температурах, в присутствии сильно щелочных катализаторов. За последние годы эта реакция распространена на разнообразные спирты, фенолы, нафтолы и другие соединения, содержащие подвижный водород<sup>3, 4</sup>.

Необходимо отметить, что некоторые исследователи<sup>4</sup> при винилировании спиртов и фенолов применяли ацетилен, разбавленный азотом, что, по их мнению, предотвращало неизбежность взрывов и не мешало основной реакции. Однако Шостаковский с сотрудниками<sup>3</sup> показали, что разбавление ацетиlena азотом не обязательно, а во многих случаях приводит к замедлению реакции и необходимости повышения температуры, что вызывает побочные вторичные процессы.

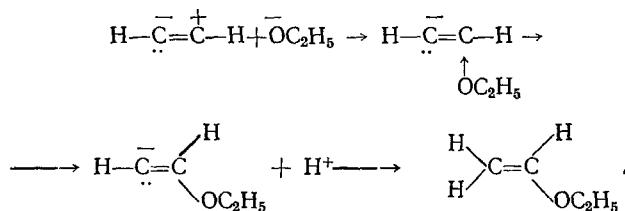
Скорость винилирования существенно зависит от строения исходного спирта. Холли<sup>5</sup> нашел, что она резко падает от первичного к третичному спирту. Например, при винилировании вторичных и третичных спиртов следует применять алкоголяты калия, а не щелочь, которая приводит к осмолению продуктов.

Винилирование фенолов, крезолов и нафтоллов протекает в более жестких условиях, чем винилирование алифатических спиртов: требуется большее количество щелочи, присутствие воды и более высокая температура, что, по-видимому, связано с кислотными свойствами фенолов. Ализарин, например, имеет ярко выраженные кислотные свойства и в обычных условиях не винилируется<sup>6</sup>.

Были найдены оптимальные условия получения с хорошим выходом винилфенилового, -циклогексилового, - $\beta$ -декалилового и - $\beta$ -нафтилового эфиров<sup>7-9</sup>. Для винилирования фенолов необходимо присутствие большого количества воды, которая предотвращает термополимеризацию образующихся виниловых эфиров<sup>8</sup> и способствует образованию арилоксидных ионов, повышающих скорость винилирования<sup>10</sup>. О роли воды как фактора, способствующего ионизации фенолов при их винилировании, высказались также Бан, Ямamoto и Оцука<sup>11</sup>, подтвердившие, что эта реакция зависит от концентрации иона ( $C_6H_5O^-$ ).

Эти авторы<sup>11</sup> подробно исследовали pH среды, необходимой для винилирования фенолов, крезолов, *p*-нитрофенола в водных растворах в присутствии щелочей. Было замечено, что природа щелочного агента не влияет на скорость реакции при сохранении оптимального pH среды; в отсутствие щелочи реакция не идет. На основании этого они, а также Реппе<sup>4</sup> и Миллер<sup>10, 12</sup> считают реакцию винилирования спиртов реакцией нуклеофильного присоединения.

Мюллер<sup>13</sup>, принимая во внимание электрофильную активность тройной связи, изображает механизм реакции следующим образом:



Из исследований последних лет, посвященных изучению кинетики винилирования различных спиртов ацетиленом в присутствии алкоголятов металлов, следует отметить работы японских авторов<sup>14, 15</sup>, в ко-

торых предложен механизм этой реакции, включающий образование промежуточного комплекса из спирта, алкоголята и ацетилена с последующим распадом его и выделением KOH в условиях реакции. Однако о природе этих комплексов авторы не высказывают никаких соображений.

## 2. Присоединение меркаптанов к ацетилену

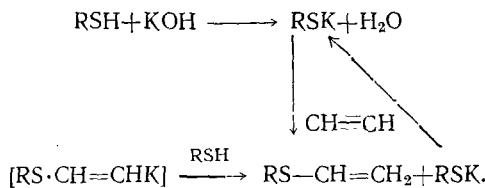
Синтезы на основе ацетиlena и меркаптанов впервые были описаны Реппе<sup>7, 16</sup> в ряде патентов. Он показал, что алифатические, ароматические, гидроароматические меркаптаны вступают в реакцию винилирования в условиях, подобных винилированию спиртов и фенолов; при этом образуются соответствующие виниловые тиоэфиры, выделяемые с хорошими выходами<sup>17</sup>:



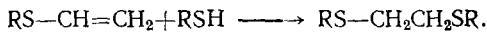
Так, тиофенол в присутствии бутанола и твердого KOH с ацетиленом, разбавленным азотом 2:1, при 160° в течение 12 часов почти количественно образует винилтиофениловый эфир.

При винилировании меркаптанов, как и в случае спиртов, Реппе применял азот, который, по мнению Шостаковского, Прилежаевой и Уваровой<sup>18-23</sup>, затрудняет реакцию.

Взаимодействие меркаптанов с ацетиленом, по мнению Реппе<sup>4</sup>, проходит по следующей схеме:



В дальнейшем реакция меркаптанов с ацетиленом подробно была изучена Шостаковским и сотрудниками<sup>18-24</sup>, которые нашли оптимальные условия получения винилсульфидов различного строения. Авторы обнаружили, что условия этой реакции зависят от строения исходного меркаптана, а также изучили влияние температуры, концентрации катализатора и различных растворителей и разбавителей на ее протекание. Особое внимание при этом было обращено на подавление вторичной реакции между образующимися тиовиниловым эфиром и меркаптаном, который в условиях реакции присоединяется против правила Марковникова:

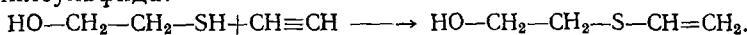


Эти авторы показали<sup>21</sup>, что хороший выход винилсульфида может быть получен в присутствии избытка ацетиlena, а в качестве растворителей они рекомендовали применять диоксан<sup>20</sup>, метиловый, бутиловый спирты, формали<sup>25</sup> и др. Кроме того, Шнейдер<sup>26</sup> использовал для получения виниловых тиоэфиров водные растворы слабых оснований.

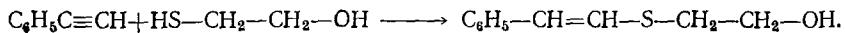
Спирты могут применяться в качестве растворителей при синтезе тиовиниловых эфиров ввиду того, что меркаптаны более активны в условиях реакции винилирования.

Большая активность тиольной группы, по сравнению с гидроксильной, в реакции винилирования хорошо иллюстрируется взаимодействием

вием монотиоэтиленгликоля с ацетиленом<sup>22</sup>. Это взаимодействие проекает только по тиольной группе и приводит к образованию  $\beta$ -окси-этилвинилсульфида:

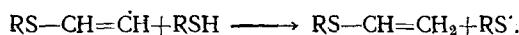


Фенилацетилен реагирует с меркаптоэтанолом в присутствии катализитических количеств щелочи экзотермически и тоже по тиольной группе<sup>27</sup>:



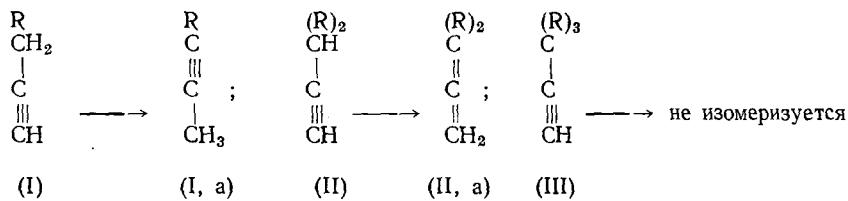
Из сопоставления данных об условиях реакции присоединения спиртов и меркаптанов к ацетилену следует, что эти реакции протекают в общем в аналогичных условиях. Однако для меркаптанов взаимодействие с ацетиленом не ограничивается стадией присоединения одной молекулы меркаптана, в результате чего в реакционной смеси всегда имеются в значительном количестве 1,2-алкилтиоэтаны.

В последнее время было опубликовано сообщение<sup>28</sup> о возможности проведения реакции ацетилена с меркаптанами в присутствии инициаторов свободно-радикальных реакций при 130° и небольшом давлении 13—17 атм в автоклаве. Предполагается, что тиоалкильный или тиоарильный радикал  $\text{RS}^{\cdot}$  присоединяется к молекуле ацетилена с образованием нового радикала с двойной связью,  $\text{RS}-\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$ . Этот радикал стабилизируется взаимодействием с молекулой меркаптана, при котором освобождается тиоалкильный радикал и т. д.:

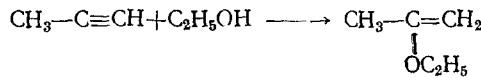


### 3. Присоединение спиртов к замещенным ацетиленам

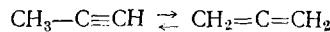
Впервые присоединение спиртов к замещенным ацетиленам было изучено Фаворским<sup>1</sup> и описано в серии его работ, посвященных вопросу о механизме изомеризации в ряду углеводородов. Изучая реакцию различных замещенных ацетиленов (I), (II), (III) со спиртовым раствором щелочи, Фаворский нашел, что монозамещенные ацетилены (I) изомеризуются при этом в двузамещенные ацетилены (I, a), (II) — в аллены (II, a), а ацетилен с третичным радикалом (III) не изомеризуется в этих условиях.



Фаворский<sup>1</sup> нашел также, что при взаимодействии метилацетилен со спиртовым раствором едкого кали образуется этилизопропениловый эфир:



и отметил, что в данном случае имеет место изомеризация метилацетиlena в аллен по уравнению:



Шостаковский, Грачева и Кульбовская<sup>29-34</sup> подробно изучили условия реакции метилацетилены с другими спиртами и фенолами, уделив особое внимание равновесию между метилацетиленом и алленом. Ими было проведено специальное исследование поведения аллена в условиях изучаемой реакции, в результате чего было обнаружено, что аллен, не содержащий следов метилацетилены, при 200° с 50%-ным раствором едкого кали почти полностью изомеризуется в метилацетилен, который был выделен в виде ацетилинида. Известно<sup>35</sup> также, что это равновесие при 200° сдвинуто в сторону метилацетилены на 90%.

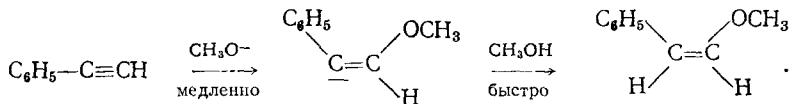
На основании этого и своих экспериментов упомянутые авторы<sup>29</sup> показали, что эти температурные условия наиболее благоприятны для синтеза изопропениловых эфиров из спиртов и метилацетилены. Кроме того, авторы нашли, что для винилирования можно применять также аллен или смесь его с метилацетиленом. Применяя разнообразные спирты и фенолы, они синтезировали различные  $\alpha$ -замещенные виниловые эфиры<sup>30-33</sup> и отметили, что реакция спиртов с метилацетиленом протекает в более жестких условиях, чем с ацетиленом.

Особенно интересными оказались реакции присоединения спиртов к замещенным ацетиленам, содержащим электроноакцепторные заместители<sup>36</sup>.

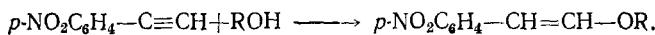
В отличие от алкилзамещенных ацетиленов типа метилацетилены, в данном случае аллокси-группа спирта присоединяется к  $\beta$ -углеродному атому замещенного ацетилены. Так, фенилацетилен легко взаимодействует с различными спиртами в присутствии щелочи при 130–140°, образуя соответствующие  $\beta$ -аллокси-стиролы, выделяемые с хорошим выходом<sup>10, 12, 37, 38</sup>:



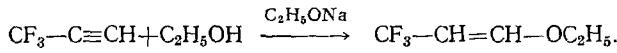
По мнению Миллера<sup>12</sup>, эта реакция также имеет ионный нуклеофильный характер и может протекать стереонаправленно с образованием *цис*-изомера:



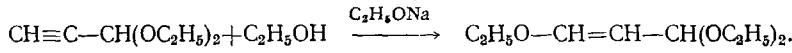
Еще более активно присоединяют спирты по этой схеме нитрозамещенные фенилацетилены<sup>39</sup>:



Другим замещенным ацетиленом, относящимся к рассматриваемому типу, является трифторметилацетилен, экзотермически реагирующий с этиловым спиртом в щелочной среде<sup>36</sup>:

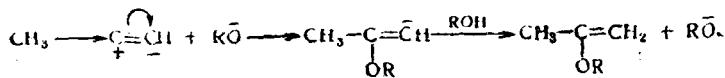


Подобным же образом спирт присоединяется к ацеталю пропаргилового альдегида по тройной связи<sup>40</sup>:

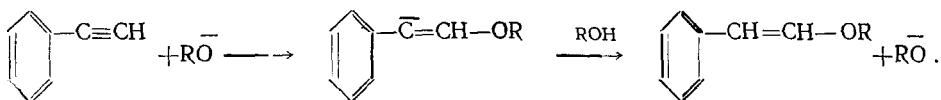


Наличие в молекуле ацетилены заместителя вызывает поляризацию тройной связи, направление которой зависит от электронного характера этого заместителя. Электронодонорные заместители вызывают такое

смещение электронов, которое приводит к поляризации молекулы ацетилена, определяющей присоединение алcoxильного иона к  $\alpha$ -атому углерода<sup>29</sup>:

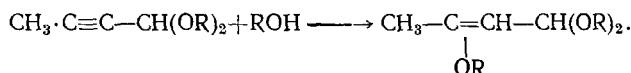


Электроноакцепторные заместители вызывают поляризацию тройной связи, противоположную предыдущей; в результате алcoxийон присоединяется к  $\beta$ -атому углерода:

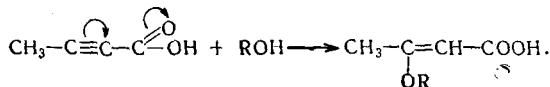


Все вышесказанное касалось присоединения спиртов к монозамещенным ацетиленам, т. е. к ацетиленам, имеющим подвижный атом водорода. Однако известно, что присоединение спиртов может происходить и к дизамещенным ацетиленам, у которых нет подвижного атома водорода, например к тетроловой кислоте и ацеталиям тетролового альдегида спирт присоединяется в щелочной среде с образованием непредельной кислоты<sup>41</sup>.

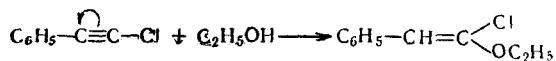
В щелочной или кислой среде в присутствии  $\text{HgSO}_4$  дибутилацеталь тетролового альдегида присоединяет молекулу спирта с образованием непредельного эфиро-ацетала:



Механизм этой реакции, по-видимому, аналогичен механизму нуклеофильного присоединения спиртов к монозамещенным ацетиленам. Тетроловая кислота содержит карбоксильную группу, снижающую электронную плотность тройной углерод-углеродной связи, что создает возможность присоединения молекулы спирта в этих условиях. Поляризации тройной связи в этом направлении способствует наличие метильной группы:



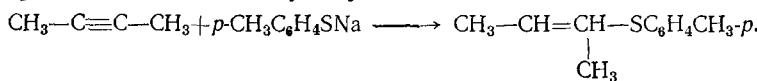
По этой же причине отсутствие подвижного ацетиленового водорода у 1-хлор-2-фенилацетиlena не мешает присоединению спирта в щелочной среде, что приводит к образованию  $\beta$ -хлор- $\beta$ -этоксистирола<sup>42</sup>:



Однако присоединение к тройной связи зависит не только от электронного характера заместителей, стоящих по соседству. На эту реакцию оказывает большое влияние природа присоединяющегося реагента

Сильные нуклеофильные реагенты, например меркаптаны, в щелочной среде могут присоединяться к дизамещенным ацетиленам, не имею-

шим электроакцепторных заместителей. Натриевая соль *p*-тиокрезола легко присоединяется к 2-бутину<sup>43</sup>:

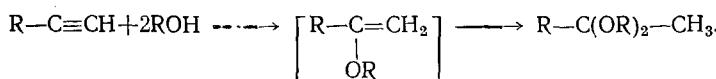


Скорость присоединения к ацетиленовой связи зависит от нуклеофильности атакующего иона<sup>44</sup>, которая уменьшается в ряду<sup>45</sup>:

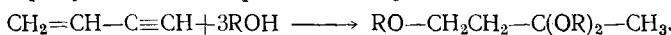


Мы описали реакции присоединения к различным замещенным ацетиленам в присутствии щелочных катализаторов. Эти реакции были также исследованы в условиях кислотного катализа.

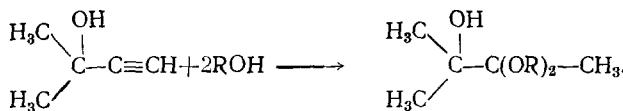
В работах Ньюланда<sup>46</sup> было показано, что первичные спирты нормального строения под влиянием трехфтористого бора и окиси ртути гладко присоединяются к ацетиленовым углеводородам и образуют кетали, выделяемые с высоким выходом:



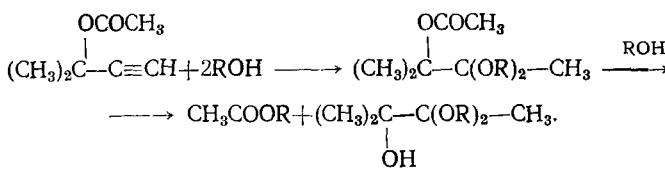
К винилацетилену в этих условиях присоединяются три молекулы спирта и образуются 1,3,3-триалкоксибутаны<sup>47</sup>:



Эти реакции протекают через стадию образования  $\alpha$ -замещенных виниловых эфиров, которых авторы не выделяли. Назаров<sup>48</sup> подробно изучил и описал реакцию присоединения спиртов жирного ряда к третичному ацетиленовому спирту — диметилэтилкарбинолу. Это присоединение идет гладко с образованием кетала диметилацетилкарбинола с выходом 60—80% и также протекает через стадию образования  $\alpha$ -замещенного винилового эфира:

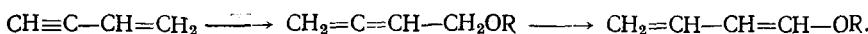


При действии метанола в присутствии  $\text{BF}_3$  и  $\text{HgO}$  на ацетат диметил этинилкарбинола последний присоединяет три молекулы метанола и количественно превращается в метилацетат и кеталь диметилацетилкарбинола. Реакция проходит в две стадии:

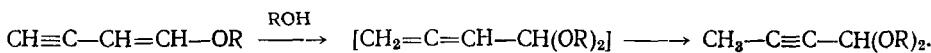


Среди рассматриваемых соединений, содержащих тройную связь, винилацетилен занимает особое место ввиду того, что его кратные связи находятся в сильном сопряжении, что, по мнению А. А. Петрова<sup>49</sup>, в значительной степени определяет направление реакций присоединения. В обстоятельном обзоре, посвященном винилацетилену и его гомологам, реакцию со спиртами автор трактует как реакцию присоединения.

нения к сопряженной винилацетиленовой системе. В присутствии алкоголята калия при обычном давлении спирты присоединяются в 1,4-положение с образованием, в результате последующей аллен-1,3-диеновой изомеризации,  $\alpha$ -алкоксибутадиенов<sup>49, 50</sup>:



Этинилвиниловые эфиры при нагревании в присутствии щелочи присоединяют молекулу спирта, образуя ацетали бутин-2-аля-4<sup>51-53</sup>:



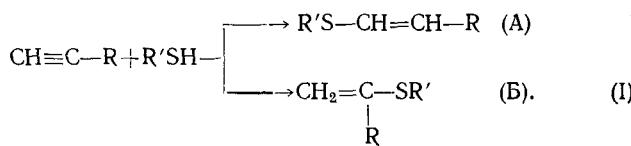
По-видимому, присоединение спирта и в данном случае происходит в положение 1,4-, подобно присоединению к винилацетилену.

#### 4. Присоединение меркаптанов к замещенным ацетиленам

Подробное изучение реакций присоединения меркаптанов к замещенным ацетиленам относится главным образом к последнему десятилетию. Среди исследований этой реакции значительное место занимают работы Труса и сотрудников<sup>43, 54, 55</sup>, изучавших взаимодействие меркаптанов с различными замещенными ацетиленами. Кроме практического значения (эта реакция послужила основой для разработки метода синтеза разнообразных непредельных тиоэфиров), она также представляла большой теоретический интерес. Она дала возможность изучить изменение характера тройной связи в зависимости от природы заместителей в ацетилене и влияние радикала в присоединяющемся меркаптане, а также влияние механизма реакции на ее направление.

Кроме того, изучение стереохимии присоединения меркаптанов к замещенным ацетиленам позволило Трусу и сотрудникам найти условия стереонаправленности этой реакции, подметить некоторые ее закономерности и сформулировать так называемое «правило транс-нуклеофильного присоединения», имеющее общий для замещенных ацетиленов характер<sup>55</sup>.

В зависимости от условий реакции, присоединение меркаптанов к замещенным ацетиленам может протекать различно и приводить к образованию  $\alpha$ - или  $\beta$ -замещенных тиовиниловых эфиров:



В работах Труса и сотрудников<sup>43, 54-60</sup> было показано, что взаимодействие с меркаптанами ацетиленов, содержащих заместители, относящиеся к группе электроноакцепторов, приводит к образованию  $\beta$ -замещенных тиовиниловых эфиров, выделенных авторами с хорошими выходами:



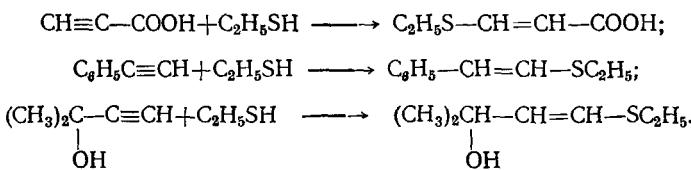
где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{Cl}$ ;  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{COC}_6\text{H}_5$ ;  $\text{COC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{COOH}$ ;  $\text{R}' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; мезитил.

Это взаимодействие протекает при кипячении щелочного спиртового раствора ацетиlena и меркаптана в течение 15—23 часов. Авторы нашли, что в некоторых случаях эта реакция может протекать по двум

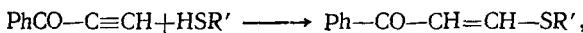
направлениям: А и Б, например, в случае бутилацетилена и *p*-тиокрезола<sup>56</sup>.

Другие авторы изучили свободнорадикальное присоединение меркаптанов к замещенным ацетиленам с электроноакцепторными группами и убедились, что оно также приводит к  $\beta$ -замещенным виниловым эфирам. Так, Колер и Поттер<sup>61</sup> нашли, что тиокрезол экзотермически реагирует с фенилацетиленом и образует 1-фенил-2-тиокрезилэтен, выделенный авторами с количественным выходом.

Бломквист<sup>62</sup> показал, что в присутствии перекиси бензоила и при облучении УФ-светом этилмеркаптан с фенилацетиленом, пропиоловой кислотой и метилбутинолом образует  $\beta$ -замещенные виниловые эфиры:



К замещенным ацетиленам с электроноакцепторными группами можно отнести также ацетиленовые кетоны<sup>63</sup>, которые количественно присоединяют меркаптаны с образованием  $\beta$ -замещенных виниловых эфиров:



где  $\text{R}' = \text{Ph}; \text{C}_2\text{H}_5$ .

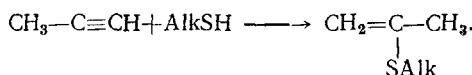
Шостаковский, Грачева, Лаба и другие<sup>64</sup> изучили присоединение меркаптанов к трет.-бутилацетилену в присутствии щелочи. Оказалось, что эта реакция также приводит к получению  $\beta$ -замещенных винилсульфидов:



где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_3\text{H}_7; \text{C}_4\text{H}_9$ . По мнению авторов, такое течение реакции можно объяснить наличием пространственных затруднений, вызванных трет.-бутильной группой ацетиленена или радикальным протеканием процесса, так как реакцию проводили в автоклаве в присутствии кислорода воздуха.

Присоединение меркаптанов к ацетиленам, имеющим электроно-донарные заместители, ведет к образованию  $\alpha$ -замещенных виниловых тиоэфиров, подобно присоединению спиртов<sup>29</sup> к этим ацетиленам.

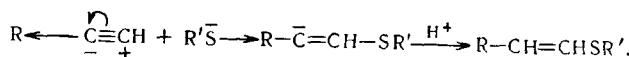
Шостаковский, Грачева и Кульбовская<sup>65-66</sup> изучали условия взаимодействия метилацетиленена и меркаптанов в щелочной среде и нашли, что с алкилтиолами оно протекает с образованием изопропенилалкилсульфида как главного продукта реакции:



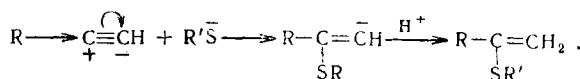
Что касается присоединения тиофенола к метилацетилену, то в этих условиях оно приводит к образованию двух соединений по уравнению (А) и (Б) — изопропенил- и пропенилфенилсульфидов.

Авторам<sup>66</sup> не удалось подавить реакцию (А) даже в присутствии гидрохинона в реакционной среде. На основе этой реакции они разработали способ синтеза изопропенилалкил(арил)сульфидов (температура 120—170° в зависимости от меркаптана, повышенное давление и щелочная среда).

Можно считать, что активация тройной связи при этом происходит в результате смещения электронов в сторону электронодонорного заместителя, что облегчает нуклеофильную атаку тройной связи:

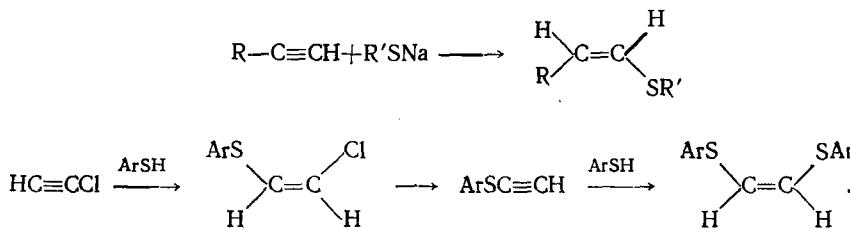


В случае электроноакцепторного заместителя, смещение электронов направлено в противоположную сторону, что приводит к образованию  $\alpha$ -замещенных тиовиниловых эфиров:

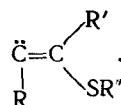


Те же авторы<sup>43, 54-60</sup> и Монтанари<sup>67-69</sup> изучали стереохимию присоединения меркаптанов к ацетиленам, содержащим различные отрицательные группы.

На примере присоединения меркаптанов к фенилацетилену, бутину-2, хлорацетилену, *p*-толилмезитилмеркаптоацетилену авторы<sup>43, 44, 55</sup> убедились в том, что это присоединение протекает с образованием *цис*-изомеров (с выходом 73—79 %).

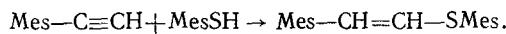


На основании подробного изучения условий этой реакции Трус и сотрудники<sup>43, 54, 57</sup> сделали вывод о том, что реакция меркаптанов с монозамещенными ацетиленами, содержащими электроотрицательные группы, в ионных условиях протекает стереонаправленно и следует правилу *транс*-нуклеофильного присоединения. Это присоединение, по мнению авторов<sup>43, 57</sup>, идет через стадию образования промежуточного карбаниона



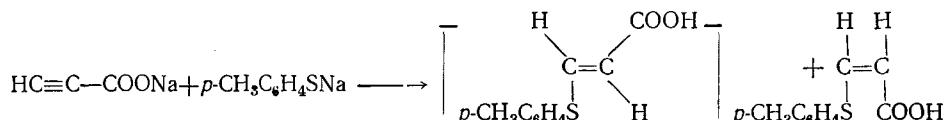
Сопоставляя данные исследований, Трус<sup>57</sup> делает вывод о том, что образование *цис*-продуктов является результатом как электронного, так и стерического факторов.

Попытка нарушить правило *транс*-нуклеофильного присоединения введением громоздкой мезитильной группы в ацетилен и присоединения к нему мезитилмеркаптана в щелочной среде не удалась<sup>57</sup>. В результате был выделен *цис*-1-мезитил-2-(мезитил-меркапто)-этен как главный продукт реакции:

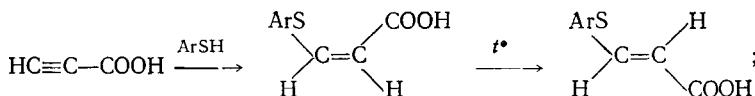


Авторы<sup>54-57</sup> считали, что им удалось найти частичное исключение из правила нуклеофильного присоединения, которое они наблюдали

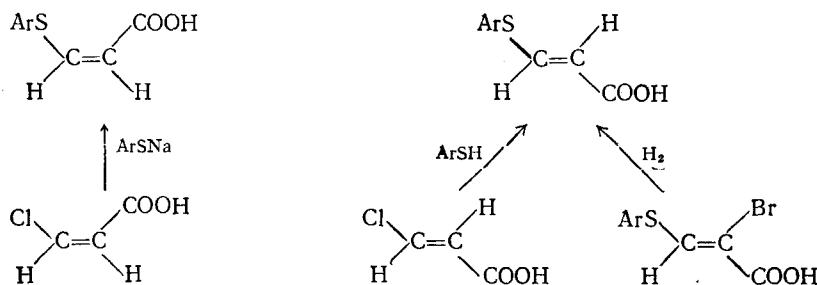
при присоединении *p*-тиокрезола к натрийпропиолату; однако Монтанери и сотрудники<sup>67-69</sup> доказали ошибочность этих выводов:



Впервые *цис*- и *транс*- $\beta$ -арилмеркаптоакриловые кислоты были приготовлены итальянскими учеными<sup>67-69</sup> различными способами: при взаимодействии тиофенола с пропиоловой кислотой:



нуклеофильным замещением галогена меркаптанами в *цис*- и *транс*- $\beta$ -хлоракриловых кислотах, а также восстановлением *транс*-кислоты:



Строение полученных изомеров было подтверждено данными ИК-спектров, восстановлением, изомеризацией, изучением ядерного магнитного резонанса, а также исследованием аналогичных *цис*- и *транс*-изомеров кислот, полученных из соответствующих хлоракриловых кислот.

На основании изучения реакционной способности тройной связи ацетиленов, содержащих отрицательно заряженные группы в реакциях нуклеофильного присоединения, Трус с сотрудниками<sup>58</sup> расположили заместители в следующем порядке:

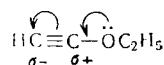


### III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ И МЕРКАПТАНОВ К АЦЕТИЛЕНОВЫМ ЭФИРАМ И ТИОЭФИРАМ

Ацетиленовые эфиры и тиоэфиры общей формулы  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{OR}(\text{SR})$  можно рассматривать как монозамещенные ацетилены. Реакционную способность тройной связи в этих соединениях интересно изучить в зависимости от природы гетероатома и радикала.

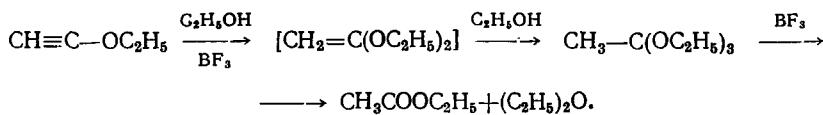
#### 1. Присоединение спиртов к ацетиленовым эфирам и тиоэфирам

Выше говорилось о влиянии природы заместителей, находящихся по соседству с кратной связью, на поляризацию последней и связанное с этим направление реакции этой связи. Направление поляризации в ацетиленовых эфирах можно изобразить следующим образом:

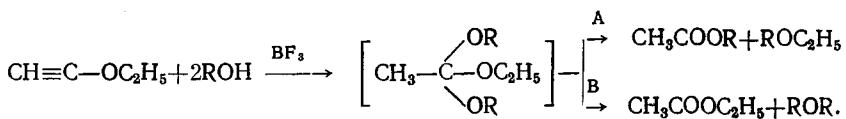


Аренс с сотрудниками<sup>70</sup>, изучая поведение ацетиленовых эфиров и тиоэфиров в реакциях электрофильного и нуклеофильного присоединения, именно с этой точки зрения интерпретирует механизм изучаемого взаимодействия.

Исследуя реакцию присоединения спиртов и фенолов к этоксиэтину, Аренс нашел, что эта реакция значительно облегчается присутствием  $\text{BF}_3$  в реакционной смеси<sup>70-72</sup>. Аренс представляет присоединение этилового спирта к этоксиэтину следующим образом:

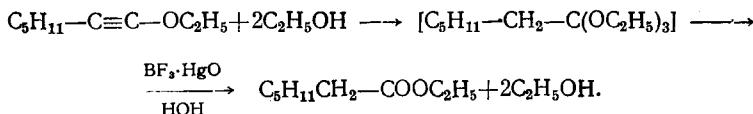


Если в этой реакции вместо этилового спирта применять другие спирты, то образуется смешанный орто-эфир, который может распадаться на молекулы сложного и простого эфиров, содержащих различные радикалы, по схеме:

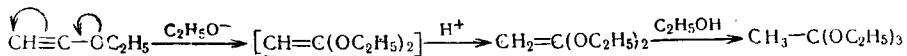


Так как главными конечными продуктами являются ацетат и этиловый эфир взятого спирта (или фенола), то авторы считают направление А основным направлением реакции.

Было изучено также присоединение спирта к этоксигептину в присутствии трехфтористого бора и окиси ртути. Эта реакция протекает при комнатной температуре и приводит к образованию этилгептилата<sup>73</sup>:



В более ранних работах<sup>72, 74</sup> было показано, что спирты могут присоединяться к этоксиэтину и под влиянием алкоголятов этих спиртов. Однако реакция в этом случае протекает медленнее, чем под влиянием кислых реагентов, и завершается образованием орто-эфира, который в условиях щелочного катализа не разлагается:

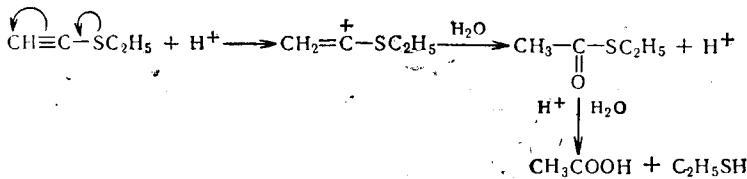


В свете вышесказанного, Аренс<sup>70</sup> рассматривает присоединение спирта к этоксиэтину под влиянием алкоголятов как реакцию нуклеофильного присоединения аллокси-иона к  $\alpha$ -углеродному атому эфира, после чего происходит отрыв и присоединение протона. Завершающей стадией является присоединение еще одной молекулы спирта.

Электронодонорные свойства этокси-групп в ацетиленовых эфирах проявляются и в реакциях электрофильного присоединения. Например, при взаимодействии минеральных кислот и воды с этоксиэтином<sup>70, 74, 75</sup> гидратация ацетиленовых эфиров может происходить под влиянием кислых и щелочных катализаторов. Присоединение воды к этоксиэтину, катализируемое основаниями, Аренс<sup>75</sup> рассматривает как нуклеофильное присоединение.

Из приведенных работ следует, что реакции нуклеофильного и электрофильного присоединения ацетиленовых эфиров протекают легче под влиянием кислых катализаторов и обусловлены электронодонорными свойствами OR-группы.

Совершенно по-другому ведет себя этилтиоэтин в реакциях электрофильного и нуклеофильного присоединения к тройной связи. Так, в противоположность очень быстрой гидратации этоксиэтина в присутствии кислоты, с этилтиоэтином эта реакция проходит очень медленно, и для полного превращения необходимо продолжительное кипячение<sup>70</sup>, причем продуктами реакции являются уксусная кислота и меркаптан:



Основываясь на теоретических рассуждениях Ингольда<sup>76</sup>, Аренс<sup>70</sup> объясняет это тем, что «конъюгационное смещение» электронов RS-группы в этилтиоэтине направлено в ту же сторону, как у этоксиэтана, но значительно меньше, поэтому и гидратация происходит труднее.

В противоположность электрофильным реакциям с этилтиоэтином, ни одно из нуклеофильных присоединений и даже реакция со спиртами, как указывает Аренс<sup>75</sup>, не вызывает поляризацию тройной связи, характерную для этоксиэтина. Нуклеофильные группы всегда присоединяются к  $\beta$ -углеродному атому этилтиоэтина, что свидетельствует о наличии такой поляризации этилтиоэтина<sup>70, 75</sup>:



Присоединение спиртов и фенолов к этилтиоэфирам протекает в присутствии алкоголятов<sup>77, 78</sup>. Этот процесс идет также медленно. Этилтиоэтин с этилатом натрия при кипячении смеси в течение 7 часов в токе азота образует *цис*- и *транс*-1,2-замещенные этины с хорошим выходом<sup>77</sup>:



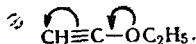
Присоединение этилата натрия к этилтиопропину происходит при нагревании смеси до  $140^{\circ}$  в течение 24 часов, при этом получается  $\beta$ -аддукт также с хорошим выходом<sup>78</sup>:



На основании экспериментальных данных, Фольгер и Аренс сделали вывод о двойственном влиянии алкилтио-групп на поляризацию соседней тройной связи за счет способности серы легко приспособливаться к электронным требованиям приближающейся группы. Такое поведение алкилтио-группы и, следовательно, влияние ее на поляризацию соседней тройной связи, вызвано способностью серы в алкилтио-группе расширять свой октет валентных электронов до децета или отдавать их<sup>70</sup>.

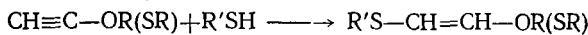
Таким образом, в противоположность алкилтио-группам, которые способны быть как электронодонорами, так и электроноакцепторами

в молекулах ацетиленовых эфиров, алcoxси-группы в рассмотренных реакциях проявляют только электронодонорные свойства, вызывая единственную поляризацию молекулы:



## 2. Присоединение меркаптанов к ацетиленовым эфирам и тиоэфирам

Взаимодействие меркаптанов с ацетиленовыми эфирами и тиоэфирами происходит в свободнорадикальных условиях и приводит к образованию  $\beta$ -замещенных продуктов<sup>70, 75</sup>:



Как показал Аренс с сотрудниками<sup>79</sup>, меркаптаны легко присоединяются к этокси- и этилтиоэтинам при небольшом нагревании смеси. Механизм этого присоединения, по представлению Аренса<sup>70</sup>, включает образование промежуточного радикала  $C_2H_5S-CH=C-OC_2H_5(SC_2H_5)$ , а ориентация молекулы в процессе реакции определяется приближающейся группой  $SC_2H_5$  и относительной устойчивостью образовавшегося радикала.

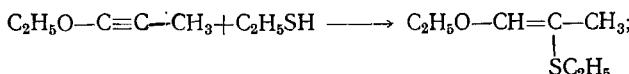
Реакция этилмеркаптана с этокси- и этилтиоэтином приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-замещенных этенов. Из опыта, проведенного в условиях, исключающих изомеризацию, был получен один *цис*-изомер, который при перегонке переходил в *транс*-изомер. На основании проведенных опытов, авторы<sup>79</sup> делают вывод, что реакция присоединения этилмеркаптана к ацетиленовым эфирам и тиоэфирам про текает стереонаправленно, в соответствии с «правилом *транс*-присоединения».

Все попытки провести эту реакцию в ионных условиях в присутствии добавок, ингибирующих свободнорадикальную реакцию, не привели к цели. Свободнорадикальное присоединение идет и в случае взаимодействия этоксизтина с 1-пропилмеркаптаном, тиофенолом и тиокрезолом.

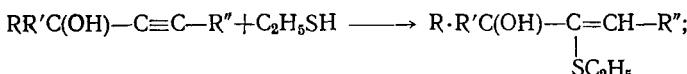
Подобным образом взаимодействуют с меркаптанами и дизамещенные ацетилены. Во всех случаях RS-группа присоединяется к  $\beta$ -углеродному атому эфира или тиоэфира<sup>75</sup> по схеме:



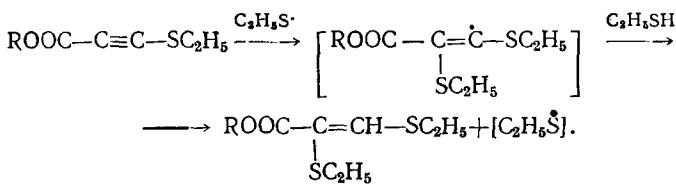
Присоединение меркаптанов к дизамещенным ацетиленам происходит медленно, при длительном кипячении смеси и, кроме того, необходимо присутствие свободнорадикальных инициаторов. К группе описываемых реакций следует отнести взаимодействие этоксипропина с этилмеркаптаном:



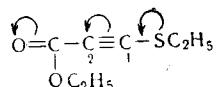
реакцию этокси- и (этилтио)-этинилкарбинолов<sup>29</sup> с этилмеркаптаном:



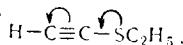
где  $R'' = OC_2H_5$  или  $SC_2H_5$ , а также реакцию сложного эфира этилтио-пропиоловой кислоты с этилмеркаптаном<sup>80</sup>:



Более медленное протекание рассматриваемых реакций с замещенными ацетиленовыми эфирами, по сравнению с аналогичными реакциями незамещенных ацетиленовых эфиров и тиоэфиров<sup>75</sup>, становится понятным при рассмотрении поляризации их молекул. Боннема и Аренс<sup>80</sup> считают, что замедление реакции замещенных эфиров связано с уменьшением электронной плотности у второго углеродного атома, вызваным оттягиванием электронов карбонильной группой:

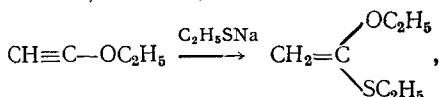


У незамещенных ацетиленовых тиоэфиров электронная плотность, благодаря свободной паре электронов атома серы, сосредотачивается у второго атома углерода, что способствует образованию новой связи:



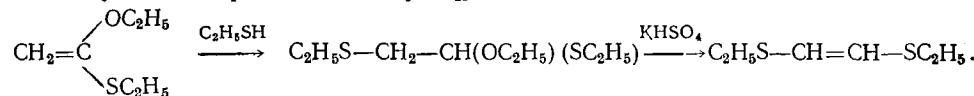
В одной из последних работ Аренсу и сотрудникам<sup>70</sup> удалось осуществить нуклеофильное присоединение натрийэтилтиолата к этоксиэтину. Известно<sup>75</sup>, что этокси-группа в реакциях нуклеофильного и электрофильного присоединения проявляет электронодонорные свойства. При взаимодействии этоксиэтина с первичными и вторичными аминами, со спиртами, с водой и др. нуклеофильная группа всегда присоединяется к  $\beta$ -углеродному атому этоксиэтена.

В соответствии с этим Алкема и Аренсу<sup>79</sup> удалось присоединить этилмеркаптид (нуклеофильный реагент) к этоксиэтину в жидком амиаке. Авторы нашли, что в этих условиях взаимодействие приводит к образованию также 1,1-замещенного этена:



т. е. этилтио-группа присоединяется к  $\beta$ -углеродному атому в соответствии с другими реакциями нуклеофильного присоединения. И в данном случае алcoxси-группа ацетиленового эфира проявляет также присущие ей электронодонорные свойства.

Строение полученного продукта авторы доказали весьма убедительно при помощи ИК-спектров, гидролиза, присоединения меркаптана и последующей обработкой бисульфатом калия:



Эти результаты опровергают заключение Труса<sup>55, 60</sup> о том, что нуклеофильное присоединение меркаптанов к ацетиленовым соединениям происходит с образованием 1,2-замещенных этенов. Попытки Аренса<sup>79</sup> выделить полученные Трусом при этой реакции этены не привели к положительным результатам.

Из сказанного следует, что свободнорадикальное присоединение меркаптанов к ацетиленовым эфирам и тиоэфирам приводит к образованию  $\beta$ -замещенных тиоэфиров. В ионных условиях оно протекает стереонаправленно, в соответствии с «правилом транс-присоединения», что приводит к *цис*-изомерам этенов. В очень мягких условиях удается осуществить нуклеофильное присоединение меркаптана к ацетиленовым эфирам и получить  $\alpha$ -замещенные тиоэфиры.

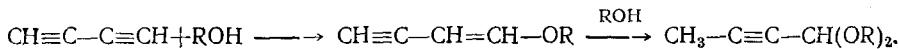
#### IV. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ И МЕРКАПТАНОВ К ДИАЦЕТИЛЕНАМ

##### 1. Присоединение спиртов к диацетилену

Впервые о возможности присоединения спиртов к диацетилену было сообщено в патенте<sup>81</sup>, взятом на способ получения этинилвиниловых эфиров по этой реакции. Затем Франк<sup>51, 52</sup> и Герберт<sup>82</sup> получили этинилвинилметиловый эфир и изучили некоторые его свойства. Эти работы послужили началом развития химии непредельных эфиров, получаемых путем присоединения спиртов к диацетилену.

Систематическое и подробное исследование этой реакции, начиная с 1956 г.<sup>53, 83</sup>, проводится в лаборатории виниловых соединений ИОХ АН СССР. В эту реакцию были вовлечены алифатические, гидроароматические и ароматические спирты и другие соединения, содержащие подвижный водород: меркаптаны<sup>83-92</sup>, амины<sup>93-95</sup>, лактамы<sup>96</sup> и др.

Взаимодействие диацетиленса со спиртами происходит в присутствии щелочных катализаторов уже при пропускании диацетиленса в спирт при нагревании до 60—110° (в зависимости от спирта) и приводит к образованию этинилвиниловых эфиров и ацеталей бутиналя:



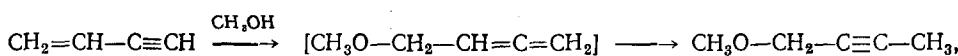
Шостаковским, Богдановой и Красильниковой<sup>53</sup> было установлено, что эта реакция является ступенчатой и что выход этинилвинилового эфира и ацетала зависит от исходного соотношения реагирующих веществ, природы спирта, количества катализатора и главным образом от температуры реакции. Так, при нагревании до 100—110° присоединяется только одна молекула спирта и образуется этинилвиниловый эфир; при нагревании смеси до 130° и выше к этинилвиниловому эфиру присоединяется вторая молекула спирта, что приводит к ацеталю тетролового альдегида.

В дальнейшем<sup>86, 88</sup> эта реакция была распространена на другие спирты: бензиловый, фениловый, и были получены соответствующие этинилвиниловые эфиры. Имеется патентная заявка<sup>81</sup> на получение этинилвинилового эфира из фенола и диацетиленса, однако неоднократные попытки<sup>86</sup> воспроизвести описанный в патенте способ не привели к положительным результатам, что ставит под сомнение эту заявку.

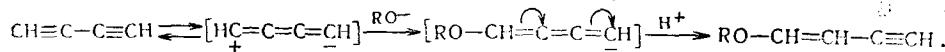
При рассмотрении механизма реакций присоединения к диацетилену молекулу последнего можно рассматривать двояко: как сопряженную систему тройных связей или как молекулу замещенного ацетилена, в котором одна этинильная группа по отношению к другой, в условиях этой реакции, является электроноакцепторным заместителем.

Ньюланд и Больман рассматривали молекулы винилацетиленса и диацетиленса, исходя из первой концепции, что, по-видимому, справедливо по отношению к реакциям присоединения спиртов.

Основываясь на предположении Ньюланда<sup>47</sup> об образовании промежуточной алленовой структуры при присоединении метанола к винилацетиленсу:



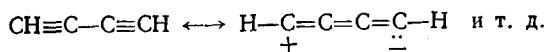
Больман<sup>97, 98</sup> предложил следующий механизм взаимодействия диацетилен с метанолом:



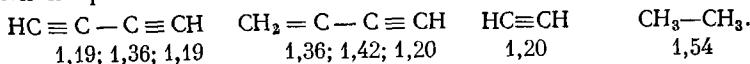
Благодаря воздействию алкоголята возникает промежуточное полярное соединение с кумулированной системой двойных связей, к которому присоединяется алкокси-группа. Образовавшийся сложный анион после присоединения к нему протона и последующей изомеризации превращается в молекулу этинилвинилового эфира.

Больман<sup>98</sup> нашел также, что образование алленовой структуры облегчается с увеличением числа тройных связей, что ускоряет присоединение спирта. Показательно в этом отношении сравнение условий, при которых взаимодействуют со спиртами ацетилен и диацетилен. Реакция винилирования спиртов ацетиленом требует нагревания до 140—160° и повышенного давления<sup>3</sup>, в то время как присоединение тех же спиртов к диацетилену происходит при 60—125° и нормальном давлении<sup>53</sup>.

Образование промежуточного соединения с кумулированной системой двойных связей Больман<sup>97, 98</sup> объясняет тенденцией π-электронов тройных связей взаимодействовать друг с другом, что приводит к равномерному распределению этих электронов по всей системе, которое можно выразить следующей схемой<sup>13</sup>:



Результаты физических исследований подтверждают это. При рассмотрении расстояний C—C; C=C и C≡C-связей в молекулах диацетилены, винилацетилены и ацетилены видно, что происходит некоторое сокращение расстояний для простых C—C-связей, заключенных между двойными и тройными связями<sup>13</sup>:



Сокращение расстояний в простых C—C-связях указывает на то, что в этих молекулах появляется частичная двоесвязность. Однако сходство с олефиновыми соединениями весьма условно потому, что чистые кумулированные полиены в равных условиях не присоединяют спиртов. Например, алифатические кумулированные пентаены не реагируют со спиртом<sup>97</sup>. Известно также, что система тройной связи более реакционноспособна по отношению к нуклеофильным реагентам (спирт, вода, амины), чем двойная связь, в то время как в отношении электрофильных реагентов (галоиды, надкислоты, озон) двойная связь более реакционноспособна, чем тройная<sup>13</sup>.

## 2. Присоединение спиртов к замещенным диацетиленам

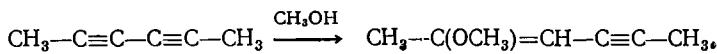
Заместители в диацетилене оказывают большое влияние на реакционную способность его молекулы и направление реакции.

Монозамещенные диацетилены в реакциях присоединения спиртов более реакционноспособны, чем дизамещенные.

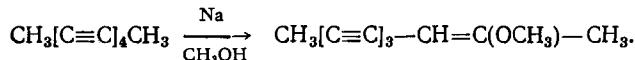
Как показал Гербертс<sup>99, 100</sup>, присоединение метанола к метил- или этилдиацетилену протекает при нагревании смеси в присутствии NaOH:



Диметилдиацетилен в условиях присоединения спиртов к диацетилену почти не реагирует. Для того чтобы вызвать это взаимодействие, требуются еще более жесткие условия, чем в случае алкилдиацетиленов: нагревание смеси в бомбе под давлением в течение 14 часов при  $120^\circ$ <sup>97</sup>:



Это обстоятельство подтверждает приведенный Больманом механизм реакции. По его мнению, электронодонорные метильные группы затрудняют образование промежуточной структуры с кумулированной системой двойных связей и, следовательно, тормозят присоединение спирта. Однако влияние заместителей уменьшается с увеличением количества тройных связей. Так, к диметилтриацетилену метанол присоединяется значительно легче, чем к диметилдиацетилену, а к диметилтетраацетилену при простом кипячении смеси в колбе с обратным ходильником в течение 2 часов<sup>97</sup>:

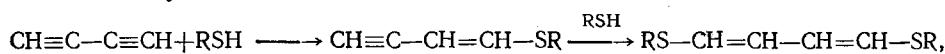


Из существующего материала о реакциях полинов<sup>98</sup> следует, что ответственность за легкость протекания нуклеофильных реакций несет атом, стоящий в конце молекулы с наведенным электроположительным зарядом.

### 3. Присоединение меркаптанов к диацетилену

До 1958 г.<sup>85</sup> имелось лишь патентное указание на возможность получения этинилвинилового тиоэфира как единственного продукта реакции диацетилена с бутил- и бензилмеркаптанами под влиянием щелочей<sup>84</sup>.

Взаимодействие диацетилена с меркаптанами протекает ступенчато, по следующей схеме:



и приводит к образованию этинилвиниловых тиоэфиров и диалкил(арил)тиобутадиенов-1,3.

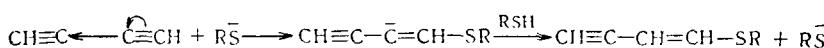
Взаимодействие диацетилена с меркаптанами начинается при смешении исходных веществ в присутствии щелочи и разбавителя при комнатной температуре и сопровождается саморазогреванием реакционной смеси. При пропускании газообразного диацетилена в смесь меркаптана и спиртовой щелочи требуется нагревание до  $50-55^\circ$ . С этил- и изопропилмеркаптаном последний способ проведения синтеза удобнее, так как реакция протекает более спокойно, без подскока температуры.

Температура  $50-55^\circ$  оптимальна для образования этинилвинилтиоэтилового и изопропилового эфиров и  $35-40^\circ$  для этинилтиофенилового эфира. Присоединение первой молекулы меркаптана к диацетилену приводит к образованию этинилвинилового тиоэфира, а присоединение второй молекулы меркаптана — к образованию 1,4-диалкил(арил)тиобутадиенов-1,3. Как мы убедились, обе стадии имеют свои оптимальные условия, обеспечивающие максимальный выход конечного продукта, и могут протекать самостоятельно.

В тех случаях, когда стремятся получить этинилвиниловый тиоэфир, для повышения его выхода и подавления второй стадии реакции следует применять растворители. Ввиду того что реакция диацетиленена с

меркаптанами идет значительно легче, чем со спиртами, в качестве разбавителей в реакции диацетилен с меркаптанами можно использовать спирты, водород гидроксильной группы которых в этих условиях не затрагивается. Особенно пригодным для этой цели оказался метанол<sup>90</sup>. Из других растворителей применялся диоксан<sup>85</sup>. Взаимодействие диацетилен с меркаптанами происходит энергично, с саморазогреванием, только в присутствии щелочи. Присутствие динитрила азоизомасляной кислоты или только нагревание реакционной смеси почти не вызывает инициирования реакции, и выход этиниловинилового тиоэфира в этих условиях не превышает 10%. На основании этого можно сделать вывод, что присоединение первой молекулы меркаптана к диацетилену протекает по ионному механизму.

Под влиянием щелочи образуются алкил(арил)тио-ионы, вызывающие смещение электронов в молекуле диацетилен, что облегчает нуклеофильное присоединение этих ионов к углеродному атому, имеющему наименьшую электронную плотность:



Реакция присоединения меркаптанов к диацетилену в ионных условиях стереоспецифична. Подобно другим ионным реакциям присоединения нуклеофильных реагентов, эта реакция также следует «правилу транс-нуклеофильного присоединения» и приводит к *цис*-изомерам<sup>89, 92, 95</sup>.

Присоединение второй молекулы меркаптана протекает в более жестких условиях. Эта реакция не ускоряется каталитическими количествами щелочных катализаторов, а требует нагревания и присутствия свободнорадикальных инициаторов (перекиси бензоила, динитрила, азоизомасляной кислоты) и тормозится антиоксидантами<sup>91</sup> (гидроиноном, триэтаноламином, SO<sub>2</sub>), т. е. имеет характер свободнорадикального присоединения.

При рассмотрении механизма реакции присоединения меркаптанов к диацетилену молекулу последнего следует рассматривать как молекулу монозамещенного ацетиlena. На основании литературных и экспериментальных данных можно сказать, что присоединение меркаптанов к диацетилену происходит аналогично присоединению к ацетиленам, содержащим электроноакцепторные заместители<sup>43, 44, 55, 68</sup>, при котором присоединение происходит в положение 1,2 к тройной связи.

## V. СТЕРЕОНАПРАВЛЕННЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛЕНА И МЕРКАПТАНОВ

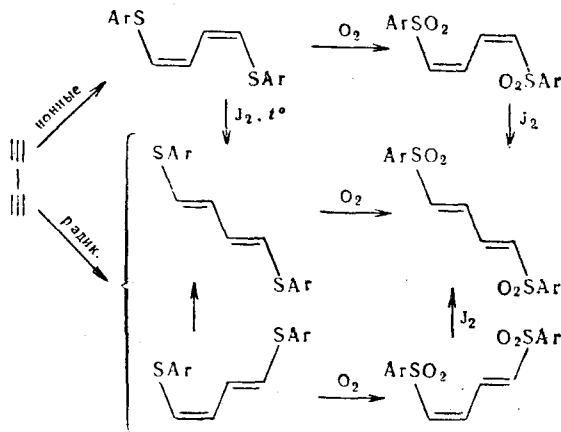
Вопрос о стереохимии реакций присоединения меркаптанов к диацетилену мало освещен в литературе. Изучение условий взаимодействия диацетилен с меркаптанами и аминами, проводимое в лаборатории виниловых соединений<sup>89, 92, 95</sup>, показало, что присоединение первой молекулы меркаптана или амина к диацетилену является ионной реакцией, а присоединение второй молекулы имеет характер свободнорадикального взаимодействия. Тщательное исследование продуктов этого взаимодействия убедило авторов в том, что оно протекает стереонаправленно, в зависимости от механизма реакции.

На примерах присоединения различных меркаптанов к диацетилену<sup>89, 92</sup> было найдено, что в ионных условиях возможно осуществить стереоспецифический синтез *цис-цис*-1,4-бис-(алкил- или арилтио)-бутадиенов-1,3, а в условиях свободнорадикального присоединения или в

смешанных условиях при этом получается смесь всех трех изомеров, содержание которых зависит от температуры реакции.

Для доказательства геометрической конфигурации получающихся стереоизомеров в случае бутилмеркаптана реакционную смесь подвергали окислению и образовавшиеся сульфоны был разделены дробной кристаллизацией, приведшей к выделению трех изомеров<sup>92</sup>. В случае фенилмеркаптана, ввиду того, что получающиеся бис(фенилтио)бутадиены — кристаллические продукты, *цик-цик-изомер* был выделен непосредственно из реакционной смеси, а два других изомера оказалось возможным выделить после окисления их смеси до сульфонов<sup>89</sup>. Соответствующая геометрическая конфигурация была приписана выделенным стереоизомерам бисалкил- и арилтиобутадиенов на основании физических свойств и изомерных превращений.

Изомерные превращения 1,4-бис(арилтио)бутадиенов-1,3 и их сульфонов показаны на схеме:



Была изучена также стереохимия реакции присоединения к диацетилену алкиламинов. Шостаковский, Чекулаева и Кондратьева<sup>95</sup> нашли, что присоединение к диацетилену одной молекулы диэтиламина в ионных условиях протекает стереоизбирательно и приводит к образованию *цик-диэтиламинобутенина*, а бутиламин с диацетиленом образует диаддукт с *цик-цик-конфигурацией*. Анализ литературных и экспериментальных данных позволяет сказать, что при исследовании стереохимии реакций присоединения меркаптанов и аминов к диацетилену молекулу последнего следует рассматривать не как сопряженную систему кратных связей, а как молекулу монозамещенного ацетилена<sup>90, 92, 95</sup>.

Следовательно, взаимодействие диацетилена с меркаптанами состоит в присоединении двух молекул меркаптана к обеим ацетиленовым связям, подобно присоединению к моно- и дизамещенным ацетиленам, т. е. по правилу «*транс*-нуклеофильного присоединения», и в ионных условиях протекает стереонаправленно, с образованием соответствующих *цик-цик-изомеров*.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский. Избранные труды, Изд. АН СССР, 1961.
2. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖХХ, 13, 1 (1943).
3. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР. М., 1952.
4. W. Reppe, Lieb. Ann., 601, 86 (1956).
5. E. D. Holly, J. Org. Chem., 24, 1752 (1959).

6. J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, *Acetylene and Carbon monoxide chemistry*, 1949, стр. 305.
7. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 339.
8. М. Ф. Шостаковский, А. В. Калабина, А. Д. Дариев, Сб. статей по общей химии, т. II, 1953, стр. 1297.
9. М. Ф. Шостаковский, Б. М. Михантьев, В. А. Нетерман, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 484.
10. S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 78, 6091 (1956).
11. M. Wan, J. Yamamoto, S. Otsuka, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect., 77, 176 (1956); РЖХим., 1957, 65998.
12. S. I. Miller, G. Shkarpenko, J. Am. Chem. Soc., 77, 5038 (1955).
13. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, М., ИЛ, 1960, стр. 569.
14. F. Nagasawa, K. Matsuzawa, J. Chem. Soc., Japan, Industr. Chem. Sect., 61, 28 (1958); РЖХим., 1959, 8120.
15. S. Otsuka, Y. Matsui, S. Murahashi, J. Chem. Soc., Japan, Pure chem. Sect., 80, 1153 (1959); РЖХим., 1960, 92226.
16. W. Reppe, *Acetylene Chemistry*, New York, Ch. A. Meyer, P. B. Report, 1949, 18852-s.
17. W. Reppe, F. Nicolai, C., 1, 642 (1936).
18. Н. И. Уварова, Кандидатская диссертация, М., ИОХ АН СССР, 1953.
19. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Синтезы органических соединений, сб. 2, Изд. АН СССР, 1952.
20. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 526.
21. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Там же, 1955, 154, 906.
22. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Там же, 1958, 1245.
23. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Там же, 1958, 1250.
24. А. Х. Хоменко, Там же, 1951, 280.
25. J. J. Nedwick, J. R. Snyder, Ам. пат. 2930815 (1960); C. A., 54, 15245 (1960).
26. H. J. Schneider, Ам. пат. 2910480 (1949); C. A., 54, 2361 (1960).
27. H. J. Schneider, J. J. Vagnell, J. Org. Chem., 26, 1984 (1961).
28. J. C. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 79, 5314 (1957).
29. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, Усп. химии, 30, 493 (1961).
30. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, 23, 1153, 1320 (1953).
31. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, 27, 355 (1957).
32. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, 28, 1253 (1958).
33. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, 29, 1546 (1959).
34. Е. П. Грачева, В. И. Лаба, Н. К. Кульбовская, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 33, 2493 (1963).
35. Д. А. Франк-Каменецкий, В. Г. Маркович, ЖОХ, 12, 619 (1942).
36. A. L. Неппе, M. Nager, J. Am. Chem. Soc., 74, 650 (1952).
37. J. V. Nef, Lieb. Ann., 308, 264, 318 (1899).
38. С. Монгей, Bull. Soc. Chim. France, [3] 31, 526 (1904).
39. S. J. Cristol, A. Begoon, W. P. Nott, P. S. Ramey, J. Am. Chem. Soc., 76, 4558 (1954).
40. L. Claisen, Ber., 36, 3664 (1903).
41. L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1945, 385.
42. C. Dufraisse, R. Chaus, Bull. Soc. chim. France [4], 39, 905 (1926).
43. W. E. Truse, J. A. Simms, M. M. Boudakian, J. Am. Chem. Soc., 78, 695 (1956).
44. W. E. Truse, R. Kassinger, Там же, 80, 1916 (1958).
45. J. F. Bunnell, R. E. Zahler, Chem. Revs., 49, 273 (1951).
46. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 80, 892 (1936).
47. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland, Там же, 56, 1786 (1934).
48. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 196.
49. А. А. Петров, Усп. химии, 29, 1049 (1960).
50. A. Treibs, Angew. Chem., 60, 289 (1948).
51. W. Franke, K. Seeman, Герм. пат. 871006 (1942); C., 125, 8444 (1954).
52. W. Franke, R. Kraft, D. Tietjen, H. Weber, Ber., 86, 793 (1953).
53. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН, 114, 1250 (1957).
54. W. E. Truse, W. Bannister, B. Grotew, H. Klein, R. Kruse, A. Levy, E. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 82, 3799 (1960).

55. W. E. Truce, *Organic sulfur compounds*, Ed. N. Kharasch, v. 1, 112—120 (1961).
56. W. E. Truce, J. A. Simms, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2756 (1956).
57. W. E. Truce, R. F. Heine, *Там же*, **79**, 1770 (1957).
58. W. E. Truce, R. F. Heine, *Там же*, **79**, 5311 (1957).
59. W. E. Truce, D. L. Goldhamer, R. B. Kigure, *Там же*, **81**, 4931, 5372 (1959).
60. W. E. Truce, D. L. Goldhamer, *Там же*, **81**, 5795, 5798 (1959).
61. E. P. Kohler, H. Potter, *Там же*, **57**, 1316 (1935).
62. A. F. Blomquist, J. Wolinsky, *J. Org. Chem.*, **1958**, 551.
63. K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 945.
64. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, В. И. Лаба, Л. М. Якушина, *ЖОХ*, **32**, 709 (1962).
65. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, *ЖОХ*, **30**, 383 (1960).
66. Н. К. Кульбовская, Е. П. Грачева, М. Ф. Шостаковский, *ЖОХ*, **30**, 81 (1960).
67. F. Montanari, A. Negrini, *Gazz. chim. ital.*, **87**, 1073 (1957).
68. F. Montanari, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 18.
69. F. Montanari, A. Negrini, *Gazz. chim. ital.*, **87**, 1102 (1957).
70. H. C. Volger, J. F. Arends, *Rec. trav. chim. Pays-Bas.*, **77**, 1170 (1958).
71. T. L. Jacobs, R. Cramer, J. E. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 223 (1942).
72. Th. R. Rix, J. F. Arends, *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.*, **56**, 364 (1953).
73. J. Ficini, *Bull. Soc. chim. France*, **1954**, 1367.
74. А. Е. Фаворский, М. Н. Щукина, *ЖОХ*, **15**, 394 (1945).
75. J. F. Arends, *Advances in Organic chemistry* Interscience Publishers, New York, **11**, 117—212 (1960).
76. К. К. Ингольд, *Механизм реакций и строение органических соединений*. ИЛ, М., 1959.
77. H. C. Volger, J. F. Arends, *Rec. trav. chim. Pays-Bas.*, **76**, 847, 969 (1957).
78. H. J. Voornstra, L. Brandsma, A. M. Wiegman, J. F. Arends, *Там же*, **78**, 252 (1959).
79. H. J. Alkema, J. F. Arends, *Там же*, **79**, 1257 (1960).
80. J. Воппема, J. F. Arends, *Там же*, **79**, 1138 (1960).
81. А. Аегхайн, R. Stadler, Герм. пат. 601822 (1932); С., 1, 2255 (1935).
82. Th. Herbergs, *Ber.*, **85**, 475 (1952).
83. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, *Усп. химии*, **28**, 1052 (1959).
84. W. Franke, K. Weissbach, W. Dietrich, H. Weber, Пат. ФРГ 859307 (1952); С., **125**, 2928 (1954).
85. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова, *ДАН*, **120**, 301 (1958).
86. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, *ДАН*, **124**, 107 (1959).
87. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Н. С. Андреев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 1282.
88. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, *Там же*, **1961**, 908.
89. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова, *ДАН*, **136**, 595 (1961).
90. И. И. Гусейнов, Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, *ЖОХ*, **29**, 3223 (1959).
91. Е. Н. Прилежаева, И. И. Гусейнов, Б. В. Лопатин, М. Ф. Шостаковский, *ЖОХ*, **29**, 3227 (1959).
92. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, Тр. по химии и хим. технологиям, в. I (г. Горький); *ЖОХ*, **31**, 2487 (1961).
93. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, *ЖОХ*, **30**, 75 (1960).
94. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, *ЖОХ*, **30**, 3179 (1960).
95. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Б. В. Лопатин, *ДАН*, **135**, 101 (1960).
96. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Л. Колодкин, *ДАН*, **134**, 102 (1960).
97. F. Bohlmann, H. G. Viehe, *Ber.*, **88**, 1017 (1955).
98. F. Bohlmann, *Ber.*, **89**, 1281 (1956).
99. Th. Herbergs, *Ber.*, **93**, 762 (1960).
100. Th. Herbergs, *Ber.*, **92**, 541 (1958).