

УДК 547.255.61 : 547.314.2,13

**АЦЕТИЛЕНИДЫ МЕДИ И СЕРЕБРА В ОРГАНИЧЕСКОМ
СИНТЕЗЕ*****А. М. Сладков и Л. Ю. Ухин***

Обзор реакций ацетиленидов меди, серебра и золота с галоидами, галоидными арилами, непредельными галоидными соединениями, солями диазония, хлорангидридами органических кислот, металлоорганическими соединениями. Приведены данные по строению ацетиленидов меди и серебра и их физическим свойствам. Рассмотрены механизмы реакций ацетиленидов меди с вышеперечисленными типами соединений и механизм реакции окислительной конденсации ацетиленов. Свойства ацетиленидов меди и серебра сравниваются со свойствами цианидов этих металлов.

Библиография — 127 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1750
II. Ацетилениды ацетилена	1751
III. Строение ацетиленидов	1755
IV. Химические свойства ацетиленидов	1756

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1955 г. Брауде, рассматривая успехи, достигнутые в металлоорганическом синтезе, отметил два важнейших этапа — открытие магниорганических соединений Гриньяром и развитие Циглером химии литийорганических соединений. Примерно через 25 лет после открытия литийорганических соединений, Циглером были исследованы и введены в практику металлоорганического синтеза органические соединения алюминия.

И сейчас эти три класса элементоорганических соединений в металлоорганическом синтезе имеют важнейшее значение. Вместе с тем, непрекращающиеся поиски в области реакций других элементоорганических соединений свидетельствуют о том, что для решения многих частных и некоторых общих задач синтетической органической химии потребовалось применение органических соединений других элементов.

Уже в 1959 г. на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии А. Н. Несмеянов отметил, что интенсивные исследования последнего десятилетия позволили ввести в практику органического синтеза почти все известные типы элементоорганических соединений; элементоорганическая химия, которая выделилась как самостоятельная область органической химии, вновь объединяется с ней уже на другом, более современном уровне.

Создается впечатление, что в настоящее время происходит накопление экспериментального материала и его обобщение в области реакций и свойств многих элементоорганических соединений. Следует ожидать, что развитие химии некоторых таких соединений приведет к возникновению нового этапа в развитии металлоорганического синтеза.

Среди таких соединений обращают на себя внимание органические соединения меди. Исследование реакций арильных и алкильных соединений меди показало возможность их применения в органическом синтезе. Однако наибольший интерес представляют этинические соединения меди, вследствие своей относительной стабильности и перспектив применения. Можно считать, что ацетилениды меди уже получили «права гражданства» в органическом синтезе. Недавно реакция окислительной конденсации ацетиленов была рассмотрена в нескольких обширных обзорах. Опубликованные в последние годы сведения о некоторых реакциях ацетиленидов меди дают возможность судить о большом интересе к этим соединениям. По-видимому, ацетилениды бис-ацетиленовых производных предоставляют уникальную возможность синтеза индивидуальных полиинов и полимеров, цепи которых состоят из сопряженных углерод-углеродных группировок с тройными связями.

В связи с этим нам представляется своевременным обобщение данных по синтезу, строению и реакциям ацетиленидов меди и серебра.

II. АЦЕТИЛЕНИДЫ АЦЕТИЛЕНА

Первые сведения об ацетилениде меди были опубликованы Бетгером¹ в 1859 г. При пропускании светильного газа через аммиачный раствор полухлористой меди им было замечено образование киноварно-красного осадка, взрывчатого в сухом состоянии. Некоторые реакции ацетиленида меди позволили автору предположить, что им было получено вещество, содержащее медь, углерод и очень мало водорода. В частности, было найдено, что при действии цианистого калия и соляной кислоты осадок разлагается с выделением газообразного углеводорода, горящего сильно коптящим пламенем. Аналогичные соединения были получены с солями одновалентных серебра и золота. Через год Бертло² очистил полученный из ацетиленида меди углеводород, исследовал его и назвал ацетиленом.

С момента открытия ацетиленидов начинается их интенсивное изучение. Выяснение состава и строения ацетиленидов становится темой ряда исследований, однако сразу же возникает множество противоречий как в результатах опытов, так и в их трактовке. Подробный обзор работ конца XIX и начала XX века дан в монографии³. Представляется целесообразным в настоящем обзоре уделить основное внимание последним работам в этой области, привлекая более старые работы, главным образом как иллюстративный материал.

Из методов получения ацетиленидов меди, в том числе и в аналитических целях, наибольшее распространение получил метод, разработанный Илосваем⁴. Он предложил хорошо сохраняющиеся реактивы, приготовленные восстановлением солянокислым гидроксиламином аммиачных растворов хлорида, сульфата или нитрата Cu^{2+} .

Кайзер⁵ показал, что ацетиленид меди, в отличие от ацетиленида серебра, всегда содержит некоторое количество элементарного углерода и объяснил его образование окислительным действием кислорода воздуха. Наиболее чистый образец ацетиленида меди был получен им при реакции ацетилена с гидроокисью меди (CuOH), суспендированной в воде. Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с формулой Cu_2C_2 для ацетиленида меди и Ag_2C_2 — для ацетиленида серебра.

Клемент и Кёдерман-Гросс⁶, получившие ацетиленид меди в отсутствие кислорода, считают, что из аммиачных растворов вначале выпадает невзрывчатый красный ацетиленид состава $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который на воздухе, частично окисляясь и теряя воду, переходит в чрезвычайно

взрывчатый ацетиленид черного цвета. Брамельд, Кларк и Сейфанг⁷ получали ацетилениды из различных солей Cu^+ в щелочной и кислой среде в атмосфере азота. Ацетилениды, полученные в аммиачной среде из Cu_2Cl_2 и высушенные в вакууме над H_2SO_4 и P_2O_5 , показали отношение C/Cu в пределах 0,94—1,2 в зависимости от щелочности аммиачного раствора.

В обстоятельной работе Истербука и Эрскина⁸ отмечено, что небольшие вариации в методе приготовления отражаются на составе ацетиленидов. Существенное влияние оказывают время пропускания (или скорость тока) ацетилена, возможность окисления. Даже сухой ацетиленид медленно изменяется при хранении на воздухе с нормальной влажностью, причем образуется $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и углеродистое вещество. Авторы⁸ нашли, что ацетиленид меди, полученной пропусканием ацетилена в аммиачный раствор соли Cu^+ , содержит в среднем 91—93% ацетиленидов эмпирической формулы $(\text{Cu}_2\text{C}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4—6% $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и 3—5% углеродистого вещества. При повышенных скоростях тока ацетилена содержание углеродистого вещества увеличивается до 5—6%, а содержание $\text{Cu}(\text{OH})_2$ падает.

Перечисленные выше исследования проведены с ацетиленидами, полученными в щелочных растворах. Это сравнительно простой случай, где в основе процесса всегда лежит замещение ацетиленового водорода металлом. Гораздо более сложные реакции ацетилена с солями меди и серебра, протекающие в нейтральных и кислых средах.

Первые указания на образование нерастворимых ацетиленовых соединений в разбавленных нейтральных водных растворах Cu_2Cl_2 имеются в работе Берто⁹. Из нейтрального раствора нитрата серебра Шевастон¹⁰ получил ацетиленид $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot \text{AgNO}_3$. Пропускание ацетилена в подкисленный водный или спиртовый раствор полухлористой меди привело к образованию бесцветных кристаллов, состав которых был близок к формуле $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ¹¹. Шевастон выделил и более сложные соединения: белое $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$ и желтое $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ ¹².

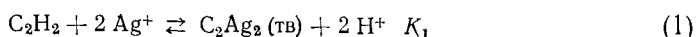
Маншо с сотр.^{13, 14} установил, что при обработке солянокислого раствора полухлористой меди ацетиленом вначале образуется прозрачный раствор продукта присоединения, который затем переходит с выделением части ацетилена в фиолетовый осадок состава $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{CuCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Различные авторы описали большое число соединений, выделенных из нейтральных и кислых растворов солей серебра, однако предлагаемые для некоторых из них формулы (например, $4\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 86\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 13\text{C}_2\text{H}_2$ ¹⁵) вызывают сомнение в индивидуальности продуктов.

Разнообразие, а зачастую и противоречие данных о составе и строении ацетиленидов отражают сложность работы с этими веществами. Взрывчатость и низкая растворимость часто не позволяют использовать обычные методы очистки. В то же время образующиеся объемистые осадки могут адсорбировать и прочно удерживать на поверхности различные примеси. Чувствительность ацетиленидов к действию окислителей, а также возможность конверсии образующихся соединений в присутствии избытка одного из реагентов создают дополнительные трудности для исследователя. Все это, по-видимому, приводило к тому, что в ряде случаев смеси описывали как индивидуальные вещества, а адсорбированные примеси включали в состав ацетиленидов.

В связи с этим заслуживает особого внимания серия работ Вестиня с сотр.^{16—24}, в которых авторы рассматривают ацетиленовые соединения серебра и меди как аналоги малорастворимых неорганических солей и определяют условия образования и существования различных соединений путем измерения равновесий. В большинстве случаев это оказалось возможным. Например, исходя из уравнения образования ацетиленидов

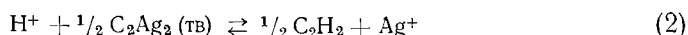
серебра



Можно записать выражение для константы равновесия:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{C}_2\text{H}_2] \cdot [\text{Ag}^+]}$$

Если уравнение (1) представить в виде



то

$$K = \frac{[\text{Ag}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{K_1};$$

Отсюда

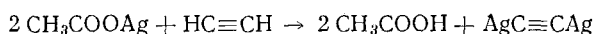
$$\lg K = \lg [\text{Ag}^+] + \frac{1}{2} \lg [\text{C}_2\text{H}_2] - \lg [\text{H}^+]$$

$$\text{pK} = -\lg K = -\lg [\text{Ag}^+] - \frac{1}{2} \lg [\text{C}_2\text{H}_2] - \lg [\text{H}^+]$$

или

$$\text{pK} = (\text{pAg} - \text{pH}) + \frac{1}{2} \text{p}P_A$$

где P_A — парциальное давление ацетилена в газовой смеси, а $(\text{pAg} - \text{pH})$ — разность потенциалов между серебряным и стеклянным электродами. Все эти три величины непосредственно измеряемы. В результате проведенных исследований было показано, что в аммиачных водных растворах солей серебра осаждается Ag_2C_2 , а сложные соединения, как правило, не образуются. Высказано мнение, что желтый и белый ацетилениды серебра представляют собой модификации, отличающиеся величиной коллоидных частиц. Ag_2C_2 был получен также реакцией между сухим ацетатом серебра и ацетиленом:



Из ранее описанных сложных ацетиленидов серебра была подтверждена индивидуальность следующих: $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot \text{AgNO}_3$; $\text{C}_2\text{Ag}_2(\text{AgNO}_3)_6$; $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot \text{AgCl}$; $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$ и получены еще два: $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot \text{HPO}_4$ и $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot (\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2$. Все соединения бесцветны и хорошо кристаллизуются. Перхлорат и нитрат (1:1) детонируют со значительной силой, остальные — слабо.

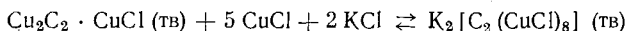
Авторами¹⁶⁻²⁴ высказано предположение о существовании растворимых ацетиленовых соединений серебра $(\text{C}_2\text{Ag}_2)_n \cdot (\text{Ag}^+)_m$. Было отмечено растворение некоторого количества ацетилена в концентрированных растворах солей серебра без образования осадка, причем увеличение pH говорило о химическом связывании ацетилена. В работе²⁵ отмечается, что неизвестно ни одного сложного соединения серебра, в котором ацетилен удерживал бы оба атома водорода. Не удалось получить и несимметричный ацетиленид серебра^{16, 24}; было показано¹⁶, что данные о существовании сложных соединений, содержащих такой ацетиленид, ненадежны. Какое-либо асимметричное соединение меди типа $\text{HC}\equiv\text{CCu}$ также не было идентифицировано. Для красного ацетиленида меди, по-

лученного из аммиачных растворов солей меди или из разбавленных растворов CuCl в водном растворе хлорида щелочного металла, авторы нашли состав Cu_2C_2 и считают данные о существовании гидрата $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ошибочными.

Сложность и разнообразие соединений, образующихся в нейтральной и кислой средах, показана на примере системы $\text{C}_2\text{H}_2\text{—CuCl—KCl—H}_2\text{O}$, из которой может быть приготовлено не менее шести твердых и четырех растворенных соединений ацетилена. Были подтверждены данные Остерлёфа²⁵ о существовании бесцветных кристаллических соединений $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CuCl})_3$ и $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CuCl})_2$.

Исследование фиолетового комплекса, которому Шевастелон приписал формулу $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$, а Маншо¹⁴ — $\text{C}_2\text{Cu}_2 \cdot \text{CuCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, показало, что этот комплекс содержит Cu_2C_2 , и отношение $\text{Cu}_2\text{C}_2 : \text{CuCl}$ равно единице, что говорит в пользу формулы Маншо. Предполагается существование нескольких соединений типа $(\text{C}_2\text{Cu}_2)_m \cdot (\text{CuCl})_n$.

Установлено, что в нейтральном концентрированном растворе KCl (или NH_4Cl) и CuCl ацетилен образует кристаллический осадок желтого цвета, для которого была предложена формула $\text{M}_2[\text{C}_2(\text{CuCl})_8]$ ¹⁹, где $\text{M} = \text{K}^+$, NH_4^+ . Есть основания считать, что фиолетовый и желтый комплексы находятся в равновесии:



Далее было найдено, что в растворе, так же как и в твердой фазе, могут образовываться соединения двух типов — ацетиленидные (ярко желтого цвета) и молекулярные (бесцветные)²⁰, первые — в щелочных растворах, вторые — в нейтральных и кислых. Полученные данные говорят о существовании в системах $\text{HCl—CuCl—H}_2\text{O}$ и $\text{HCl—HClO}_4\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ растворимых комплексов $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CuCl}$; $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cu}^+$. В водных растворах CuCl—MCl (M — щелочной металл), содержащих незначительное количество основания, небольшое количество ацетилена вызывает интенсивное желтое окрашивание. Концентрация желтого продукта определяется равновесием, которое может быть записано в виде



где n лежит в пределах 6—8.

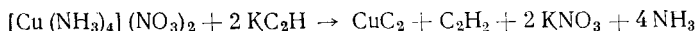
Эти данные коррелируются с существованием твердых комплексов $\text{M}_2[\text{C}_2(\text{CuCl})_8]$, хорошо растворимых для Na^+ и Li^+ и плохо — для K^+ и NH_4^+ .

Относительно характера связи ацетилен—металл в работе²¹ указано, что медные молекулярные соединения ацетилена, вероятно, близки к соответствующим олефиновым соединениям, т. е. являются π -комплексами. Что касается ацетиленидных комплексных соединений, то высказано лишь общее мнение, что в них должен осуществляться особый вид связи C—M .

Первое сообщение о синтезе ацетиленида двухвалентной меди принадлежит Зёдербауму²⁶. Пропуская ацетилен в аммиачные растворы различных солей двухвалентной меди, он получил черное взрывчатое вещество с примерным молярным отношением $\text{C} : \text{Cu} = 2$. Предложенные на основании аналитических данных формулы — приблизительная $n\text{C}_6\text{Cu}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и более точная $n\text{C}_{17}\text{Cu}_8\text{H}_4\text{O}_3$, делают весьма сомнительной индивидуальность вещества, а тот факт, что при действии соляной кислоты выделялось лишь немного ацетилена — основная масса углерода превращалась в гуминоподобный остаток, — приводит к убеждению, что полученный продукт не являлся ацетиленидом двухвалентной меди.

Эстербук и Эрскин показали⁸, что осадок, выделяющийся при пропускании ацетилена в аммиачный раствор CuCl_2 , не содержит двухвалентной меди, а представляет собой смесь ацетиленидов Cu^+ и полиинов.

Наст и Пфаб²⁷ получали ацетиленид двухвалентной меди в жидком аммиаке по реакции:



Авторы считают, что выделили соединение, ранее описанное Зёдербаумом. С кислотой также образуется углеродистый остаток. Единственный анализ на медь, выполненный через день после получения осадка, дал расхождение с теорией на 2,7%. Приведенные данные, на наш взгляд, совершенно недостаточны для однозначного заключения о природе полученного продукта.

Взаимодействием ацетилена с водными растворами солей двухвалентной меди Брамельд, Кларк и Сейфанг⁷ получили осадки, состав и внешний вид которых менялись в зависимости от аниона, pH среды и характера щелочи. Для продуктов, образующихся в аммиачных растворах, отношение C:Cu составляло 2,7—2,8, в растворах NaOH — 1,99—2,07. Из концентрированных аммиачных и уксуснокислых растворов ацетата Cu^{2+} были выделены серебристо-серые, чрезвычайно взрывчатые пластинки, с отношением C:Cu=2,18.

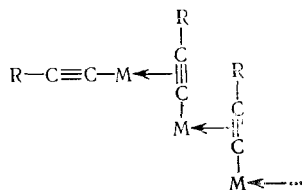
Однако ни одно из описанных соединений не отвечает формуле CuC_2 — несходимость анализов с теорией во всех случаях составляет не менее 20%; таким образом, — это также либо смеси, либо соединения более сложного строения, в состав которых, кроме C и Cu, входят другие компоненты.

Файткнехт и Хуги-Кармес²⁸ подробно изучили условия образования красного и черного ацетиленидов меди и даже сделали попытку исследовать структуру этих продуктов рентгенографическим методом. Авторы нашли, что наблюдавшиеся Брамельдом с сотр.⁷ осадки ацетиленидов, полученные из аммиачных растворов сульфата и ацетата Cu^{2+} , независимо от внешнего вида, дают идентичные рентгенограммы. Авторы не обнаружили двухвалентной меди в ацетиленидах, полученных из растворов солей Cu^{2+} .

III. СТРОЕНИЕ АЦЕТИЛЕНИДОВ

Фаворский²⁹ впервые провел криоскопическое определение молекулярного веса *трет.*-бутилацетиленида меди и установил, что в бензоле это — октамер. Те же результаты дала и эбулиоскопия³⁰.

Блейк, Келвин и Коатс^{31, 32} высказали предположение, что ацетилениды Cu^+ , Ag^+ и Au^+ представляют собой координационные полимеры, в которых каждый атом металла π -связан по крайней мере с двумя ацетиленовыми группами. Электроны подаются с π -связывающих ацетиленовых орбит на металл и с заполненных *d*-орбит металла на незанятые π_g -антисвязывающие орбиты ацетилена:



где $\text{M} = \text{Cu}^{1+}, \text{Ag}^{1+}, \text{Au}^{1+}$.

Оба эти эффекта должны уменьшать порядок $C\equiv C$ -связи и приводить к понижению ее частоты. Коатс и Паркин^{30, 33} исследовали ИК спектры ацетиленидов меди и серебра. Известно, что дизамещенные ацетилены поглощают свет в области $2190-2260\text{ см}^{-1}$, что обусловлено валентными колебаниями связи $C\equiv C$ ³⁴.

Характеристическая частота тройной связи в π -комплексном соединении ди-трет.-бутилацетилена с Pt понижается³⁵ на 200 см^{-1} , аналогичные эффекты отмечены и в комплексах переходных металлов с олефинами³⁶. В подтверждение того, что ацетилениды меди являются координационными полимерами было найдено^{30, 33}, что эти соединения поглощают свет в области $1920-1960\text{ см}^{-1}$, т. е. частота валентных колебаний связи $C\equiv C$ лежит на $270-300\text{ см}^{-1}$ ниже, чем у дизамещенных ацетиленов. Понижение частоты несколько менее заметно у ацетиленидов серебра и золота (на $150-200\text{ см}^{-1}$).

Рентгеновские исследования ацетиленидов ацетилена показали их кристаллическую природу, однако малые размеры частиц не позволили решить вопрос о структуре. Так, согласно рентгеновской фотографии порошка, Ag_2C_2 — вещество отчетливо кристаллическое, состоящее из агломератов частиц размером не более $0,1\text{ мк}$ ²⁴. Рентгеноструктурные данные для ацетиленидов приведены также в работах^{28, 33}.

Ацетилениды и цианиды одновалентных меди и серебра во многом сходны. Электронами, осуществляющими координационную связь в ацетилениде, являются π -электроны ацетиленовых групп, в цианидах — свободная пара p -электронов атома азота. К сожалению, нет данных о значениях характеристической частоты валентных колебаний $\nu_{C\equiv N}$ для комплексов цианида меди с электронодонорными лигандами, для которых, по-видимому, можно ожидать эффекта, противоположного наблюдающемуся в ИК спектрах ацетиленидных комплексов.

Теренин, Филимонов и Быстров³⁷ показали, что $\nu_{C\equiv N}$ в нитрилах повышаются при образовании комплексов с кислотами Льюиса ($SnCl_4$, $AlCl_3$ и др.), медь в цианиде можно рассматривать как кислоту Льюиса по отношению к азоту другой молекулы; если такая аналогия справедлива, освобождение пары на азоте должно привести к понижению $\nu_{C\equiv N}$.

Бруне и Цайль³⁸ считают, что в нитрилах углерод $C\equiv N$ -группы находится в sp -гибридном состоянии, как в ацетиленах, а азот — не гибризован. В подтверждение того, что пара на азоте имеет s -характер и не участвует в гибридизации, как в аминах, авторы ссылаются на низкую основность нитрилов и отсутствие $n\rightarrow\pi^*$ -переходов в их УФ-спектрах. Таким образом, σ -связь в $C\equiv N$ -группе будет образована из sp -гибридной орбиты углерода и одной p -орбиты азота, а π -связь — из π -электронов C и p -электронов N . При координации sp -гибридизация появляется также и на азоте.

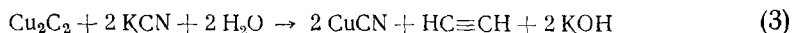
Из квантово-химических соображений следует, что связь $sp-sp$ прочнее, чем связь $sp-p$. Это обуславливает увеличение прочности связи внутри $C\equiv N$ -группы при переходе от свободного нитрила к координационно-связанному и повышению $\nu_{C\equiv N}$.

Однако разница в строении ацетиленидов и цианида одновалентной меди отражается скорее на реакционной способности, чем на характере протекающих процессов: цианид меди, как правило, активнее ацетиленидов в различных реакциях.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦЕТИЛЕНИДОВ

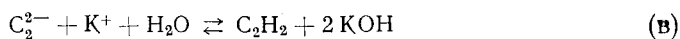
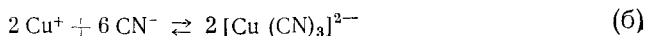
1. Реакции с образованием ацетиленид-ионов

Исследование химических свойств ацетиленидов было начато Бётгером¹, который установил, что при обработке ацетилениды меди цианистым калием выделяется углеводород, горящий сильно коптящим пламенем. Взаимодействие протекает по уравнению:

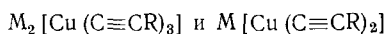


Ацетиленид меди в этой реакции ведет себя как малорастворимая соль, характеризующаяся определенным произведением растворимости.

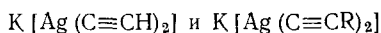
Связывание ионов меди цианид-ионами приводит к смещению равновесия вправо, а гидролиз ацетиленид-иона делает этот процесс необратимым. Так как произведение растворимости ацетиленида вряд ли больше (а скорее всего гораздо меньше) произведения растворимости цианида меди (10^{-14})³⁹, протекание реакции обусловлено, по-видимому, образованием комплексных цианидов меди $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$. Константы нестойкости этих ионов равны между собой⁴⁰ и имеют величину $5 \cdot 10^{-28}$. Приблизительный расчет показывает, что концентрация ионов меди, создаваемая ими в одномолярных растворах, примерно на семь порядков ниже, чем концентрация Cu^+ в насыщенных растворах CuCN . Таким образом, уравнение (3) представляет собой суммарный процесс следующих реакций:



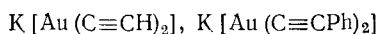
Подобно цианиду меди, ацетилениды способны к образованию комплексных ионов с ацетиленовыми группами в качестве лигандов. Настром с соотр. был получен ряд таких соединений при действии ацетиленидов щелочных металлов на ацетилениды одновалентных меди²⁷, серебра⁴¹ и золота⁴² в жидком аммиаке:



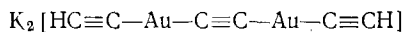
где $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.



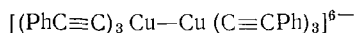
где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.



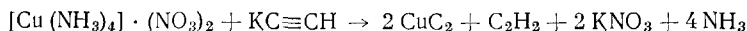
Бифункциональность ацетилена придает своеобразие этому классу комплексных ацетиленидов, делая возможным существование μ -комплексов, неизвестных для цианидов:



Интересный комплексный ацетиленид Cu^0 был получен⁴³ восстановлением $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$ металлическим литием в жидком аммиаке и осаждением $\text{Ba}(\text{CNS})_2$. ИК спектр и диамагнетизм этого соединения $\text{Ba}_3[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]_2$ позволили приписать его аниону биядерную структуру:



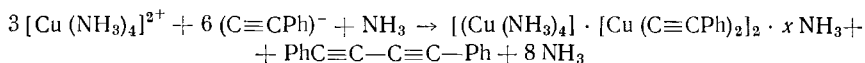
В то время как цианид-ионы стабилизируют цианид Cu^{2+} , образуя комплексные анионы $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, комплексные ацетилениды двухвалентной меди, по-видимому, еще менее устойчивы, чем ее простые ацетиленовые соединения. Попытки получения комплексных ацетиленидов Cu^{2+} окончились неудачей. При взаимодействии $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot (\text{NO}_3)_2$ с $\text{KC}\equiv\text{CH}$ в жидком аммиаке вместо ожидаемого комплексного ацетиленида образуется черный, очень взрывчатый осадок, который авторы считают²⁷ ацетиленидом двухвалентной меди — CuC_2 :



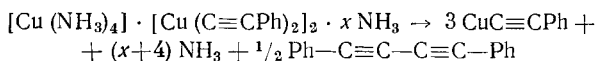
С метил- и фенилацетиленидом калия происходит количественное восстановление Cu^{2+} в Cu^{1+} :



Реакция протекает ступенчато. Промежуточно образуется смешанная соль одно- и двухвалентной меди:



которая при отгонке растворителя распадается с восстановлением двухвалентной меди и димеризацией ацетиленовых радикалов:



Все комплексные ацетилениды Cu^+ , в отличие от цианидных комплексов, чрезвычайно чувствительны к влаге, что обусловлено гораздо более слабыми кислотными свойствами ацетиленов по сравнению даже с такой слабой кислотой, как HCN ($K=4,8 \cdot 10^{-10}$).

2. Комплексы с электронодонорными молекулами

Подобно большинству соединений одновалентной меди, ацетилениды склонны к образованию комплексов с молекулами — донорами свободной пары электронов. Однако эти комплексы, как правило, значительно менее стабильны, чем соответствующие производные неорганических соединений Cu^+ .

В жидком аммиаке многие ацетилениды образуют бесцветные нерастворимые аммиакаты, устойчивые лишь при низких температурах. Так, фенилацетиленид меди²⁷ образует соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCu} \cdot \text{NH}_3$. Аналогичное соединение цианида меди, $\text{CuC}\equiv\text{N} \cdot \text{NH}_3$, будучи высушенным в вакууме, совершенно устойчиво в сухом воздухе при обычных условиях⁴⁴. Фенилацетиленид меди можно медленно проэкстрагировать изопопиламином³³.

Фенилацетиленид серебра растворяется в различных аминах, и с изопропиламином образует комплекс $i\text{-PrNH}_2 \cdot \text{AgC}\equiv\text{C}-\text{Ph}$, который быстро теряет амин на воздухе³¹.

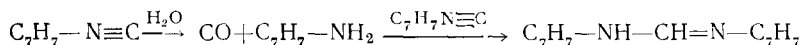
Гораздо более стабильные аммиакаты образуют ацетилениды золота. При взаимодействии раствора AuI в жидком аммиаке {полимерный $(\text{AuI})_n$ растворяется в жидком NH_3 , образуя $\text{AuI} \cdot 6\text{NH}_3$ } с ацетиленидом калия выпадает желто-белый взрывчатый аммиакат $\text{Au}_2\text{C}_2 \cdot x\text{NH}_3$, который после 4-часового вакуумирования при комнатной температуре превращается в черно-коричневый нечувствительный к влаге, но чрезвычайно взрывчатый $\text{Au}_2\text{C}_2 \cdot x\text{NH}_3$ ⁴². Из водно-аммиачного раствора $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с фенилацетиленом образуется белый, диамагнитный, светочувствительный $\text{AuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3$, слабо растворимый только в жидком NH_3 ⁴⁴.

В работе²⁷ отмечено, что суспензия сухого Cu_2C_2 в жидком NH_3 индифферентна к CO . При пропускании сухой чистой окиси углерода в суспензию метил- или фенилацетиленида меди в жидком аммиаке образуется бесцветный раствор аддукта ацетиленида с CO . Испарение аммиака приводит к распаду соединения на ацетиленид и окись углерода⁴⁵.

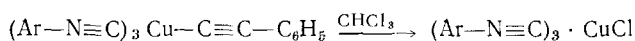
Неустойчив и карбонил-цианид одновалентной меди. Получаемый аналогично карбонил-ацетиленидам при -79° , он разрушается с выделением CO уже при температуре кипения жидкого аммиака. Окись углерода вытесняется из него даже при продувании раствора азотом⁴⁴.

Суспензия фенилацетиленида золота в жидком аммиаке, в противоположность фенилацетилениду меди, не взаимодействует с CO , т. е. ведет себя аналогично ацетилениду меди⁴².

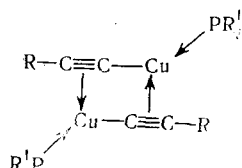
При добавлении к эфирно-пиридиновой суспензии фенилацетиленида меди *p*-толуизонитрила при -10° очень быстро образуется бесцветный кристаллический комплекс $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}\equiv\text{C})_3\cdot\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ ⁴⁶. Соединение чрезвычайно лабильно, разрушается водой и органическими растворителями, в то же время термически вполне устойчиво (разлагается около 100°). Хранение на воздухе приводит к разложению комплекса в течение нескольких часов. Отщепление изонитрильных молекул происходит уже под действием сухого эфира при комнатной температуре. В водном пиридине при 0° комплекс растворяется с выделением CO, так как одновременно с разложением идет гидратация молекул изонитрила:



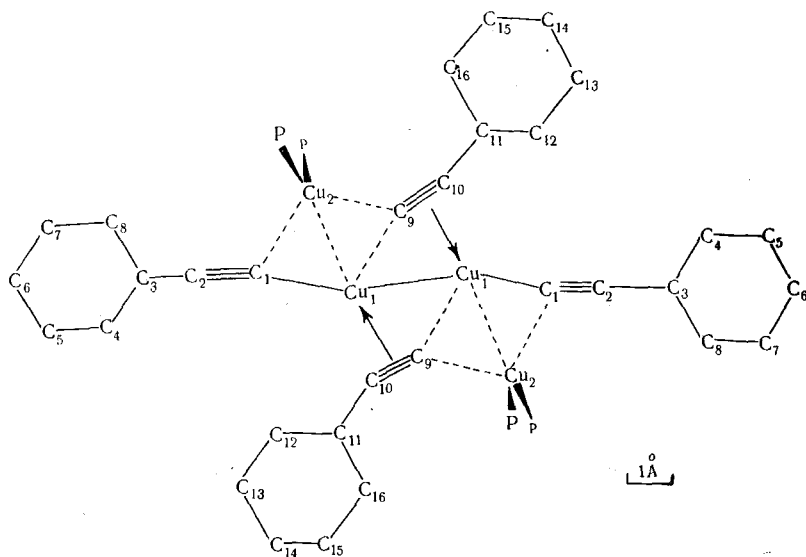
Особенно интересна, не имеющая аналогий среди других комплексов ацетиленидов, реакция изонитрильного комплекса фенилацетиленида с хлороформом, растворение в котором сопровождается быстрым замещением фенилацетиленового остатка на хлор:



Ацетилениды меди, серебра и золота образуют устойчивые комплексы с третичными фосфинами, арсинами и стибинами. Большое число таких комплексов было синтезировано и изучено Коатсом с сотр.^{30, 31, 33, 47}. Стабильность этих комплексов, резко контрастирующая с неустойчивостью аммиакатов и аминатов, авторы объясняют способностью фосфора и его аналогов к обратной координации за счет вакантных *d*-орбит. В зависимости от соотношения компонентов могут быть получены соединения с различным числом лигандов, приходящихся на один атом металла. Максимальное количество равно трем, однако единственный комплекс такого состава $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{Cu}\cdot(\text{PMe}_3)_3$ оказался нестабильным в растворе, что не позволило определить его молекулярный вес. Как показали криоскопические исследования, комплексы с двумя лигандами, *трет.*-Bu—C≡CCu·(PMe₃)₂ и Ph—C≡C—Cu·(PMe₃)₂ мономерны в бензоле, а монофосфиновые комплексы — *трет.*-Bu—C≡CCu·PMe₃, Ph—C≡CCu·PMe₃, Ph—C≡CCu·PEt₃ и др. димерны в нитробензоле. Авторы предполагают, что димерные комплексы построены следующим образом



Коатс и Паркин³⁰ приводят данные рентгеноструктурного исследования комплекса $(\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{Cu}\cdot\text{CuPMe}_3)_4$. Каждая тетрамерная ячейка содержит зигзаг из 4 атомов меди. За исключением фосфиновых групп, лежащих выше и ниже плоскости рисунка, структура тетрамера почти плоская. Атомы C₄ и C₅ отстают примерно на 0,2 Å от плоскости диаграммы X—Y, а C₇, C₈, C₁₅ и C₁₆ — на 0,3 Å. Отклонение всех остальных атомов по Z-координате, в среднем, равно 0,06 Å. Бензольные кольца лишь слегка наклонены в X—Y-плоскости. Расстояния Cu—Cu (Cu₁—Cu₁ = 2,7 Å, Cu₁—Cu₂ = 2,45 Å) почти те же, что и в металлической меди.



Монофосфиновые комплексы ацетиленидов серебра также не мономерны. Например, $\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{C}\text{Ag}\cdot\text{PEt}_3$ димерен в нитробензоле, для него предлагается структура, аналогичная приведенной выше. В отличие от соединений меди и серебра, монофосфиновые производные ацетиленидов золота мономерны, что объясняется относительно низкой тенденцией Au^+ к увеличению координационного числа выше 2. Степень ассоциации фосфиновых комплексов может изменяться в широких пределах в зависимости от состава комплекса, его концентрации и природы растворителя. Так, $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CSi}\cdot\text{PEt}_3$ тримерен в нитробензоле и имеет степень ассоциации от 3,3 до 3,8 (в зависимости от концентрации) в бензоле.

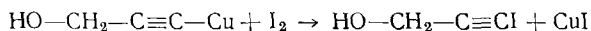
Неожиданные свойства, нарушающие представление о монофосфиновых комплексах как соединений координационно ненасыщенных и поэтому ассоциированных в растворах, проявил $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CSi}\cdot\text{PPh}_3$. Он оказался мономерным в нитробензоле. В твердом состоянии он может быть получен в двух различных формах — ярко-красной и оранжевой, имеющих идентичный состав. В бензоле он димерен, т. е. ведет себя аналогично многим другим комплексам подобного строения. Мономерные дифосфиновые комплексы, как правило, окрашены гораздо светлее ассоциированных соединений. Например, октамер $\text{трет.-Bu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$ оранжево-красный²⁹, димерный $\text{трет.-Bu}-\text{C}\equiv\text{CSi}\cdot\text{PMe}_3$ желто-зеленый³⁰, а мономерный $\text{трет.-Bu}-\text{C}\equiv\text{CSi}\cdot(\text{PMe}_3)_2$ бесцветен³⁰. Вполне стабильные термически (большинство их плавится без разложения при температурах до 150°) фосфиновые комплексы ацетиленидов меди постепенно разлагаются при хранении на воздухе. Неожиданно устойчивыми в этом отношении оказались комплексы диацетиленов. В то время как $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CSi}\cdot\text{PEt}_3$ превращается в желтый аморфный $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CSi}$ после стояния на воздухе в течение 1–2 дней, $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}\cdot\text{PEt}_3$ остается неизменным спустя неделю.

Комплексы ацетиленидов серебра с фосфинами гораздо быстрее разрушаются при доступе воздуха, а также на свету.

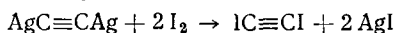
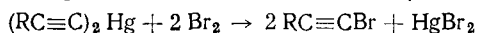
3. Реакции с галоидами и галоидацетиленами

Еще Бётгер¹, изучая химические свойства ацетиленида меди, установил, что реакция с хлором протекает со взрывом, причем образуются CuCl_2 , HCl и углерод. При действии Br_2 и растирании с I_2 ацетиленид

меди воспламеняется и выделяется углерод. Проводя взаимодействие ацетиленида серебра с иодом в эфире Беренд⁴⁸ получил диодацетилен. Байер⁴⁹ нашел, что с ацетиленидом меди в этих условиях образуется смесь диодацетилена и диоддиацетилена. Взаимодействием водной суспензии медного ацетиленида пропаргильового спирта с иодом Леснио⁵⁰ получил иодпропаргильовый спирт:

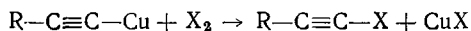


Интересно сравнить взаимодействие галогенидов с ацетиленовыми производными различных металлов и реакции галоидов с ацетиленидами меди. Известно, что при действии галогенов на ацетиленовые производные различных металлов происходит замещение металла на галоген^{48, 51-57}:

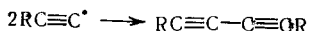
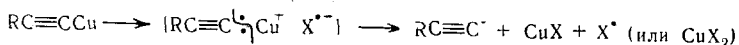


Во всех этих случаях взаимодействие протекает как конкуренция галогена с металлом за перераспределение электронов уже имеющейся связи металл — углерод, так как металлы (исключая серебро) находятся в своих высших окислительных состояниях.

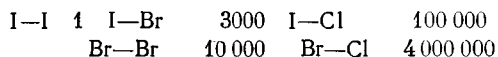
Для ацетиленидов меди, наряду с аналогичным процессом:



появляется иная возможность — окисление Cu^+ до Cu^{2+} . Двухвалентная медь, в отличие от одновалентной, — типичный переходный металл. Можно ожидать, что в возникающем соединении σ -связь $\text{Cu}-\text{C}$, как и в большинстве соединений металлов с незаполненным d -уровнем, будет непрочной и будет легко разрываться с образованием нового соединения Cu^+ или Cu^{2+} и ацетиленового радикала:



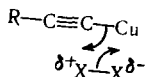
Непрочность таких σ -связей объясняют близостью энергии электронов связи и d -электронов металла⁵⁸. Легкость взаимодействия в этом случае должна зависеть от свойств ацетиленида как основания и галогена как кислоты Льюиса. Сила галогенов как кислот Льюиса изменяется в следующем порядке: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. Это хорошо иллюстрируется относительными скоростями присоединения галогенов и межгалогидных соединений по двойной связи⁵⁹:



В молекуле ацетиленида электроноакцепторные группировки у связи $\text{C}\equiv\text{C}$ должны затруднять отрыв d -электрона меди, а электронодонорные — облегчать его.

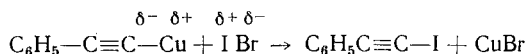
Действительно, было найдено^{60, 61}, что при взаимодействии ацетиленидов меди с иодом — слабой кислотой Льюиса, при комнатной темпе-

ратуре образуются только иодацетилены. Реакция протекает, по-видимому, через четырехцентровое состояние типа:



Простота эксперимента, возможность использования ацетиленидов с различными функциональными группами и высокие выходы иодацетиленов позволяют считать эту реакцию удобным препаративным методом получения иодацетиленов.

Введением в реакцию однобромистого иода было показано, что конечный продукт определяется исходной поляризацией реагирующих молекул:

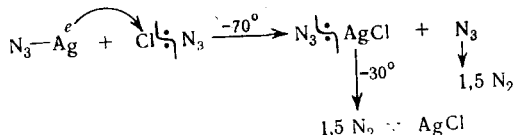


Действительно, иодфенилацетилен был получен с выходом 60%.

Бром даже при низких температурах окисляет больше половины фенилацетиленида меди в дифенилбутадиин — выход бромфенилацетиленида не более 40%. *p*-Нитрофенилацетиленид меди дает в этих условиях ~70% *p*-нитробромфенилацетилена и лишь следы 4,4'-динитродифенилбутадиина⁶¹⁻⁶³. Таким образом, из ацетиленидов с электроноакцепторными заместителями у тройной связи могут быть получены бромацетилены с высокими выходами.

Выход хлорфенилацетилена при действии раствора хлора в четыреххлористом углероде на фенилацетиленид меди не превышает 20%.

Возможность окислительной реакции не исключена и для ацетиленидов серебра. Известно, например, что азид серебра реагирует с хлоразидом при -70° с образованием азидхлорида двухвалентного серебра, который распадается при повышении температуры до -30° на хлорид серебра и молекулярный азот⁶⁴. Реакция интересна тем, что при очевидной аналогии с окислительным действием галогенов на ацетилениды меди удается зафиксировать промежуточное соединение двухвалентного металла:



Однако для серебра двухвалентное состояние мало характерно и осуществляется лишь при взаимодействии его соединений с очень сильными окислителями.

Так как этильная группа обладает сильным $-I$ -эффектом, от галоидацетиленов можно ожидать проявления квази-галоидных свойств, в частности способности выступать в роли сильных электрофильных реагентов. Дипольные моменты моногалоидацетиленов⁶⁵ показывают, что электроноакцепторные свойства этинила и галогенов в этих соединениях — величины одного порядка:

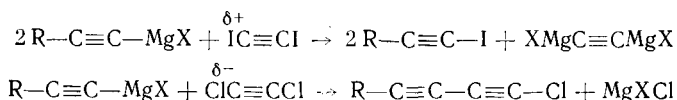
$$\text{HC}\equiv\text{CF} \quad 0,75 \text{ D}$$

$$\text{HC}\equiv\text{CCl} \quad 0,44 \text{ D}$$

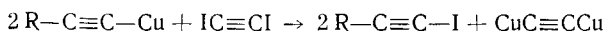
$$\text{HC}\equiv\text{CBr} \quad 0,00 \text{ D}$$

Результат реакции электрофильного замещения, как и в случае галогенов и межгалоидных соединений, будет определяться исходной поля-

ризацией галоидопроизводного, например^{66, 67}:

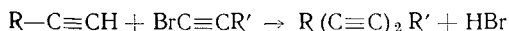


Действительно, было найдено⁶⁸, что диодацетилен реагирует с ацетиленидами меди так же, как и с магнийорганическими соединениями:

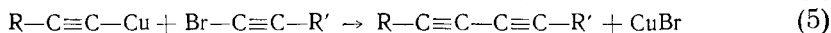
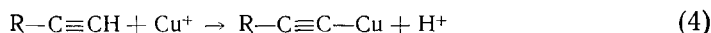


Было также показано⁶⁸, что медь обменивается на иод при реакциях ацетиленидов с диодацетиленом и иоднитроформом $IC(NO_2)_3$.

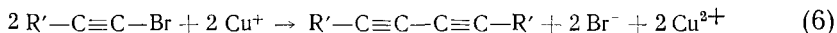
Взаимодействие бромацетиленов с ацетиленами в присутствии каталитических количеств $CuCl$, растворенной в первичном амине, и небольшого количества восстановителя ($NH_2OH \cdot HCl$) было предложено Ходкевичем и Кадью⁶⁹ в качестве метода синтеза несимметричных диацетиленовых соединений. Хотя суммарный процесс выражается уравнением:



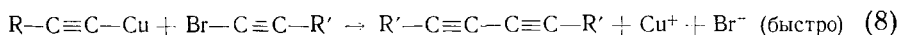
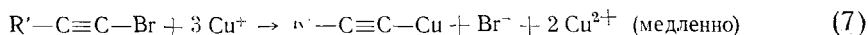
реакция фактически протекает между бромацетиленом и ацетиленидом⁷⁰:



При этом может протекать также побочный процесс конденсации бромацетилена под действием ионов Cu^+ :



протекающий, как считают, через следующие две стадии:



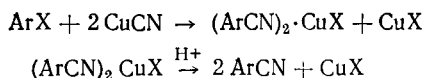
Образование димера ($R'-C\equiv C-C\equiv C-R'$) из ацетиленида можно объяснить окислительным действием ионов Cu^{2+} , возникающих при реакции (6), или замещением меди в ацетилениде на галоген под действием галоидацетилена. Получающийся галоидацетилен может так же как и исходный вступать в реакцию конденсации (6). Возможно, что оба эти процесса протекают одновременно. Обстоятельный разбор конденсации Кадью — Ходкевича, а также обширный материал по ее практическому применению приведены в обзоре⁷⁰.

Было установлено⁶⁸, что при взаимодействии бром- и иодацетиленов ($R-C\equiv C-X$) с ацетиленидами меди ($R'-C\equiv C-Cu$), введенными в реакцию в стехиометрических количествах, образуется смесь трех диенов: $R-C\equiv C-C\equiv C-R'$, $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ и $R'-C\equiv C-C\equiv C-R'$. Например, из реакционной смеси бромфенилацетилена с *p*-бромфенилацетиленидом меди в среде диметилформамида были выделены дифенилбутадиин, 1-*p*-бромфенил-4-фенилбутадиин и ди-(*p*-бромфенил)бутадиин.

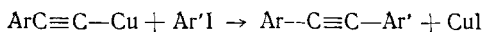
Сходство химических свойств цианида и ацетиленидов меди обнаруживается во взаимодействии $CuCN$ с иод- и бромфенилацетиленом. Было показано⁶², что при этом образуется нитрил фенилпропиоловой кислоты с выходом около 40%. В случае иодфенилацетилена из реакционной массы был выделен также дифенилбутадиин. Образование дифенилбутадиина при синтезе нитрила фенилпропиоловой кислоты из иодфенилацетилена и цианида меди может быть следствием не только конденсации под действием Cu^+ , но и обмена меди и галогена между исходными компонентами.

4. Реакции с ароматическими и непредельными галоидпроизводными

Фридман и Шлехтер⁷¹ установили, что хлористые и бромистые арилы при кипячении в среде диметилформаида реагируют с цианидом меди, образуя нитрилы с выходами от 80% до количественных:

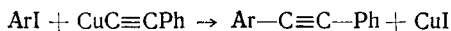


Сходство ацетиленидов меди с цианидом побудило авторов настоящего обзора исследовать возможность введения ацетиленовых групп в ароматические ядра аналогичным путем. Было установлено⁶⁰, что иодариры при кипячении с ацетилендами меди в среде диметилформаида в течение 8—16 часов образуют дизамещенные ацетилены с выходами 30—70%:

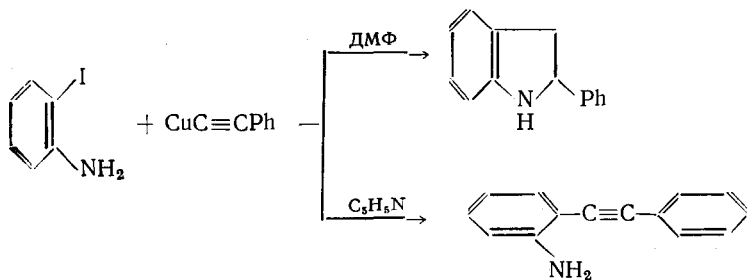


В синтезах можно использовать иодариры с различными функциональными группами: нитро-, amino-, окси- и др. В диодарилах на ацетиленовые радикалы можно заместить один или оба атома иода. Кипячение суспензии *p*-иодфенилацетиленида меди в диметилформаиде приводит к его автоконденсации в ацетиленид 4-иод-4-этинилтолана.

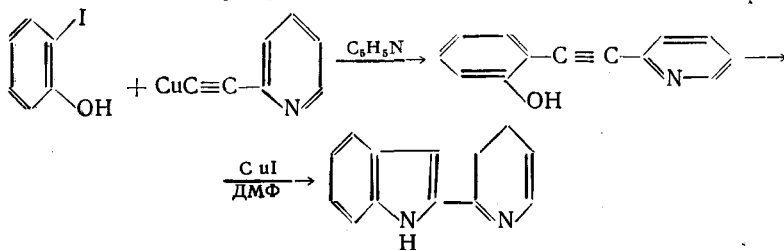
Одновременно и независимо эта реакция была описана Кастро и Стефенсом^{72,73}, которые синтезировали ряд толанов с выходами 70—90% взаимодействием пара- и орто-замещенных производных иодбензола с фенилацетиленом меди в кипящем пиридине:



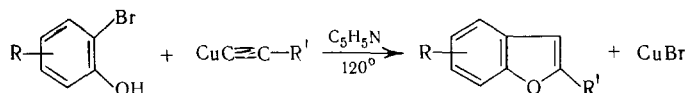
Из некоторых орто-замещенных производных были получены гетероциклические соединения со столь же высокими выходами. Дальнейшие исследования⁷⁴ показали, что эта реакция является общим методом синтеза толанов, индолов, бензофуранов и фталидов. Для орто-аминопроизводных направление реакции определяется растворителем: в диметилформаиде образуется индол; в пиридине, в зависимости от ацетиленидда,— либо только *o*-аминотолан, либо смесь обоих продуктов:



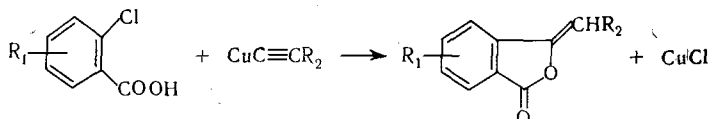
Реакция протекает в две стадии: замещение — циклизация. Вторая стадия идет только в присутствии солей меди:



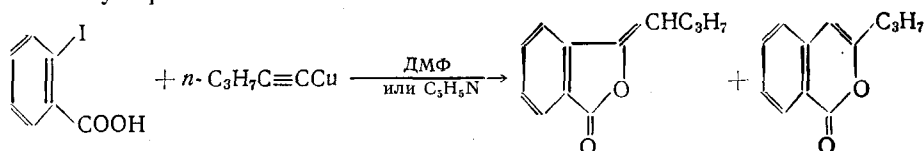
Синтез бензофуранов легко проходит в пиридине. Галоидфенолы реагируют энергичнее, чем соответствующие анилины. Это позволяет использовать в качестве исходных соединений более стабильные *o*-бромфенолы:



Галоидбензойные кислоты представляют собой группу наиболее реакционноспособных веществ. Здесь, возможно, применение даже хлорпроизводных и образование фталидов идет уже при комнатной температуре как в диметилформамиде, так и в пиридине:

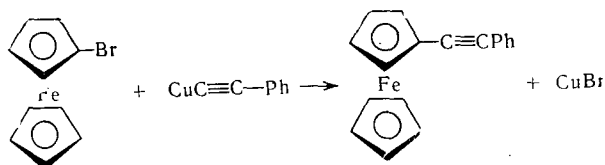


Лишь в одном случае наряду с фталидом, было отмечено образование изокумарина:



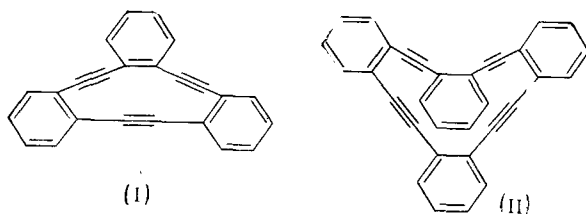
Простота проведения и высокие выходы конечных продуктов сделали эту реакцию удобным препаративным методом получения разнообразных ацетиленовых производных с ароматическими заместителями.

Несмеянов, Сазонова и Дрозд⁷⁵ распространили ее на галоидпроизводные ферроцена. В то время как арилбромиды не реагируют с ацетиленидами меди, бромферроцен при трехчасовом кипячении с фенилацетиленидом меди в среде диметилформамида образовал фенилэтинилферроцен с выходом 48%:

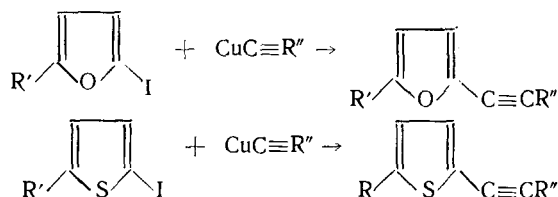


Исходя из иодферроцена, Рауш, Дигель и Клеманн⁷⁶ получили тот же продукт с выходом 84%.

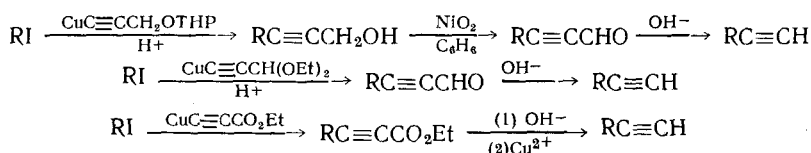
Кэмпбелл, Эглинтон и Гендерсон⁷⁷ выделили из пиридинового раствора после нагревания *o*-иодфенилацетиленида меди циклические продукты конденсации — главным образом тример (I) и немного тетрамера (II):



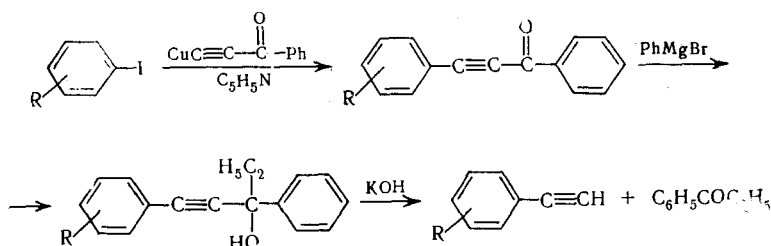
Получению ацетиленовых производных фурана и тиафена посвящены работы Аткинсона с сотр.^{78, 79}:



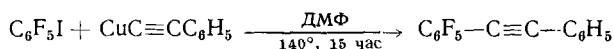
Были также синтезированы монозамещенные арилацетилены. Авторы использовали тетрагидропиран (ТНР) для защиты гидроксильной группы в ацетилениде пропаргилового спирта:



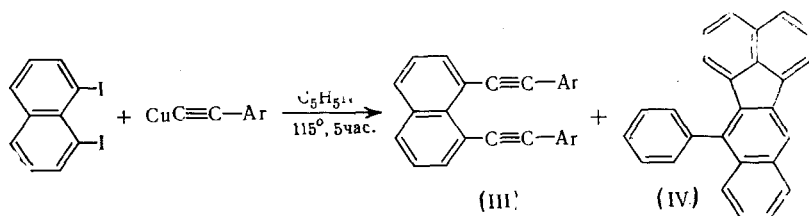
Шварцберг, Кожевникова и Котляревский⁸⁰ разработали иной путь получения монозамещенных арилацетиленов:



Филлер и Хефферн⁸¹ провели реакцию с пентафторидацетиленом:



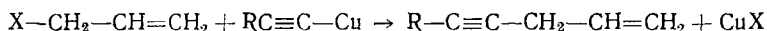
Изучая внутримолекулярное взаимодействие близко расположенных тройных связей, Ипакчи и Штаб⁸² синтезировали ряд 1,8-замещенных нафталинов из 1,8-дииоднафталина и ацетиленидов меди:



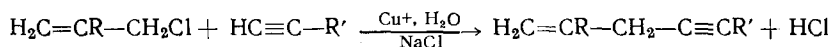
При этом наряду с бесцветным продуктом (III) образовывался его изомер (IV) желтого цвета. Выход IV из фенилацетиленида меди составлял 19,5% и повышался почти до количественного при продолжительном кипячении.

Колонж и Фалькотэ⁸³ получили α-ацетиленовые и γ-этиленовые спирты взаимодействием хлористого и бромистого аллила или хлористого пропаргила (и их алкилированных производных) с ацетиленидами пропаргилового спирта или метилбутинола. Реакцию проводили в водном

растворе хлористого аммония:



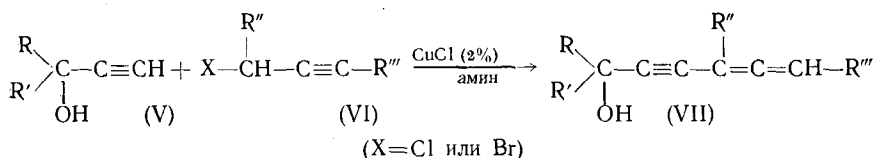
Несколько позже Куртц⁸⁴ воспроизвел эту же реакцию, но в водно-спиртовом растворе хлористого натрия:



а	б	в	г
R=H	R=CH ₃	R=H	R=CH ₃
R'=CH ₃	R'=C ₂ H ₅	R'=H	R'=H

С ацетиленидом пропаргилового спирта были получены гептаен-5-ин-2-ол-1 и 5-метилгептаен-6-ин-2-ол-1. При 70–80° и продолжительности реакции 7–8 часов выходы составляли от 29 до 90%.

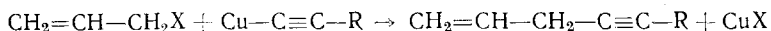
При использовании аминов как среды для этой же реакции и этинилкарбинолов в качестве ацетиленового компонента Севен⁸⁵ применил каталитические количества CuCl, причем наблюдал изомеризацию пропаргильной группы в алленильную:



(V)	а	б	в	(VI)	а	б	в
R	H	CH ₃	CH ₃	R''	H	CH ₃	H
R'	H	H	CH ₃	R'''	H	H	CH ₃

Активность аминов в реакции конденсации галоидных пропаргилов с этинилкарбинолами в присутствии хлористой меди падает в ряду: NH₃ > перв. > втор. > трет. Автор предполагает, что механизм реакции заключается в б-центровом циклическом переносе.

Аллилгалогениды также реагируют с ацетиленидами меди в кипящем диметилформамиде, образуя продукты замещения с выходами до 40% от взятого ацетиленида⁶⁰:

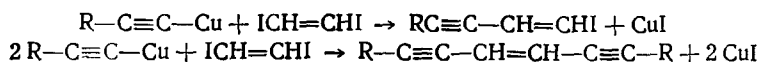


Чтобы ацетиленид прореагировал полностью, необходим большой избыток (до 100%) галоидного аллила. В присутствии каталитического количества медного порошка реакции проходят в течение 5–15 минут. Очень легко и с большими выходами эти реакции идут в жидком аммиаке при –33°.

Не менее энергично реагирует с ацетиленидами меди и хлористый пропаргил⁶⁸ при нагревании в диметилформамиде выше 70°. Однако образующиеся продукты в этих условиях полимеризуются, и выделить низкомолекулярные индивидуальные вещества не удается. Использование вместо диметилформамида жидкого аммиака в реакции фенилацети-

ленида меди с хлористым пропаргилем позволило получить при последующей высоковакуумной перегонке небольшое количество углеводорода состава $C_{11}H_8$. На основании данных ИК спектров ему была приписана кумуленовая структура $C_6H_5-CH=C=C=C=CH_2$.

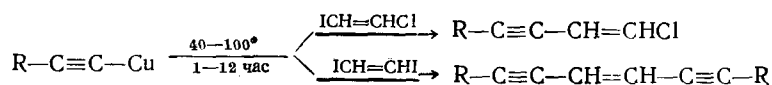
Способность галоида у изолированной двойной связи к реакциям с ацетиленидами меди была изучена на примере *транс*-диодэтилена⁸⁶. Ацетилениды меди реагируют с диодэтиленом гораздо легче, чем с иодарилами. В зависимости от соотношения реагентов и продолжительности реакции могут быть выделены моно- или дизамещенные продукты с выходами до 65%:



Реакция протекает без изменения конфигурации *транс*-диодэтилена. Для обмена первого атома иода достаточно кипячения реагентов в течение 10–15 минут. На замещение второго атома требуется около 2 часов.

Аналогично ацетиленидам реагирует с диодэтиленом и цианид меди, образуя динитрил фумаровой кислоты.

Бардон, Кой, Марч и Тетлоу⁸⁷ также ввели в реакцию дигалоидэтилены с ацетиленидами меди в среде диметилформамида или пиридина и получили ениновые и ендиновые соединения с выходами до 90%:



Активность галоида при sp^2 -углеродном атоме уменьшается в ряду $I > Br > Cl$; фтор в реакцию не вступает.

Можно предположить, что реакции ацетиленидов меди с иодарилами и галоидопроизводными, содержащими кратные связи, протекают через промежуточный комплекс. Связь с металлом в таком комплексе может осуществляться за счет π -электронов молекул галоидопроизводных. Отсутствие взаимодействия между галоидными алкилами и ацетиленидами меди подтверждает это предположение.

Реакционная способность галоидопроизводного может определяться его основностью по отношению к

атому меди ацетиленида. Для объяснения результатов с этой точки зрения можно привести лишь косвенные данные.

Известно, что алкилолефины по отношению к протону обладают намного более основными свойствами по сравнению с ароматическими углеводородами или сопряженными олефинами⁸⁸. Если эта зависимость справедлива и для комплексообразования галоидопроизводных с переходным металлом, снижение реакционной способности в ряду: $ICH=CHI > ICH=CH-C\equiv C-R > AgI$ вполне закономерно.

Существенную роль в реакциях такого рода может играть и поляризуемость атома галоида. Из таблицы видно, что молекулы нереакционноспособных галоидных алкилов, хлор- и бромариллов имеют наиболее высокие дипольные моменты, т. е. труднее поляризуются.

Нельзя исключить и возможность изменения валентности меди в процессе взаимодействия. Фенилацетиленид серебра, для которого из-

ТАБЛИЦА

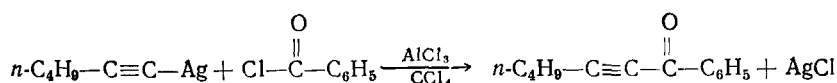
Дополнительные моменты галоидопроизводных			
χ	Дипольный момент, D		
	CH_3CH_2X	$CH_2=CHX$	C_6H_5X
Cl	2,05	1,44	1,73
Br	2,02	1,41	1,71
I	1,90	1,26	1,50

менение валентности металла в этих условиях мало вероятно, при нагревании в пиридине с диодэтиленом переходит в раствор, однако в реакцию не вступает.

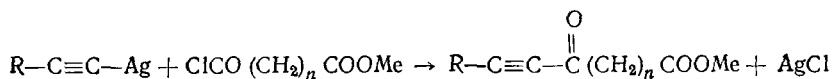
5. Реакции с хлорангидридами

Неф⁸⁹ сообщил, что при растворении фенилацетиленида серебра в бензоилхлориде и кипячении полученного раствора образуется фенилпропиолофенон. Реакцию нельзя проводить с большими количествами веществ, так как она может протекать очень бурно.

Дэви и Шайбер⁹⁰ обнаружили, что некоторые алкилацетилениды серебра растворяются в CCl_4 , CHCl_3 или бензоле. Взаимодействием таких ацетиленидов с различными хлорангидридами в четыреххлористом углероде они получили соответствующие кетоны с выходами до 72%. Оказалось, что эти реакции катализируются кислотами Льюиса. Так, например, *n*-бутилацетиленид серебра не реагирует с бензоилхлоридом без катализатора, в присутствии же AlCl_3 образуется *n*-бутилпропиолофенон с выходом 72%:

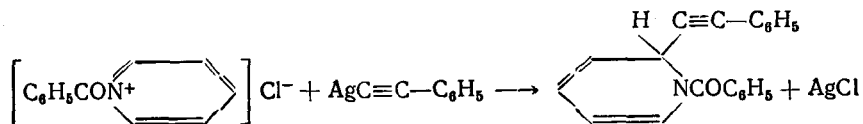


Кромби и Гриффин⁹¹ использовали этот метод для получения полупродуктов в синтезе некоторых природных ненасыщенных кислот. Реакции проводили с хлорангидридами полуэфиров дикарбоновых кислот:

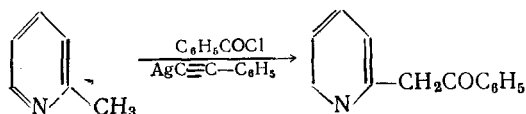


Выходы кетонов составляли 30—35%.

Интересная работа Агава и Миллера⁹² открыла новые синтетические возможности реакций ацетиленидов серебра с хлорангидридами. Авторы нашли, что введенный в реакционную среду (CCl_4) пиридин становится, в виде ацилпиридиниевой соли, основным объектом нуклеофильной атаки ацетиленида серебра. В результате реакции с выходами до 70% образуются α -этильные производные *N*-ацил-1,2-дигидропиридинов:



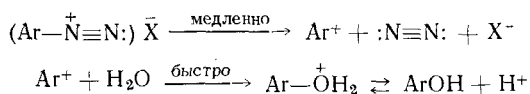
Аналогичные продукты были получены и с хинолином. Примесь ацетиленовых кетонов не превышает 15%. Реакция между α -пиколином, бензоилхлоридом и фенилацетиленидом серебра протекает с образованием α -фенацилпиридина, AgCl и, вероятно, фенилацетилена:



Недавно было опубликовано⁹³ первое сообщение о синтезе α -этилкетонов из хлорангидридов и арилацетиленидов меди с выходами 40—60%:

Все соединения, кроме одного, были получены из диазониевых солей, содержащих электроноакцепторные группировки в пара- или орто-положениях. Простейшее соединение этого ряда с двумя незамещенными фенильными радикалами не удалось синтезировать. Из продуктов реакции фенилдиазонийхлорида с фенилацетиленидом серебра были выделены 4-оксиазобензол и *бис*-фенилазофенол. Конкурентное образование фенола с последующим азосочетанием делает понятной роль заместителей в ядре соли диазония.

Известно, что разложение диазосоединений — мономолекулярная реакция. Имеется много фактов, свидетельствующих в пользу механизма S_N1 (см. ^{101, 102}):

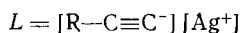


—*M*- и —*I*-группировки в орто- и пара-положениях должны затруднять отщепление азота (препятствуя смещению электронов $\text{Ar}-\overset{+}{\text{C}}\text{N}\equiv\text{N}$), а

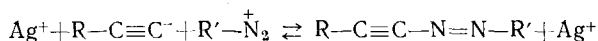
+*M* и +*I*-группы должны облегчать его. На стадии азосочетания заместители будут оказывать противоположное влияние на компоненты.

В ионе диазония заместители, увеличивающие положительный заряд за счет индуктивного или мезомерного эффекта, будут повышать его реакционную способность по отношению к ароматическим соединениям, а +*I*- и +*M*-заместители — снижать ее⁵⁹. В образующемся феноле, наоборот, —*I*- и —*M*-группы, обедняя ароматическое кольцо электронами, понизят его основность и, следовательно, способность к азосочетанию. Таким образом, скорость разложения диазониевых солей с электроноакцепторными заместителями и склонность к сочетанию у образующихся фенолов будут понижены. В то же время скорость электрофильного замещения серебра должна расти с увеличением электрофильности иона диазония. Из солей диазония с электронодонорными заместителями в ядре также могут быть получены азоэтинильные соединения. Однако, как показано на примере хлористого толилдиазония, выходы при этом очень малы.

Известное сходство ацетиленидов меди и серебра с малорастворимыми солями заставляет допустить для них возможность существования в водной среде в равновесии с осадком определенной концентрации ацетиленидных ионов и ионов металла:

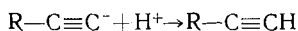


где *L* — произведение растворимости. Взаимодействие с солями диазония в этом случае могло бы протекать как простой обмен:

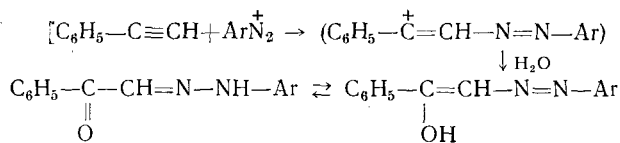


Фактор, сдвигающий равновесие вправо, — образование ковалентной связи C—N.

Одно из существенных возражений против такого механизма — слабость кислотных свойств ацетилена и его гомологов. Ацетиленид-ионы были бы полностью гидролизваны в условия реакции (слабокислая среда):

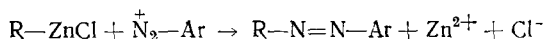


Взаимодействие свелось бы к сочетанию соли диазония с ацетиленом, которое, как показано на примере фенилацетилена¹⁰³, протекает по схеме

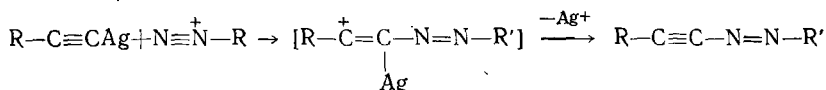


Трудно объяснить и зависимость результата реакции для одного и того же ацетиленида от электрофильности diazonиевого иона.

Взаимодействие ацетиленидов серебра с солями диазония, по-видимому, следует рассматривать как электрофильное замещение, близкое к реакциям фторбората диазония с цинк- и магнийорганическими соединениями^{104, 105}:



Присутствие в реагирующей молекуле ацетиленовой группы не исключает возможности еще одного механизма реакции — двухстадийного присоединения — отщепления. Возникающий карбониевый ион отличался бы от получающегося из фенилацетилена наличием сравнительно мало стабильной связи $C-Ag$. Элиминирование Ag^{+} -иона в этом случае также привело бы к азотинильному соединению.



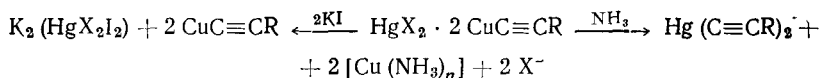
Однако такой механизм представляется нам гораздо менее вероятным по следующим причинам.

Известно¹⁰⁶, что стирилсеребро $Ag-CH=CH-C_6H_5$, нерастворимое, яркоокрашенное и, в отличие от алкилэтиленовых производных серебра, например $Ag-CH=CH-C(CH_3)_2$ ¹⁰⁷, достаточно стабильное соединение, устойчивое на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких часов. Сравнительно большой стабильности можно было бы ожидать и от продукта присоединения соли диазония к фенилацетилениду серебра, сходного по структуре со стирилсеребром. Кроме того, соединения со связью $Ag-C$ во всех исследованных случаях^{106, 108} распадаются гомолитически с выделением металлического серебра.

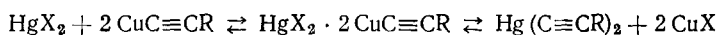
7. Взаимодействие ацетиленидов меди с неорганическими соединениями

Было изучено взаимодействие $HgCl_2$, $HgBr_2$ и $Hg(OOCCCH_3)_2$ с различными ацетиленидами в тетрагидрофуране, диоксане, спирте и воде¹⁰⁹. Во всех случаях наблюдали образование нерастворимых соединений. Водным раствором аммиака соединения разрушаются с выделением бис-ацетиленовых производных ртути.

Исследование продукта взаимодействия двух молей фенилацетиленида меди с одним молем бромной ртути показало, что он имеет состав $HgBr_2 \cdot 2C_6H_5C \equiv CSu$. Комплекс нерастворим в обычных органических растворителях; растворим в пиридине, однако при этом распадается (как и под действием аммиака) на бис-(фенилэтинил)-ртуть и галогидную медь. Водно-спиртовой раствор иодистого калия при нагревании также разрушает комплекс с выделением исходного ацетиленида меди:



Весьма вероятно, что взаимодействие HgX_2 с $R-C \equiv CSu$ протекает в координационной сфере металлов в твердой фазе, однако можно предполагать и существование двойного равновесия между осадком и раствором:

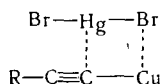


Иодистый калий может сдвигать равновесие только в сторону образования ацетиленида. Для аммиака, в принципе, возможны оба направления и результат будет определяться соотношением скоростей реакции.

В ИК спектре комплекса имеются две полосы в области валентных колебаний тройной связи: слабая при 2000 см^{-1} и средняя при 2040 см^{-1} , что, по-видимому, указывает на наличие в комплексе тройных связей

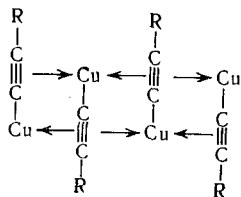
различного типа. Понижение частот тройных связей по сравнению с мономерной *бис*-(фенилэтинил)-ртутью ($\nu_{C\equiv C} = 2143 \text{ см}^{-1}$) говорит об их взаимодействии с атомами меди, однако менее сильном, чем в фенилацетилениде меди ($\nu_{C\equiv C} = 1930 \text{ см}^{-1}$). Положение полос валентных колебаний тройных связей и их относительные интенсивности напоминают те же параметры ИК спектра описанного Коатсом и Паркиным³⁰ тетрамерного комплекса фенилацетиленида меди с триметилфосфином.

Отсутствие взаимодействия между *бис*-(*S*-метилбаренил)-ртутью и фенилацетиленидом меди¹⁰⁹ позволяет предположить, что существенную роль в образовании таких комплексов играет разность электроотрицательностей, связанного со ртутью галоида и этинильной группы ацетиленида. Способность более электроотрицательной этинильной группы оттягивать часть электронной плотности легко поляризуемого атома ртути может привести к возникновению четырехцентровой структуры с мостиковым атомом галоида:

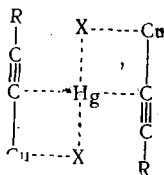


С *бис*-(*S*-метилбаренил)-ртутью образование подобной циклической структуры невозможно также в силу и без того необычно высокой координационной насыщенности баренового атома углерода, который при этом должен был бы увеличить координационное число с шести до семи.

Образование комплекса $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{CuC} \equiv \text{CR}$, даже в присутствии 100% избытка соли ртути, можно объяснить, исходя из предположения, что олигомерные фрагменты ацетиленида построены из молекул, ориентированных «голова к хвосту»:

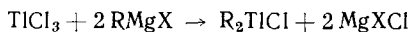


На стр. 1760 приведена структура комплекса $[\text{CuC} \equiv \text{C} - \text{Ph} \cdot \text{PMe}_3]_4$, в котором фенильные кольца ацетиленида направлены в противоположные стороны. Такая же ориентация предполагается для димерных комплексов ацетиленидов меди³⁰ и серебра³¹. Было высказано также мнение³¹, что в ацетиленидах меди каждый атом металла π -связан не менее чем с двумя ацетиленовыми группами, следствием чего является координационная насыщенность этих соединений. Таким образом, приведенная выше структура ртутного комплекса (не обязательно плоская) — один из возможных вариантов, соответствующих этим представлениям. При такой ориентации в блоках ацетиленида каждая молекула галоенида ртути может внедряться в готовую «матрицу» из двух молекул ацетиленида:



Если комплекс построен из подобных фрагментов, связанных между собой за счет координации π -электронов тройных связей с атомами меди, то уже для димера находят объяснение две полосы валентных колебаний тройной связи в его ИК спектре.

Как и ртуть, таллий образует две чрезвычайно прочные ковалентные связи с органическими радикалами. Реактивы Гриньяра алкилируют треххлористый таллий до устойчивых и малорастворимых диалкилталлийхлоридов¹¹⁰:



Существенное отличие солей Tl^{3+} от солей Hg^{2+} — стремление к образованию ионов с электронной оболочкой, содержащей «инертную пару», определяющее сильные окислительные свойства соединений трехвалентного таллия. По величине окислительного потенциала Tl^{3+} в реакции $\text{Tl}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Tl}^+$ ($1,25 \text{ E}^\circ$, V) видно, что ион Tl^{3+} занимает промежуточное положение между бромом и хлором ($+1,066$ и $1,358 \text{ E}^\circ$, V соответственно).

Эта особенность солей трехвалентного таллия оказалась определяющей в реакции между $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и фенилацетиленидом меди. Реакцию можно представить следующим уравнением:



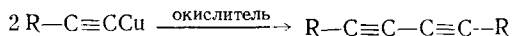
Сухой фенилацетиленид меди в среде треххлористого фосфора образует бесцветный нерастворимый комплекс. Водным раствором аммиака или пиридином комплекс разрушается с выделением три-(фенилэтил)фосфина $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_3\text{P}$.

Такое течение реакции, по-видимому, определяется структурой реагирующих веществ, допускающей промежуточную координацию одной молекулы треххлористого фосфора с тремя молекулами ацетиленидов. Зигзагообразное расположение атомов меди в олигомерных блоках ацетиленидов должно способствовать подобному взаимодействию, принимая во внимание пирамидальное строение молекулы PCl_3 .

Известно также, что во многих случаях увеличение полярности связи элемент — галоид затрудняет алкинирование¹¹¹. Так как фенилэтильная группа более сильный акцептор электронов чем хлор, ее вхождение в молекулу должно уменьшать полярность остающихся связей $\text{P}-\text{Cl}$ и облегчать последующие стадии алкилирования.

8. Окислительная конденсация ацетиленидов меди

Наиболее широкое распространение в синтетической органической химии получили реакции, связанные с окислением ацетиленовых производных одновалентной меди, и, прежде всего, открытая Глазером¹¹² окислительная конденсация ацетиленидов меди в диацетиленовые производные:



Обстоятельные обзоры по реакциям окислительной конденсации ацетиленидов, появившиеся в последнее время^{70, 113–115}, позволяют ограничиться здесь лишь кратким изложением основных этапов развития этой области синтеза.

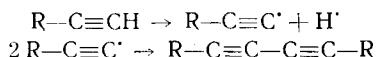
Пожалуй, наиболее важным изменением, внесенным в методику со времени открытия реакции, было ее превращение из гетерогенной в гомогенную. Подбор условий, при которых все компоненты реакционной смеси находились в растворенном состоянии, позволил резко увеличить выходы, понизить температуру, сократить время реакции и значительно

расширить круг вступающих в конденсацию ацетиленов. Из *бис*-ацетиленов в сильно разбавленных растворах впервые были получены разнообразные макроциклические соединения с диацетиленовыми группировками. Наибольшее распространение получили способы окислительной конденсации в гомогенной среде, предложенные Хэем¹¹⁶ и Эглинтоном^{117, 118}. По методу Хэя реакцию проводят в пиридине с каталитическим количеством полухлористой меди, используя в качестве окислителя кислород. В способе Эглинтонна растворителем служит смесь пиридина с метанолом, а окислителем — ацетат двухвалентной меди.

Существенным вкладом в изучение окислительных реакций было также открытие Залькиндо и Фундылером^{119, 120} возможности проведения окислительной конденсации ацетиленов в кислой среде.

Развитие представлений о механизме окислительной конденсации ацетиленов подробно освещено в обзорах^{70, 115}. Это позволяет ограничиться в настоящем обзоре рассмотрением лишь наиболее интересных работ, охватывающих основные аспекты этих представлений.

Первые представления о механизме окислительной конденсации были чисто гипотетическими. Так, Залькинд и Фундылер^{119, 120} предположили, что процесс начинается с распада ацетиленового соединения на радикалы, которые рекомбинируются, образуя диацетиленовое производное:

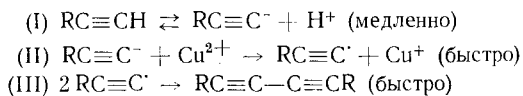


Авторами было высказано предположение, что образование производных диацетилена облегчается с увеличением положительного индукционного эффекта групп или атомов, находящихся вблизи тройной связи. Выделяющийся водород либо расходуется на гидрирование части ацетилена, либо окисляется кислородом воздуха в воду. В схеме Залькинды остается невыясненной роль медных солей и кислорода.

Уэскот и Баксендейл¹²¹ показали, что ионы Cu^{2+} являются окислителем. Так, диметилэтинилкарбинол со стехиометрическим количеством CuSO_4 в водном растворе буфера (pH 6) быстро образует диин с выходом 50%. Другая половина этинильного соединения выпадает в виде ацетиленида Cu^+ :



Клебанский, Грачев и Кузнецова¹²² предложили трехстадийный механизм образования диина в водном растворе:

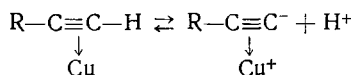


Авторы считают, что в щелочной среде ацетилен медленно диссоциирует с образованием ацетиленид-иона, который затем окисляется ионом Cu^{2+} в радикал. Ионы Cu^+ не влияют на процесс.

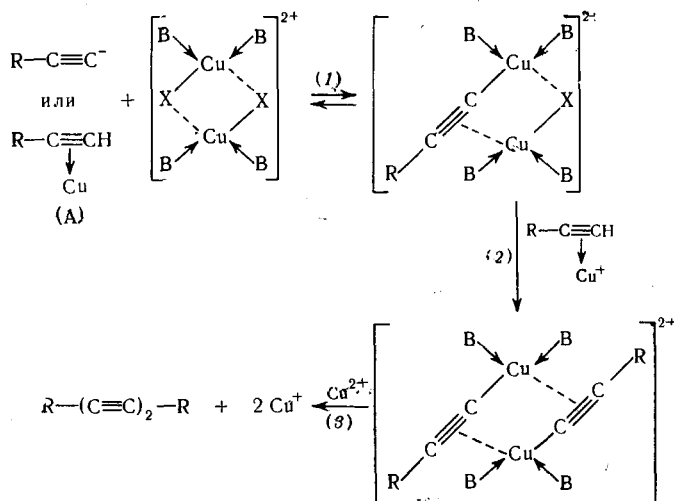
Аналогичный механизм предложен и для конденсации в кислой среде, однако предполагается, что ионизация (I) протекает через образование промежуточного комплекса типа $\text{RC}\equiv\text{C}\cdot\text{CuCl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$, так как при введении ацетиленового соединения в слабокислый (pH 4) раствор CuCl_2 и NH_4Cl pH среды быстро падает до pH 1.

Больман, Шоновски и Инхофен¹²³ нашли, что схема Клебанского не соответствует экспериментальным данным. Если бы диссоциация, определяющая скорость реакции, протекала по уравнению (I), то скорость реакции должна была бы иметь первый порядок. Однако во всех слу-

чаях реакция имела второй порядок. Для исследования кинетики реакции Больман использовал раствор комплекса полухлористой меди с гидрохлоридом этаноламина в 80%-ном водном метаноле. В такой среде достаточно хорошо растворимы все ацетиленовые соединения и хлорная медь. Cu^{1+} и Cu^{2+} применяли с большим избытком. Более чем на 10 примерах было показано, что реакция следует второму порядку. При pH 3 скорость реакции уменьшается с увеличением числа сопряженных тройных связей. Так, время димеризации половины исходного количества фенилацетилена составляет 260 мин., фенилдиацетилена — 6900 мин., фенилтриацетилена — 30 000 мин. Поразительно, что в щелочной среде наблюдается обратная зависимость (фенилацетилен 35 000 мин., фенилдиацетилен — 65 мин.). В пиридиновом растворе скорость реакции увеличивается с увеличением подвижности ацетиленового водорода, в кислых средах наблюдается обратное явление. В щелочных средах особенно сильно выражен ускоряющий эффект ионов Cu^{1+} . Зависимость скорости реакции от концентрации ионов Cu^{1+} особенно хорошо видна в реакциях ацетиленовых углеводородов с повышенной подвижностью водорода. Так, при изменении концентрации ионов Cu^{1+} от 0 до 100 скорость димеризации фенилацетилена увеличивается в 700 раз, а метилдиацетилена — примерно в 2 раза. Единственно вероятное объяснение действия ионов Cu^{1+} — образование π -комплексов меди с тройной связью. Эту реакцию можно рассматривать как реакцию квази-электрофильного присоединения. В таком случае ясно, что с увеличением числа сопряженных тройных связей способность к образованию π -комплексов должна падать. Точное строение подобных комплексов неизвестно, но можно предположить, что образование π -комплекса будет способствовать увеличению подвижности ацетиленового водорода в такой степени, что даже в кислых средах может происходить диссоциация:



В качестве окислителя в схеме Больмана выступают ионы Cu^{2+} . Так как при большом избытке ионов Cu^{2+} наблюдается второй порядок реакции, автор предполагает, что комплекс образуется из двух молекул ацетиленового соединения. Общая схема реакции в таком случае может быть изображена следующим образом:

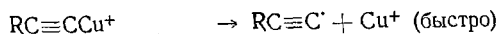
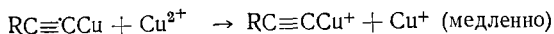
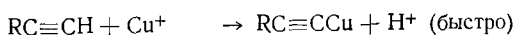


В кислой среде ацетиленид одновалентной меди может образоваться только в виде π -комплекса (А), который далее реагирует по (I). Благодаря увеличенной кислотности комплекса (А), а также при увеличении концентрации Cu^{2+} , реакция будет смещена вправо, в сторону образования диацетиленового производного.

Если проводить реакцию с соединениями, содержащими две концевых ацетиленовых группы, разделенные гибкой цепью, достаточно длинной для замыкания цикла, то реакция протекает по первому порядку, так как стадия (I) в этом случае является внутримолекулярной реакцией. Дальнейшим подтверждением схемы Больмана является образование продуктов смешанной окислительной димеризации. При допущении радикального характера процесса первоначально возникший ацетиленовый радикал должен реагировать со вторым ацетиленовым радикалом не избирательно. Однако оказалось, что при взаимодействии фенилацетилена с пентенином в пиридиновом растворе образуются лишь 0,3% смешанного продукта димеризации, что соответствует значительно большей реакционной способности фенилацетилена по предложенному механизму. Из ацетиленовых соединений с близкой реакционной способностью выход несимметричных продуктов димеризации больше.

Механизм окислительной димеризации, предложенный Больманом, наиболее совершенно отражает процесс реакции. Однако и в этой схеме многое остается неясным. Так, не находит объяснения то, что скорость реакции в щелочных средах очень сильно зависит от концентрации амина. Остается открытым вопрос о необходимости для реакции комплекса Cu^{2+} с амином определенного состава, так как комплекс образуется только при большом избытке амина. Природа амина играет большую роль в образовании комплекса. Хэм¹¹⁶ было показано, что большие скорости реакции могут быть обеспечены при применении вместо большого избытка пиридина (в качестве среды) всего 5—10 частей тетраметиленамина на 1 часть Cu^{2+} . Скорость димеризации фенилацетилена при прочих равных условиях изменяется как 40:7:1 при переходе от пиридина к α -пикколину и 2,6-лутидину.

Интересные данные приведены в обзоре⁷⁰ со ссылкой на частное сообщение Брандта, который установил, что взаимодействие ионов меди с ацетиленом может протекать по схеме:

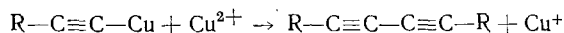


Анализ данных по окислительной конденсации ацетиленовых соединений создает впечатление о возможности существования трех различных механизмов димеризации в щелочной среде, приводящих к аналогичному результату: окисление ацетиленид-иона, окисление ацетиленида одновалентной меди и, наконец, образование нестабильного ацетиленового производного двухвалентной меди, распадающегося на ацетиленовый радикал и соль одновалентной меди.

Пример реализации первого случая в чистом виде — это окисление фенилацетиленида натрия перманганатом в жидком аммиаке⁷⁰. При этом был получен дифенилбутadiин с выходом 67%.

Возможность второго пути вряд ли нуждается в доказательствах, так как продолжительное время реакцию Глазера проводили именно как окисление предварительно выделенных ацетиленидов одновалентной

меди. В числе прочих окислителей можно использовать и двухвалентную медь:

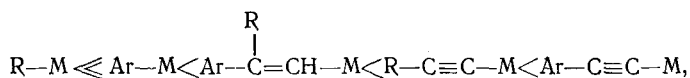


Очевидно, что роль двухвалентной меди в этом случае существенно отличается от ее роли в схеме, предложенной Больманом, которая предполагает образование промежуточного ацетиленового комплекса Cu^{2+} непосредственно из соединения двухвалентной меди. На последнем этапе (3) схемы Больман все же вводит двухвалентную медь в качестве окислителя, в чем, по-видимому, нет необходимости, так как образовавшийся комплекс, в силу нестабильности связи переходный металл (Cu^{2+}) — углерод, распадается спонтанно с гомолитическим разрывом этой связи.

Работы Коатса с сотр.^{30–33} позволяют также предполагать, что удобная для димеризации структура заложена уже в самих ацетиленидах одновалентной меди. Не трудно видеть, например, что окисление металла в фосфиновом комплексе ацетиленида (см. стр. 1759) приведет к соединению, аналогичному комплексу (В) в схеме Больмана.

* * *

Если сравнить имеющиеся данные по устойчивости органических соединений меди и серебра с ацетиленидами этих металлов, то можно составить ряд:



где R = алкил, Ag = арил, M = Cu или Ag.

По-видимому, повышение устойчивости C—M-связи в этом ряду объясняется, с одной стороны, стабильностью органического радикала, связанного с металлом и, с другой, — с возможностью образования полимерных π -комплексов. Хорошо известно¹²⁴, например, что фенилмедь представляет собою нерастворимое полимерное вещество. Можно предположить, что относительная стабилизация связи C—Cu достигается здесь за счет образования акцепторно-донорных связей Cu—Ph. В стирильных (винильных) соединениях Cu и Ag возможность комплексообразования увеличивается из-за наличия подвижных π -электронов двойной связи. Естественно, что максимальная стабильность наблюдается в ацетиленидах.

Если сравнить химическую реакционную способность арильных производных и ацетиленидов меди, то видно, что связь Ag—Cu значительно активнее. Так, фенилмедь реагирует с бензальдегидом¹²⁵; с ацетилхлоридом был получен ацетофенон (выход 54%)¹²⁵. Сведений о проведении подобных реакций с ацетиленидами меди нет. Следует отметить, что наряду с кетонами в этой реакции всегда образуется значительное количество дифенила. Исключительно дифенил был получен при попытке конденсации окиси углерода с фенилмедью¹²⁶.

Фенилмедь реагирует с бромистым аллилом¹²⁵, образуя аллилбензол с выходом 31%. В аналогичные реакции вступают ацетилениды меди, однако выходы в последнем случае, как правило, выше.

Сходство ацетиленидов меди с органическими соединениями меди проявляется также в способности последних образовывать комплексы с фосфинами¹²⁷. Так, σ -циклопентадиенилмедь образует устойчивый комплекс с триэтилфосфином $C_5H_5Cu \cdot P(C_2H_5)_3$.

Из приведенных примеров, по-видимому, достаточно ясно, что ацетилениды металлов 1б группы, хотя и обладают специфическими свойствами, но в то же время тесно связаны с органическими соединениями этих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Böttger, *Ann. Chem.*, **109**, 351 (1859).
2. M. Berthelot, *C. r.*, **50**, 805 (1860).
3. Ю. Ньюлэнд, Р. Форт, *Химия ацетилена*, ИЛ, М., 1947.
4. Illosvay von Nagy Illosva, *Ber.*, **32**, 2697 (1899).
5. E. H. Keiser, *Amer. Chem. J.*, **14**, 285 (1892).
6. R. Klement, E. Ködermann-Gros, *Ztschr. anorg. Chem.*, **254**, 201 (1947).
7. V. F. Brameld, M. T. Clark, A. P. Seyfang, *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, 346 (1947).
8. W. C. Easterbook, P. W. Erskine, *J. Appl. Chem., Supplementary Issue*, 1951, No. 1, 583.
9. M. Berthelot, *Ann. chim. phys.*, (4), **9**, 385 (1866).
10. R. Chevastelon, *C. r.*, **124**, 1364 (1897).
11. R. Chevastelon, *C. r.*, **126**, 1810 (1898).
12. R. Chevastelon, *C. r.*, **130**, 1489 (1901).
13. W. Manchot, *Oester. Chem. Ztg.*, **14**, 264 (1911).
14. W. Manchot, H. Withers, R. Oltrogge, *Ann. Chem.*, **387**, 257 (1912).
15. R. Bhaduri, *Ztschr. anorg. Chem.*, **76**, 419 (1912).
16. R. Vestin, E. Ralf, *Acta chem. scand.*, **3**, 101 (1949).
17. R. Vestin, E. Ralf, *Там же*, **3**, 107 (1949).
18. R. Vestin, A. Somersalo, *Там же*, **3**, 125 (1949).
19. R. Vestin, *Там же*, **3**, 650 (1949).
20. R. Vestin, C. Löfman, *Там же*, **7**, 398 (1953).
21. R. Vestin, A. Somersalo, B. Müller, *Там же*, **7**, 745 (1953).
22. R. Vestin, *Там же*, **8**, 530 (1954).
23. R. Vestin, *Там же*, **8**, 533 (1954).
24. R. Vestin, *Svensk. kem. Tidskr.*, **66**, 3 (1954).
25. J. Osterlöf, *Acta chem. scand.*, **4**, 374 (1950).
26. H. G. Söderbaum, *Ber.*, **30**, 760 (1897).
27. R. Nast, W. Pfab, *Ber.*, **89**, 415 (1956).
28. W. Feitknecht, L. Hugli-Carmes, *Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.*, **23**, 328 (1957).
29. А. Е. Фаворский, *ЖРХО*, **50**, 578 (1920).
30. G. E. Coates, C. Parkin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 59 (1961).
31. D. Blake, G. Calvin, G. E. Coates, *Proc.*, **1959**, 396.
32. G. Calvin, G. E. Coates, P. Dixon, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 1628.
33. G. E. Coates, C. Parkin, *Advances in the Chemistry of the coordination Compounds*, N. Y., 1961, стр. 173—179.
34. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, ИЛ, М., 1963, стр. 86—94.
35. J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
36. J. Chatt, L. A. Duncanson, R. G. Gay, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 430.
37. A. Terenin, V. Filimonow, D. Bystrow, *Ztschr. Elektrochem.*, **62**, 180 (1958).
38. H. A. Brune, W. Zeil, *Naturforsch.*, **16a**, 1251 (1961).
39. О. А. Чолтыкян, *Купрокатализ*, Изд. «Айпетрат», Ереван, 1963.
40. Н. П. Комарь, *Сб. задач, упражнений и вопросов по курсу качественного анализа*, Изд. Харьковского университета, 1954.
41. R. Nast, H. Schindel, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **326**, 201 (1963).
42. R. Nast, U. Kirner, *Там же*, **330**, 311 (1963).
43. R. Nast, P. Kirst, G. Beck, J. Crenn, *Ber.*, **96**, 3302 (1963).
44. H. Weiss, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **280**, 284 (1955).
45. R. Nast, C. Schultze, *Там же*, **307**, 15 (1960).
46. F. Klages, K. Mönkemeyer, *Ber.*, **85**, 109 (1952).
47. G. E. Coates, G. Parkin, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3220.
48. M. Berend, *Ann.*, **131**, 122 (1864).
49. A. Bayer, *Ber.*, **18**, 2269 (1885).
50. R. Lespieau, *Ann. Chim. Phys.*, [7], **11**, 273 (1897).
51. J. D. Palau, H. W. Herman, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1106 (1934).
52. E. Kloster-Jensen, *Acta chem. scand.*, **18**, 1629 (1964).
53. Ж. И. Иоцич, *ЖРФО*, **35**, 1269 (1903).
54. F. F. Cleveland, J. M. Murray, *J. Chem. Phys.*, **12**, 157 (1944).

55. V. Grignard, H. Pirrichon, *Ann. chim.*, [10], 5, 5 (1926).
56. T. H. Vaughn, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3453 (1933).
57. G. Eglinton, W. McCree, *J. Chem. Soc.*, 1963, 2295.
58. J. Chatt, B. L. Shaw, Там же, 1959, 705, 4020.
59. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1965, стр. 376.
60. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, В. В. Коршак, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1963, 2213.
61. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Г. Н. Горшкова, М. А. Чубарова, А. Т. Махсумов, В. И. Касаточкин, *ЖОрХ*, 1, 415 (1965).
62. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1964, 392.
63. Г. Н. Горшкова, М. А. Чубарова, А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, В. И. Касаточкин, *ЖФХ*, 37, 2516 (1964).
64. K. Dehnicke, *Angew. Chem.*, 79, 253 (1967).
65. Я. К. Сыркин, *Усп. химии*, 31, 397 (1962).
66. H. Schlubach, V. Franzen, *Lieb. Ann.*, 572, 116 (1951).
67. H. G. Viehe, *Chem. Ber.*, 92, 3064 (1959).
68. Л. Ю. Ухин, Кандид. диссерт., Моск. хим.-технол. ин-т им. Менделеева, М., 1968.
69. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *C. r.*, 241, 1055 (1955).
70. Г. Эглинтон, В. Макрае, В сб. *Успехи органической химии*, «Мир», М., 1966, стр. 239.
71. L. Friedman, H. Schlechter, *J. Org. Chem.*, 26, 2522 (1961).
72. C. E. Castro, R. D. Stephens, Там же, 28, 2163 (1963).
73. R. D. Stephens, C. E. Castro, Там же, 28, 3313 (1963).
74. C. E. Castro, E. J. Gaugan, D. C. Owsley, Там же, 31, 4071 (1966).
75. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, *ДАН*, 154, 158 (1964).
76. M. D. Rausch, A. Siegel, L. P. Klemann, *J. Org. Chem.*, 31, 2703 (1966).
77. I. D. Campbell, G. Eglinton, W. Henderson, *Chem. Comm.*, 1966, 87.
78. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, J. A. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1967, 578.
79. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, D. M. Jones, J. A. Taylor, *Chem. Comm.*, 14, 718 (1967).
80. М. С. Шварцберг, А. Н. Кожевникова, И. Л. Котляревский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1967, 466.
81. R. Filler, E. W. Heffern, *J. Org. Chem.*, 32, 3249 (1967).
82. J. Ipaktschi, H. A. Staab, *Tetrahedron Letters*, 45, 4403 (1967).
83. J. Colonge, F. Falcotet, *Bull. soc. chim. France*, 1957, 1166.
84. P. Kurtz, *Lieb. Ann.*, 658, 6 (1962).
85. A. Sevin, *Bull. soc. chim. France*, 1964, 441.
86. Л. Ю. Ухин, А. М. Сладков, В. Н. Горшков, *ЖОрХ*, 4, 25 (1968).
87. J. Burdon, P. L. Coe, C. R. March, J. C. Tatlow, *Chem. Comm.*, 1967, 1259.
88. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 224.
89. J. V. Nef, *Ann.*, 308, 277 (1899).
90. R. Davis, D. Scheiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 4435 (1958).
91. L. Crombie, B. P. Griffin, *J. Chem. Soc.*, 1958, 4435.
92. T. Agawa, C. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 449 (1961).
93. А. М. Сладков, И. Р. Гольдинг, *ЖОрХ*, 3, 1338 (1967).
94. T. S. Sandmeyer, *Ber.*, 17, 1633 (1884).
95. В. В. Шарвина, Н. И. Плахута, *ЖРФХО*, 48, 253 (1916).
96. Д. В. Сокольский, Л. Н. Николенко, *ДАН*, 82, 923 (1952).
97. E. Robson, J. M. Tedder, XIX Intern. Congress of pure and applied Chemistry, London, 1963. Abstr., 220.
98. E. Robson, J. M. Tedder, *Proc.*, 1963, 344.
99. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1964, 1552.
100. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Г. Н. Горшкова, *ЖОрХ*, 2, 1456 (1966).
101. К. Д. Неницеску, *Органическая химия*, ИЛ, М., 1963, т. I, стр. 579.
102. Г. Цоллингер, *Химия азокрасителей*, Гос. научно-техн. изд. хим. литер. Ленинград, 1960, стр. 84.
103. A. D. Ainley, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1937, 369.
104. D. I. Gurtin, J. A. Ursprung, *J. Org. Chem.*, 21, 1221 (1956).
105. H. Hodgson, E. Mardsen, *J. Chem. Soc.*, 274 (1945).
106. F. Glockling, D. Kingston, Там же, 1959 (3001).
107. F. Glockling, Там же, 1955 (716).
108. F. Glockling, Там же, 1956 (3640).
109. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Ж. И. Орлова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 2586.
110. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик, *Методы элементоорганической химии*, т. III, «Наука», М., 1964, стр. 414.
111. О. Ю. Охлобыстин, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1961, стр. 13.
112. C. Glaser, *Ber.*, 2, 422 (1869).
113. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, *Усп. химии*, 32, 509 (1963).

114. Кунитика Санго, Судзуки Хитоми, Там же, **34**, 2144 (1965).
115. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1967.
116. A. S. Hay, J. Org. Chem., **25**, 1275 (1960).
117. G. Eglinton, A. R. Galbraith, Chem. a. Ind., **1956**, 737.
118. G. Eglinton, A. R. Galbraith, J. Chem. Soc., **1959** (889).
119. Ю. С. Залькинд, Б. Ф. Фундылер, Бер., **9**, 1725 (1939).
120. Ю. С. Залькинд, Б. Ф. Фундылер, ЖОХ, **9**, 1725 (1939).
121. A. Westcott, Phys. Diss. Thesis, Manchester, 1954.
122. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова, ЖОХ, **27**, 2977 (1955).
123. F. Bohlmann, H. Schönowsky, E. Inhoffen, Ber., **97**, 794 (1964).
124. R. Reich, C. r., **177**, 322 (1923).
125. H. Gilman, J. Straley, Rec. trav. chim., **55**, 821 (1936).
126. M. Ryang, K. Yoshida, H. Ykoo, Sh. Tsutsumi, Bull. Chem. soc. Japan, **38**, 636 (1965).
127. G. Wilkinson, T. S. Piper, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 32 (1956).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва