

УДК 547.412

РЕАКЦИИ ОРГАНОАЦЕТИЛЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА

А. М. Сладков, И. Р. Гольдинг

Рассмотрены методы синтеза органоацетиленидов Iб группы в слабощелочных и нейтральных донорных средах. Систематизирован обширный экспериментальный материал по реакциям органоацетиленидов меди и серебра, проведено сопоставление их химических свойств с другими классами органических и элементоорганических производных этих металлов. Большое внимание уделено механизмам реакций органоацетиленидов меди и серебра и их практическому использованию в органическом синтезе.

Библиография 270 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1625
II. Реакции образования органоацетиленидов металлов Iб группы	1626
III. Реакции органоацетиленидов меди и серебра с галогенпроизводными	1628
IV. Органоацетилениды меди и серебра в реакциях присоединения	1664
V. Окислительная конденсация органоацетиленидов металлов Iб группы	1673
VI. Реакции органоацетиленидов серебра с арильдиазонийгалогенидами	1675
VII. Прочие реакции органоацетиленидов меди и серебра	1676

I. ВВЕДЕНИЕ

Со времени опубликования первого обзора¹, посвященного химии органоацетиленидов меди (ОАМ) и серебра (ОАС), эта область металл-органической химии значительно углубилась и расширилась. Органоацетилениды меди и серебра были успешно использованы для введения этинильных групп в самые различные органические соединения. Большое развитие получила реакция гетероциклизации через ОАМ, причем были синтезированы гетероциклические соединения новых типов. Все шире используется этинилирование элементоорганических соединений органоацетиленидами меди и серебра. Возникла новая область химии ОАМ и ОАС — синтез на их основе этинильных полиядерных кластеров и комплексных соединений, содержащих медь или серебро наряду с переходными металлами. Синтетические возможности ОАМ значительно расширились с использованием их в виде гомо- и гетерокупратов — комплексных соединений с солями и органическими производными лития, натрия и магния. Особенно большое распространение приобрели ОАМ и этинильные купраты в синтезах природных соединений, их аналогов и фрагментов, а также физиологически активных веществ.

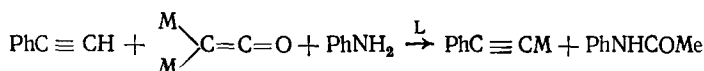
За последние 10 лет опубликовано ~200 статей, содержащих сведения о структуре и химических свойствах ОАМ и ОАС, частично эти работы обобщены в²⁻⁷; однако большая часть этих обзоров носит лишь констатационный характер, в них не уделено должное внимание ОАМ и ОАС с точки зрения особенностей их структуры и механизмов реакций.

Цель настоящего обзора — систематическое рассмотрение и обобщение обширного экспериментального материала по ОАМ и ОАС и обсуждение механизмов их реакций.

II. РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНОАЦЕТИЛЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ 16 ГРУППЫ

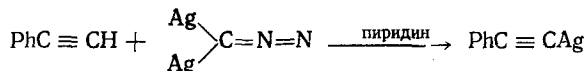
В настоящее время к традиционным методам синтеза органоацетиленов меди⁸, серебра⁹ и золота¹⁰ в сильнощелочных средах добавился ряд более мягких методов, связанных с использованием новых металлирующих агентов, элементоорганических производных ацетиленового ряда и апротонных донорных растворителей с добавками слабых оснований. Эти методы оказались особенно пригодными в случае пространственно затрудненных или гидролитически нестойких ацетиленов и ацетиленидов, а также *бис*-этинильных соединений.

Препаративное значение может иметь реакция переметаллирования; в качестве металлирующих агентов применяли *трет*-бутилаты Cu(I) и Ag(I)¹¹⁻¹³, фенилмеркаптит Cu(I),¹⁴ кетениды Cu(I)¹⁵ и Au(I)¹⁶, а также сухой ацетат Ag(I)¹⁷:

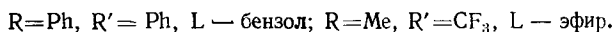
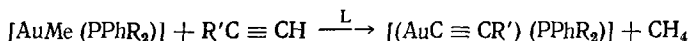


M = Cu, L — ацетон; M = Au, L — пиридин.

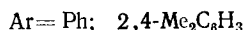
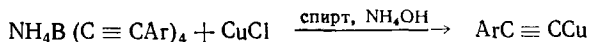
Металлирующим действием обладает и Ag-производное диазометана¹⁸:



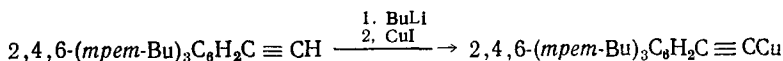
Фосфиновые комплексы органоацетиленов Au(I) образуются при действии ацетиленов на фосфиновые комплексы метилзолота^{19, 20}:



Принцип синтеза Cu(I)- и Ag(I)-органических соединений алкильного, винильного и арильного рядов действием солей Cu(I) и Ag(I) на соответствующие элементоорганические производные⁶ успешно перенесен и на ацетилены. Так, ОАМ почти количественно образуются при разложении тетра(арилэтинил)бораммония хлористой медью^{21, 22}:

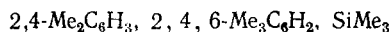
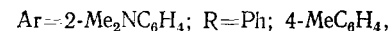
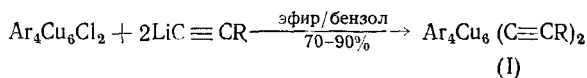


Пространственно затрудненный 2,4,6-три(*трет*-бутил)фенилацетиленид меди получен в смеси гексана, эфира и бензола по схеме²³.

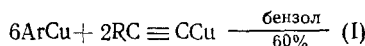


В настоящее время этот способ широко используется в синтезе этинильных органокупратов. Оригинальным приложением этого способа явился синтез нового типа этинильных производных Cu(I)-гексаэдерных кла-

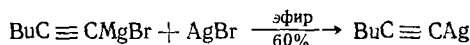
стеров (I) ²⁴⁻²⁶:



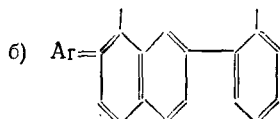
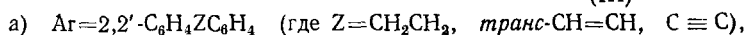
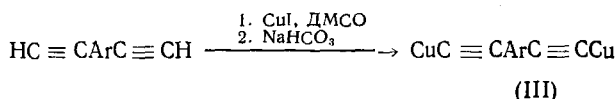
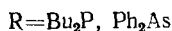
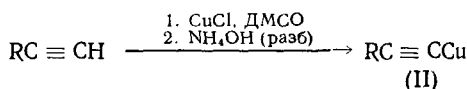
Кластеры (I) являются продуктами и более сложной реакции, включающей стадию переметаллирования ²³:



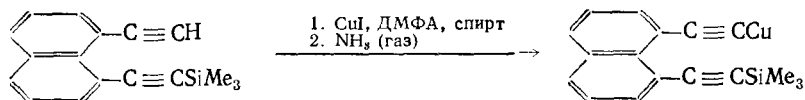
Органоацетилениды серебра (ОАС) могут быть получены обработкой реактивов Йоичи галогенидами серебра ²⁷:



Разложением этинильных комплексов галогенидов Cu(I) в ДМСО слабыми щелочными агентами синтезированы некоторые представители элементоорганических ацетиленов меди (соед. II) ²⁸, а также *бис*-ацетилениды меди (соед. III) ^{29, 30}, недоступные другими методами:

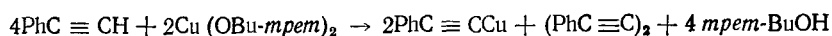


Зондхаймер и сотр. ³¹ получили арилацетилениды Cu(I) кратковременным пропусканием сухого NH_3 через суспензию арилацетилена и CuI в смеси этанол — ДМФА; в этих условиях триметилсилильная защита второй этинильной группы сохранялась:

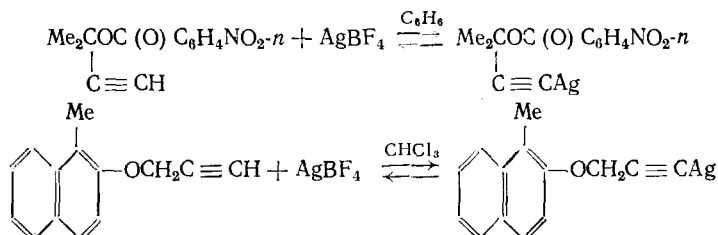


Показано ³², что арилацетилениды меди образуются при нагревании терминальных арилацетиленов и CuI в пиридине в присутствии K_2CO_3 . Перхлорарилацетилениды Ag получены действием AgNO_3 на соответствующие ацетилены ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{C}\equiv\text{CH}$; 4,4'-($\text{HC}\equiv\text{CCl}_4$)₂ в среде H_2O — ТГФ ³³.

К ОАМ приводит реакция окислительного диспропорционирования ацетиленов, протекающая под действием соединений двухвалентной меди ¹¹:

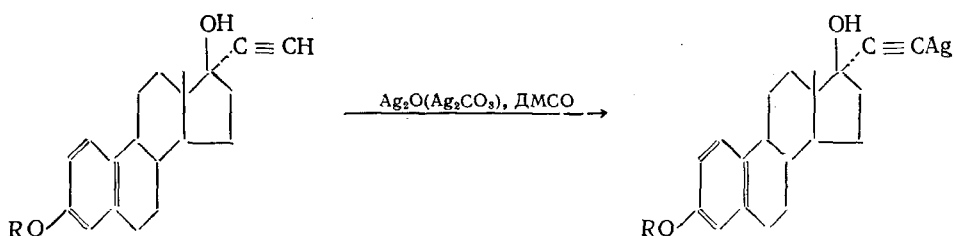


Установлено ^{34, 35}, что равновесие в системах:

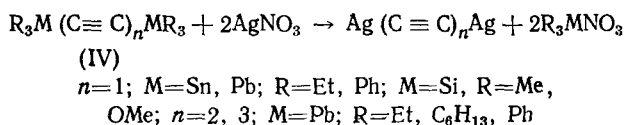


существенно сдвигается в сторону ОАС при введении Ag_2CO_3 .

Неустойчивые в условиях синтеза органоацетилениды $\text{Ag}(\text{I})$ образуются при действии Ag_2O или Ag_2CO_3 на 17- α -этинил-17- β -оксистероиды в ДМСО ³⁶:



Ацетилениды серебра являются продуктами реакции дизамещенных ацетиленов (IV) с AgNO_3 в водной или спиртовой среде ³⁷⁻³⁹:



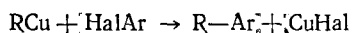
Комплекс состава $\text{AgC} \equiv \text{CAg} \cdot \text{AgCl}$ выделен при разложении стереохимически чистых *цис*- и *транс*- β -хлорвинилборных кислот водным раствором AgNO_3 ⁴⁰.

Показано ⁴¹, что комплекс $\text{PhC} \equiv \text{CH} \cdot \text{CuCl}$ превращается в фенилацетиленид меди при действии неабсолютных растворителей.

III. РЕАКЦИИ ОРГАНОАЦЕТИЛЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА С ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ

1. Галогенарилы и -гетарилы

Общей реакцией для всех типов органических и гетероорганических соединений $\text{Cu}(\text{I})$ является их конденсация с галогенарилами и -гетарилами, протекающая в инертной атмосфере:



Соединения RCu первой группы, в которых R — сильный нуклеофил ($\text{RCu} = \text{AlkCu} \cdot \text{PR}_3'$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cu} \cdot \text{PR}_3'$, Ar_7Cu , $\text{ArC}(\text{O})\text{OCu}^3$) реагируют в неионизирующей апротонной среде средней донорной силы (эфир, ТГФ, диглим; см. табл. 1). Органоацетилениды меди относятся ко второй группе соединений RCu (где $\text{R} = \text{Alk}$ ⁴³, Ar ³, SAlk ^{44, 45}, RS ⁴⁶,

ТАБЛИЦА 1

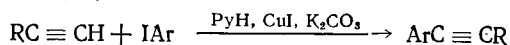
Донорные свойства и диэлектрическая проницаемость (ϵ)
некоторых апротонных растворителей⁴²

Растворитель (D)	Донорное число ($-\Delta H_D \cdot \text{SbCl}_5$), ккал/моль	ϵ
Эфир	19,2	4,3
Тетрагидрофуран (ТГФ)	20,0	7,6
Ацетон	17,0	20,7
Ацетонитрил	14,1	38,0
Диметилформамид (ДМФА)	26,6	36,1
Диметилацетамид (ДМАА)	27,8	38,9
Пиридин (PyH)	33,1	12,3
Гексаметилфосфорамид (ГМФТ)	38,8	30,0
Диметилсульфоксид (ДМСО)	29,8	45,0
Бензонитрил	11,9	25,2
Нитробензол	4,4	34,8
Хлористый ацетил	0,7	15,8
Хлористый бензоил	2,3	23,0

(Me_3Si)₂N, (Me_3Si)₂NN(SiMe_3)⁴⁷, Hal⁴⁸, $-\text{CN}$ ⁴⁹), в которых нуклеофильность остатка R (и ионность связи R—Cu) понижена за счет координационных и, возможно, дативных взаимодействий R с атомом меди. Реакционной средой в этом случае являются сильные донорные растворители (например, ДМСО, ДМФА, хинолин, пиридин; см. табл. 1). Занимая промежуточное положение, 2-метилпропенилмедь⁵⁰ приближается по реакционной способности к соединениям первой группы, а AlkOCu и ArOCu ⁵¹ — к соединениям второй группы. Единственным примером рассматриваемой реакции для соединений Ag(I) является конденсация перфторфенилсеребра с иодбензолом в ДМФА⁵².

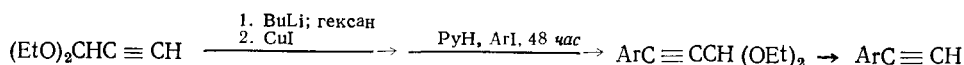
Этилирование ароматических и гетероароматических соединений с помощью ОАМ, впервые описанное в 1963 г.^{53, 54}, является в настоящее время одним из наиболее активно используемых препаративных методов органического синтеза.

Недавно предложен способ введения этинильной группы в ароматическое кольцо через ОАМ по схеме, не предусматривающей их предварительного выделения⁵²:



Помимо некоторого упрощения процесса, этот метод дает возможность использовать сложные терминальные ацетилены, образующие нестабильные и трудновыделяемые ОАМ. Следует, однако, отметить, что для успешного протекания конденсации, как правило, необходим большой избыток CuI и соответствующего ацетилена.

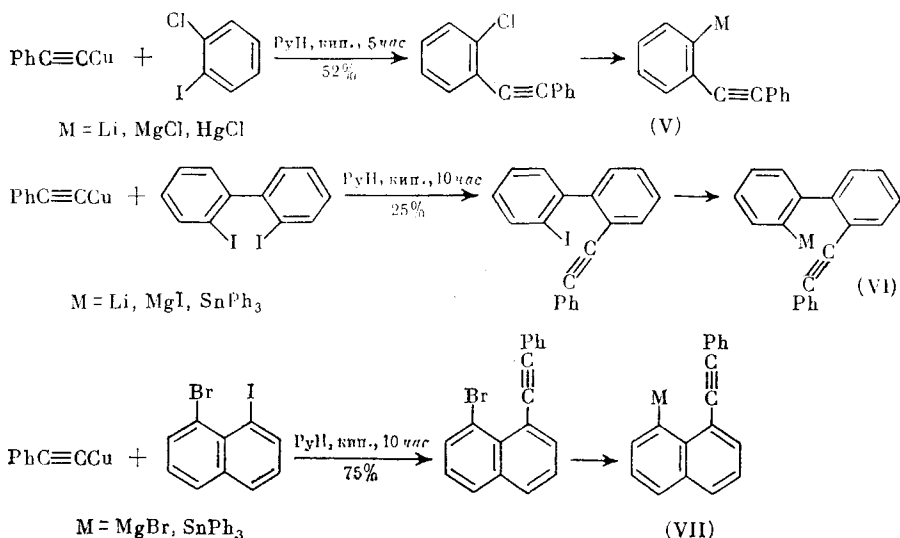
В другой модификации этого способа, использованной только при синтезе терминальных арилацетиленов, необходим двойной мольный избыток ацетиленового соединения по отношению к AgI⁵⁵:



Реакция не протекает при $\text{Ar} = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ и облегчается в присутствии донорных заместителей в Ar.

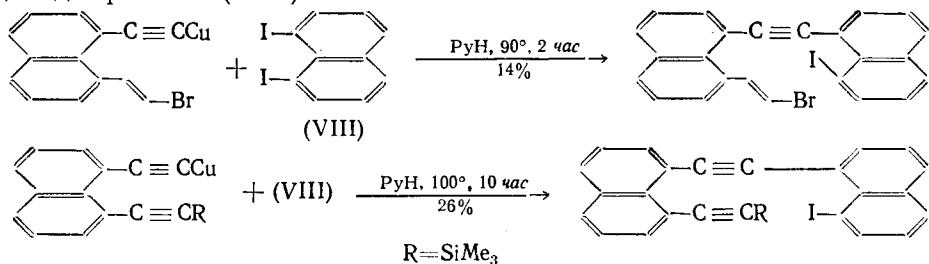
Действием ОАМ на иодарилы получены разнообразные этинильные производные бензола, бифенила и нафталина — исходные объекты для

изучения направленных внутримолекулярных электронных взаимодействий $C\equiv C$ -связей. Десси и сотр.⁵⁶ синтезировали соединения (V) — (VII) с различным геометрическим расположением M и $C\equiv C$ -связи:

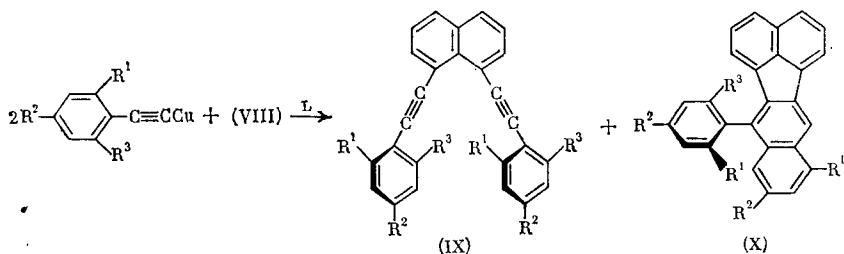


По спектральным данным координация металла M со связью $C\equiv C$ в этих системах отсутствовала.

Интересные возможности открывает использование 1,5- и особенно 1,8-дииоднафталинов⁵⁷. В³¹ получены продукты монозамещения 1,8-дииоднафталина (VIII):

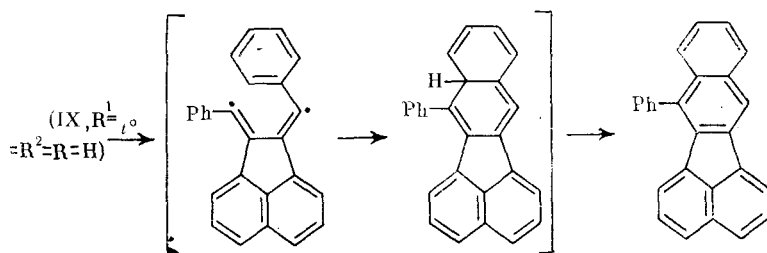


В работах^{58, 59} подробно изучено взаимодействие ОАМ с 1,8-дииоднафталином; показано, что увеличение продолжительности реакции не влияет на суммарный выход соединений (IX) и (X) (~80%), но резко изменяет соотношение (IX) : (X) в пользу последнего, если $\text{Ag} = \text{Ph}$, и не влияет на состав продуктов при Ag-мезитил (выход (X) — до 10%) или *n*-анизил ((IX) не образуется).

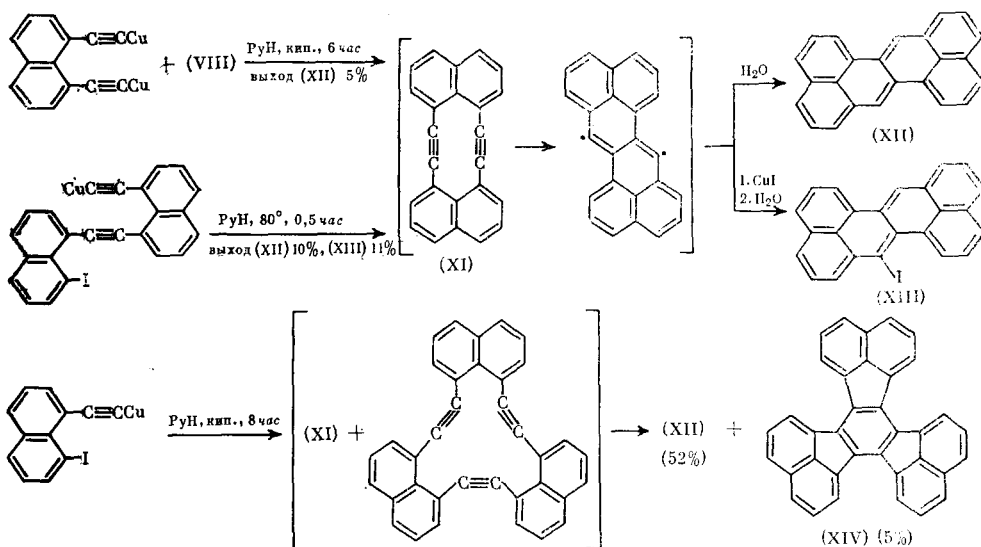


L-лирандин, кип., $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{H, Me}$; $\text{R}^2 = \text{H, Me, OMe}$

Хотя система $C\equiv C$ -связей в 1,8-бис-этинильных производных нафталина имеет нелинейную *транс*-конформацию⁶⁰, она весьма активна в реакциях внутримолекулярной циклизации, протекающих, по-видимому, по радикальному механизму. Так, предполагается⁵⁷, что 1,8-бис-(фенилэтинил)нафталин термически циклизуется в 7-фенилбензо[*k*]флуорантен по схеме:

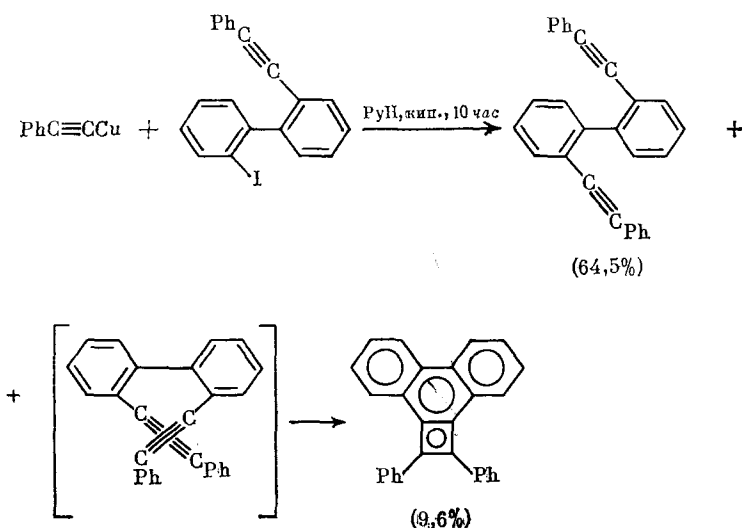


Образование цетрена (XII), 7-иодцетрена (XIII) и декациклена (XIV) вместо ожидаемого динафтил-1,6-бис-дегидро[10]аннулена (XI)^{31, 61} также легко объяснить радикальной схемой:

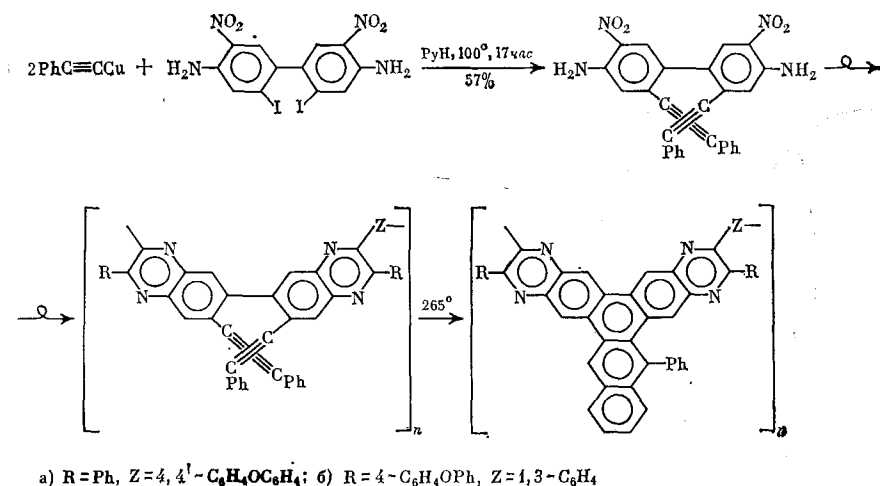


Предполагается, что при взаимодействии фенилацетиленида меди с 2-иод-2'-фенилэтинилбифенилом за счет поворотной изомерии может возникать система перекрещивающихся $C\equiv C$ -связей, в которой легко протекает внутримолекулярная циклизация⁵⁶ (см. стр. 1632).

Позднее, однако, было показано⁶², что продуктом циклизации 2,2'-бис(фенилэтинил)дифенила является 9-фенилдибенз[*a, c*]антрацен, образующийся, по-видимому, по радикальной схеме, аналогичной приведенной в⁵⁷. Включение таких звеньев в полимерную цепь позволило существенно повысить термостойкость и улучшить перерабатываемость ряда термостойких полимеров. Так, взаимодействием фенилацетиленида меди с поликетозфирами и полиэфиркетосульфонами⁶³ на основе 2,2'-диiodдифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты получены термореактивные

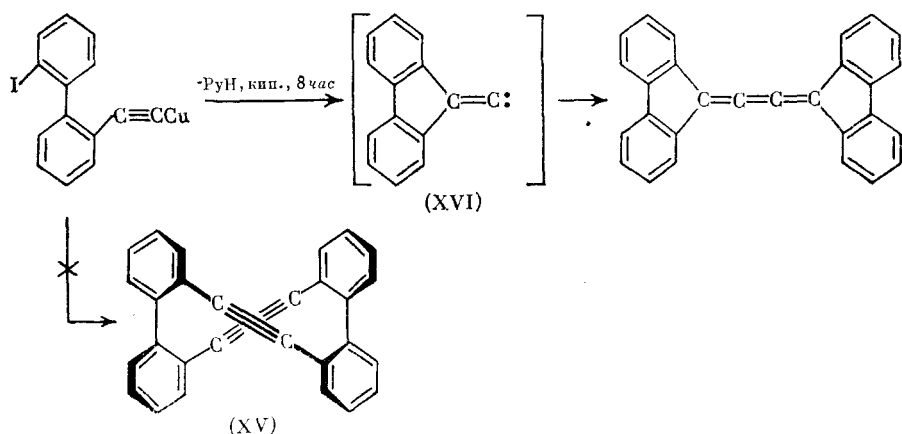


связующие для стеклопластиков. Разработан метод синтеза теплостойких полифенилхиноксалинов с использованием в качестве тетрааминного компонента 2,2'-бис(фенилэтинил)-5,5'-диаминобензида⁶⁴:

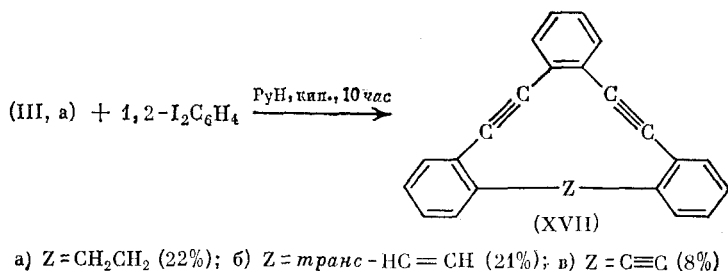


В условиях высокого разбавления (в пиридине) 2-иод-2'-бифенилацетиленид меди не образует ожидаемого продукта гомоконденсации (XV), а, как считают авторы⁶⁵, через стадию карбена (XVI) (внутримолекулярное элиминирование CuI) превращается в ди[флюоренилиден(9)]этилен.

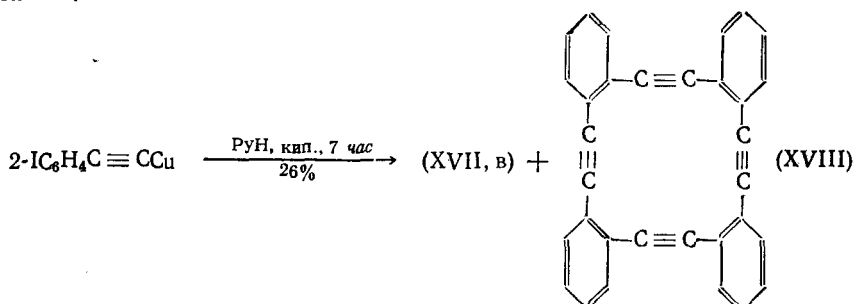
При недостаточно тщательном соблюдении анаэробных условий часть исходного ацетиленида подвергается окислительной димеризации.



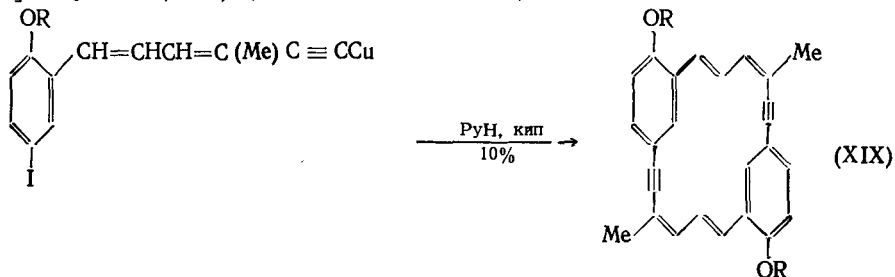
Штааб и сотр.²⁹ синтезировали устойчивые бензо[12]аннулены (XVII) взаимодействием бис-ацетиленидов меди (III, а) с *o*-диодбензолом:



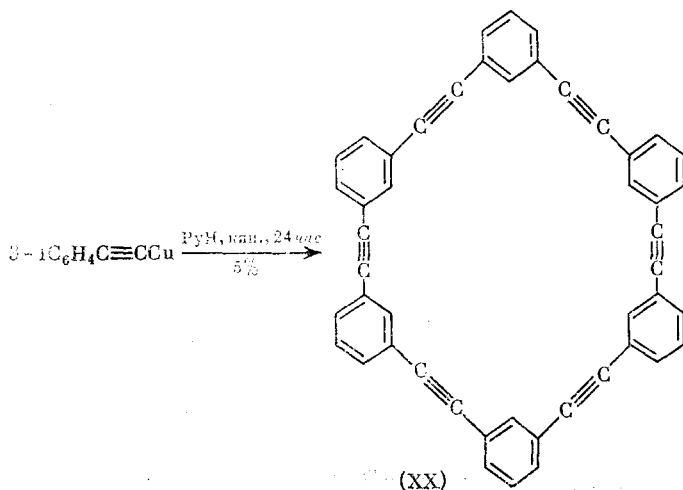
Ранее соединение (XVII в) и тетрамер (XVIII) были получены гомоконденсацией *o*-иодфенилацетиленида меди в пиридине⁶⁶; структура (XVII в) уточнена в⁶⁷:



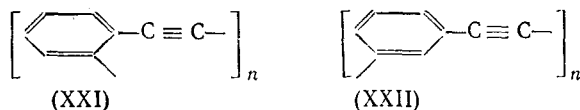
Тот же принцип использован в синтезе бензоаннелированного дегидро[18]аннулена (XIX) ($R = \text{H, Me, CH}_2\text{OMe}$)⁶⁸:



Отметим, что по данным УФ-спектроскопии⁶⁷ и рентгеноструктурного анализа⁶⁹ протяженная система π -сопряжения в соединениях (XVII 6, в) отсутствует. Такой же вывод сделан и относительно 30-звенного макроцикла (XX) — продукта гомоконденсации *м*-иодфенилацетиленида меди⁷⁰:

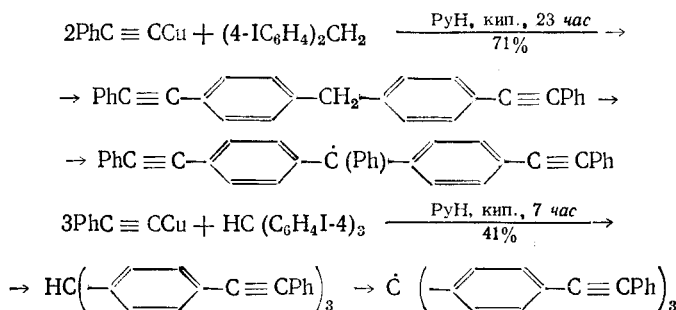


Однако основным направлением процесса гомоконденсации *о*- и *м*-иодфенилацетиленидов меди в пиридине или ДМФА является образование открытых полимерных систем (XXI) и (XXII) (полифениленкарбидов), элементарное звено которых сохраняет структуру исходного ацетиленида⁷¹:

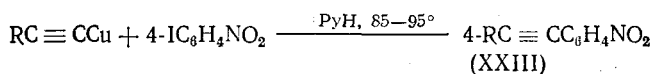


Полимеры (XXI) и (XXII) ($M_n = 2000 - 10000$) отличаются высоким содержанием углерода ($\sim 95\%$), хорошо (до 50 *вес.%*) растворяются в хлороформе и бензоле, размягчаются при 170° и легко перерабатываются в прессованные изделия, волокна и пленки, которые после кратковременной термообработки при 500° выдерживают без потери в весе и форме продолжительный нагрев (в инертной атмосфере и даже на воздухе) при $900 - 1000^\circ$. Полифениленкарбиды активно совмещаются со многими соединениями переходных металлов за счет π -комплексобразования. Термообработкой таких композиций получают углеродные материалы с гомогенно распределенными частицами металла ($\sim 100 \text{ \AA}$), обеспечивающие защиту от радиации. Сообщается⁷⁴, что к полифениленкарбидам приводит и взаимодействие ацетиленида меди с изомерами диодбензола в пиридине или ДМФА.

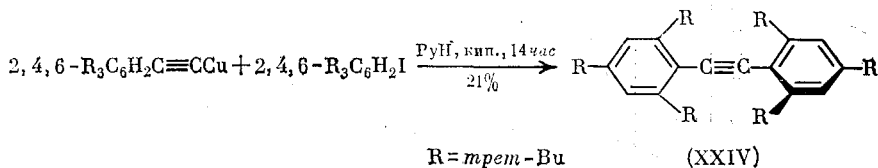
Диарилзамещенные ацетилены оказались удобными объектами для изучения электронной проводимости связи $\text{C}\equiv\text{C}$. Котляревский и сотр.^{72, 73} использовали фенилацетиленид меди в синтезе свободных радикалов трифенилметанового ряда, содержащих фенилэтинильные группировки:



Методом ЭПР исследован также перенос электронной плотности через связь $\text{C}\equiv\text{C}$ в анион-радикалах соединений (XXIII)⁷⁴ и (XXIV)²³:

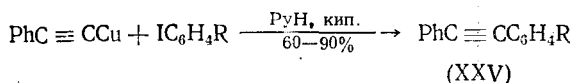


а) R=циклопропил (33%); б) R=Me (<1%); в) R=*изо*-Pr (4%)



В отличие от толанов, не содержащих объемных заместителей и обладающих незатрудненным внутренним вращением бензольных ядер вокруг связи $\text{C}\equiv\text{C}$, что приводит к их преимущественно копланарному взаимному расположению⁷⁵, ди(2,4,6-три-трет-бутилфенил)ацетилен (XXIV) представляет собой комбинацию двух ортогональных π -систем²³.

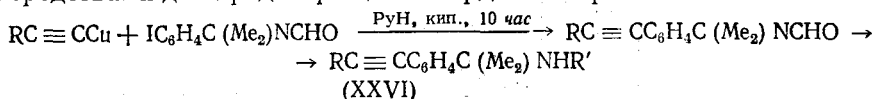
Монозамещенные толаны (XXV, а) синтезированы в качестве объектов для изучения полярных и стереохимических эффектов в реакции карбалюминирования $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи⁷⁶; соединения (XXV б) моделировали продукты реакции фенилэтинильного радикала с производными бензола⁷⁷:



а) R=4-Me₂N, 4-SMe, 4-SO₂Me;

б) R=*о*-, *м*-, *п*-Me, Et, CHMe₂, CMe₃, F, Cl, Br

Этинилзамещенные N-бензиламины, легко получаемые из соответствующих N-формильных производных (XXVI), оказались эффективными средствами для предотвращения сердечной аритмии⁷⁸:



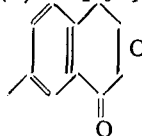
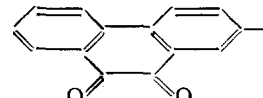
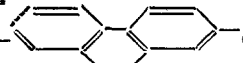
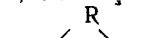
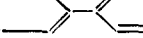
а) 1,4-производные: R=Ph, 4'-YC₆H₄ (Y=F, Me, OMe), 3-Py, Bu;

б) 1,3-производные: R=Ph, 3-Py

Примеры использования ОАМ в синтезе диарилацетиленов, в том числе и функционально замещенных, представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Применение ОАМ в синтезе диарилацетиленов по реакции $\text{ArC}\equiv\text{CCu} + \text{IAr}' \rightarrow \text{ArC}\equiv\text{CAr}'$

Ar	Ar'	Ссылки	Ar	Ar'	Ссылки
Ph	2-C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	56	Ph, 4-O ₂ NC ₆ H ₄	4-HO (O) CCH ₂ C ₆ H ₄	81
Ph	1-нафтил	59			82
Ph	2-H ₂ NC ₆ H ₄	8	Ph		
3-MeOC ₆ H ₄	2-AcNC ₆ H ₄	79			83
Ph	2-PhC (O) NHC ₆ H ₄	8	Ph		
Ph	2-H ₂ N-5-MeC ₆ H ₃	8			
Ph	4-AcNHC ₆ H ₄	79			
Ph	2-OHCH ₂ C ₆ H ₄	8			
4-MeC ₆ H ₄	2-Me ₂ NC ₆ H ₄	26			
Ph	MeO (O) C-  -C(O)OMe	63	4-MeOC ₆ H ₄	2-O ₂ N-4-MeOC ₆ H ₃	84
Ph	2-MeO (O) CC ₆ H ₄	80	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃	2, 4, 6-Me ₃ C ₆ H ₂	22
			PhC (O)	Ph; o-, m-, n-толил ¹	85
			Ph		
				RO (O) C-  -C (O) OR	63
				R=4,4', 4'-C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ -SO ₂ C ₆ H ₄ OC ₆ H ₅	

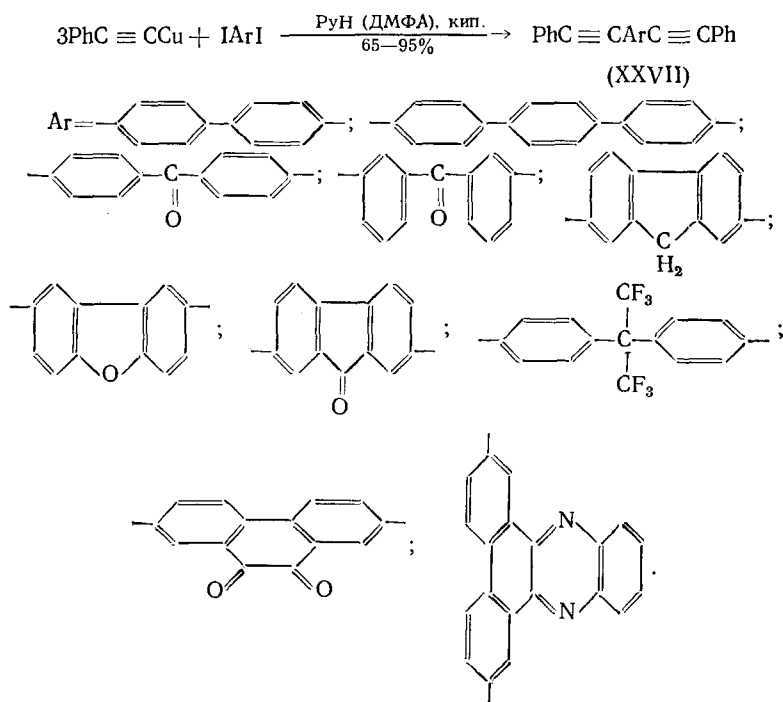
Функциональные группы могут быть введены в легко доступные через ОАМ толаны и при последующей обработке (например, см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

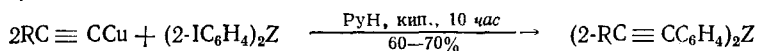
$$\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Y} \xrightarrow{\text{L}} \text{X}'\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Y}'$$

X	Y	L	X'	Y'	Ссылки
H	H	Анодное цианирование	H	4'-CN	96
H	H	[PhC(O)O] ₂ + I ₂ , CCl ₄	4-OC(O)Ph	4'-OC(O)Ph	87
2-CH ₃	2'-CH ₃	Бромсукцинимид,	2-CH ₂ Br	2'-CH ₂ Br	67
		[PhC(O)O] ₂ , CCl ₄			
2-Br	4'-F, Me, OMe, H	1. CuCN; 2. LiAlH ₄	2-CH ₂ NH ₂	4'-F, Me, OMe, H	78

Конденсацией фенилацетиленида меди с ароматическими диiodпроизводными, первоначально описанной в ⁵³ и в ⁸ на примерах диiodбензолов, получены бис-этинические соединения (XXVII) — промежуточные продукты в синтезе тепло- и термостойких полиарилхиноксалинов ^{64, 83, 88}.



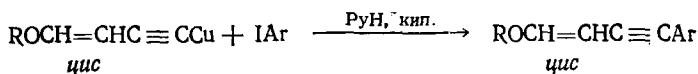
Аналогично проведено этинирование в рядах *транс*-стильбена ^{29, 89} и толана ⁹⁰:



- R = *o*-толил, Z = *транс*-CH=CH;
- R = THP*—OCH₂, Z = *транс*-(Me)C=CH;
- R = Ph, Z = C≡C.

* Здесь и далее THP — 2-тетрагидропиририл.

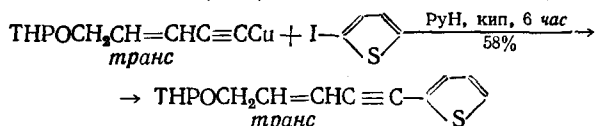
Винилацетилениды меди реагируют с иодарилами с преимущественным сохранением исходной конфигурации⁹¹⁻⁹³:



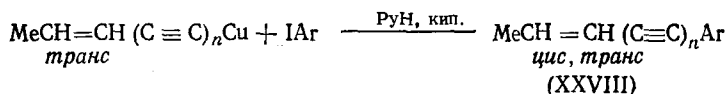
а) $\text{R}=\text{Me}$, $\text{Ar}=2,4\text{-Y}^1\text{Y}^2\text{C}_6\text{H}_3$ (60–90%),

($\text{Y}^1=\text{H}$, $\text{Y}^2=\text{H}$, Me , Cl , NO_2 ; $\text{Y}^1=\text{NO}_2$,

$\text{Y}^2=\text{H}$, OMe); б) $\text{R}=\text{Et}$, Bu , $\text{Ar}=\text{Ph}$ (15%)



Образование смеси *цис*- и *транс*-продуктов конденсации в системах^{94, 95}:



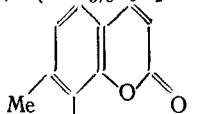
а) $n=1$, $\text{Ar}=\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OTHP}$;

б) $n=2$, $\text{Ar}=\text{Ph}$, $1\text{-[}^3\text{H] Ph}$

связано, по-видимому, лишь с неустойчивостью *транс*-формы соединений (XXVIII) в условиях реакции.

Большое препаративное значение имеет этинилирование ароматических соединений с помощью ОАМ пропаргильного ряда. Этим методом получены производные арил(гетарил)пропаргиловых спиртов, альдегидов и кислот — промежуточные соединения в синтезе терминальных арил(гетарил)ацетиленов^{23, 96-102} (см. табл. 4).

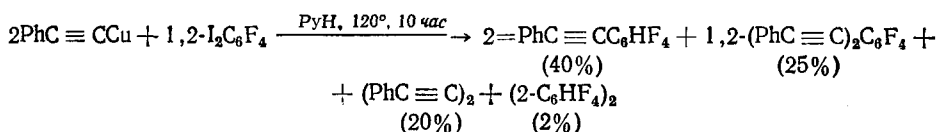
ТАБЛИЦА 4

$\text{RC}\equiv\text{CCu} + \text{IAr} \xrightarrow{\text{PyH}} \text{ArC}\equiv\text{CR}$					
R	Ar	Ссылки	R	Ar	Ссылки
CH_2OH	2-тиенил	96	CH(OMe)_2	5-1-2-тиенил	101
CH_2OTHP	Ph, 1-нафтил	97	CH(OEt)_2	Ph, 1-нафтил	97
CH_2OTHP	4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, 3-Py, 4-MeO(O)CC ₆ H ₄	98	CH(OEt)_2	5-X-2-тиенил (X=H, I, Me)	96, 97
CH_2OTHP	4-X-C ₆ F ₄ (X=H, F, Me, OMe, CF ₃)	99	C(O)OEt	5-1-2-тиенил	97
CH_2OTHP	5-X-2-тиенил (X=H, I, Me)	96, 97	C(O)OEt	2, 4, 6-(CMe ₃) ₃ C ₆ H ₂	23
CH_2OTHP	3-CF ₃ C ₆ H ₄	100	C(Me) ₂ OTHP		102

Арилпропаргиловые спирты использованы для химической модификации пенициллинов⁹⁸, в синтезе природных соединений кумаринового ряда¹⁰².

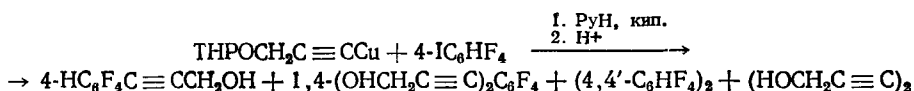
В отличие от обычных арилиодидов конденсация полигалогенфенилиодидов ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{Br}_5\text{I}$ ¹⁰³, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ ^{103, 104}, 4-XC₆F₄I, где X=H, F, Me, OMe,

CF_3 ⁹⁹, $1,2\text{-I}_2\text{C}_6\text{F}_4$ ^{205,106}) с ОАМ осложняется процессами переметаллирования и восстановительного деиодирования, приводящими к сложной смеси продуктов, например,¹⁰⁶:



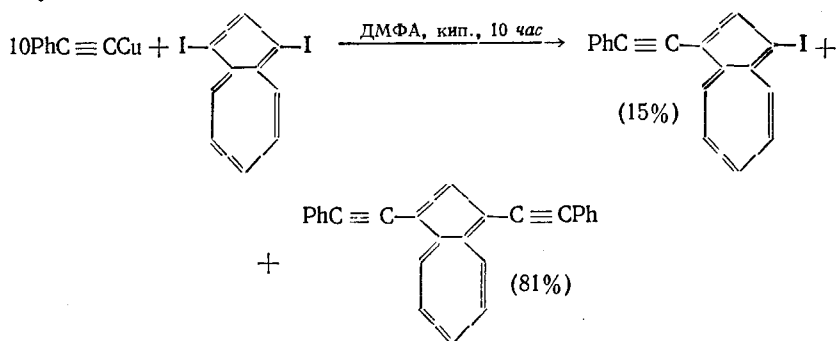
Выход соответствующих дифенилов и 1,4-дизамещенных бутадиinov растёт с увеличением ионизирующей способности растворителей (пиридин < ДМФА, ГМФТ, ДМСО)⁹⁹, с повышением температуры⁹⁹ и содержания O_2 в реакционной смеси¹⁰³. По-видимому, эти факторы способствуют протеканию обмена: $\text{RC}\equiv\text{CCu} + \text{IAg} \rightleftharpoons \text{RC}\equiv\text{CI} + \text{AgCu}$, приводящего к появлению новых агентов конденсации с исходными $\text{RC}\equiv\text{CCu}$ и AgI . Кроме того, дифенилы и бутадиины могут образовываться в результате термической или окислительной димеризации $\text{RC}\equiv\text{CCu}$ и CuAg .

Процессы обмена играют большую роль и в следующей реакции⁹⁹:

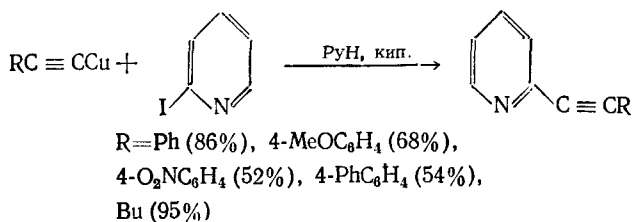


ОАМ представляют большой интерес как агенты этинилирования гетеро- и небензоидных ароматических соединений. При этом иодпроизводные как электронообогащенных (азулен, тиофен, фуран), так и электронодефицитных (по сравнению с бензолом) систем (пиридин) взаимодействуют с ОАМ гораздо активнее, чем иодарилы. Причины этого будут обсуждены при рассмотрении механизмов реакций ОАМ.

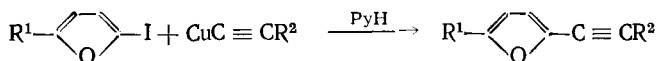
1,3-Дииодазулен, даже при большом избытке фенилацетиленида меди, образует наряду с дизамещенным продуктом и заметное количество продукта монозамещения¹⁰⁷:



Конденсация ОАМ с 2- и 3-иодпиридинами протекает со скоростью, в 5—10 раз превышающей таковую для иодбензола^{8, 108} и приводит при оптимальном времени реакции (2 часа) к пиридилацетиленам с высоким выходом¹⁰⁸:

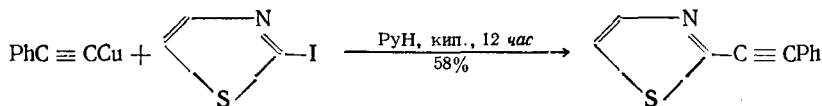


В подобную реакцию легко вступают 2-йодпроизводные фурана^{96, 109, 110} и тиазола¹¹⁰, а также производные 4-йодпиразола¹³⁹:



а) $R^1=\text{H}$, $R^2=\text{CH}_2\text{OH}$, CH_2Ph , Ph ; б) $R^1=\text{Me}$, $R^2=\text{CH}_2\text{OH}$;

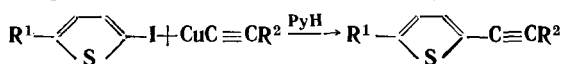
в) $R^1=\text{C(O)OEt}$, $R^2=\text{Me}$; г) $R^1=\text{CHO}$, C(O)Me , $R^2=\text{Ph}$, $\text{C}\equiv\text{CPh}$



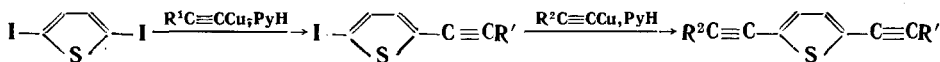
Конденсация ОАМ с йодпроизводными тиофенового ряда многократно использована Больманном с сотр., а также Аткинсоном, Куртисом и Тейлором в синтезах аналогов природных ацетиленовых соединений и

ТАБЛИЦА 5

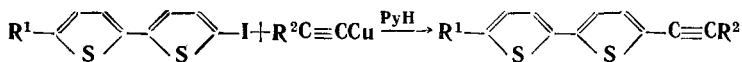
Применение ОАМ в синтезе тиенилацетиленов



R^1	R^2	Ссыл-ки	R^1	R^2	Ссыл-ки
H	Ph, 1-ферроценил	111	CH_2OAc	<i>транс</i> - $\text{CH}(\text{CH}_2\text{OAc})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OAc})-\text{OTHP}$	114
H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{OAc})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OAc})-\text{OTHP}$	112	$\text{C}\equiv\text{CMe}$	 , $\text{CH}(\text{OMe})_2$	115
Ph	Me	96	CHO	Me	96
C(O)Et , CH(OEt)2 , CH=CHMe	Me	113			



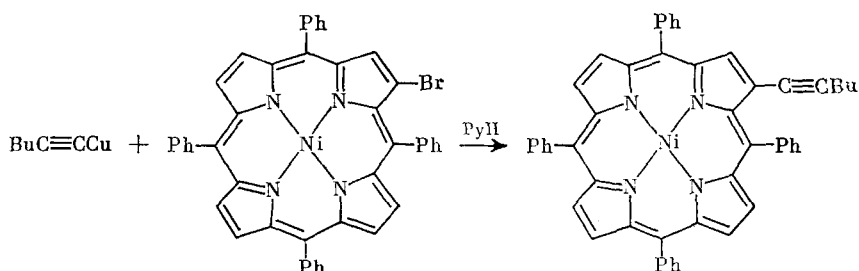
R^1	R^2	Ссыл-ки	R^1	R^2	Ссыл-ки
Me	$\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	94	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}\equiv\text{CMe}$	94
CH_2OTHP	$\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CHMe}$	94	$\text{C}\equiv\text{CMe}$	$\text{CH}=\text{CH}_2$	94
CH(OMe)_2	$\text{CH}=\text{CH}_2$	94	$\text{CH(OTHP)CH}_2\text{OAc}$	$\text{C}\equiv\text{CMe}$	94
			CH(OMe)_2	CH(OMe)_2	101



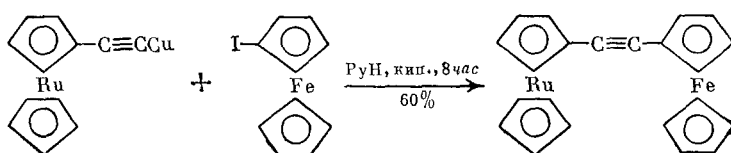
R^1	R^2	Ссыл-ки	R^1	R^2	Ссыл-ки
H	Me, CH_2OH , $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, C(O)Me , CH(OEt)_2 , CH_2OTHP	117	Me, C(O)OMe , I , $\text{C}\equiv\text{CCH(OMe)}_2$	$\text{CH}=\text{CH}_2$, CH(OMe)_2	116
H		97			117

их фрагментов (см. табл. 5). Этот метод предоставляет уникальные возможности введения несимметричных этинильных группировок в 2,5-положения тиофенового кольца и получения дизамещенных ацетиленов.

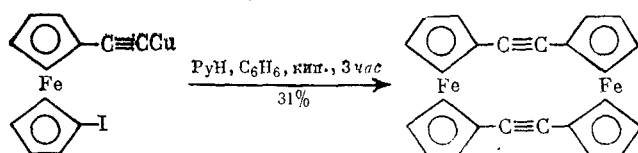
нов, содержащих 2-бистиенильные радикалы. Ниже приведены примеры взаимодействия ОАМ с иодпроизводными ряда тиафена (бромпроизводные не реагируют). В системе Ni-тетрафенилпорфирина достаточной активностью по отношению к ОАМ обладает бромпроизводное ¹¹⁸:



Иодпроизводные ферроцена гладко конденсируются с ОАМ с образованием замещенных ферроценилацетиленов ^{111, 119, 120}:



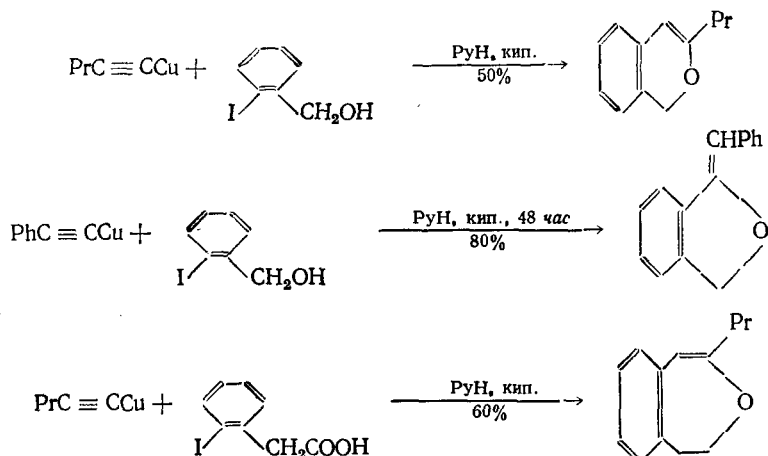
Как и в случае моноиодпроизводного, ферроценилацетиленид меди реагирует с 1,1-дидиодферроценом намного активнее, чем фенилацетиленид меди ¹²⁰. Гомоконденсацией 1-иод-1'-ферроценилацетиленид меди получен 2,2'-ферроценофан-1,13-диин ¹²¹:



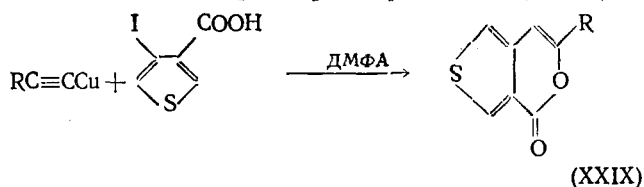
ОАМ, содержащие гетероароматические заместители, изучены мало. Кроме рассмотренных выше, описаны реакции конденсации 1-ферроценилацетиленид меди с 2-иодтиофеном ¹¹¹, 1-иоднафталином, 2-иодфенолом ¹¹⁹, 2,5-дидейтеро-1-ферроценилацетиленид меди с иодбензолом ¹²², а также 2-тиенилацетиленид меди с 2-иодтиофеном ¹¹⁹, 2-иод-5-формилтиофеном и 2-иод-5-ацетилтиофеном ¹⁰¹, 2-пиридилацетиленид меди с 2-иоданилином ⁸.

В ранних работах Кастро и сотр. ^{8, 123} установлено, что взаимодействие ОАМ в ДМФА или пиридине с галогенарилами, содержащими в *о*-положении нуклеофильные заместители $\text{Y}=\text{NH}_2$, SH , OH , COOH , приводит к гетероциклическим продуктам внутримолекулярного нуклеофильного присоединения Y по образующейся дизамещенной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи, π -связанной с CuHal . В последующих работах круг использованных *о*-замещенных галогенариллов и ОАМ был значительно расширен, что позволило синтезировать ряд труднодоступных и новых гетероциклических систем.

ОАМ легко конденсируются с *о*-иодбензиловым спиртом и *о*-иодфенилуксусной кислотой, в то время как алкилгомологи последних в тех же условиях образуют лишь продукты гомоциклизации ¹²⁴.

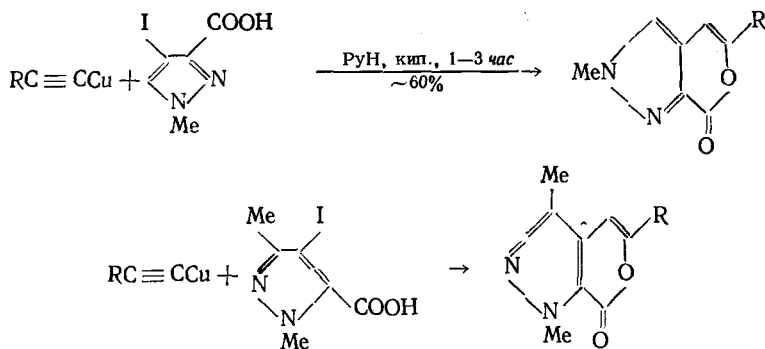


Описаны первые представители нового класса гетероциклических соединений — замещенные 1Н-тиено[3,4-*b*]-2-пираноны-1 (XXIX) ¹²⁵:



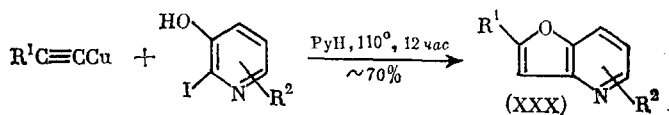
R=Pr, Bu, C₆H₁₃, Ph

Аналогично N-метил-4-иодпиразолкарбоновые кислоты с ОАМ образуют исключительно δ-лактоны — производные рядов 1-оксо-6-метил-пирано[3,4-*c*]- и 1-оксо-5,7-диметилпирано[3,4-*d*]-пиразолов ¹²⁶:



R=Ph, Pr, CH₃, OMe

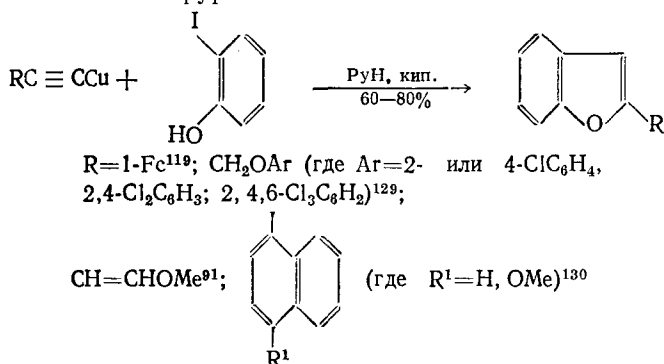
Большое практическое значение приобрели синтезы конденсированных фурановых систем из *o*-иодоксиариллов и ОАМ. Этим методом впервые получены соединения ряда фуру [3,2-*b*] пиридина (XXXа, б) ^{125, 127, 129}:



а) R¹=Pr, Bu, C₆H₁₃, CH₂CH₂OH, Ph; R²=H;

б) R¹=Pr, Bu; R²=2- или 4-Ме

С помощью ОАМ осуществлено также введение сложных заместителей в положение 2 бензофурана:

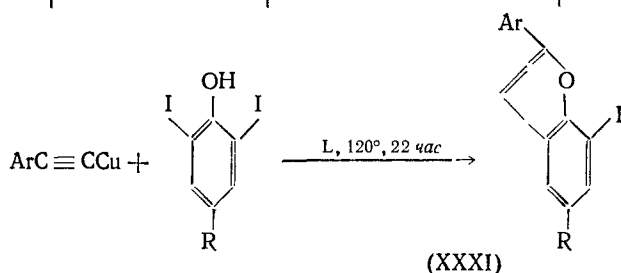


Аналогично синтезированы и разнообразные производные этого ряда — природные соединения и их аналоги.

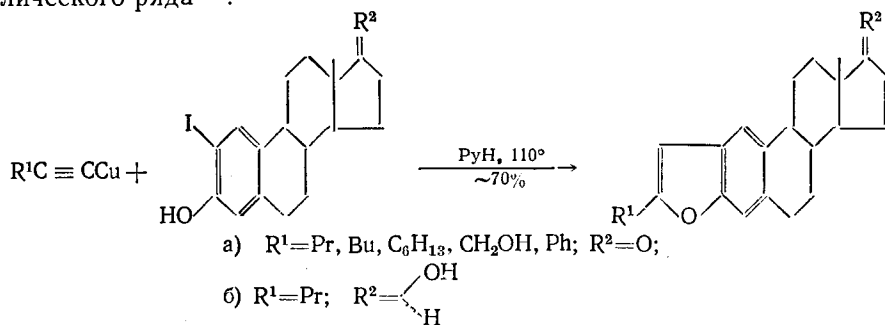
4-Замещенные 2,6-диодфенолы реагируют в пиридине с фенилацетиленидом меди и в ДМФА с ОАМ, содержащими в фенильном ядре донорные заместители, с образованием иодбензофуранов (XXXI) — потенциальных аналогов тироксина (см. табл. 6)¹³¹:

ТАБЛИЦА 6

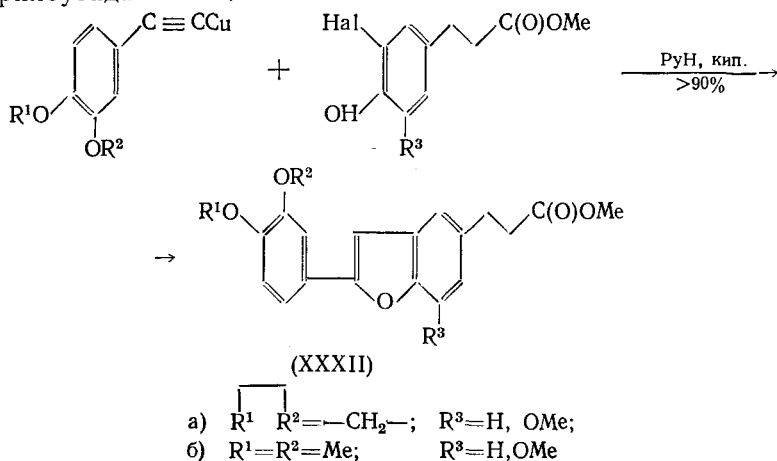
L	Ar	R	Выход (XXXI), %
PyH	Ph	CHO	26
		CH ₂ C (O) OMe	44
		CH ₂ CH (N HAc) C (O) OMe	32
ДМФА	4-MeOC ₆ H ₄	CH ₂ C (O) OMe	16
		CH ₂ CH (N HAc) C (O) Me	18
ДМФА	4-MeO-3-изо-PrC ₆ H ₃	CH ₂ C (O) OMe	63
		CH ₂ CH (N HAc) C (O) OMe	40



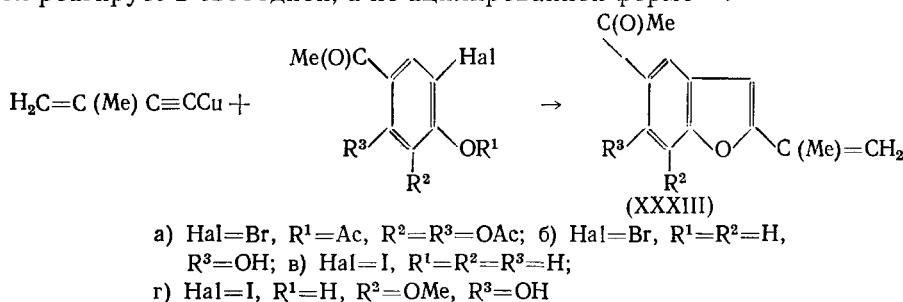
Использование ОАМ открывает простой путь синтеза стероидов гетероциклического ряда¹³²:



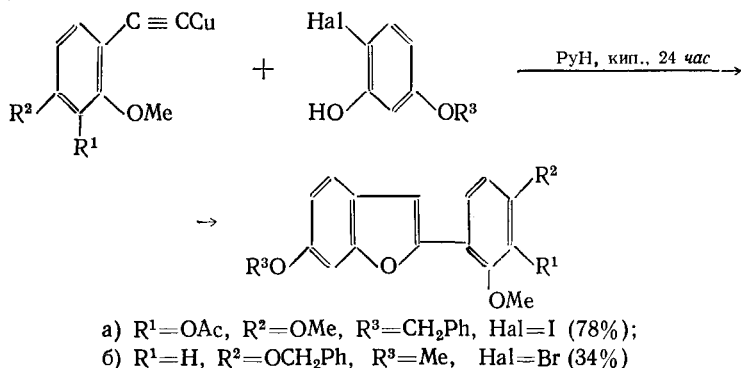
Природные «лигнаны» (XXXII) являются единственными продуктами реакции при $\text{Hal}=\text{I}$; в случае $\text{Hal}=\text{Br}$ выделены заметные количества диарилбутадинов¹³³:



Природные соединения ряда 5-ацетил-2-изопропенилбензофурана («норлигнаны») получены конденсацией изопропенилацетилендида меди с 3-галоген-4-оксиацетофенонами в хинолине (XXXIIIa)¹³⁴ и пиридине (XXXIIIб-г)¹³⁵. Соединение (XXXIIIa) не образуется, если исходный фенол реагирует в свободной, а не ацилированной форме¹³⁴.

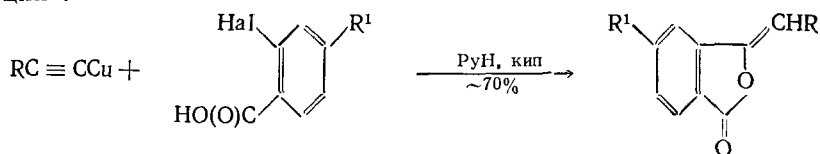


Недавно описан синтез двух природных соединений ряда 2-арилбензофурана¹³⁶:



Рассмотренные выше реакции циклизации однозначно протекают по β -атому С (по отношению к Cu); при этом атом Н из функциональной группы ядра мигрирует к α -атому С этинильного фрагмента ОАМ. В случае *o*-галогенбензойных кислот направление циклизации обращается⁸: при $\text{R}=\textit{n}$ -Pr, $\text{R}'=\text{H}$ и $\text{Hal}=\text{I}$ образуется смесь 3-*n*-пропилизоку-

марина и 3-н-бутиленфталида, т. е. реализуются оба направления циклизации⁸.

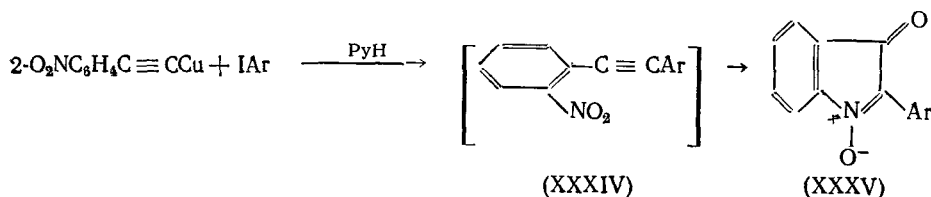


R=Ph; R¹=H, Cl; Hal=Cl

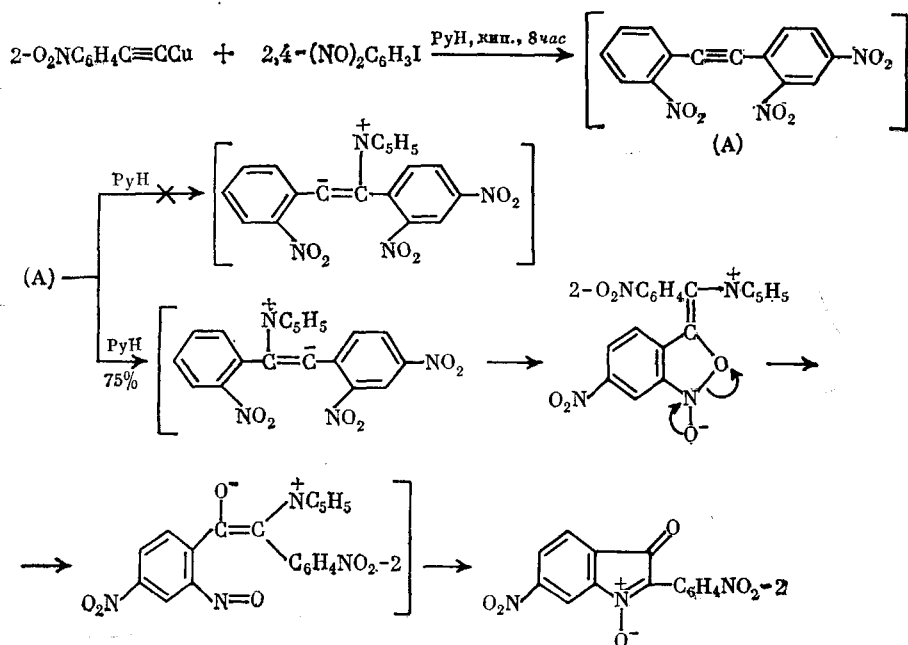
В реакциях циклоконденсации ОАМ с участием групп NO₂ и C(O)NH₂ ключевым моментом является миграция О-атома к α-С-атому. Так, нагревание о-нитрофенилацетиленида меди с иодарилами в пиридине приводит к 2-арилзамещенным изатогенам⁸⁴ (см. табл. 7):

ТАБЛИЦА 7

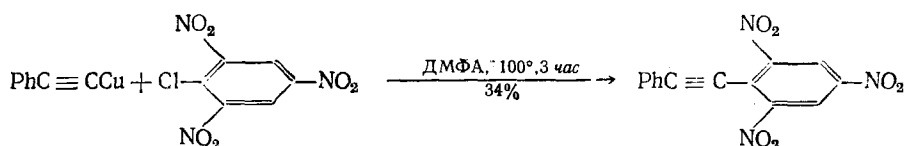
Ar	Выход (XXXV), %	Ar	Выход (XXXV), %
4-MeOC ₆ H ₄	37	2-O ₂ N-4-MeOC ₆ H ₃	66
4-O ₂ NC ₆ H ₄	71	2-C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	73
2-O ₂ N-3-MeOC ₆ H ₃	70	3-Py	22
		2-Тиенил	69



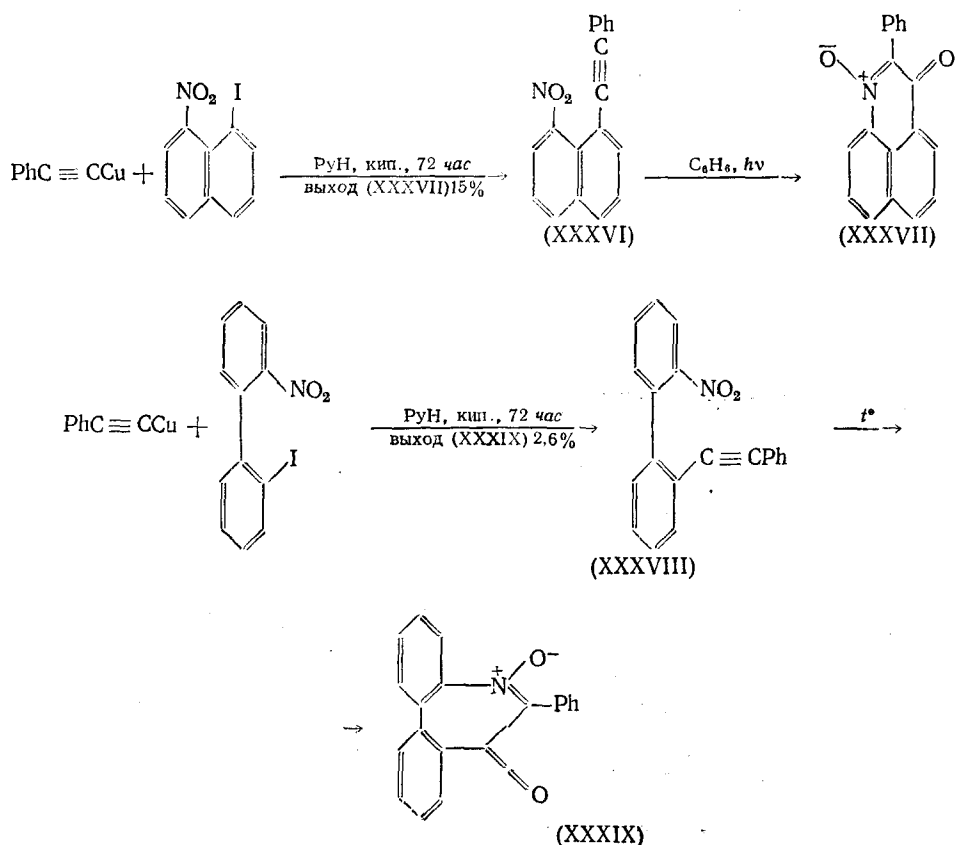
В соответствии с предполагаемым механизмом циклизация протекает в направлении наиболее акцепторного ароматического ядра:



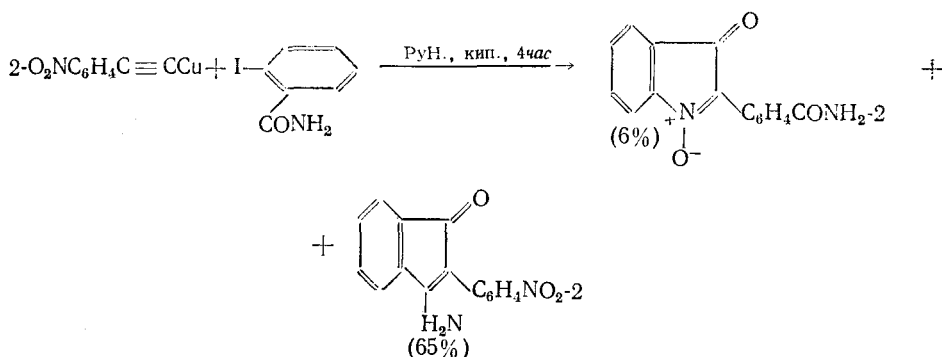
Пространственные факторы (например, *орто*-заместители в Ar) сильно влияют на процесс циклизации. Так, выход (XXXIV) с Ar=2-Me-C₆H₄, 2-MeO-C₆H₄, 2-NO₂-C₆H₄, 2-AlkOCOC₆H₄, 1-нафтил составлял 70—90%; при продолжительном нагревании в пиридине выходы не изменялись. В ДМФА изатоген, по-видимому, не образуется⁸:



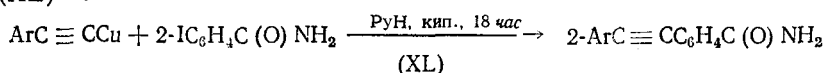
В реакциях фенилацетиленида меди с 1-иод-8-нитронафталином и 2-иод-2'-нитродифенилом в чистом виде выделены лишь продукты внутримолекулярной циклизации толанов (XXXVI) и (XXXVIII) — 2-фенил-3-оксобензо[d,e]хинолин-N-оксид (XXXVII) и 6-фенил-7-оксидбензо[b,d]-азепин-N-оксид (XXXIX)¹³⁷:



При взаимодействии фенилацетиленида меди с *о*-иодкарбамоилбензолем в пиридине образуется 2-фенил-3-аминоинденон; такое направление реакции преобладает и в случае *о*-нитрофенилацетиленида меди⁸⁴:

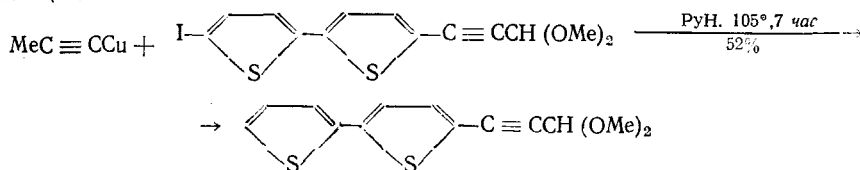


Донорные и объемные заместители Ag препятствуют циклизации толанов (XL) ⁶⁴:

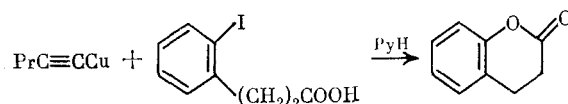
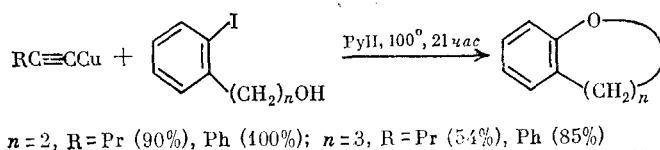


а) $\text{Ag}=4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (78%); б) $\text{Ag}=1\text{-нафтил}$ (87%)

Реакция ОАМ с галогенарилами имеет и некоторые ограничения. Так, ОАМ дискретной структуры с объемными заместителями при $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи, обладающими сильным +I-эффектом, не вступают в конденсацию с галогенарилами (например, в пиридине *трет*-бутилацетиленид меди не реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ ¹³⁸). Напротив, акцепторные заместители при $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи в этом случае способствуют реакции (например, в случае $(\text{EtO})_2\text{CHC}\equiv\text{CCu}$ ⁵⁵). В реакции ¹¹⁴



метилацетиленид меди выступает, по-видимому, как С-металлирующий агент. В реакциях внутримолекулярной циклизации ¹²⁴



можно предположить О-металлирующее действие ОАМ.

Отметим, что сильный донорный и ионизирующий растворитель ГМФТ (см. табл. 1) не нашел широкого распространения в синтезе ди-замещенных арилацетиленов на основе ОАМ и галогенарилов ¹⁴⁰. Показано ¹⁴¹, что ионы Hal^- и CN^- в этом случае ингибируют основную реакцию.

2. 1-Галогеноолефины и -ацетилены

Конденсация ОАМ с 1-галогеноолефинами в пиридине или ДМФА имеет широкие аналоги в ряду соединений RCu , где $R=Hal, CN, Ar, Alk, R'C(O)O$ (см. ¹⁴²⁻¹⁴⁴ и цитированную там литературу), Alk , ^{143, 145}, SR' ¹⁴⁵. Для производных $Ag(I)$ подобная реакция не описана.

Взаимодействие $Cu(I)$ -производных с 1-галогеноолефинами протекает стереоспецифично с сохранением исходной конфигурации как олефина ¹⁴²⁻¹⁴⁶, так и ОАМ ⁹¹. При этом, как и для галогенариллов, активность галогена уменьшалась в ряду $I > Br \gg Cl$ (F не реагирует), который обратен ряду для прямого нуклеофильного замещения при sp^2 -атоме C^1 .

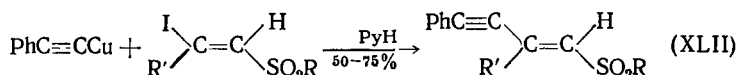
Использование *транс*-хлор(иод)винилацетиленов (XLI), легко образующихся при взаимодействии соответствующих винилиодидов с ОАМ в пиридине ^{145, 146}, может значительно упростить синтез монозамещенных диацетиленов:



а) $X=Cl, R=Ph, PhOCH_2$; б) $X=I, R=Bu, Ph, 4-ClC_6H_4, 4-IC_6H_4$.

Из 1-фенил-4-иод-*транс*-бутенина-1 впервые был получен 1-С-фенил-2-С-этинил-о-карборан (12) ¹⁴⁷.

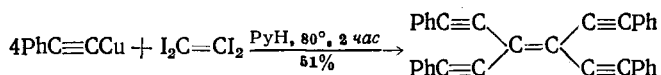
Акцепторные заместители при С-атомах $C=C$ -связи снижают активность 1-иодолефинов в реакции с ОАМ. Так, в случае *транс*-1-иод-2-алкенилсульфонов (XLII) продолжительность реакции возрастает в 5—10 раз по сравнению с $ICH=CHX$ ($X=Cl, I$) ^{144, 148}, причем сульфоны пропиленового ряда (XLII), $R'=Me$, более активны, чем стирольного ряда (XLII), $R'=Ph$ ¹⁴⁴:



а) $R=4-MeC_6H_4, R'=H, Me, n-Bu, n-C_6H_{13}, Ph$; б) $R=Ph, R'=H, Me, Ph$;

в) $R=Me, R'=Me, Ph$; г) $R=Et, R'=Me, Ph$

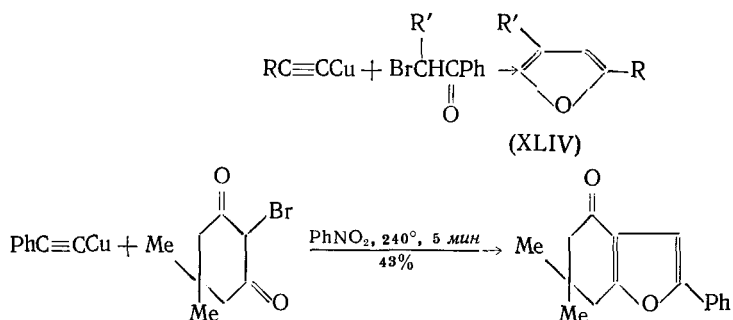
Неустойчивый на воздухе *тетракис*-(фенилэтинил)этилен получен по схеме ¹⁴⁵:



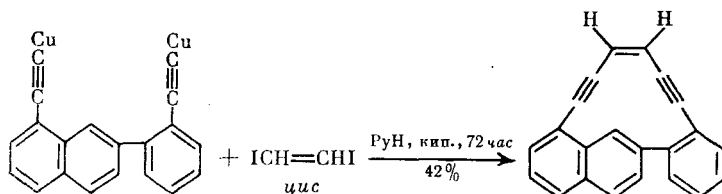
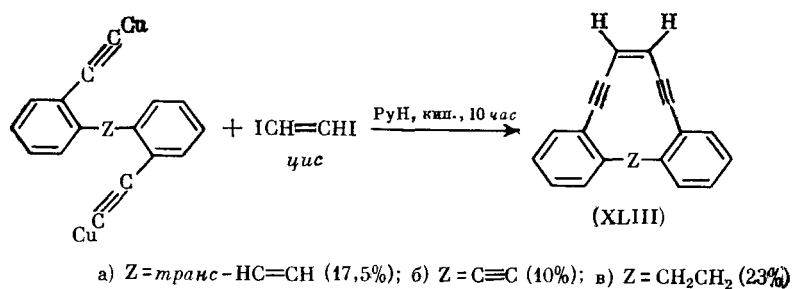
Показано ¹⁵⁰, что α -бромкетоны реагируют с ОАМ в тех же условиях (кратковременный высокотемпературный нагрев без растворителя или в нитробензоле), что и S_N1 -галогениды (бромистый бензил, аллилбромид). Поскольку предполагается, что реакция протекает через стадию α -бромонола, координированного с $Cu(I)$, целесообразно привести примеры подобных превращений в настоящем разделе обзора:

ТАБЛИЦА 8

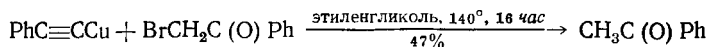
Условия реакции	R	R'	Выход (XLIV), %
Без растворителя, 140°, 5 мин	n-Pr	H	29
Нитробензол, 240°, 5 мин	Ph	H	54
Нитробензол, 240°, 5 мин	Ph	C(O)Ph	24



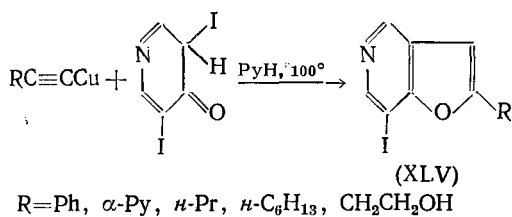
Штааб и сотр. успешно использовали *цис*-диноэдэтилен в синтезе бензо[12]аннуленов (XLIII)^{29, 30} и бензоафто[12]аннуленов¹⁴⁹.



В протонной среде фенилацетиленид меди содействует восстановлению ω-бромацетофенона¹⁵⁰:



Взаимодействие 3,5-диодпиридоны-4 с ОАМ приводит к образованию конденсированной гетероароматической системы фуры[3,2-с]пиридина (XLV)¹²⁵:

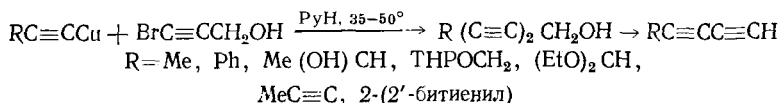


С-Производные Cu(I) (соединения RCu) по отношению к 1-галоген-ацетиленам разделяются, как и в случае галогенариллов, на определен-

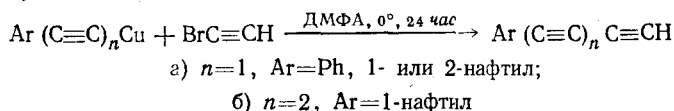
ные группы. Так, при $R = \text{Ar}$, Ar , $^{151-153}$, *о*-, *м*- или *п*-С-карборанил (12) 154 реакция этинилирования протекает в эфире и ТГФ, при $R = \text{Alk}$, — в ДМСО 155 , $R = \text{—CN—}$ в пиридине 156 и ДМФА 157 . К последней группе относятся и ОАМ 158 .

Взаимодействие купратов $\text{RCu} \cdot \text{MgBr}_2$ ($R = \text{Ar}$ 159 , Vyn 160) с 1-иод(бром)ацетиленами облегчается в присутствии ДМФА или $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4$.

Кертис и Тэйлор 161 использовали бромпропаргиловый спирт для получения монозамещенных ди- и триацетиленовых соединений:



Описан новый агент прямого этинилирования — монобромацетилен в ДМФА 162 :

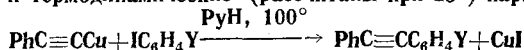


3. Механизмы реакций ОАМ с галогенарилами, 1-галогенолефинами и -ацетиленами

Уже в первых работах Кастро и сотр. $^{8, 54}$ конденсация ОАМ с галогенарилами в пиридине рассматривалась в рамках общей реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре под действием соединений Cu(I) , подробно изученной ранее 49 на примерах обмена $\text{CuX} + \text{ArHal} \rightarrow \text{ArX} + \text{CuHal}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{CN}$). Выявленные при этом закономерности были в дальнейшем подтверждены при изучении обменных реакций $\text{CuX} + \text{C}_6\text{F}_5\text{Hal}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{OAc}$) 163 , FcHal ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}$) $^{164, 165}$, IAr ($\text{X} = \text{C}\equiv\text{CPh}$ 124 , Ph 166 , 2-фурил, 2-тиенил 167) в среде ДМФА, пиридина, хинолина. Для всех этих случаев было установлено, что активность Hal в ArHal уменьшается в ряду $\text{I} > \text{Br} \gg \text{Cl}$ (F не реагирует), который обратен ряду для прямого нуклеофильного замещения; заместители в Ar оказывают закономерное, но слабо выраженное влияние на скорость реакции, имеющей общий второй порядок и первый порядок по каждому реагенту.

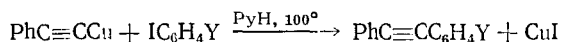
ТАБЛИЦА 9

Кинетические и термодинамические (рассчитаны при 25°) параметры реакции



Y	k_2 , л·сек/моль			Y	$\Delta F^\ddagger$, ккал	$\Delta H^\ddagger$, ккал	$\Delta S^\ddagger$, э. е.
	о-	м-	п-				
COOH	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	H	26	7,2	—63
OH	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	о-NO ₂	26	16	—29
NO ₂	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	м-NO ₂	27	15	—36
OMe	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$0,85 \cdot 10^{-5}$	п-NO ₂	26	13	—41
NH ₂	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$				
H	$0,8 \cdot 10^{-5}$						

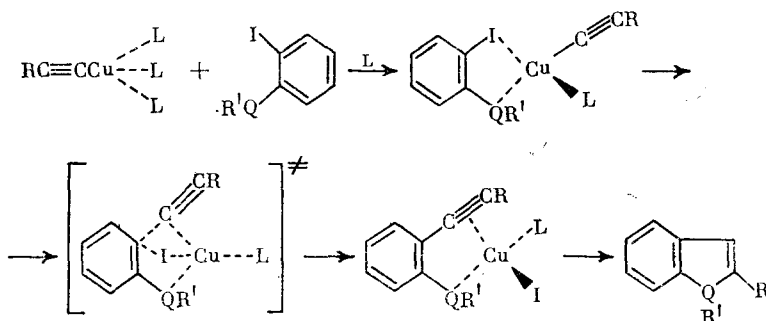
На основании кинетических и термодинамических параметров (табл. 9), определенных для реакции



сделаны некоторые качественные выводы относительно механизма ¹²⁴: а) фенилацетиленид меди реагирует в диссоциированной, «мономерной» форме (скорость реакции описывается уравнением второго порядка)

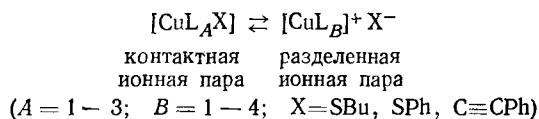
$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}]}{dt} = \frac{d[\text{CuI}]}{dt} = k_2 [\text{PhC}\equiv\text{CCu}] [\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}];$$

б) замещение в ядре под действием ОАМ имеет не прямой нуклеофильный характер (хотя активность $\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$ и падает при переходе от $\text{Y}=\text{NO}_2$ к $\text{Y}=\text{OMe}$, NH_2 количественно зависимость k_2 от природы Y выражена слабо); в) переходное состояние отличается высокой упорядоченностью (большая отрицательная величина энтропии активации). Эти данные, по мнению авторов ¹²⁴, подтверждают предложенный ранее (по аналогии с ⁴⁹) четырехцентровый согласованный механизм в реакции галогенарилов с ОАМ ⁸, который при наличии нуклеофильных *o*-заместителей в ядре ($\text{Y}=\text{QR}'$) выражается схемой ¹²⁴:

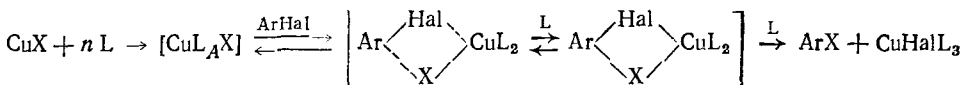


Существенным в этом механизме является первоначальная координация $\text{I}\cdots\text{Cu}$, причем, атом Cu сохраняет тетраэдрическую конфигурацию.

Сходный механизм принимается и в ¹⁰⁵, где реакционная форма ОАМ представлена в виде ионной пары, которая в зависимости от природы лиганда-растворителя L может находиться в равновесии:



Реакция рассматривается как конкурирующий процесс замещения лигандов у центрального атома $\text{Cu}(\text{I})$:



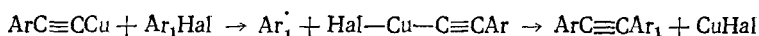
Принимается, что в конденсации активна лишь контактная ионная пара, в которой X прочно связан с $\text{Cu}(\text{I})$ и не может реагировать независимо от $\text{Cu}(\text{I})$. На первой стадии происходит вытеснение лигандов (молекул растворителя) субстратом ArHal (нейтральный процесс); за ним следует (по четырехцентровому механизму) нуклеофильное замещение Hal на X , при котором Hal координирован с $\text{Cu}(\text{I})$. Это приводит к непрямо-му обмену Hal на X во второй стадии.

Слабая зависимость скорости конденсации ОАМ с $\text{Y}-\text{ArHal}$ от природы Y может быть объяснена в рамках четырехцентрового механизма (по аналогии с ¹⁶⁸) противоположным влиянием Y на скорости атак

$\text{Hal} \rightarrow \text{Cu}$ и $\text{X} \rightarrow \text{C}$ (в Ar), соотношением величин которых и определяется общая скорость реакции.

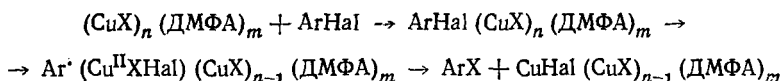
Образование диариллов, дизамещенных бутадиinov и продуктов восстановления деиодирования в случае полигалогенфенилиодидов^{90, 106} объясняется протеканием в промежуточном четырехцентровом комплексе конкурирующего с нуклеофильным электрофильного обмена, приводящего к появлению дополнительных агентов конденсации $\text{Ar}_{\text{Hal}}\text{Cu}$ и $\text{IC} \equiv \text{CR}$.

Для описания механизма данной реакции может быть привлечена и радикальная схема, рассматриваемая в⁹⁶ (окислительное присоединение Hal к Cu(I) и перенос этинильного лиганда с Cu(II) на арильный радикал). В общем случае взаимодействие

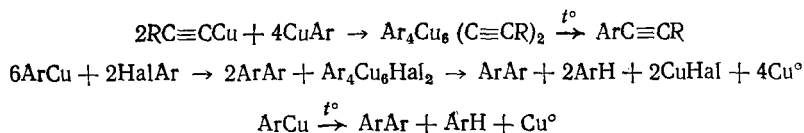


должно протекать в «клетке», хотя для полигалогенфенилиодидов можно допустить и свободно-радикальный путь реакции.

В пользу радикального механизма приводилось не подтвержденное экспериментальными данными наблюдение⁹⁶ ускорения реакции при облучении реакционной смеси ИК-светом. Концепция радикального механизма развивается в работах ван Котена и Нолтеса, предложивших для подобных процессов схему с одноэлектронным переносом в олигомерном Cu(I) -комплексе¹⁶⁹:

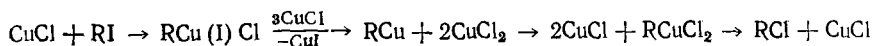


Исследуя стабильные арилмедные соединения, те же авторы выделили и охарактеризовали гексаядерные кластеры меди формулы $\text{Ar}_4\text{Cu}_6\text{X}_2$ ^{25, 26, 170}. Термолиз этих кластеров в ДМФА приводит при $\text{X} = \text{Br}$, I к диарилам¹⁷⁰, а при $\text{X} = \text{C} \equiv \text{CAr}$ — к толанам $\text{ArC} \equiv \text{CAr}$ ²⁶. В принципе такие кластеры могут образовываться и играть определенную роль в тех случаях конденсации ОАМ с галогенарилами, когда строение исходных соединений (например, при $\text{Ar} = \text{C}_6\text{X}_5$, где $\text{X} = \text{Cl}$, Br ¹⁰³, F ^{99, 104, 106}) благоприятствует обмену $\text{RC} \equiv \text{CCu} + \text{HalAr} - \text{RC} \equiv \text{C} \equiv \text{Nal} + \text{CuAr}$. Тогда дальнейший ход реакции (в дополнение к актам конденсации с выделением CuHal) описывается схемой²⁶:



В общем же случае «кластерный» механизм не согласуется с кинетическими данными Кастро и сотр.¹²⁴, связан с заметным выделением, наряду с CuHal , и Cu° и не может рассматриваться иначе как «вторичный», сопутствующий основному механизму конденсации ОАМ с галогенарилами.

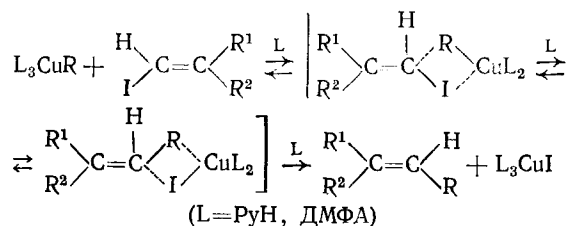
Протекание конденсации ОАМ с ArHal через промежуточное соединение Cu(III) по механизму, прототипом которого является выдвинутый в¹⁷¹ механизм обменного взаимодействия CuCl с арил- и винил-иодидами ($\text{R} = \text{Ar}$, Vyn),



маловероятно уже потому, что «мягкий» лиганд ArHAl не может стабилизировать «жесткую» льюисовскую кислоту Cu(III) ¹⁷². Однако для полигалогенфенилоидов такую возможность исключить нельзя.

В работе ¹⁷³ вскользь сообщается о каталитическом эффекте Cu(II) (в виде комплекса CuCl_2 с NH_4Cl) в реакции ОАМ с иодгетарилами, однако механизм действия Cu(II) неясен.

Конденсация ОАМ с 1-галогенолефинами рассматривается, по аналогии с галогенарилами, как процесс конкурирующего вытеснения из координационной сферы Cu(I) молекул лиганда-растворителя субстратом — 1-галогенолефином и последующего непрямого нуклеофильного обмена в четырехцентровом комплексе ^{142, 145}:



Поскольку такая конденсация протекает однозначно, с сохранением исходной конфигурации олефина, и не приводит к побочным продуктам димеризации и восстановительного деиодирования, свободно-радикальный механизм реакции исключается, равно как и промежуточное образование соединения Cu(III) ¹⁴². Присоединение ОАМ по двойной связи олефина с последующим элиминированием CuHAl также должно приводить к более сложной смеси продуктов реакции ¹⁴⁵.

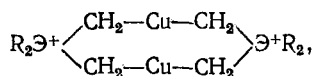
Сведения о механизме конденсации ОАМ с 1-галогенацетиленами в литературе отсутствуют.

Таким образом, несмотря на неоднозначность подхода к механизму непосредственной передачи этинильного остатка от Cu(I) к органическому субстрату (арилу, винилу), общепринятой во всех схемах является первоначальная координация атома HAl субстрата с атомом Cu(I) «деполимеризованной» (под действием азотсодержащего лиганда-растворителя) формы ОАМ.

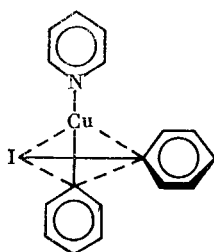
Общим недостатком всех рассмотренных выше схем является, по нашему мнению, то, что они не отражают специфики ОАМ как координационных полимеров ¹⁷⁴ и как соединений Cu(I) .

Известно, что полимерная ($3\text{c}-2\text{e}$) структура σ -арильных производных Cu(I) (и, по-видимому, Ag(I)) нарушается (за счет комплексообразования) донорными азотсодержащими лигандами (пиридин, ДМФА) ^{166, 167, 170}. Последующее взаимодействие таких комплексов, например, с AgI , может протекать по четырехцентровому механизму через тетраэдрическое переходное состояние типа (XLVI) ¹⁶⁶. Напротив, ОАМ инертны к действию ДМФА, пиридина ¹²⁴, 2,2- и 4,4-дипиридилов ¹⁷⁵ и образуют дискретные (в большинстве случаев полиядерные) комплексы с сильными n -донорными лигандами — третичными фосфинами ¹⁷⁴⁻¹⁷⁶, арсинами, стибинами ¹⁷⁴, циклическими аминами ¹⁷⁷, o -фенантролином ¹⁷⁵, NH_3 ¹⁷⁸, в которых сохраняется π -взаимодействие атомов Cu(I) с $\text{C}\equiv\text{C}$ -связью. Очевидно, что процесс «деполимеризации» ОАМ в системе $\text{L}-\text{RNaI}$ (L — донорный азотсодержащий лиганд-растворитель, в большинстве случаев пиридин или ДМФА; $\text{R}=\text{Ag, Vup, этинил}$; HAl — в большинстве случаев I) должен протекать при совместном действии обоих компонентов и сразу приводить к реакционному комплексу. Исходя из распространенности и устойчивости мостиковых анионов $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2^-$ в

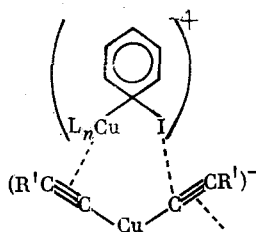
виде дискретных частиц¹⁷⁹, в составе комплексов $Y^+CuX_2^-$, где $Y=R_4N$, Rh_4As для $X=Cl$; $Y=R_4N$, Ph_4P для $X=Br$ ¹⁸⁰; $Y=Cu(PMe_3)_2$ для $X=$
 $=C\equiv CPh$ ¹⁸¹, и илидов



где $\Xi=P$, As ¹⁸², мы предполагаем, что этот комплекс должен иметь цвиттер-ионную структуру (XLVII, $R=Ar$, $Hal=I$), включающую принципиальные черты структуры комплекса $[PMe_3 \cdot CuC\equiv CPh]_4$ ¹⁸¹,



(XLVI)

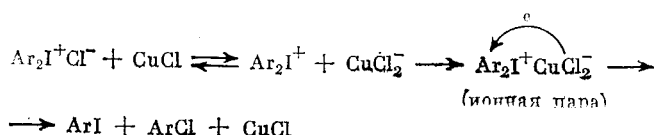


(XLVII)

Поскольку активность RI в реакциях конденсации с ОАМ уменьшается в ряду заместителей R : этинил $\gg$ $Vup \gg Ar$ (Alk не реагирует)¹, в котором уменьшается и электроотрицательность R , и его способность к образованию мостиковых связей (см. далее²¹⁵), мы принимаем, что в комплексе (XLVII) простая координация $Cu-I$ отсутствует. Катионидная часть (XLVII) представляет собой систему с мостиковым C_{Ar} -атомом, входящим в $3s-2e$ -связь с атомами Cu и I . Выгодность образования (XLVII) и стабильность катионидной части должна, очевидно, повышаться при наличии в ароматическом ядре в геометрической близости от атома Cu π -донорных гетероатомов (по аналогии со стабильными Cu - и Ag -арильными соединениями¹⁷⁰). Действительно, иодарилы с заместителями NH_2 , OH , $COOH$ в *орто*-положении, а также 2-иодпроизводные фурана, тиофена, пиридина значительно превосходят по активности в реакциях с ОАМ иодбензол.

Легкость перехода электрона с анионидной части (XLVII) на катионидную определяется акцепторными свойствами ядра; при этом (при гомолитическом разрыве связи $\equiv C-Cu$) образуется этинильный радикал $R'C\equiv C\cdot$. В катионидной части $3s-2e$ -связь ($Cu-C_{Ar}-I$) переходит в $2s-2e$ -связь ($Cu-I$) с образованием арильного радикала, если арил — слабый акцептор, или в связь $Cu-C_{Ar}$ с образованием радикала $I\cdot$, если арил — сильный акцептор. Рекомбинация радикалов в «клетке» должна приводить к конечным продуктам.

В рамках предложенной схемы влияние заместителей в Ar на скорость реакции AgI с ОАМ в значительной степени нивелируется их противоположным влиянием на легкость образования комплекса типа (XLVII) и последующего одноэлектронного переноса, а также радикальным механизмом последней стадии реакции. При таком описании конденсации ОАМ с RI ($R=Ar$, Vup , этинил) родственна реакции нуклеофильного замещения в солях диарилиодония, катализируемой солями $Cu(I)$, для которой в¹⁸³ предложена следующая схема:



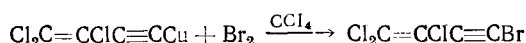
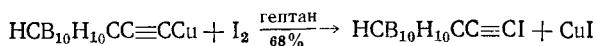
Донорный лиганд-растворитель, стабилизирующий катионоидную часть комплекса (XLVII), не должен обладать высокой ионизирующей способностью и тем самым существенно затруднять взаимодействие внутри ионной пары (XLVII); в противном случае (ГМФТ, $\epsilon=30$, табл. 1) выход продуктов этинирования резко уменьшается^{140, 141}.

Кроме того, комплексообразование лиганда-растворителя с атомом Си в катионоидной части должно влиять на ее окислительно-восстановительный потенциал и прочность связи $\text{C}-\text{Hal}$.

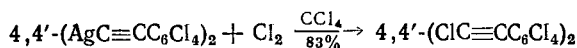
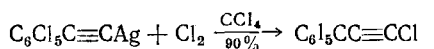
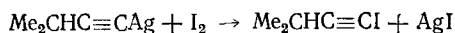
Наконец, *трет*-бутилацетиленид меди¹³⁸, а также органоацетилены серебра и золота¹⁷⁴, в которых координация атома металла с $\text{C}=\text{C}$ -связью выражена слабо, в условиях рассматриваемого типа реакций образуют, по-видимому, не структуры типа (XLVII), а комплексы с азотным лигандом-растворителем, инертные по отношению к RI ($\text{R}=\text{Ag}$, Vyn, этинил); кроме того, следует допустить, что окисление анионоидной части комплексов Ag(I) и Au(I) происходит труднее, чем в случае ОАМ.

4. Соединения со связью элемент-галоген

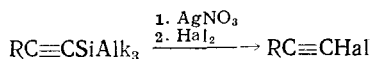
Многие неорганические и элементоорганические соединения, содержащие легко поляризуемые связи $\text{Э}-\text{Hal}$, где Э, как правило, нуклеофильный гетероатом, активно реагируют с ОАМ и ОАС в растворителях средней донорной силы с образованием MHal и σ -Э-этинильных производных. Простейшими примерами такого рода реакций могут служить реакции ОАМ с Cl_2 , Br_2 , I_2 , IBr ¹, например,^{147, 184}:



Аналогично галогены реагируют и с ОАС^{185, 33, 186}:



Недавно разработан способ синтеза 1-бром- и йодацетиленов через ОАС без предварительного выделения последних¹⁸⁷:



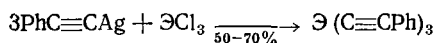
а) $\text{Hal}=\text{I}$, $\text{R}=\text{C}(\text{Me})=\text{CHCO}(\text{O})\text{Me}$;

б) $\text{Hal}=\text{Br}$, $\text{R}=\text{C}(\text{Me})=\text{CHCO}(\text{O})\text{Me}$,

$\text{CH}=\text{CHCO}(\text{O})\text{Me}$, $\text{Ph}(\text{Et})\text{C}(\text{OH})$, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})$

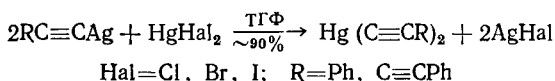
Синтез 1-хлор- и -бромацетиленов через ОАС, в отличие от ОАМ, не осложняется образованием продуктов окислительной димеризации.

Взаимодействием фенилацетиленидов Ag(I) с ЭCl_3 ($\text{Э}=\text{P, As, Sb}$) в среде бензол—ТГФ получены *трис*-фенилэтинильные производные этих элементов¹⁸⁸:



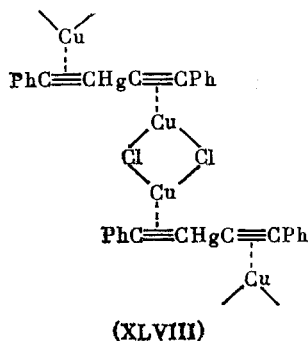
Фенилацетиленид Cu(I) реагирует лишь с PCl_3 , образуя (даже при значительном избытке последнего) *трис*-(фенилэтинил)фосфин¹.

К *бис*-арилэтинильным производным Hg приводит взаимодействие арилацетиленидов Ag(I) с HgHal_2 ¹⁸⁸:



Аналогичная реакция описана и для $\text{C}_6\text{F}_5\text{Ag}$ ⁵², а также для необычайно устойчивого на воздухе этокси-(*n*-толилимино)метилсеребра — $\{n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ag}\}_3$ ¹⁸⁹.

В растворителях средней донорной силы (ТГФ, спирт, эфир, ацетон), независимо от их ионизирующей способности, ОАМ образуют с HgHal_2 ($\text{Hal}=\text{Cl, Br}$) комплексы формального состава $(\text{RC}\equiv\text{C})_2\text{HgCu}_2\text{Cl}_2$, которым на основании данных КР-спектроскопии, а также химических свойств приписано строение координационных полимеров (XLVIII)¹⁹⁰:

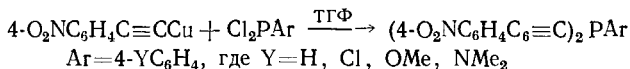


Полимерный комплекс (XLVIII) получен и при взаимодействии фенилацетиленидов Cu(I) с *транс*-β-хлорвинилртутью в CH_3CN и ТГФ, а также в результате окислительного диспропорционирования *бис*-(фенилэтинил)ртути под действием хлорной меди в тех же растворителях¹⁹⁰. Обработкой пиридином комплекс (XLVIII) переводится в *бис*-(фенилэтинил)ртуть, а водным NH_3 — в фенилацетиленид меди (по-видимому, вследствие избирательного взаимодействия азотных лигандов с атомами металлов)¹⁹¹.

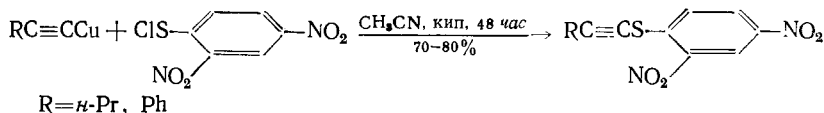
Элементоорганические галогениды начинают играть все более заметную роль в химии органических производных Cu(I) и Ag(I). Описаны пока еще немногочисленные примеры таких реакций, например, реакция RM с Me_3SiCl ($\text{M}=\text{Cu, R}=\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ ¹⁹²; $\text{M}=\text{Ag, R}=\text{C}_6\text{F}_5$ ⁵²), реакция ArCu с R_2SnBr_2 ($\text{R}=\text{Me, Ar}=\text{YC}_6\text{H}_4$, где $\text{Y}=\text{2-Me}_2\text{NCH}_2, \text{2-Me}_2\text{N, 4-Me}_2\text{N, 2-MeO, 2,6-(MeO)}_2, \text{2,4,6-(MeO)}_3, \text{R}=\text{Ph, Ar}=\text{2-Me}_2\text{NCH}_2$)¹⁹³, протекающих в слабополярных растворителях средней донорной силы. Подобные реакции в случае ОАМ и ОАС протекают в более полярных средах.

В поиске систем, обладающих оптическими признаками сопряжения через атом P(III), были синтезированы (с низким выходом из-за побоч-

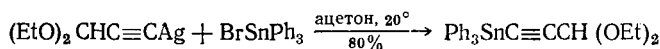
ных процессов) арил-*бис*-(4-нитрофенилэтинил) фосфины¹⁹⁴:



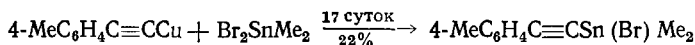
Кастро и сотр. ввели в реакцию с ОАМ 2,4-динитрофенилсульфенил-хлорид¹²⁴:



Этиниление оловоорганического соединения легко осуществляется с помощью функционально-замещенного алкилацетиленида серебра¹⁹⁵:

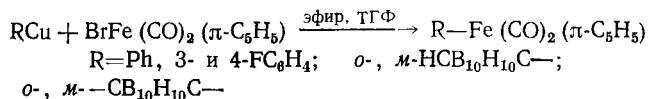


Отмечается, что арилацетилениды Cu(I) весьма инертны по отношению к органогалогенидам олова¹⁹³:



При нагревании медного ацетиленида 1-С-этинил-*о*-карборана с MeHgBr в смеси гептан — ТГФ получена (*о*-карборанил-1-С-этинил)метилртуть¹⁴⁷.

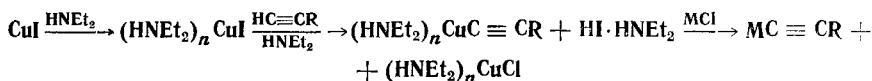
Большой интерес представляют реакции ковалентных галогенидных комплексов переходных металлов с органическими производными RM, где M=Cu(I), Ag(I), а R — сильный индуктивный акцептор. Так, в комплексах ClIr(CO)(PPh₃)₂, ClRh(CO)(PPh₃)₂, ClRh(C₈H₁₂)(PPh₃), Fe(CO)₄I₂ атом галогена замещается на C₆F₅-группу при действии C₆F₅Ag в эфире¹⁹⁶; *цис*-(PPh₃)₂PtCl₂ реагирует с {*n*-MeC₆H₄N=C—(OEt)Ag}₃ в CHCl₃ с образованием монозамещенного продукта¹⁸⁹. В синтезе σ-арил- и σ-карборанил-π-циклопентадиенилдикарбонилжелеза по реакции:



арильные и карборанильные производные Cu(I) были использованы, по-видимому, в виде купратов¹⁹⁷.

Каталитический эффект солей Cu(I) в реакциях конденсации галогенидных комплексов Ni, Pd и Pt с ацетиленами в среде Et₂NH связывается с возможностью образования в этих условиях аминных комплексов ОАМ^{198, 199} (табл. 10). Каталитическая реакция протекает с сохранением

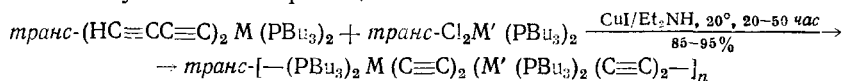
ТАБЛИЦА 10



MCl	R	MCl	R
CpNi (PPh ₃) Cl <i>транс</i> -(PEt ₃) ₂ PdCl ₂ <i>транс</i> -(PMe ₃) ₂ PtCl ₂	H, Me H, Me, CH ₂ OH H	<i>цис</i> - и <i>транс</i> -(PR' ₃) ₂ PtCl ₂ , R' = Et, Bu <i>цис</i> - и <i>транс</i> -(PBu ₃) ₂ PtCl ₂	H, Ph C≡CH, 4-HC≡CC ₆ H ₄

исходной конфигурации атома металла, что, в частности, позволило существенно упростить синтез труднодоступных *цис*-изомеров комплексов Pt(II).

В тех же условиях по реакции

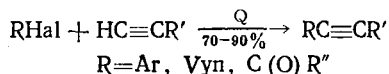


а) $\text{M}=\text{M}'=\text{Pt}$ (M_w 120 000); б) $\text{M}=\text{M}'=\text{Pd}$; в) $\text{M}=\text{Pt}$, $\text{M}'=\text{Pd}$;

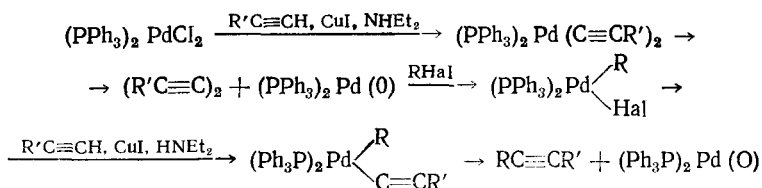
г) $\text{M}=\text{Pd}$, $\text{M}'=\text{Pt}$ (M_w 26 000)

получены высокомолекулярные стабильные на воздухе полисопряженные полимеры, содержащие как однородные, так и чередующиеся атомы металлов в цепи^{200, 201}. В случае *бис*-диацетиленового комплекса Pt(II) выделены и продукты монозамещения атомов Cl в *транс*-(PBu₃)₂M'Cl₂ (M'=Pt, Pd)²⁰¹.

Предложенный в²⁰² механизм действия каталитической системы $\text{Q}=\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{CuI}/\text{NEt}_2\text{X}$, где X=H, Et, высокоэффективной в реакциях одностадийного синтеза арил- и винилацетиленов²⁰², а также α -ацетиленовых кетонов²⁰³



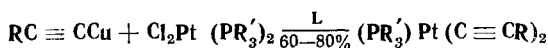
закономерно включает стадии образования σ -этинильных производных Pd(II) по схеме, рассмотренной выше:



Этим методом получены этинильные производные бензола, пиридина²⁰², пиримидина²⁰⁴, пиридазина²⁰⁵; в отличие от ОАМ, каталитическая система $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2/\text{CuI}/$ позволяет вводить в реакцию с терминальными ацетиленами арилбромиды²⁰².

Реакция предварительно выделенных ОАМ с комплексами $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PR}_3')_2$ протекает аналогично каталитической^{199, 206} (табл. 11).

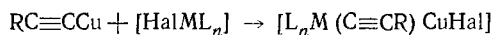
ТАБЛИЦА 1



R	R'	Изомер	L
Ph	Et	<i>цис</i>	Ацетон + Me ₂ NCH ₂ CH ₂ NMe ₂ ; 20°
Ph	Et	<i>транс</i>	То же
C ₆ F ₅	Ph	<i>цис</i>	Бензол, кип.
CH=CH ₂	Et	<i>цис</i>	Ацетон + Me ₂ NCH ₂ CH ₂ NMe ₂ ; 20°
CH=CH ₂	Et	<i>транс</i>	То же

Взаимодействием ОАМ и ОАС с галогенидными комплексами Fe, Ru, Re, Ir, Rh синтезированы новые типы дискретных гетероядерных соединений Cu(I) и Ag(I), в которых C $\equiv$ C-группы играют важную структурообразующую роль. Частично эти соединения рассмотрены в обзорах^{7, 207}.

Наиболее простые по строению аддукты ОАМ (1 : 1) могут образовываться в результате прямого обмена и последующего π -связывания CuHal группой $\text{C}\equiv\text{C}$ ^{208–211}:



Мономерные этинильные комплексы рутения (XLIX), содержащие, согласно рентгеноструктурным данным ($\text{R}=\text{Ph}$) ²⁰⁸, линейно координиро-

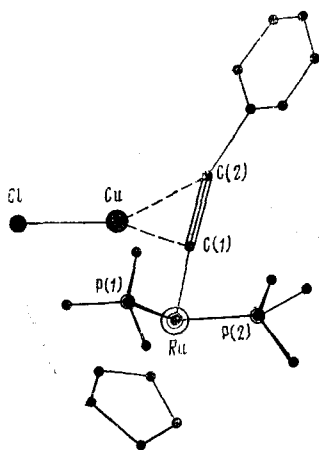


Рис. 1

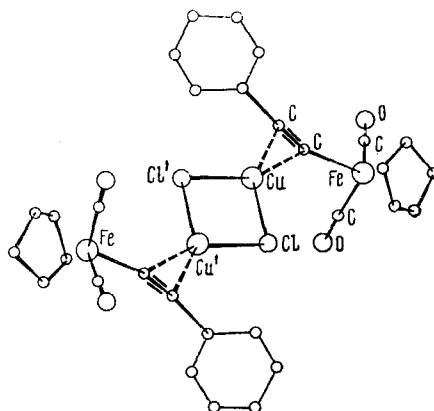
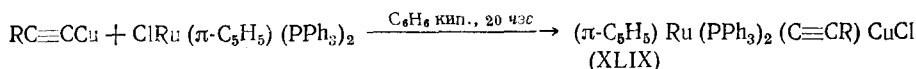


Рис. 2

Рис. 1. Молекулярная структура $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{CuCl}$ (XLIX, б); фенильные ядра у атомов Р не изображены

Рис. 2. Молекулярная структура $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{CuCl}]_2$ (L), $\text{Ar}=\text{Ph}$, $\text{Hal}=\text{Cl}$

ванные атомы Cu(I) (рис. 1), получены по реакции ²⁰⁹:

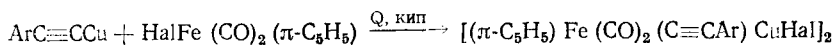


(XLIX)

а) $\text{R}=\text{Me}$ (55%); б) $\text{R}=\text{Ph}$; в) $\text{R}=4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (7%)

В комплексах (XLIX) π -связь атома Cu с $\text{C}\equiv\text{C}$ -группой устойчива к действию PPh_3 в бензоле и разрушается лишь таким сильным агентом как тридентатный хелатообразующий лиганд $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ²⁰⁹.

В отличие от (XLIX), в комплексах (L) — димерных продуктах взаимодействия арилацетиленов Cu(I) с $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Hal}$ ($\text{Hal}=\text{Cl}$, Br) — осуществляется мостиковая связь $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$, а атомы меди находятся в тригональном координационном окружении (рис. 2) ^{210–212}.



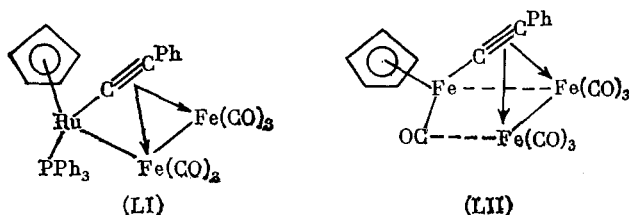
Комплексы (L) получены и встречным синтезом из $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CPh})$ и CuHal ($\text{Hal}=\text{Cl}$, выход 55%; $\text{Hal}=\text{Br}$, 20%) в ацетоне ²¹¹. Использование в прямом и встречном синтезе бромпроизводных существенно снижает выход (L) (табл. 12).

При термораспаде (L) в вакууме образуются ферроцен и диарилбутadiн ²¹⁰. Обработка (XLIX) и (L) карбонилем $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в бензоле при-

ТАБЛИЦА 12

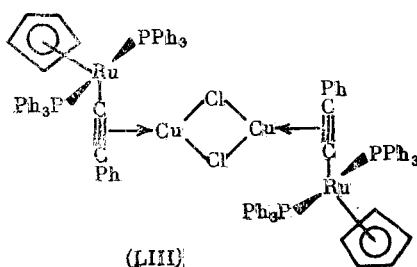
Hal	Q	Ar	Выход (L), %	Hal	Q	Ar	Выход (L), %
Cl	ацетон	Ph	42	Cl	ТГФ	C ₆ F ₅	20
Cl	ТГФ	4-MeC ₆ H ₄	27	Br	ТГФ	Ph	10
Cl	ТГФ	4-FC ₆ H ₄	16				

вела к трехъядерным кластерам предполагаемой структуры (LI)²⁰⁹ и (LII)²¹¹.

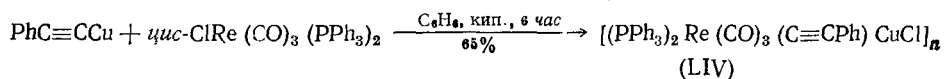


В (L) прямое взаимодействие между атомами металлов отсутствует; рентгеноструктурные данные свидетельствуют о наличии сильно делокализованной электронной системы, включающей ацетиленовый фрагмент, атомы Fe и Cu и, возможно, фенильное кольцо²¹².

Структура (LIII), аналогичная (L), приписана димерному аддукту 1:1, выделенному наряду с (XLIXб) из реакции PhC≡CCu с ClRu(PPh₃)₂(π-C₅H₅)²⁰⁹.



К рассматриваемому типу соединений относится, по-видимому, и дисекретный ренийевый этинильный комплекс (LIV)²⁰⁹.



Ожидается, что при $n=1$ (LIV) будет обладать структурой, подобной (XLIX), а при $n=2$ — подобной (L).

Таким образом, для (XLIX)²⁰⁸ и (L)²¹² установлено, а для (XLVIII), (LIII) и (LIV) предполагается, что каждый атом Cu центросимметрично связан с одним C≡C-фрагментом. Предполагается, что комплексы (L) стабилизируются за счет большого вклада дативной составляющей ($d \rightarrow \pi^*$) в π -связь атома Cu с C≡C-группой²¹².

Аддукт 1:1 4-толилацетиленида Cu(I) с ClRu(π-C₅H₅)(PPh₃)₂ (XLIX, в), а также не содержащие π -связанных атомов Cu(I) моноэтинильные продукты конденсации фторфенилацетиленидов Cu(I) с ClRu(π-C₅H₅)(PPh₃)₂ (LV) и с ClRe(CO)₃(PPh₃)₂ (LVI) реагируют с избытком соответствующего ОАМ с перераспределением PPh₃-лиганда и образованием нового типа бис-этинильных комплексов Cu(I)²⁰⁴, прото-

типом структуры которых была выбрана цвиттер-ионная структура третичнофосфиновых комплексов ОАМ¹⁸¹.

По данным рентгеноструктурного анализа²¹³ (рис. 3), комплекс (LVII) включает катионоидную группировку атома Cu(I), асимметрично π -связанного с двумя $C\equiv C$ -фрагментами и находящегося в плоской тригональной конфигурации, и анионоидную группировку с центральным

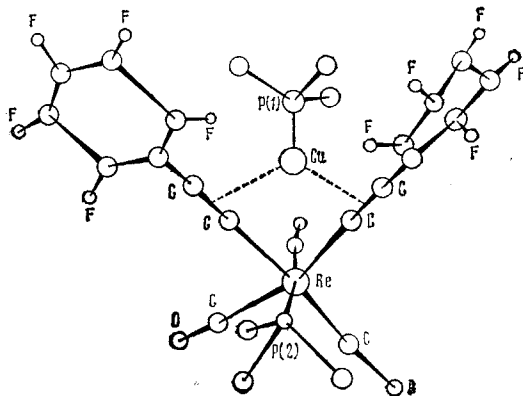


Рис. 3

Рис. 3. Молекулярная структура $[Cu(PPh_3)]^+ [Re(C\equiv CC_6F_5)_2(CO)_3(PPh_3)]^-$ (LVII); фенильные ядра у атомов P не изображены

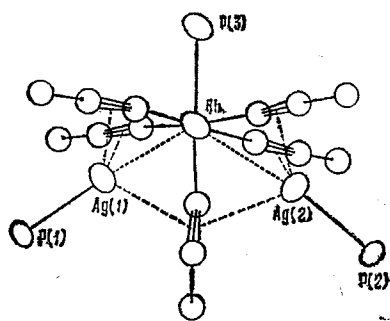
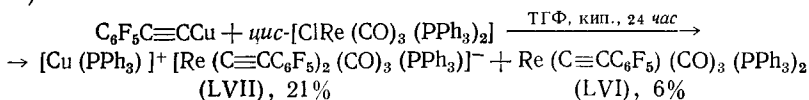


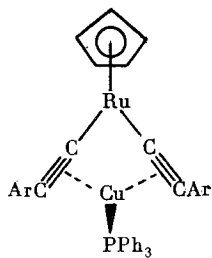
Рис. 4

Рис. 4. Молекулярная структура $PhAg_2(C\equiv CC_6F_5)_5(PPh_3)_3$ (LXI); пентафторфенильные ядра, а также фенильные ядра у атомов P не изображены

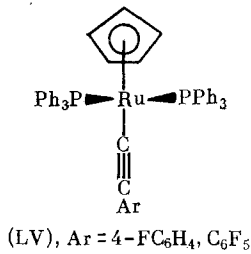
октаэдрическим атомом Re(I), взаимодействие между атомами металлов в (LVII) маловероятно. Интересно отметить, что из всех известных фосфиновых комплексов соединений Cu(I) длина связи Cu—P наименьшая в (LVII).



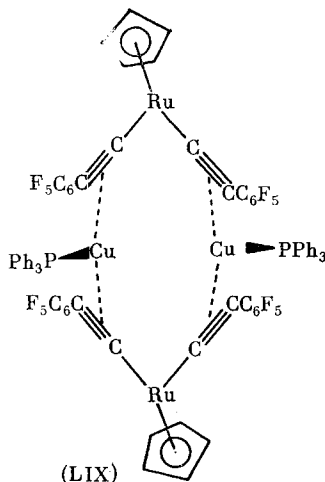
По аналогии с (LVII), цвиттер-ионная структура приписана основным продуктам реакции $ArC\equiv CCu$ с $ClRu(\pi-C_5H_5)(PPh_3)_2$ — мономерным (в бензоле) комплексам (LVIII) и димерному комплексу (LIX)²⁰⁹:



(LVIII), а) $Ar = 4-MeC_6H_4$ (62%);
б) $Ar = 4-FC_6H_4$ (56%)

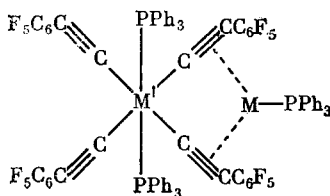


(LV), $Ar = 4-FC_6H_4, C_6F_5$



(LIX)

Наряду с (LVIIIb) из реакционной смеси выделен комплекс (LVa) (выход 5%). Комплекс (LIX) получен при 7-часовом кипячении смеси $C_6F_5C\equiv C\text{Cu}$ с $\text{ClRu}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ в бензоле; увеличение времени реакции (до 13 час) приводит лишь к (LVb). Предполагается, что в (LVIII) и (LIX) металлы имеют формальное валентное состояние Cu(I) и Ru(II) ; связь между ними отсутствует²⁰⁹. Цвиттер-ионные комплексы $[\text{M}'(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)_2][\text{M}(\text{PPh}_3)]^+$ (LX), изоструктурные (LVIII), с невысоким выходом получены при взаимодействии $C_6F_5C\equiv CM$ ($M=\text{Cu}^{214}, \text{Ag}^{215}$) с $\text{ClIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ в толуоле и $C_6F_5C\equiv\text{CAg}$ с $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ в ТГФ и диметоксиэтаноле (ДМЭ)²¹⁵.



(LX), а) $M' = \text{Ir(III)}$, $M = \text{Cu(I)}$, Ag(I) ;

б) $M' = \text{Rh(III)}$, $M = \text{Ag(I)}$

В последнем случае основным продуктом реакции (выход 10%) является необычный трехядерный комплекс $\text{RhAg}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5)_5(\text{PPh}_3)_3$ (LXI)^{215, 216}, подробно изученный в^{215, 217}. Комплекс (LXI) (рис. 4) содержит центральный атом Rh, находящийся в правильной октаэдрической координации с молекулой PPh_3 и пятью σ -этинильными лигандами. Каждый атом Ag имеет тетраэдрическое координационное окружение, в которое входят молекулы PPh_3 и три асимметричных π -этинильных фрагмента, причем *транс*- $\text{C}\equiv\text{C}$ -группировка π -связана с обоими атомами Ag. Данные о координационном окружении атомов Ag и Rh, а также отсутствие взаимодействия между ними, позволяют представить структуру (LXI) как цвиттер-ионную $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2^{2+}[(\text{PPh}_3)\text{Ph}^{\text{III}}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5)]^{2-}$. Укороченная (по сравнению с другими фосфиновыми комплексами соединений Cu(I) и Ag(I)) связь $\text{P}-\text{M}$ ($M=\text{Cu(I)}$, Ag(I)) в (LVII) и (LXI) свидетельствует, по²¹⁷ о сильном дативном $d_\pi-d_\pi$ -взаимодействии $\text{M}\rightarrow\text{P}$.

Механизм взаимодействия ОАС с $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ имеет, по-видимому, принципиально общий характер для всех рассмотренных реакций ОАМ и ОАС с комплексными галогенидами переходных металлов и исходит из ключевой роли интермедиата $\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CAg})_3(\text{PPh}_3)_3$, являющегося продуктом окислительного присоединения двух молекул ОАС к образующемуся на первой (обменной) стадии комплексу $\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CAg})(\text{PPh}_3)_3$. Последующее замещение PPh_3 -лигандов этинильным анионом с одновременным переносом PPh_3 к атому Ag и должно, по схеме²¹⁵, приводить к цвиттер-ионным комплексам (LXb) и (LXI).

Взаимодействием ОАМ^{214, 218} и ОАС²¹⁵ с *транс*- $\text{ClIr}[\text{CO}](\text{PPh}_2\text{R})_2$ и *транс*- $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$, а также ОАМ с *транс*- $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R})_2$ ²¹⁴ Брюс

ТАБЛИЦА 13

M	M'	Ar	R	M	M'	As	R
Cu	Ir	Ph, C_6F_5	Ph, Me	Cu	Rh	Ph, C_6F_5 , 4-Me C_6H_4	Ph, Me
Cu	Ir	4-Me C_6H_4 , 4-FC $_6H_4$	Ph			4-FC $_6H_5$	
Ag	Ir	Ph, C_6F_5	Ph	Ag	Rh	Ph, C_6F_5	Ph

и сотр. впервые получили этинильные гексаядерные кластеры (LXII) общей формулы $M_4M_2'(C\equiv CAr)_8(PPh_2R)_2$ (табл. 13).

ОАМ реагируют с *транс*- $ClM'(CO)(PPh_3)_2$ ($M'=Ir, Rh$) и *транс*- $ClRh(PPh_3)_3$ при кипячении в бензоле или толуоле; более дифференцированно реагируют комплексы *транс*- $ClM'(CO)(PPh_2Me)_2$ — в бензоле ($M'=Ir(PhC\equiv CCu)$; $M'=Rh(C_6F_5C\equiv CCu)$) или ДМЭ ($M'=Ir(C_6F_5C\equiv CCu)$; $M'=Rh(RhC\equiv CCu)$)²¹⁴. Реакции ОАС с *транс*- $ClIr(CO)(PPh_3)_2$ протекают в толуоле, а с *транс*- $ClPh(PPh_3)_3$ — в более полярной среде

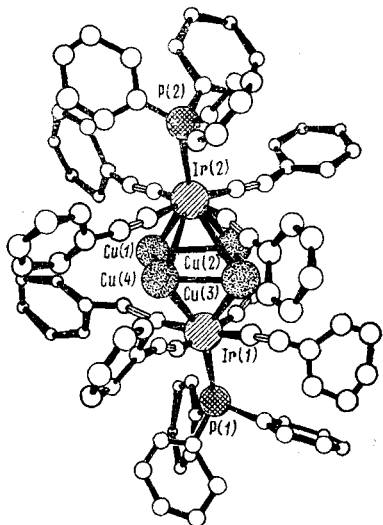


Рис. 5

Рис. 5. Молекулярная структура $Cu_4Ir_2(PPh_3)_2(C\equiv CPh)_8$ (LXII), $M=Cu$, $M'=Ir$, $Ar=R=Ph$

Рис. 6. Предполагаемая молекулярная структура кластера $IrCu_3(C\equiv CPh)_2(PPh_3)_2$

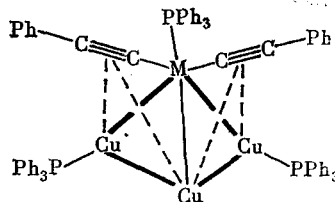
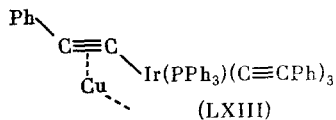


Рис. 6

(ТГФ, ДМЭ)²¹⁵. Отметим, что выходы (LXII) снижаются при переходе от Ir к Rh и от Cu к Ag. По-видимому, родиевые кластеры (LXII) менее устойчивы, чем иридиевые, с чем, в частности, связывается заметное образование диарилбутадинов в реакциях галогенидных комплексов родия с ОАМ и ОАС^{214, 215}. Повышение электроноакцепторных свойств ядра в $ArC\equiv CCu$ и замена PPh_3 на более сильный донорный лиганд PPh_2Me стабилизирует кластеры (LXII), $M=Cu$ ²¹⁴.

Реакция комплекса $PhC\equiv CCu \cdot PPh_2Me$ с *транс*- $ClIr(CO)(PPh_3)_2$ протекает с обменом фосфинового лиганда у атома Ir и приводит к $Ir_2Cu_4(C\equiv CPh)_8(PPh_2Me)_2$ с невысоким выходом²¹⁴. По рентгеноструктурным данным^{218, 219}, «остовом» кластера $Ir_2Cu_4(C\equiv CPh)_8(PPh_3)_2$ является слегка искаженный октаэдр, в котором экваториальные положения занимают атомы Cu, а апикальные — атомы Ir (рис. 5). Каждый фрагмент $(Ph_3P)Ir$ σ-связан с четырьмя этинильными лигандами, причем система $Ir-C\equiv CPh$ имеет необычную для ацетиленовых комплексов трансoidalную конфигурацию (LXIII), обеспечивающую возможность образования связи $Cu-Ir$ и π-взаимодействия атома Cu с двумя ацетиленовыми группами, принадлежащими разным атомам Ir.



(LXIII)

Отличительной чертой структуры кластера является резко выраженная асимметрия такого взаимодействия.

Предполагается^{244, 215}, что все кластеры (LXII) построены однотипно; формальное валентное состояние металлов в них таково: Ir(IV), Rh(IV), Cu(O), Ag(O). Кластеры (LXII) являются электронобогатыми системами; для M=Cu принимается, что избыточные электроны расположены на антисвязывающих орбиталях M'—Cu и Cu—Cu, определяя порядок связи $3/4$ ²¹⁴.

Структура (рис. 6), промежуточная между (LXI) и (LXII), M=Cu, M'—Ir, приписана электронодефицитному кластеру IrCu₃(C≡CPh)₂(PPh₃)₂, выделенному наряду с Ir₂Cu₄(C≡CPh)₈(PPh₃)₂ из реакции PhC≡CCu с *транс*-ClIr(CO)(PPh₃)₂ в бензоле²¹⁴.

Кластеры (LXII), M=Cu; M'=Ir; Ar=Ph, 4-MeC₆H₄; R=Ph, реагируют с Fe₂(CO)₉ в бензоле с образованием октаядерных кластеров Ir₂CuFe₂(C≡CAr)₈(CO)₈(PPh₃)₂, сохраняющих «остов» Ir₂Cu₄ и не содержащих мостиковых CO-групп²¹⁴.

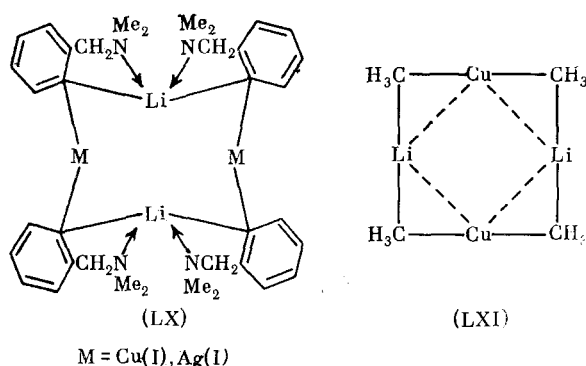
IV. ОРГАНОАЦЕТИЛЕНИДЫ МЕДИ И СЕРЕБРА В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Хотя механизмы рассматриваемых в настоящем разделе многочисленных реакций ОАМ и ОАС с нуклеофильными, электрофильными и 1,3-диполярными соединениями совершенно не изучены, чисто формально в них можно выделить общую стадию прямого присоединения реагента к мономерному фрагменту RC≡C—M (M=Cu, Ag). По топологическому признаку можно разбить эти реакции на три группы: 1) присоединение нуклеофильных агентов по атомам Cu и Ag в ОАМ и ОАС; 2) присоединение электрофильных и нуклеофильных агентов по связи ≡C—M (M=Cu, Ag); 3) присоединение 1,3-диполярных соединений по связи C≡C в ОАМ.

1. Присоединение нуклеофильных агентов по атомам Cu и Ag в ОАМ и ОАС

Подобно медьорганическим соединениям RCu(R=Alk, Vyn, Ar), ОАМ образуют в эфире и ТГФ реакционноспособные гетерокупраты эмпирической формулы M⁺[RC≡CCuX][−] с солями щелочных металлов (M=Na, X=CN; M=Li, X=Hal)³. Действием органоацетиленов щелочных металлов RC≡CM на ОАМ (M=Li, Na, K) и ОАС (M=Na, K) в жидком NH₃ получены гомоэтильные купраты и аргентаты M_n[M'(C≡≡CR)]_{n+1} (M — щелочной металл; M'=Cu(I), Ag(I), n=1, 2), сведения о которых обобщены в¹. Смешанные этильные гомокупраты на основе ОАМ и различных типов Li- или Mg-органических соединений M⁺[RC≡CCuR][−] (M=Li, MgHal)^{3, 5} не имеют аналогов в ряду ОАС.

Предполагается^{170, 172}, что все органэкупраты структурно подобны и имеют характерное для соединений металлов Ib группы кластерное строение с мостиковыми атомами металла и электронодефицитными 2e-3s-связями M—C—M. На основании экспериментальных данных такое строение предложено для гомокупратов (LX)^{170, 220} (и соответствующих гомоаргентатов²²¹) и гомокупрата (LXI)¹⁷² (ср. со структурой [CuCH₂SiMe₃]₄ — дискретного центросимметричного тетрамера с плоским квадратом из Cu-атомов, находящихся в линейной координации C—Cu—C и 3s-2e-связи Cu—C—Cu²⁰⁷).



Отмечается, что реакционная способность органокупратов определяется прочностью мостиковой связи $M-C-M$ и увеличивается с ее ослаблением в ряду $N \equiv C- < C \equiv CR < Ar < Alk$ ²²⁰.

Ван Котен и Полтес открыли принципиально новый структурно-химический тип превращений ОАМ — образование смешанных медьорганических соединений с $ArCu$ ²⁴⁻²⁶. Ранее они показали ²²², что в зависимости

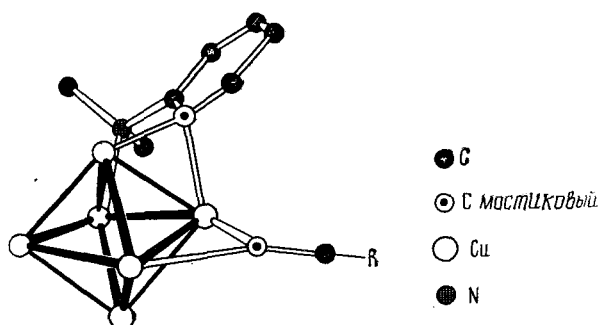
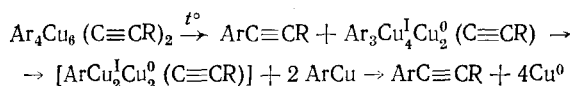
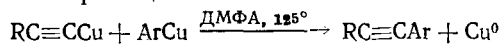


Рис. 7. Предполагаемая молекулярная структура (фрагмент) кластеров $Ag_4Cu_6(C \equiv CR)_2$, (I), $Ar = 2-Me_2NC_6H_4$; $R = Ph, 4-MeC_5H_4$

от природы и положения в ядре комплексообразующего заместителя арилмедные соединения $ArCu$ образуют с галогенидами $CuHal$ либо полимеры состава 1 : 1 ($Ar = 2-Me_2NCH_2C_6H_4, 4-Me_2NC_6H_4$; $Hal = Br$), либо дискретные гексаэдрные кластеры $Ag_4Cu_6Hal_2$ ($Ar = 2-Me_2NC_6H_4, Hal = Cl, Br$), строение которых подробно изучено на примере $(5-Me-2-Me_2NC_6H_3)_4Cu_6Br_3$ ^{170, 223}. Этильные кластеры вида $Ag_4Cu_6(C \equiv CR)_2(I)$; где $Ar = 2-Me_2NC_6H_4$, методы синтеза которых (в том числе и из ОАМ и $ArCu$) рассмотрены выше, по аналогии с ²²³ (и на основании спектральных данных), содержат октаэдрический остов атомов Cu , причем экваториальные атомы Cu находятся в тригональной координации с Ag (мостиковая 2е-3с-связь $Cu-C$), группой Me_2N (2е-2с-связь $Cu-N$) и фрагментом $C \equiv CR$ (мостиковая 4е-3с-связь $Cu-C$), а апикальные — в диагональной координации с Ag (мостиковая 2е-3с-связь $Cu-C$) (рис. 7) ²⁵. Термораспад таких кластеров закономерно приводит к толанам ^{24, 26}:



Показано ²⁶, что в 1 : 1 реакции ОАМ с AgCu



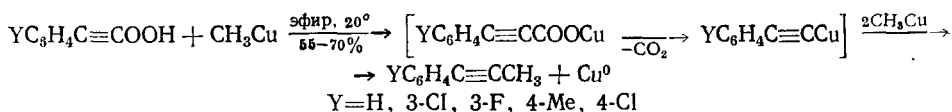
а) $\text{Ag}=2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $\text{R}=\text{Ph}$, $2\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $2, 4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$,

$2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$;

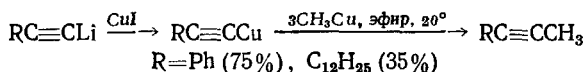
б) $\text{Ag}=4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $\text{R}=4\text{-YC}_6\text{H}_4$ (где $\text{Y}=\text{Me}$, OMe , Cl , NO_2)

кластеры типа (I, стр. 1627) играют ключевую роль при $\text{Ag}=2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; в случае $\text{Ag}=4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ реакция протекает по всей вероятности через полимерные смешанные соединения, в которых атомы Cu образуют регулярные мостиковые связи с чередующимися группами Ag и $\text{C}\equiv\text{CR}$. Таким образом, рассматриваемая реакция сводится к термическому распаду промежуточных смешанных медьорганических соединений, причем несимметричное сдвигание органических остатков, находящихся в $2e\text{-}3s$ -связи с атомом Cu , более специфично протекает в кластерах ²⁶. Следует отметить, что сходным образом проходит симметричное сдвигание арилацетиленовых остатков при термораспаде арилацетиленидов меди и серебра ²²⁴.

Образование смешанных интермедиатов (либо полимерной, либо кластерной природы) можно предположить и в реакции ²²⁵:

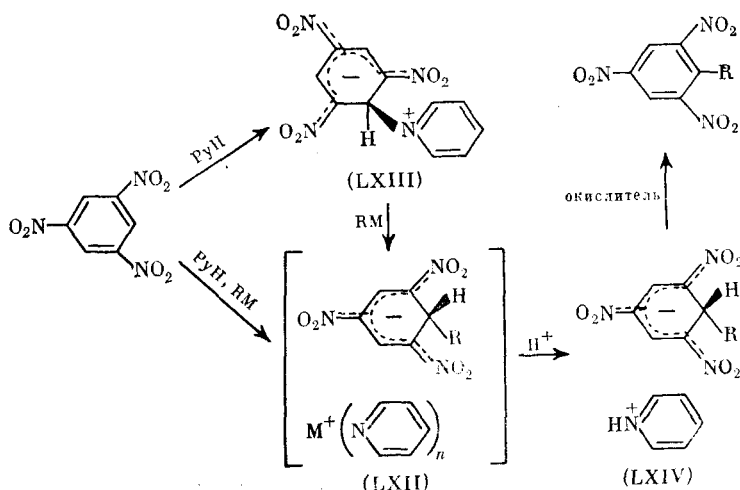


Бутилмедь в этом случае менее активна, чем метилмедь; алкилмедные соединения не содержали солей Li ; их брали в мольном соотношении 3 : 1 к арилпропионовым кислотам. Промежуточное образование ОАМ доказано модельной реакцией предварительно полученных ОАМ с CH_3Cu :



2. Присоединение электрофильных и нуклеофильных реагентов по связи $\equiv\text{C}-\text{M}$ ($\text{M}=\text{Cu}$, Ag)

Нильссон, Веннерстрем и сотр., изучая нуклеофильное замещение в ароматическом ряду под действием арилмедных соединений, показали, что соединения RM ($\text{M}=\text{Cu}$, $\text{R}=2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ²²⁶, 2-фурил, 2-тиенил ²²⁷,

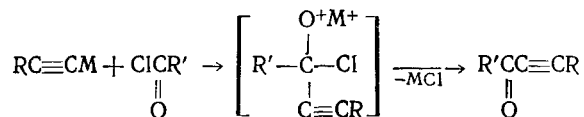


$\text{PhC}\equiv\text{C}$, $n\text{-BuC}\equiv\text{C}$ ²²⁸; $\text{M}=\text{Ag}$, $\text{R}=2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ²²⁹, $\text{PhC}\equiv\text{C}$ ^{228, 229}) образуют с 1,3,5-тринитробензолом (ТНБ) в пиридине σ -анионные комплексы Мейзенгеймера (LXII), сосуществующие с пиридиниевым комплексом (LXIII). Для арильных производных Cu и Ag образование (LXII) доказано спектральными методами и выделением пиридиниевых солей (LXIV) в чистом виде (с выходом 20—40% при $\text{M}=\text{Cu}$ и 80% при $\text{M}=\text{Ag}$). Доказательство существования этинильных комплексов (LXII) не столь строги, так как предполагается, что их поглощение в видимой области маскируется поглощением комплексов (LXIII). Обработка реакционной смеси разбавленной H_2SO_4 не приводит в этом случае к (LXIV), а дает ТНБ для $\text{PhC}\equiv\text{CAg}$ (80% от исходного количества) и более сложный набор продуктов для $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ (ТНБ—67%, дифенилбутadiин — 6%; 2,4,6-тринитротолан — 5% и продукт его внутримолекулярной циклизации 4,6-динитро-2-фенилизатоген — 6%).

На примере σ -анионных комплексов (LXII) наглядно прослеживается разница в химическом поведении органических производных Cu(I) и Ag(I) : так, комплексы (LXII) с $\text{M}=\text{Ag}$ более стабильны и образуются с более высоким выходом, чем $\text{M}=\text{Cu}$. Это объясняется тем, что Cu(I) -комплексы (LXII) могут окисляться кислородом воздуха или NO_2 -группами в R -2,4,6-тринитробензолы и RR , в то время как для Ag(I) -комплексов (LXII) необходим более сильный окислитель (CrO_3) ^{226—229}.

Наиболее распространенным случаем присоединения электрофильных реагентов по связи $\equiv\text{C}-\text{M}$ является, на наш взгляд, реакция ацилирования ОАМ и ОАС галогенангидридами карбоновых кислот. Эта реакция имеет широкие аналогии в химии Cu(I) и Ag(I) -органических соединений. Так, $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_3\text{Cu}\cdot\text{P}(n\text{-Bu})_3$, ArCu , $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cu}^3$, AgOCu ²³⁰, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Ag}$ ⁵² гладко реагируют с RCOCl в эфире или в избытке хлорангидрида.

Для объяснения особенностей взаимодействия ОАС и ОАС с хлорангидридами (ХА) удобно воспользоваться схемой механизма реакции, предложенной еще в 1899 г. Нефом для фенилацетиленида серебра ²³¹, но имеющей, по-видимому, общий хаактер для ОАМ и ОАС:

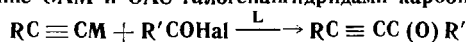


В рамках этой схемы факторы, способствующие увеличению эффективного заряда на О-атоме ХА, будут благоприятствовать успешному протеканию реакции. Действительно, из данных табл. 14 видно, что донорные заместители R' и комплексообразование ХА с AlCl_3 , Et_3N в ряде случаев являются необходимыми условиями для осуществления ацилирования ОАМ и ОАС. Отмечается ²³², что 3,5-динитробензоилхлорид не реагирует с алкилацетилендами серебра даже в присутствии AlCl_3 . Ацилирование изомерных *цис*- и *транс*- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CAg}$ протекает с сохранением конфигурации ²³³.

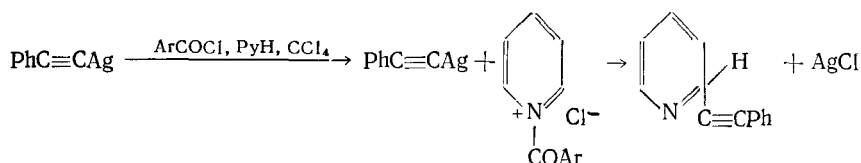
В среде CCl_4 — пиридин взаимодействие фенилацетиленида серебра с ацилпиридиниевой солью, а не с ХА становится преобладающим направлением реакции при $\text{Ag}=\text{Ph}$ и, по-видимому, единственным — при $\text{Ag}=\text{4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ и $\text{3-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ²³⁴.

ТАБЛИЦА 14

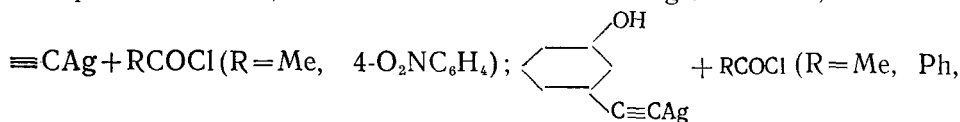
Ацилирование ОАМ и ОАС галогенангидридами карбоновых кислот



M	R	R'COHal	L	Выход, %	Ссылка
Ag	Bu	MeCOCl	CCl ₄	42	232
Ag	Bu	MeCOCl	CCl ₄ + AlCl ₃	44	232
Ag	Bu	ClCH ₂ COCl	CCl ₄	57	232
Ag	Bu	PrCOCl	CCl ₄	53	232
Ag	Bu	MeCOBr	CCl ₄	60	232
Ag	Bu	BrCH ₂ COBr	CCl ₄	36	232
Ag	Bu	PhCOCl	CCl ₄	0	232
Ag	Bu	PhCOCl	CCl ₄ , AlCl ₃	72	232
Ag	Bu	PhCOBr	CCl ₄	26	232
Ag	Bu	PhCOBr	CCl ₄ , AlCl ₃	67	232
Ag	C ₆ H ₁₃	MeCOCl	CCl ₄	61	232
Ag	C ₆ H ₁₃	ClCH ₂ COCl	CCl ₄	41	232
Ag	Bu	EtO(O)C(CH ₂) ₄ COCl	CCl ₄	36	232
Ag	<i>цис</i> -C ₆ H ₁₃ CH=CH	MeO(O)C(CH ₂) ₆ COCl	CCl ₄	—	233
Ag	<i>транс</i> -C ₆ H ₁₃ CH=CH	MeO(O)C(CH ₂) ₆ COCl	CCl ₄	—	233
	=CH				
Ag	Ph	PhCOCl	изб. XA	—	231
Ag	Ph	PhCOCl	CCl ₄ , пиридин	15	234
Cu	Pr	MeCOCl	изб. XA	75	124
Cu	Pr	Ph(CH ₂) ₂ COCl	изб. XA	81	124
Cu	C ₅ H ₁₁	MeCOBr	изб. XA	40	141
Cu	C ₅ H ₁₁	PhCOCl	C ₆ H ₅ CN	58	141
Cu	Ph	PhCOCl	C ₆ H ₆ , NEt ₃ , PyH	42	235, 236
Cu	Ph	4-BrC ₆ H ₄ COCl	C ₆ H ₆ , NEt ₃ , PyH	58	236
Cu	Ph	4-O ₂ NC ₆ H ₄ COCl	C ₆ H ₆ , NEt ₃ , PyH	52	236
Cu	Ph	<i>транс</i> -PhCH=CHCOCl	C ₆ H ₆ , Et ₃ N, PyH	40	236
Cu	Ph	3-O ₂ NC ₆ H ₄ COCl	C ₆ H ₆ , Et ₃ N, PyH	53	236
Cu	Ph	1,4 = (ClOC) ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₆ , Et ₃ N, PyH	45	236
Cu	Ph	1,3 = (ClOC) ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₆ , Et ₃ N, PyH	42	236
Cu	1, 3, 5-Mn ₃ C ₆ H ₂	PhCOCl	C ₆ H ₆ , Et ₃ N, PyH	41	236



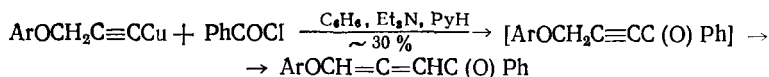
Интересно отметить, что в системах $PhC \equiv CAg + MeCOCl$; $n\text{-BuC} \equiv$



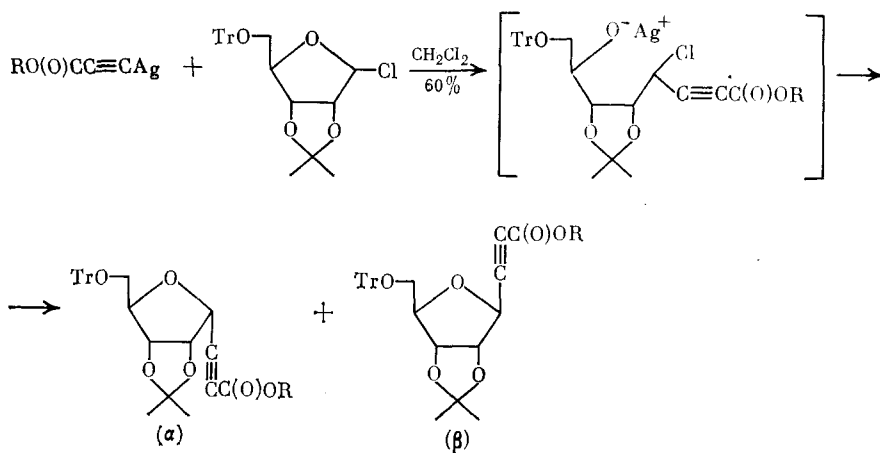
$4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)$ подобная реакция не протекает.

Этильное производное 1,2-дигидрохинолина получено при взаимодействии $PhC \equiv CAg$ с $PhCOCl$ в среде CCl_4 -хинолин²³⁴.

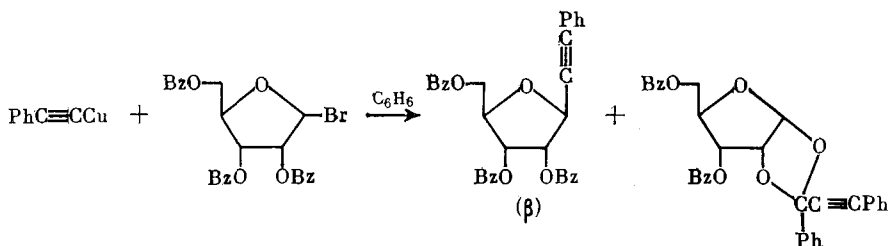
Реакция Cu-производных арилпропаргиловых эфиров с $PhC(O)Cl$ в условиях, предложенных в работах^{235, 236} (бензол, Et_3N , PyH), сопровождается прототропной перегруппировкой образующихся α -ацетиленовых кетонов и приводит к алленовым кетоэфиром (Ar=Ph, 4-MeC₆H₄)²³⁷:



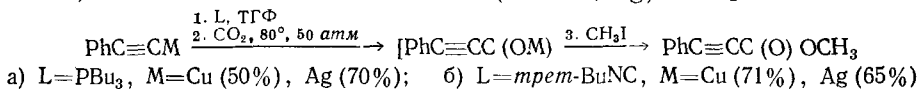
Взаимодействие ОАС с 2, 3-О-изопропилиден-5-О-тритил-β-D-рибофуранозилхлоридом, приводящее к 1 : 3-смеси α- и β-аномеров²³⁸, как и в случае ХА, можно представить протекающим по схеме (R = Me, Et):



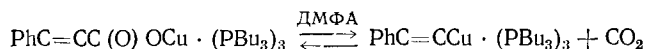
Аналогичная реакция фенилацетиленида меди с 2,3,5-три-О-бензоил-D-рибофуранозилбромидом осложняется вторичным процессом²³⁹:



В рамках рассмотренной выше схемы механизма ацилирования ОАМ и ОАС галогенангидридами карбоновых кислот можно описать взаимодействие комплекса $\text{Et}_2\text{PhP} \cdot \text{PhC}\equiv\text{CCu}$ с терефталойлхлоридом в ТГФ²³⁶, а также комплексов $\text{PhC}\equiv\text{CM}$ (M = Cu, Ag) с CO_2 ¹²:



Обратимое внедрение CO_2 по связи $\equiv\text{C}-\text{Cu}$ наблюдалось в системе²⁴⁰



при атмосферном давлении и низкой температуре. Природа лиганда определяет состояние равновесия: лиганд большей σ-донорной силы ускоряет декарбоксилирование ($\text{PBu}_3 < \text{PPh}_3 < \text{P(OMe)}_3$). Обработка реакционной смеси иодистым метилом приводит к двум продуктам — $\text{PhC}\equiv\text{CC(O)OMe}$ и $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$.

По формальному признаку к данному разделу можно отнести некоторые реакции ОАМ, не имеющие аналогий в химии ОАС. Предполагается, что взаимодействие $\text{ArC}\equiv\text{CCu}$ с $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ протекает через промежуточный продукт окислительного присоединения $\text{ArC}\equiv\text{CCu}$ к Pt(0) -соединению²⁰⁶ (см. табл. 15).

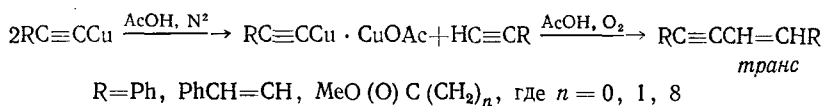
ТАБЛИЦА 15

$$\text{ArC}\equiv\text{CCu} + \text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2 \xrightarrow{\text{L}} \left[\begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P} \quad \text{C}\equiv\text{CAr} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cu} \quad \text{PPh}_3 \end{array} \right] \xrightarrow{\text{ArC}\equiv\text{CCu}} \rightarrow \text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CAr})_2(\text{PPh}_3)_2 + 2\text{Cu}^0$$

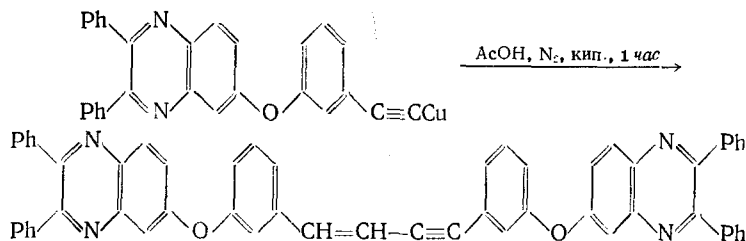
Ar	L	Выход, %	As	L	Выход, %
Ph	бензол	15	4-FC ₆ H ₄	бензол	12
4-MeC ₆ H ₄	ТГФ	11	C ₆ F ₅	бензол	25

Образующееся этинильное производное платины имеет *цис*-конфигурацию при Ar = C₆F₅ и *транс*-конфигурацию во всех остальных случаях.

Конденсацию ОАМ по Штраусу^{241, 242} можно рассматривать как реакцию присоединения комплекса ОАМ к терминальному ацетилену:

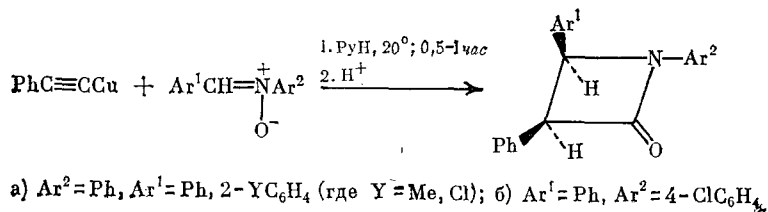


Недавно показано, что эта реакция гладко протекает и в безкислородной среде²⁴³:



3. Присоединение 1,3-диполярных соединений по связи C≡C' в ОАМ

В 1972 г. было показано, что C,N-диарилнитроны вступают с фенил-ацетиленидом меди в реакцию циклоприсоединения, приводящую к трудно доступным иными методами *цис*-β-лактамам²⁴⁴:



Подробное исследование этой реакции позволило установить, что процесс сопровождается катализируемой основаниями изомеризацией первоначально образующейся *цис*-формы β-лактама в *транс*-форму²⁴⁵ (см. табл. 16):

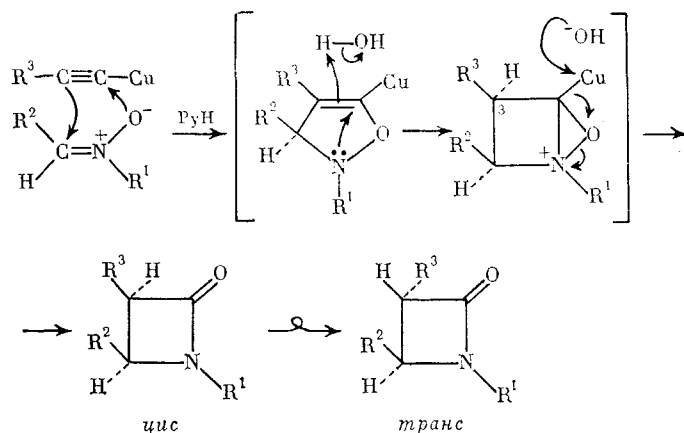


ТАБЛИЦА 16

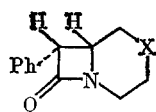
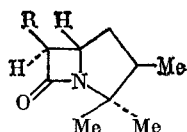
β-Лактамы из ОАМ и нитронов

R ¹	R ²	R ³	Выход лактам %	Цис:транс
Ph	Ph	Ph	32	5:3
Ph	Ph	4-MeC ₆ H ₄	50	7:3
Ph	4-MeC ₆ H ₄	Ph	40	4:1
Ph	3-MeC ₆ H ₄	Ph	25	5:4
Ph	2-MeC ₆ H ₄	Ph	25	10:11
Ph	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	28	транс-изомер
4-PhC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	Ph	45	транс-изомер
4-MeC ₆ H ₄	Ph	Ph	25	3:4
4-MeC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	Ph	14	5:4
Ph	Ph	Bu	66	12:1
Ph	4-MeOC ₆ H ₄	Bu	55	цис-изомер
4-MeC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	Bu	9	транс-изомер
Ph	4-MeC ₆ H ₄	EtO(O)C	42	транс-изомер
		CO		
Ph	4-MeC ₆ H ₄		31	9:1
Ph	4-ClC ₆ H ₄	То же	12	цис-изомер
Ph	4-ClC ₆ H ₄	PhN(Me)CH ₂	52	1:1
Ph	4-MeOC ₆ H ₄	PhN(Et)CH ₂	39	транс-изомер
Ph	4-ClC ₆ H ₄	4-EtO(O)CC ₆ H ₄ NHCH ₂	75	цис-изомер

При добавлении в реакционную среду D₂O были получены лактамы, содержащие D-метку в положении 3; этим было доказано вхождение атома H в это положение из растворителя. Прибавление H₂¹⁸O не привело к включению в конечный продукт атомов ¹⁸O. *n*-Бутилацетиленид меди менее активен в реакции, чем PhC≡CCu; при этом в продукте реакции преобладает *цис*-изомер. Напротив, EtO(O)CC≡CCu более активен, чем PhC≡CCu, и в среде пиридина в этом случае образуется только *транс*-изомер. Замена пиридина на EtOH позволяет получить смесь 3:1 *цис*-и *транс*-изомеров (R¹=Ph, R²=4-MeC₆H₄, R³=EtO(O)C).

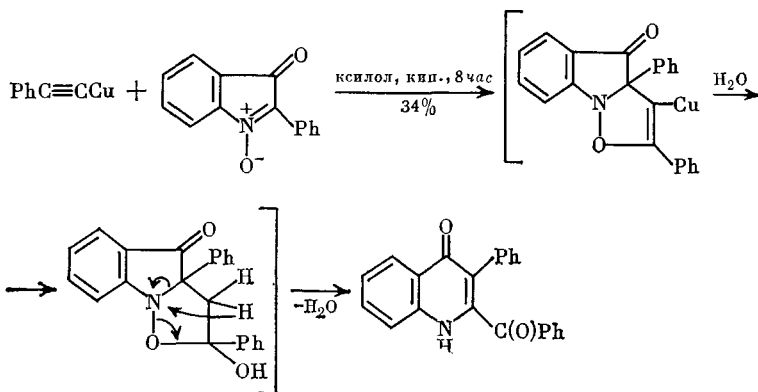
ОАМ на основе аминокетенов предварительно не выделяли, а использовали *in situ*. В реакцию были введены и нестабильные цикличе-

ские нитроны, что позволило синтезировать бициклические соединения (LXV) и (LXVI):

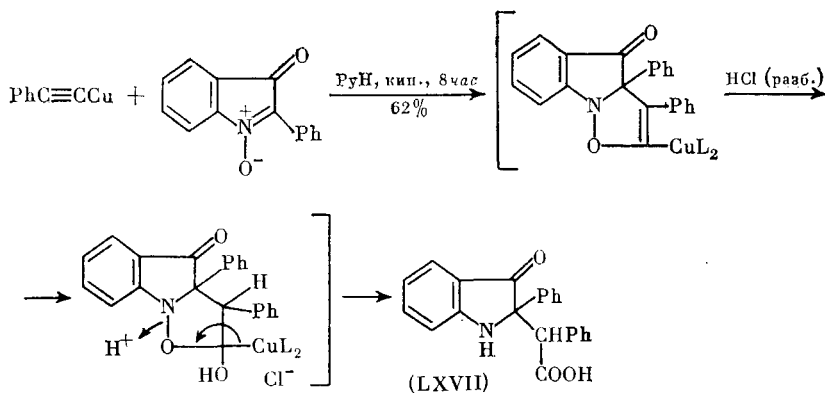
(LXV), X = O, CH₂

(LXVI), R = Ph, Bu, EtO(O)C

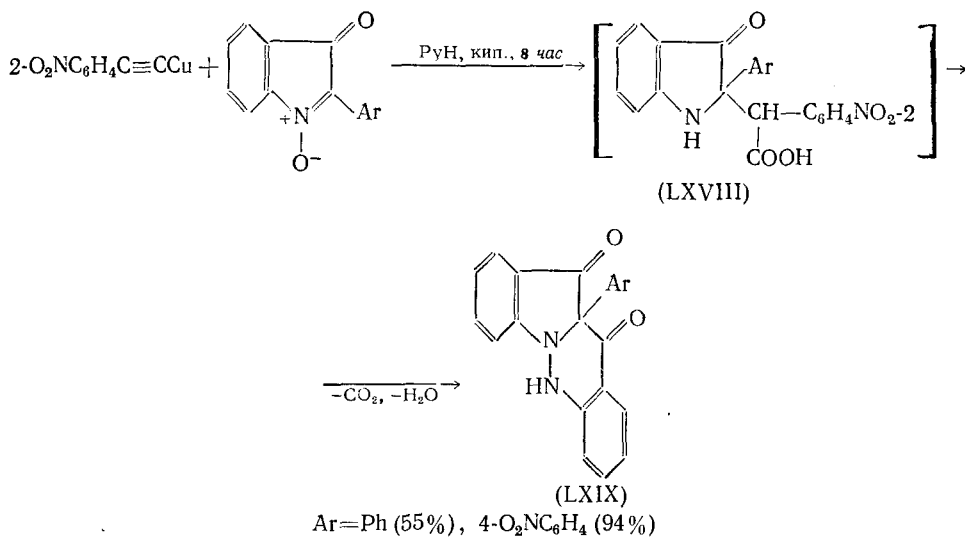
Бициклические нитроны ароматического ряда реагируют с ОАМ по двум направлениям, в зависимости от сольватирующей (по отношению к атому С) способности среды⁷⁴. В ксилоле реакция фенилацетиленида меди с 2-фенилизатогеном приводит к 2-бензоил-3-фенилхинолону-4:



В пиридине атом Си сольватирован, поэтому по стерическим причинам присоединение к изатогену обращается:



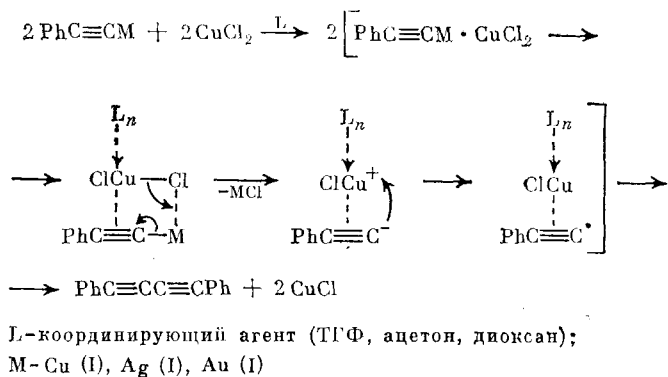
Образование циннолинов (LXIX) из 2-нитрофенилацетиленида меди и 2-арилизатогенов протекает, по-видимому, через аналогичный соединению (LXVII) индолон (LXVIII)⁷⁴:



V. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ОРГАНОАЦЕТИЛЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ 16 ГРУППЫ

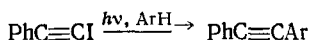
Реакция окислительной конденсации ОАМ под действием O_2 в присутствии координирующих агентов аминного типа (сильных доноров), стабилизирующих валентное состояние Cu(II) , рассмотрена в обзоре¹. Аналогию этой реакции можно найти в образовании дициана из CuCN ²⁴⁶.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по использованию координирующих агентов средней донорной силы (см. табл. 1), дестабилизирующих состояние Cu(II) и стабилизирующих состояние Cu(I) . В этих условиях под действием CuCl_2 особенно эффективно протекает окислительная конденсация Li- и Mg-органических соединений ароматического ряда, приводящая к полиариленам с открытой или замкнутой цепью^{246, 247}. В среде ТГФ, ацетона, диоксана впервые удалось ввести в реакцию окислительной конденсации фенилацетилены Ag(I) и Au(I) ²⁴⁸.



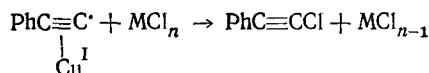
Согласно этой схеме валентное состояние металла в органоацетилениде не меняется в процессе реакции, а специфическая роль меди сводится к понижению окислительного потенциала этинильного аниона и стаби-

лизации этинильного радикала за счет π -координации $\text{Cu} \cdots \begin{array}{c} \text{C} \\ ||| \\ \text{C} \end{array}$, обеспечивающей удобное геометрическое расположение этих радикалов для рекомбинации в «клетке». Возможно, что в этой координации преобладает дативная составляющая $\text{Cu} \rightarrow \begin{array}{c} \text{C} \\ ||| \\ \text{C} \end{array}$, что придает этинильным радикалам нуклеофильный характер и облегчает их рекомбинацию. Отметим, что по данным ²⁴⁹ свободно-радикальная рекомбинация $\text{RC}\equiv\text{C}^\bullet$ термодинамически невыгодна; показано также, что свободные радикалы $\text{PhC}\equiv\text{C}^\bullet$ обладают электрофильным характером и в среде ароматических углеводородов образуют только толаны ⁷⁷



В рамках рассмотренной схемы может протекать и окислительная димеризация ОАМ под действием хлоридов некоторых переходных металлов (TiCl_3 , FeCl_3 , NiCl_2 , CoCl_2 , CrCl_3 ²⁴⁸) в довольно разнообразных средах — спиртах, нитрилах, эфире, этилацетате, нитрометане. При этом образующаяся на начальной стадии хлористая медь остается в реакционном комплексе за счет π -взаимодействия с $\text{C}\equiv\text{C}$ -связью.

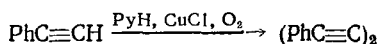
В растворителях средней донорной силы некоторые окислители вступают в дополнительные взаимодействия с ОАМ. Так, образование фенилхлорацетилена в реакциях фенилацетиленидов меди с хлоридами переходных металлов ²⁵⁰ по аналогии ²⁵¹ с реакцией $\text{R}^\bullet + \text{CuX}_2 \rightleftharpoons [\text{RCuX}_2] \rightarrow \text{R}^+ + \text{CuX}_2^- \rightarrow \text{RX} + \text{CuX}$ можно представить схемой:



Таким образом, состав продуктов реакции окислительной конденсации ОАМ определяется вкладом обоих направлений превращения этинильного радикала. Например, при обработке фенилацетиленидов меди бромом (в эфире) и хлором (в CCl_4) наряду с соответствующими фенилгалогенацетиленами образуется большое количество дифенилбутадиина. Напротив, бромирование 4-нитрофенилацетиленидов меди протекает однозначно — без образования продукта димеризации ¹. В реакции тетрацианэтилена (в ТГФ) с $4\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCu}$ основным продуктом является фенилэтинилтрицианэтилен при $\text{Y}=\text{H}$ и $(4\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})_2$ при $\text{Y}=\text{I}$. Тетрацианхинодимер (в CH_3CN) гладко окисляет $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ до дифенилбутадиина ²⁵².

В качестве практических примеров проведения окислительной конденсации ОАМ в безаминной среде укажем на синтезы дициандиацетилена по реакции $\text{NCC}\equiv\text{CCu}$ с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в среде вода — бензол ²⁵³, и дифенилтетраацетилена из $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCu}$ действием CuCl_2 в воде ²⁵⁴. Окислением ацетиленидов $\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{R}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Cu}$) (являющихся, в свою очередь, продуктами окислительной дегидрополиконденсации ацетилена в водно-аммиачном растворе CuCl_2), водным раствором FeCl_3 или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ получен линейный полимер (карбин) — новая аллотропная форма углерода ²⁵⁵.

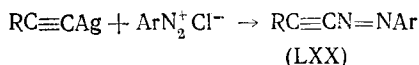
Показано ²⁴⁹, что каталитическая реакция



может протекать через промежуточно образующийся фенилацетиленид меди. Возможно, ОАМ лежат на маршруте каталитических реакций окислительной димеризации и во многих других случаях¹.

VI. РЕАКЦИИ ОРГАНОАЦЕТИЛЕНИДОВ СЕРЕБРА С АРИЛДИАЗОНИЙГАЛОГЕНИДАМИ

В 1964 г. было показано²⁵⁶, что в водной среде (рН ~ 3) арилдiazонийхлориды с ОАС ряда фенилацетилена образуют труднодоступные иными методами азотинильные соединения (LXX):



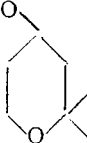
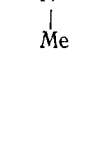
Изучение этой реакции было начато с фенилдиазонийхлоридов, содержащих в 2- или 4-положениях ядра электроноакцепторные заместители^{257, 258}. В дальнейшем в тех же условиях, но с использованием ОАС пропаргильного типа, удалось ввести в реакцию арилдiazонийхлориды $YC_6H_4N_2^+Cl^-$, где $Y=H^{259}$, 2-Me, 4-Me²⁶⁰. Так, фенил- и толилдиазонийхлориды образуют (LXX) с выходом 8—35% при $R=2-YC_6H_4C(O)OCH_2$ ($Y=H^{259}$, Cl^{260}). Реакции $4-YC_6H_4N_2^+Cl^-$ ($Y=H, Cl$) с Ag-ацетилендами 1-этинилциклогексанола-1, 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранола-4 и 1,2,5-триметил-4-этинилпиперида-4 приводит к (LXX) с выходами 70—90%²⁶¹.

Использование очищенных фенилдиазонийхлоридов и бромидов и проведение реакции в среде спирт — хлороформ позволило значительно повысить выходы (LXX) с R и Ag бензольного ряда и выделить неустойчивые азотинильные соединения с $R=Ph$, $Ag=Ph$ и даже 4-MeOC₆H₄²⁶².

Известные к настоящему времени соединения (LXX), полученные через ОАС, представлены в табл. 17.

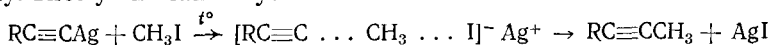
ТАБЛИЦА 17

Азотинильные соединения $RC \equiv CN = NC_6H_4Y$ (LXX)

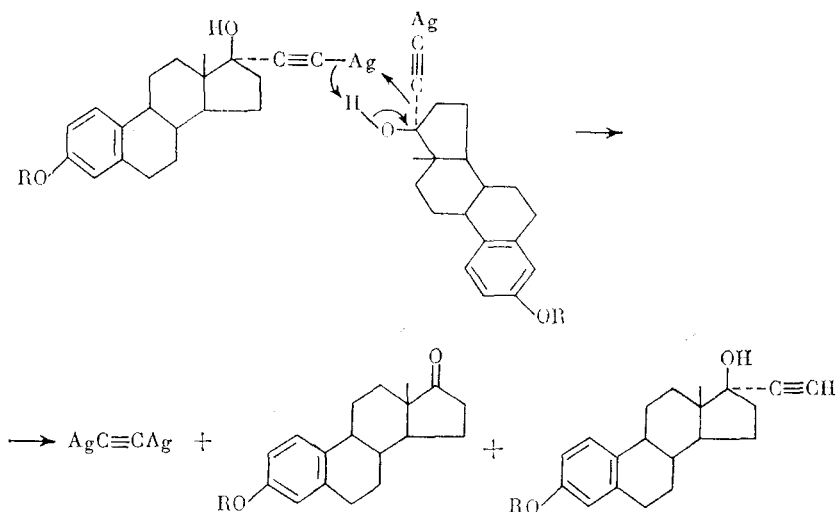
R	Y	Ссылки	R	Y	Ссылки
Ph	4-Cl, 4-Br, 4-NO ₂	257, 258, 262			
4-HC≡CC ₆ H ₄	4-Br	257			
Ph	2-Cl	258		H, 4-Cl	261
4-ClC ₆ H ₄	4-NO ₂	258			
4-O ₂ NC ₆ H ₄	4-Cl	258, 262			
Ph	H, 4-I, 4-CN, 4-OMe	262			
	4-EtO(O)C, 2-PhC(O), 2MeO(O)C = 4-Cl			H, 4-Cl	261
4-BrC ₆ H ₄	4-Cl, 4-NO ₂	264			
4-MeC ₆ H ₄	4-Cl, 4-NO ₂	264			
PhC(O)OCH ₂	H, 2-Me, 4-Me	259		H, 4-Cl	261
2-ClC ₆ H ₄ C(O)OCH ₂	H	260			

Ar¹=4-XC₆H₄, Ar²=4-YC₆H₄; a) X=H, Y=Cl, Br, NO₂;
b) X=NO₂, Y=Cl; b) X=Br, Y=Cl, NO₂; r) X=Me, Y=Cl, NO₂

алкилирование ОАС происходит не по свободно-радикальному, а по «пуш-пульному» механизму:

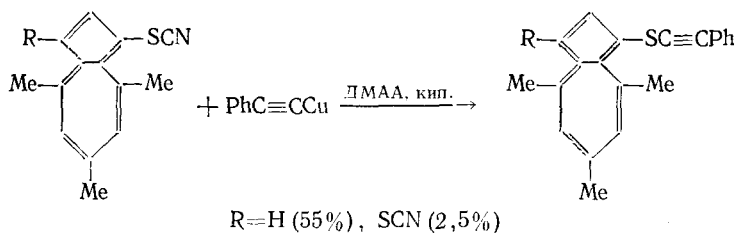


Обнаружено, что Ag-производное 17- α -этинил-17- β -оксистератриена устойчиво в метаноле и диспропорционирует в апротонных растворителях (ДМСО, бензол, ТГФ) по схеме ($R = \text{цикло-}C_5H_9$)³⁶:

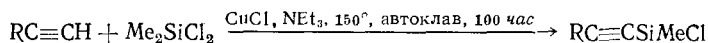


Фенилацетиленид меди реагирует с бромцианом в среде эфир — CH_3CN , образуя $PhC\equiv CCN$ (выход 60%) и — $(PhC\equiv C)_2$ (28%); метилацетиленид меди в этих условиях превращается в диметилдиацетилен (выход 65%)²⁶⁶.

Тиоцианазулены с фенилацетиленидом меди в ДМАА дают тиоэтинильные производные²⁶⁷:



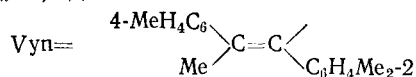
Предполагается¹⁹³, что каталитическая реакция

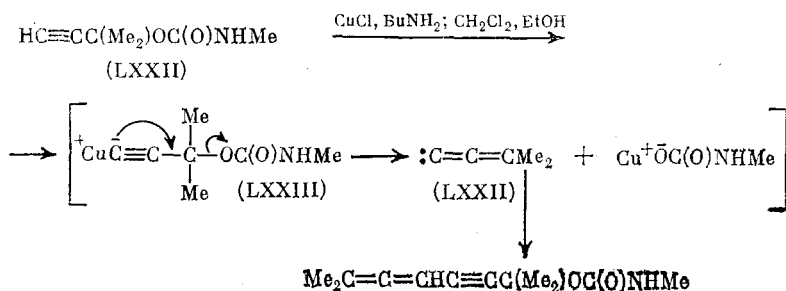


протекает с участием промежуточно образующегося $RC\equiv CSi$.

Образование и распад ОАМ (LXXIII) привлекается для объяснения механизма другой каталитической реакции²⁶⁸:

Недавно по аналогии со стабильными арилмедными соединениями¹⁷⁰ получен винильный комплекс состава $Vyn_2Cu_4Br_2$, который действием $AgC\equiv CLi$ преведен в винил-этинильный комплекс $Cu(I)$ состава $(VynCu_2C\equiv CAg)_n$ ²⁶⁹, где





По строению этот комплекс должен отличаться от арил-этильных кластеров $\text{Ag}_4\text{Cu}_6(\text{C}\equiv\text{CR})_2$, структура которых, предложенная в ²⁵ (рис. 7), подтверждена рентгеновскими данными ²⁷⁰.

* * *

Представленный в обзоре материал свидетельствует о том, что органоацетилениды металлов Ib группы (в первую очередь, ОАМ) прочно вошли в практику органического синтеза. Вместе с тем в обзоре не рассмотрены многочисленные примеры использования ОАМ в виде гомо- и гетерокупратов, широко применяемых в синтезе физиологически активных веществ (например, простагландинов). Большой интерес вызывают реакции терминальных ацетиленов и их элементо- и металлорганических производных, протекающие под действием каталитических количеств солей $\text{Cu}(\text{I})$ — по-видимому, с участием ОАМ в чистом виде или в форме купратов.

Следует ожидать, что дальнейшее развитие этой области металлорганической химии будет связано как с более глубоким изучением механизмов реакций органоацетиленидов металлов Ib группы, так и с выявлением их новых синтетических возможностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Успехи химии, 27, 1750 (1968).
2. А. М. Сладков, Докл. IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Алма-Ата, 1972, т. 1, стр. 29.
3. Ж. Ф. Норман, Успехи химии, 42, 645 (1973).
4. G. Bähr, P. Burda, in Houben-Weyl, Methoden der Organische Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, Bd. XIII/1, S. 727.
5. G. H. Posner, Organic Reactions, 22, 253 (1975).
6. А. Н. Несмеянов, в кн. Методы элементоорганической химии. Подгруппа меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды, «Наука», М., 1974, стр. 49, 68.
7. Л. П. Юрьева, в кн. Методы элементоорганической химии. π-Комплексы переходных металлов с аренами, диенами; соединения с σ-связью С—М, «Наука», М., 1976, стр. 350.
8. C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, J. Org. Chem., 31, 4071 (1966).
9. O. H. Johnson, J. R. Holum, Там же, 23, 738 (1958).
10. G. E. Coates, C. Parkin, J. Chem. Soc., 1962, 3224.
11. T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, J. Am. Chem. Soc., 94, 658 (1972).
12. T. Tsuda, K. Ueda, T. Saegusa, Chem. Commun., 1974, 380.
13. M. W. Logue, G. L. Moore, J. Org. Chem., 40, 131 (1975).
14. W. T. Reichle, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 5, 981 (1969).
15. E. T. Blues, D. Bryce-Smith, B. Kettlewell, M. Roy, Chem. Commun., 1973, 921.
16. E. T. Blues, B. Bryce-Smith, I. W. Lawston, G. D. Wall, Там же, 1974, 514.
17. R. Vestin, E. Ralf, Acta Chem. Scand., 3, 101 (1949).
18. E. T. Blues, D. Bryce-Smith, J. G. Irwin, I. W. Lawston, Chem. Commun., 1974, 466.
19. C. M. Mitchell, F. G. Stone, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 1972, 102.
20. A. Johnson, R. G. Puddephatt, Там же, 1977, 1384.
21. В. А. Сазонова, Н. Я. Кронрод, Ж. общ. химии, 26, 1876 (1956).

22. S. Staicu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu, M. Avram, J. Organomet. Chem., 117, 385 (1976).
23. H. E. Zimmerman, J. R. Dodd, J. Am. Chem. Soc., 92, 6507 (1970).
24. G. van Koten, J. G. Noltes, Chem. Commun., 1974, 575.
25. R. W. M. ten Hoedt, G. van Koten, J. G. Noltes, J. Organometal. Chem., 133, 113 (1977).
26. G. van Koten, R. W. M. ten Hoedt, J. G. Noltes, J. Org. Chem., 42, 2705 (1977).
27. J. P. Danehy, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 1609 (1936).
28. И. П. Гольдинг, А. М. Сладков, В. С. Мыльников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2062.
29. H. A. Staab, R. Rader, Chem. Ber., 103, 1157 (1970).
30. H. A. Staab, P. Günthert, Там же, 110, 619 (1977).
31. R. H. Mitchell, F. Sondheimer, Tetrahedron, 26, 2141 (1970).
32. М. С. Шварцберг, А. А. Мороз, А. Н. Кожевникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 875.
33. M. Ballester, J. Castaner, J. Riera, I. Taberner, C. Cornet, Tetrahedron Letters, 1977, 2353.
34. H. Schlossarczyk, W. Sieber, M. Hesse, H.-J. Hansen, H. Schmid, Helv. Chim. Acta, 56, 875 (1973).
35. U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen, H. Schmid, Там же, 56, 2981 (1973).
36. R. Vitali, S. Gladioli, R. Gardi, Gazz. Chim. Ital., 102, 673 (1972).
37. C. Beerman, H. Hartmann, Z. anorg. allgem. Chem., 276, 20 (1954).
38. R. Müller, H. Beyer, Chem. Ber., 92, 1018 (1959).
39. H. Hartmann, K. Komorniczky, Naturwiss., 51, 214 (1964).
40. А. Н. Несмеянов, А. К. Прокофьев, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1922.
41. W. Manchot, Ann., 387, 257 (1912).
42. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных средах, «Мир», М., 1971, стр. 30.
43. P. L. Coe, N. E. Milner, J. Fluor. Chem., 2, 167 (1972/73).
44. L. M. Yagupolski, N. V. Kondratenko, V. P. Sambur, Synthesis, 1975, 721.
45. T. Kitazume, N. Ishikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 361 (1975).
46. K. Adams, A. Feretti, J. Am. Chem. Soc., 81, 4927 (1959).
47. F. D. King, D. R. M. Walton, Chem. Commun., 1974, 256, Synthesis, 1975, 738.
48. R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, J. Chem. Soc., 1964, 1097.
49. R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, Quart. Rev., 19, 121 (1965).
50. M. Nilsson, R. Wahren, J. Organomet. Chem., 16, 515 (1969).
51. G. M. Whitesides, J. S. Sadowsky, J. Lilburn, J. Am. Chem. Soc., 96, 2829 (1974).
52. K. K. Sun, W. T. Miller, J. Am. Chem. Soc., 92, 6985 (1970).
53. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 2213.
54. C. E. Castro, R. D. Stephens, J. Org. Chem., 28, 2163, 3313 (1963).
55. J. S. Kiely, P. Boudjouk, L. L. Nelson, Там же, 42, 2626 (1977).
56. S. A. Kandil, R. E. Dessy, J. Am. Chem. Soc., 88, 3027 (1966).
57. B. Bossenbrock, H. Strechter, Там же, 89, 7111 (1967).
58. J. Ipaktschi, H. A. Staab, Tetrahedron Letters, 1967, 4403.
59. H. A. Staab, J. Ipaktschi, Chem. Ber., 104, 1170 (1971).
60. A. E. Jungk, G. M. J. Schmidt, Там же, 104, 3272 (1971).
61. H. A. Staab, J. Ipaktschi, A. Nissen, Там же, 104, 1182 (1971).
62. E. H. White, A. A. F. Sieber, Tetrahedron. Letters, 1967, 2713.
63. A. Banihashemi, C. S. Marvel, J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed., 15, 2653, 2667 (1977).
64. F. L. Hedberg, F. E. Arnold, Там же, 14, 2607 (1976).
65. H. A. Staab, E. Wehinger, W. Thorwart, Chem. Ber., 105, 2290 (1972).
66. I. D. Campbell, G. Eglinton, W. Henderson, R. A. Raphael, Chem. Commun., 1966, 87.
67. H. A. Staab, F. Graf, Chem. Ber., 103, 1107 (1970).
68. Z. Tozuka, T. Otsubo, Y. Sekata, S. Misimi, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 30, 83 (1973); C. A., 79, 66092 (1973).
69. H. Irngartinger, L. Leiserowitz, G. M. J. Schmidt, Chem. Ber., 103, 1119 (1970).
70. H. A. Staab, K. Neuhoefter, Synthesis, 1974, 424.
71. R. D. Stephens, W. C. Kraus, Пат. США 3749700 (1970); РЖХим., 1974, 15С256.
72. Н. И. Мякина, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1405.
73. Н. И. Попова, Г. И. Скубневская, Ю. Н. Молин, И. Л. Котляревский, Там же, 1969, 2424.
74. C. E. Hudson, N. L. Bauld, J. Am. Chem. Soc., 94, 1158 (1972).
75. A. Liberles, B. Matlosz, J. Org. Chem., 36, 2711 (1971).
76. J. J. Eisch, C. K. Hordis, J. Am. Chem. Soc., 93, 2974 (1971).
77. G. Martelli, P. Spagnolo, M. Tiecco, J. Chem. Soc., B, 1970, 1413.
78. D. C. Remy, W. A. van Saun, E. L. Engelhardt, M. L. Torchiana, C. A. Stone, J. Med. Chem., 18, 142 (1975).

79. T. D. Roberts, L. Munchausen, H. Schechter, J. Am. Chem. Soc., 97, 3112 (1975).
80. C. E. Castro, R. D. Stephens, Там же, 86, 4358 (1964).
81. М. П. Бриеде, Авт. свидет. СССР, № 424856, Бюлл. изобр., 1974, № 15, 83.
82. М. П. Бриеде, О. Я. Нейланд, Ж. орг. химии, 6, 1701 (1970).
83. А. М. Берлин, Н. М. Кофман, Е. С. Кронгауз, А. Н. Новиков, И. Р. Гольдинг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 441.
84. C. C. Bond, M. Hooper, J. Chem. Soc., C, 1969, 2453.
85. М. С. Шварцберг, А. Н. Коженикова, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 466.
86. K. Yoshida, T. Fueno, J. Org. Chem., 38, 1045 (1972).
87. M. O. Conzales Garcia, Rev. Fac. Cienc. Univ. Oviedo, 4, 18 (1963).
88. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Б. Р. Лившиц, Т. Х. Дымищ, Авт. свид. СССР № 457689; Бюл. изобр., 1975, № 52, 56.
89. H. A. Staab, P. Günthert, Chem. Ber., 110, 619 (1977).
90. B. J. Whitlock, H. D. Whitlock, J. Org. Chem., 37, 1956 (1972).
91. G. A. Kraus, K. Frazier, Tetrahedron Letters., 1978, 3195.
92. А. Н. Волков, Ю. М. Скворцов, И. И. Данда, М. Ф. Шостаковский, Ж. орг. химии, 6, 897 (1970).
93. F. Bohlmann, C. Hühn, Chem. Ber., 110, 1183 (1977).
94. F. Bohlmann, P. Blaszkiewicz, E. Bresinsky, Там же, 101, 4163 (1968).
95. E. R. H. Jones, S. Safe, V. Thaller, J. Chem. Soc., C, 1967, 1038.
96. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, J. A. Taylor, Там же, C, 1967, 578.
97. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, D. M. Jones, J. A. Taylor, Там же, C, 1969, 2173.
98. M. A. Harris, I. McMillan, J. H. C. Nayler, N. F. Osborne, M. J. Pearson, R. Southgate, J. Chem. Soc., Perkin I Trans., 1976, 1613.
99. I. Barrow, A. E. Pedler, Tetrahedron, 32, 1829 (1976).
100. M. M. Kwatra, D. Z. Simon, R. L. Salvador, P. D. Cooper, J. Med. Chem., 21, 253 (1978).
101. F. Bohlmann, J. Kocur, Chem. Ber., 107, 2115 (1974).
102. R. D. H. Murray, I. T. Forbes, Tetrahedron Letters, 1977, 3077.
103. M. D. Rausch, A. Siegel, L. P. Klemann, J. Org. Chem., 34, 468 (1969).
104. R. Filler, E. W. Heffern, Там же, 32, 3249 (1967).
105. J. Burdon, P. L. Coe, C. R. Marsh, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 1972, 763.
106. R. S. Dickson, L. J. Michel, Austral J. Chem., 28, 1943 (1975).
107. В. А. Нефедов, Л. К. Тарыгина, Ж. орг. химии, 12, 1763 (1976).
108. И. Л. Котляревский, В. Н. Андриевский, М. С. Шварцберг, Химия гетероцикл. соед., 1967, 308.
109. Р. И. Каткевич, С. П. Коршунов, Л. И. Верещагин, ЖВХО им. Менделеева, 11, 705 (1966).
110. T. Teitei, P. J. Collin, W. H. F. Sasse, Austral. J. Chem., 25, 171 (1972).
111. M. D. Rausch, A. Siegel, L. P. Klemann, J. Org. Chem., 31, 2703 (1966).
112. F. Bohlmann, K.-M. Kleine, C. Arndt, Chem. Ber., 99, 1642 (1966).
113. R. F. Curtis, J. A. Taylor, J. Chem. Soc., C, 1969, 1813.
114. F. Bohlmann, P.-D. Hopf, Chem. Ber., 106, 3621 (1973).
115. F. Bohlmann, W. Skuballa, Там же, 106, 497 (1973).
116. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, G. T. Phillips, J. Chem. Soc., C, 1967, 2011.
117. E. Bohlmann, J. Kocur, Chem. Ber., 108, 2149 (1975).
118. H. J. Callot, Tetrahedron Letters, 1973, 4987.
119. M. D. Rausch, A. Siegel, J. Org. Chem., 34, 1974 (1969).
120. M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, J. Organomet. Chem., 6, 173 (1966).
121. M. Rosenblum, N. M. Brawn, D. Chiappenelli, J. Tancrede, Там же, 24, 469 (1970).
122. M. D. Rausch, A. Siegel, Там же, 17, 117 (1969).
123. А. М. Малте, С. Е. Кастро, J. Am. Chem. Soc., 89, 6770 (1967).
124. С. Е. Кастро, Р. Халвин, В. К. Хонвад, А. Малте, С. Мойе, Там же, 91, 6464 (1969).
125. S. A. Mladenovic, C. E. Castro, J. Heterocycl. Chem., 5, 227 (1968).
126. С. Ф. Василевский, Е. Л. Рубинштейн, М. С. Шварцберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1175.
127. D. C. Owsley, C. E. Castro, Org. Synth., 52, 128 (1972).
128. П. И. Абраменко, В. Г. Жиряков, ЖВХО им. Менделеева, 17, 695 (1972).
129. О. В. Афанасьева, А. Г. Махсумов, Ш. У. Абдуллаев, см.², т. 1, стр. 244.
130. M. Brenner, C. Brusch, Tetrahedron Letters, 1977, 419.
131. M. T. Cox, J. J. Holohan, Tetrahedron, 31, 633 (1975).
132. M. Stefanović, L. Krstić, S. Mladenović, Tetrahedron Letters., 1971, 3311.
133. F. G. Schreiber, R. Stevenson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, 1514.
134. F. Bohlmann, U. Bühmann, Chem. Ber., 105, 863 (1972).
135. F. G. Schreiber, R. Stevenson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, 907.
136. R. P. Duffley, R. Stevenson, Там же, 1977, 802.

137. С. С. Leznoff, R. J. Hayward, *Canad. J. Chem.*, **49**, 3596 (1971).
138. Е. Т. Богорадовский, В. С. Завгородский, К. С. Мингалева, А. А. Петров, *Ж. общ. химии*, **44**, 142 (1974).
139. А. Н. Синяков, М. С. Шварцберг, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1979**, 1126.
140. S. E. Wentworth, *Polym. Preprints*, **15**, 697 (1974).
141. J. F. Normant, M. Bourgain, A.-M. Rone, *Compt. rend.*, **270**, C, 354 (1970).
142. A. Commercon, J. Normant, J. Villieras, *J. Organomet. Chem.*, **93**, 415 (1975).
143. P. L. Coe, N. E. Milner, J. A. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1975**, 654.
144. W. E. Truce, A. W. Borel, P. J. Marek, *J. Org. Chem.*, **41**, 401 (1976).
145. J. Burdon, P. L. Coe, C. R. Marsh, J. C. Tallow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1972**, 639.
146. Л. Ю. Ухин, А. М. Сладков, В. Н. Горшков, *Ж. орг. химии*, **4**, 25 (1968).
147. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, И. Р. Гольдинг, А. М. Сладков, А. В. Гребенников, *Ж. общ. химии*, **41**, 823 (1971).
148. W. E. Truce, G. C. Wolf, *J. Org. Chem.*, **36**, 1727 (1971).
149. H. A. Staab, Hwa Ja Shin, *Chem. Ber.*, **110**, 631 (1977).
150. K. Gump, S. W. Wofe, C. E. Castro, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6770 (1967).
151. F. Waugh, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **39**, 275 (1972).
152. D. W. Knight, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1975**, 641.
153. R. G. Gastinger, E. F. Tokas, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.*, **43**, 159 (1978).
154. Л. И. Захаркин, А. И. Ковредов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1976**, 1676.
155. P. L. Coe, N. E. Milner, *J. Organomet. Chem.*, **70**, 147 (1974).
156. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 392.
157. S. R. Landor, B. Demetriow, R. Grzeskowiak, D. F. Pavey, *J. Organomet. Chem.*, **93**, 129 (1975).
158. R. E. Atkinson, J. A. Taylor, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2919.
159. W. Verboom, H. Westmijze, H. J. T. Bos, P. Vermeer, Там же, **1978**, 1441.
160. J. F. Normant, A. Commercon, J. Villieras, Там же, **1975**, 1465.
161. R. F. Curtis, J. A. Taylor, *J. Chem. Soc., C*, **1971**, 186.
162. Y. Okamoto, K. L. Chellapa, S. K. Kundi, *J. Org. Chem.*, **37**, 3185 (1972).
163. L. J. Belle, M. W. Buxton, G. Fuller, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3372.
164. M. Sato, T. Ito, I. Motoyama, K. Watanabe, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1976 (1969).
165. M. Sato, I. Motoyama, K. Hata, Там же, **43**, 1860 (1970).
166. M. Nilsson, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 482 (1970).
167. M. Nilsson, C. Ullenius, Там же, **24**, 2379 (1970).
168. M. Sato, I. Motoyama, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2972 (1970).
169. G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 223.
170. G. van Koten, *Synthesis and Characterisation of Polynuclear Organocopper Compounds*, Utrecht, 1974.
171. T. Cohen, J. Wood, A. G. Dietz, *Tetrahedron Letters*, **1974**, 3555.
172. R. G. Pearson, C. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4098 (1976).
173. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, G. T. Phillips, *Chem. Ind.*, **1964**, 2101.
174. M. L. H. Green, *Organometallic Compounds*, v. 2, Methuen, London, 1968, p. 274.
175. A. Camus, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 249 (1970).
176. И. А. Гарбузова, И. Р. Гольдинг, Я. В. Генин, А. М. Сладков, Д. Я. Цванкин, В. Т. Алексанян, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1978**, 1328.
177. И. Р. Гольдинг, И. А. Гарбузова, А. М. Сладков, В. Т. Алексанян, V Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Тезисы докл. «Мециниереба», Тбилиси, 1975, стр. 455.
178. R. Nast, W. Pfab, *Chem. Ber.*, **89**, 415 (1956).
179. G. Newton, H. Dan Caughman, R. C. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, **1974**, 258.
180. G. A. Bowmaker, L. D. Blockliss, R. Whiting, *Austral. J. Chem.*, **26**, 29 (1973).
181. P. W. Corfield, H. M. M. Shearer, *Acta Cryst.*, **21**, 957 (1966).
182. H. Schidbaur, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 62 (1975).
183. H. E. Bachofner, F. M. Beringer, L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4269 (1958).
184. A. Roedig, V. Kimmel, W. Lippert, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 1219.
185. А. П. Эльтеков, *ЖРФХО*, **9**, 226 (1977).
186. M. Ballester, J. Castaner, J. Riera, I. Tabernero, C. Cornet, *Tetrahedron Letters*, **1977**, 2353.
187. Е. Геленчер, Автореф. канд. дис., Московск. технологич. ин-т пищевой пром-сти, М., 1978.
188. И. Р. Гольдинг, А. М. Сладков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 529.
189. G. Minghetti, F. Bonati, M. Massobrio, *Inorg. Chem.*, **14**, 1974 (1975).
190. И. А. Гарбузова, И. Р. Гольдинг, Н. Н. Травкин, А. М. Сладков, В. Т. Алексанян, *Координац. химия*, **5**, 345 (1979).
191. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Ж. И. Орлова, *Изв. АН БССР, сер. хим.*, **1968**, 2586.
192. M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Commun.*, **1973**, 24.
193. G. van Koten, C. A. Shaap, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **99**, 175 (1975).
194. Б. И. Степанов, Л. И. Чекунина, А. И. Боканов, *Ж. общ. химии*, **43**, 2648 (1973).

195. O. H. Johnson, J. R. Holum, J. Org. Chem., 23, 738 (1958).
196. R. L. Bennet, M. I. Bruce, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2653.
197. Л. И. Захаркин, А. И. Ковредов, М. Г. Майрамов, А. В. Казанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1673.
198. K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, Chem. Commun., 1977, 291.
199. K. Sonogashira, S. Fujikura, T. Yatake, N. Toyoshima, S. Takahashi, N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 145, 101 (1978).
200. K. Sonogashira, S. Takahashi, N. Hagihara, Macromol., 10, 879 (1977).
201. K. Sonogashira, S. Kataoka, S. Takahashi, N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 160, 319 (1978).
202. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, Tetrahedron Letters, 1975, 4467.
203. Y. Tohda, K. Sonogashira, N. Hagihara, Synthesis, 1977, 777.
204. K. Edo, H. Yamanaka, T. Sakamoto, Chem. Pharm. Bull., 26, 3843 (1978).
205. Y. Abe, A. Ohsawa, H. Arai, H. Igeta, Heterocycl., 9, 1397 (1978).
206. O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, Austral. J. Chem., 29, 73 (1976).
207. A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, Inorg. Chem. Acta, 23, 131 (1977).
208. M. I. Bruce, O. M. Abu Salah, R. E. Davis, N. V. Raghavan, J. Organomet. Chem., 64, C48 (1974).
209. O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 2311.
210. M. I. Bruce, R. Clark, J. Howard, P. Woodward, J. Organomet. Chem., 42, C107 (1972).
211. O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 2302.
212. R. Clark, J. Howard, P. Woodward, Там же, 1974, 2027.
213. O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, A. D. Redhouse, Chem. Commun., 1974, 855.
214. O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, Austral. J. Chem., 29, 531 (1976).
215. O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, Там же, 30, 2639 (1977).
216. O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, M. R. Churchill, B. G. DeBoer, Chem. Commun., 1974, 688.
217. M. R. Churchill, B. G. DeBoer, Inorg. Chem., 14, 2630 (1975).
218. O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, M. R. Churchill, S. A. Bezman, Chem. Commun., 1972, 858.
219. M. R. Churchill, S. A. Bezman, Inorg. Chem., 13, 1418 (1974).
220. G. van Koten, J. G. Noltes, Chem. Commun., 1972, 940.
221. A. J. Leusink, G. van Koten, J. W. Marsman, J. G. Noltes, J. Organomet. Chem., 55, 419 (1973).
222. G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, J. Inorg. Chem., 16, 1782 (1977).
223. J. M. Guss, R. Mason, K. M. Thomas, G. van Koten, J. G. Noltes, J. Organomet. Chem., 40, C79 (1972).
224. Н. Н. Травкин, И. Р. Гольдинг, Т. А. Сладкова, Б. Г. Грибов, А. М. Сладков, Н. Ф. Кононов, Ж. общ. химии, 46, 1088 (1976).
225. R. Levene, J. Y. Becker, J. Klein, J. Organomet. Chem., 67, 467 (1974).
226. C. Björklund, M. Nilsson, O. Wennerström, Acta Chem. Scand., 24, 3599 (1970).
227. M. Nilsson, C. Ullenius, O. Wennerström, Tetrahedron Letters, 1971, 2713.
228. O. Wennerström, Acta Chem. Scand., 25, 789 (1971).
229. O. Wennerström, Там же, 25, 2341 (1971).
230. T. Kawaki, H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1499 (1972).
231. J. V. Nef, Ann., 308, 264 (1899).
232. R. B. Davis, D. H. Scheiber, J. Am. Chem. Soc., 78, 1675 (1956).
233. L. Crombie, B. P. Griffin, J. Chem. Soc., 1958, 4435.
234. T. Agawa, S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 83, 449 (1961).
235. А. М. Сладков, И. Р. Гольдинг, Ж. орг. химии, 3, 1338 (1967).
236. А. М. Сладков, И. Р. Гольдинг, Химия ацетилена, Тр. III Всесоюзн. конф., «Наука», М., 1972, стр. 45.
237. А. Х. Филиппова, Г. С. Ляшенко, Н. С. Вязанкин, см.¹⁷⁷, стр. 104.
238. F. G. De Las Heras, S. Y.-K. Tam, R. S. Klein, J. J. Fox, J. Org. Chem., 41, 84 (1976).
239. N. Hamamichi, T. Miyasaka, K. Arakawa, Chem. Pharm. Bull., 26, 898 (1978).
240. T. Tsuda, Y. Chujo, T. Chujo, T. Saegusa, Chem. Commun., 1975, 963.
241. F. Straus, Lieb. Ann., 342, 226 (1905).
242. M. Akhtar, B. C. L. Weedon, Proc. Chem. Soc., 1958, 303.
243. R. F. Kovar, G. F. L. Ehlers, F. E. Arnold, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 1081 (1977).
244. M. Kinugasa, S. Hashimoto, Chem. Commun., 1972, 466.
245. L. K. Ding, W. J. Irwin, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, 2382.
246. T. Kauffmann, Angew. Chem., Int. Ed., 13, 291 (1974).
247. T. Kauffmann, Там же, 18, 1 (1979).
248. А. М. Сладков, И. Р. Гольдинг, ДАН СССР, 200, 132 (1971).

249. Л. Г. Феденок, Автореф. канд. дис., Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1975.
250. А. М. Сладков, И. Р. Гольдинг, см.², т. 1, стр. 59.
251. C. L. Jenkins, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 94, 856 (1972).
252. Л. Ю. Ухин, А. М. Сладков, Ж. И. Орлова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 705.
253. F. J. Brockman, Canad. J. Chem., 33, 507 (1955).
254. M. Nakagawa, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 72, 561 (1951). С. А., 46, 6602 (1951).
255. А. М. Сладков, В. И. Касаточкин, Ю. П. Кудрявцев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2697.
256. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1552.
257. А. М. Сладков, Докт. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1967.
258. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Г. Н. Горшкова, Ж. орг. химии, 2, 1456 (1966).
259. А. Г. Махсумов, К. Тилляев, А. Шукуров, ЖВХО им. Менделеева, 20, 585 (1975).
260. А. Шукуров, А. Г. Махсумов, К. С. Тилляев, А. М. Сладков, см.¹⁷⁷, стр. 152.
261. И. Н. Азербайев, Р. Каражигитова, Т. А. Ягудеев, Н. Н. Нурешакова, Т. Г. Сарбаев, см.², т. 1, стр. 319.
262. S. J. Huang, V. Paneccasio, F. DiBattista, D. Picker, G. Wilson, J. Org. Chem., 40, 124 (1975).
263. B. L. Dyatkin, L. G. Zhuravkova, B. I. Martynov, S. R. Sterlin, I. L. Knunyants, Chem. Commun., 1972, 618.
264. A. Matsumoto, J. H. Lee, M. Yoshida, O. Simamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 946 (1974).
265. M. E. Isabelle, L. C. Leitch, Canad. J. Chem., 36, 440 (1958).
266. P. L. Compagnon, B. Grosjean, Synthesis, 1976, 448.
267. Ю. Н. Поршнев, Т. Н. Дворникова, В. Б. Мочалин, Ж. орг. химии, 12, 2019 (1976).
268. J. D. Renwick, Chem. Ind., 1966, 1637.
269. R. W. M. ten Hoedt, G. van Koten, J. G. Noltes, J. Organomet. Chem., 161, C13 (1978).
270. R. W. M. ten Hoedt, J. G. Noltes, G. van Koten, A. L. Spek, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, 1800.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва.