

УДК 662.766 : 54

РЕАКЦИИ АЦЕТИЛЕНА В СУПЕРОСНОВНЫХ СРЕДАХ

Б. А. Трофимов

Обобщены результаты изучения принципиально новых реакций ацетилена и его замещенных в средах с очень высокой основностью, приводящих к ранее неизвестным или труднодоступным мономерам, реагентам и полупродуктам: 2-винилокси-1,3-бутадиену, пирролам и N-ванилпирролам, дивинилсульфиду, дивинилтетруиду, 4-метилен-1,3-оксатиолану, ди(1,3-бутадиенил)сульфиду, дигидротиофеину, 1-винил-2-тиабицикло[3,2,0]гепт-3-ену и др.

Рассмотрены важнейшие свойства суперосновных сред типа гидроокись щелочного металла — аprotонный диполярный растворитель, а также вероятные механизмы их активирующего воздействия на анионы и тройную связь. Сделана попытка проанализировать рассмотренные реакции в рамках модели координационного катализа на катионах щелочных металлов.

Библиография — 199 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	248
II. Генерация и некоторые особенности суперосновных сред	249
III. Гидратационная олигомеризация ацетилена	251
IV. Реакции ацетилена с оксимами и амидами	256
V. Олигомеризация ацетилена с участием сернистых нуклеофилов	260
VI. Заключение	266

I. ВВЕДЕНИЕ

Ацетилен как один из ключевых видов химического сырья, заметно потесненный в 60-х годах нефтехимиическими этиленом и пропиленом, сейчас вновь обращает на себя внимание исследователей и технологов. Причина — прогрессирующее удорожание нефти и газа на мировом рынке¹.

Благодаря развитию плазменной, лазерной и ультразвуковой техники дешевый ацетилен скоро можно будет получать не только из нефтяного сырья, но также из различных видов углей и горючих сланцев². Разворачиваются научно-исследовательские программы, направленные на создание плазменной технологии прямого синтеза ацетилена из угля³. Проводятся успешные исследования⁴ по использованию жидкого ацетилена для технологических целей.

Как известно, большинство химических реакций ацетилена не требует подвода энергии, а наоборот, сопровождается ее выделением. Имеется много предпосылок для того, чтобы ацетилен стал в будущем единственным сырьем промышленного органического синтеза⁵. Подсчитано⁶, что ацетилен из карбида кальция — уже сегодня реальная альтернатива нефтяному сырью. В то же время в потреблении этилена наметился спад; например, в 1978 г. этиленовые заводы США были недогружены почти наполовину⁷.

В этой связи становится актуальным дальнейшее развитие фундаментальных основ химии ацетилена, заложенных еще в начале века академиком А. Е. Фаворским. На базе его работ быстро развивается новое направление — химия ацетилена в суперосновных средах⁸. В на-

стоящем обзоре делается попытка подытожить основные результаты, полученные в этой области.

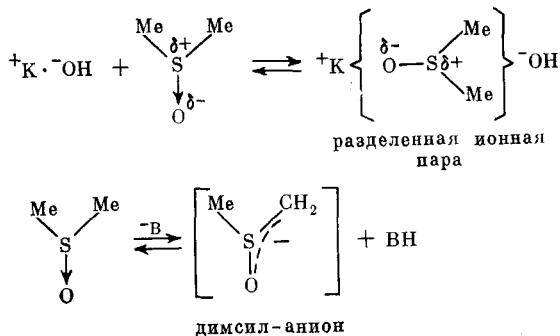
II. ГЕНЕРАЦИЯ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СУПЕРОСНОВНЫХ СРЕД

К суперосновным относятся среды, состоящие из сильного основания и растворителя или реагента, способного специфически связывать катион, «обнажая» анион^{8, 9}. Суперосновные системы могут быть получены на основе линейных и циклических эфиров гликолей, макроциклических полиэфиров (краун-эфиров), диполярных аprotонных растворителей, таких как диметилсульфоксид (ДМСО), сульфолан, гексаметилтриамидофосфат (гексаметапол, ГМТФ), окиси фосфинов, а также на основе амидов, жидкого аммиака, аминов и т. п. Например, основность метилата натрия в 95%-ном ДМСО на 7 порядков выше, чем в чистом метаноле¹⁰:

Растворитель	Функция кислотности, H_-
Метанол	12,2
95% ДМСО+5% метанола	19,4

Особенно драматичны эффекты повышения основности в области предельно высоких концентраций диполярного аprotонного растворителя. Так, гидроокись тетраметиламмония в 99,5%-ном водном ДМСО на 14 порядков более основна, чем в чистой воде¹¹.

Суперосновность системы КОН—ДМСО в первом приближении обусловлена разделением ионной пары основания¹² и образованием высокоосновного и малосольватированного димсил-аниона⁹ (B^- — сильное основание):

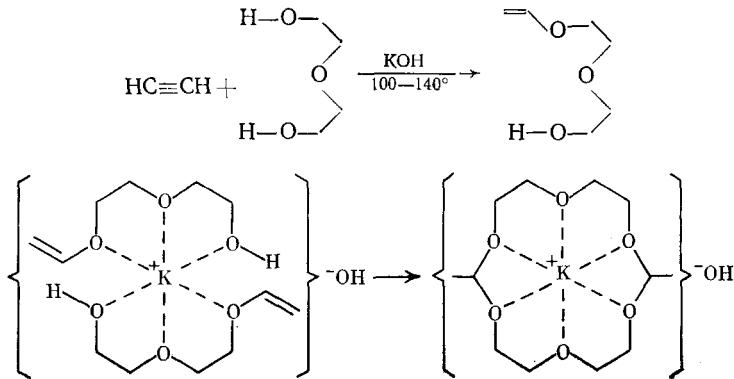


Однако роль ДМСО этим не ограничивается. В общем случае необходимо учитывать кооперативные эффекты изменения таких факторов, как диэлектрическая проницаемость среды, водородное связывание, активность воды, дисперсионные взаимодействия, а также изменения в структуре воды и в степени гидратации ионов^{11, 13, 14}.

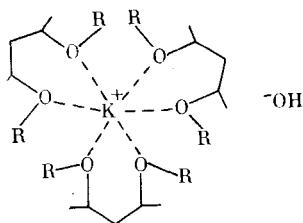
К суперосновной можно отнести и ситуацию, которая создается в условиях межфазного катализа^{15, 16}, когда одной из фаз является высококонцентрированная щелочь, а перенос гидроксид-ионов осуществляется объемистым органофильтральным катионом, не способным к образованию контактной ионной пары.

Факт существенного ускорения нуклеофильного присоединения к тройной связи в средах, специфически сольватирующих катион, впервые отмечен при изучении винилирования полиэтиленгликоля¹⁷. Для этих реакций, вследствие хелатирования катиона калия полиэтиленгли-

колевыми цепями, характерны побочные реакции расщепления и диспропорционирования полиэтиленоксидных фрагментов^{18, 19}, а также, вероятно, гетероциклизация «на шаблоне», приводящая к макроХциклическим крауноподобным ацеталям, которые наряду с линейными олигомерами автокатализически ускоряют процесс



По-видимому, ту же природу имеет каталитический эффект побочных продуктов винилирования одноатомных спиртов^{20, 21} — низкомолекулярных термополимеров алкилвиниловых эфиров $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR})-]^n$ — также способных к хелатированию катионов.



Эти исследования привели к разработке и внедрению в производство новой технологии винилирования бутанола при атмосферном давлении^{20, 21}, а также к интенсификации процессов винилирования диэтиленгликоля²² и этаноламинов²³, осуществляемых сейчас в опытно-промышленном масштабе.

В аprotонных диполярных растворителях (ДМСО, ГМТФ, метилпирролидон) в присутствии каталитических количеств щелочи первичные алкантиолы присоединяются к ацетилену уже при атмосферном давлении и температуре 10–20°, образуя винилсульфиды с выходом 60–90% (продолжительность процесса 1 час)²⁴, что соответствует повышению скорости реакции на много порядков. Более трудно винилируемые третичные и ароматические тиолы в таких системах реагируют с ацетиленом также значительно легче, чем в обычных условиях (30–50°, 10–15 атм).

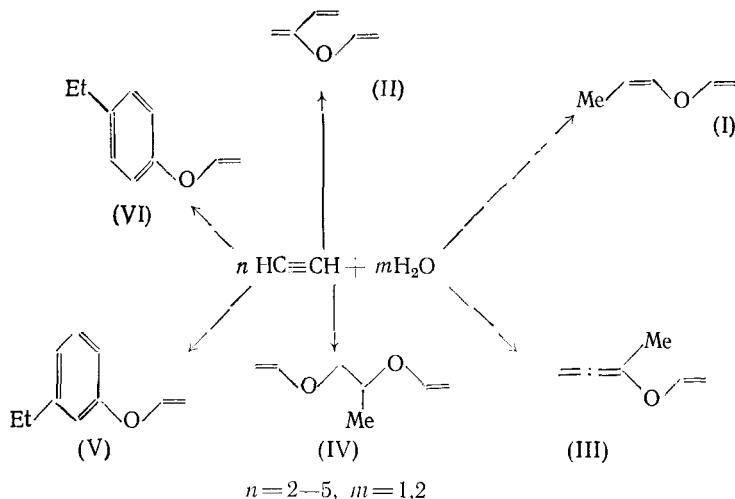
Таким образом, в суперосновных средах в присутствии «обнаженных» анионов сильных оснований (щелочей, алкоголятов, амидов, щелочных металлов) нуклеофильное присоединение к тройной связи чрезвычайно облегчается. Но гораздо важнее то, что в этих условиях становятся возможными принципиально новые реакции. Для этого есть фундаментальные термодинамические предпосылки. Как показывают термодинамические измерения²⁵, в аprotонных диполярных растворителях свободная энергия анионов резко возрастает и в результате они

превращаются в супернуклеофилы. Очень существенно, что при этом активность слабых нуклеофилов повышается значительно, чем сильных нуклеофилов. Например, при переходе от этанола к ДМСО относительное приращение энергии Гиббса для фенокси-аниона (довольно слабого нуклеофила) на 10 ккал/моль выше, чем для более сильного нуклеофила — фенилтио-аниона²⁵.

III. ГИДРАТАЦИОННАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА

Рассмотренные особенности суперосновных систем обусловливают успешное присоединение к ацетилену даже такого сравнительно слабого нуклеофила, как гидроксид-ион, причем низкая активность протонов, свойственная таким системам, тормозит прототропное превращение промежуточного винилокси-аниона в ацетальдегид. Однако образования простого дивинилового эфира при этом наблюдать пока не удалось. Вместо такого естественного направления в системе ДМСО—КОН обнаружена^{8, 26—31} серия совершенно необычных реакций, идущих в весьма мягких условиях (80—120°), которые можно объединить под общим названием «гидратационная олигомеризация ацетилена» (схема 1)

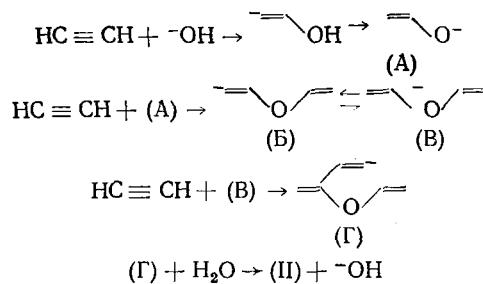
Схема 1



Простейший из олигомеров, получаемых в этих условиях — метилированный гидратодимер — винил-1-цикло-пропениловый эфир (I)²⁶ (функцию метилирующего агента выполняет ДМСО).

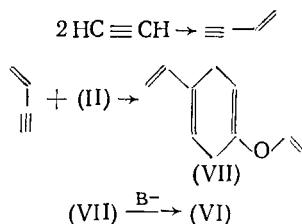
Далее в порядке возрастающей сложности следуют: гидратотример — 2-винилокси-1,3-бутадиен (II)^{8, 27, 29—31} и его алленовый изомер — 3-винилокси-1,2-бутадиен (III)³⁰, метилированный дигидратотример — 1,2-ди(винилокси)пропан (IV)^{28,30} и, наконец, гидратопентамеры — *мета-* и *пара*-этил(винилокси)бензолы (V), (VI)³⁰. Выходы в общем случае невелики; однако они существенно зависят от состава и характера суперосновной каталитической системы, особенно от природы катиона и растворителя, а также от буферных добавок типа щелочных фосфатов, регулирующих процессы передачи протона. Найдены условия^{27, 29, 30}, в которых 2-винилокси-1,3-бутадиен — один из наиболее интересных продуктов гидратационной олигомеризации ацетилена — получается с выходом более 70%. По-видимому, и выходы других гидратоолигомеров при необходимости могут быть доведены до препаративно приемлемых.

Один из возможных путей образования винилоксибутадиена — постадийное «нанизывание» трех молекул ацетилена на гидроксид-ион:



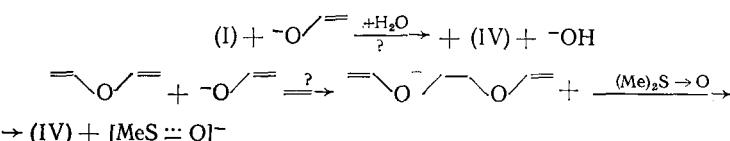
Слабым местом этой схемы является допущение прототропной перегруппировки винилоксивинильного β -карбаниона (Б) в соответствующий α -карбанион (В), который по всей видимости менее стабилен из-за большего отталкивания заряда от неподеленных электронных пар атома кислорода.

Этил(винилокси)бензолы (V), (VI) можно было бы считать продуктами диеновой конденсации между винилоксибутадиеном (II) и промежуточно образующимся винилацетиленом, которая завершается прототропной перегруппировкой первичного винилциклогексадиенового аддукта (VII):

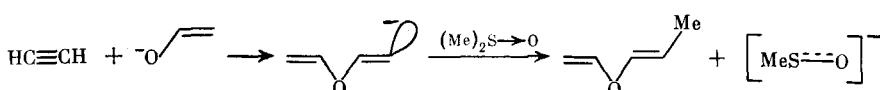


Однако прямым взаимодействием заведомых винилацетиlena и винилоксибутадиена (II) не удалось получить этил(винилокси)бензолы²⁹.

Столь же трудно интерпретировать образования 1,2-ди(винилокси)-пропана (IV), ибо приходится допускать в высшей степени маловероятное нуклеофильное присоединение винилокси-аниона к винилпропениловому эфиру (I), либо к дивиниловому эфиру:



Завершая этот перечень фактов, не находящих приемлемого объяснения в рамках общепринятых представлений, необходимо обратить внимание и на конфигурацию винил-1-циклического пропенилового эфира (I). Обычно при нуклеофильном присоединении к ацетиленам промежуточные анионы имеют анти-конфигурацию, в которой отталкивание заряда и неподеленных электронных пар гетероатома наименьшее³². Поэтому следовало ожидать образования транс-, а не цис-изомера эфира (I):



Полная цис-стереоселективность в данном случае свидетельствует против простой нуклеофильной атаки винилокси-аниона на тройную связь. Очевидно, реакции, показанные на схеме 1, требуют других объяснений. Выше отмечалось, что в суперосновных средах анионы за счет десольватации и разделения ионных пар под действием сильных диполей — молекул растворителя становятся супернуклеофилами. Однако за счет тех же факторов должна изменяться и электрофильная активность катиона. В системе с резко пониженней активностью воды катион щелочного металла, лишенный своей обычной гидратной «шубы» и оттесненный молекулой растворителя от своего аниона, стремясь скомпенсировать десольватацию, должен в какой-то степени координироваться с другими имеющимися в системе нуклеофилами, в данном случае с молекулами ацетилена, формально так, как это происходит в случае катионов переходных металлов³³. Координация приводит к стягиванию π-электронной плотности ацетиленовых лигандов на катион и в результате повышается чувствительность тройной связи лигандов к нуклеофильной атаке.

На схеме 2 условно показан один из возможных механизмов такого координационного катализа с участием частично дегидратированного катиона калия в реакции гидратационной тримеризации ацетилна.

Схема 2

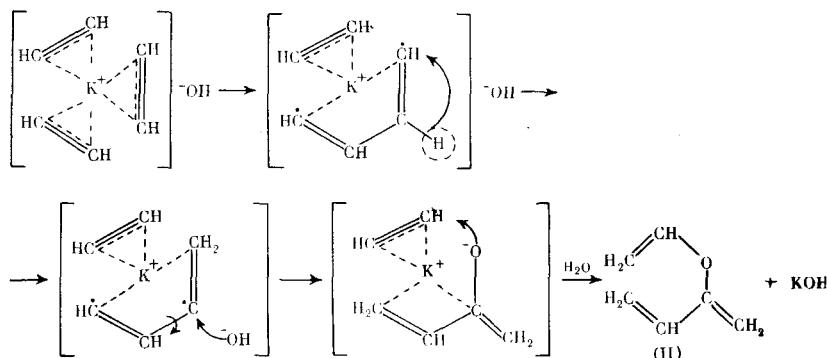


Схема объясняет наблюдаемую сильную зависимость результата реакции от природы координирующего катиона и предсказывает возможность получения бензола (негидратированного тримера ацетилена) при понижении концентрации воды в системе. Бензол и толуол (в случае системы ДМСО—КОН) были действительно обнаружены в реакционных смесях, причем в отдельных случаях — до 20% и более³⁴. Образование толуола еще раз указывает на способность ДМСО в этих условиях метилировать карбанионы.

Как известно, циклопримеризация ацетилена гладко осуществляется лишь на комплексах переходных металлов³⁵. Способы получения устойчивых аддуктов ацетиленов с обезвоженными гидроокисями щелочных металлов запатентованы^{36, 37} еще несколько десятилетий назад. Как указывается в патенте³⁷, поглощение ацетилена едким кали в 1,1-дибутоксиэтане резко возрастает с повышением температуры и при 75—90° достигает 0,5 моля на моль KOH, что в три раза больше, чем при —10—0°. Речь идет, следовательно, не о простом растворении ацетилен-

на, а о его химическом взаимодействии с KOH. Позже была установлена важная роль таких комплексов, как ключевых интермедиатов в некоторых вариантах реакций этинилирования³⁸⁻⁴¹ и винилирования⁴² по Фаворскому, а также селективного гидрирования⁴³⁻⁴⁵ ацетиленовых спиртов и гликолов. В ряде случаев^{38-40, 45} эти комплексы выделены и исследованы. По сравнению с KOH, едкий натр связывает ацетилен менееочно прочно, а LiOH, по данным⁴⁶, вообще не образует комплексов с ацетиленом.

К сожалению, до сих пор опубликовано очень мало экспериментальных данных о природе и строении аддуктов ацетиlena с гидроокисями щелочных металлов. Сообщалось лишь, что в ИК-спектрах комплексов KOH с ацетиленом³⁹, ацетиленовыми спиртами³⁸ или гликолями³⁸ отсутствуют обычные частоты колебаний связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $=\text{C}-\text{H}$, а полоса валентных колебаний O—H (в случае спиртов и гликолов) уширена и ослаблена. На этом основании сделан вывод^{38, 39}, что катион калия вступает в комплексообразование как с π -электронами ацетиленовой связи, так и с атомами кислорода гидроксильных групп. В этих же работах³⁸⁻⁴¹ приводятся свидетельства того, что в химическом отношении аддукты ацетиlena с гидроокисями щелочных металлов принципиально отличаются от ацетиленидов. Согласно данным ион-циклотронного резонанса и масс-спектрометрии высокого давления⁴⁸, ацетонитрил ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$) — полный электронный аналог метилацетиlena — по своему химическому сродству к катиону калия превосходит такие основания, как аммиак, амины, вода, эфиры. Квантовохимические расчеты методом *ab initio* показывают, что это целиком обусловлено неожиданно большим вкладом поляризации молекулы CH_3CN в общую энергию ее взаимодействия с катионом⁴⁷. Столь же сильным сродством к катиону K^+ и столь же сильной поляризуемостью под его воздействием должны обладать ацетиленовые соединения.

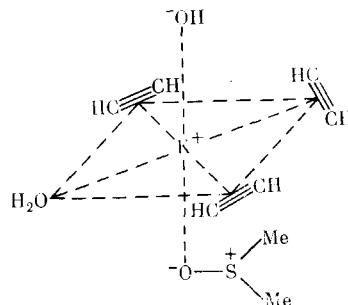
Другая известная группа ацетиленовых комплексов щелочных металлов ведет свое происхождение от ацетиленидов. Например, олигомеризация ацетиленов под влиянием щелочных металлов начинается с образования комплексов ацетиленидов с исходными ацетиленами⁴⁸⁻⁵¹. Недавно выделены также аддукты фенилацетиленидов со щелочными металлами, имеющие ион-радикальную природу и активно инициирующие полимеризацию виниловых мономеров⁵².

Согласно расчетам⁵³ методом ППДП, следует отдать предпочтение октаэдрической гидратной оболочке для катионов щелочных металлов с отчетливо выраженным переносом электрона от кислорода на металл; при этом выигрыш в энергии по сравнению с другими возможными гидратами составляет от 24 до 140 ккал/моль. Перенос заряда в таких акватикомплексах подтверждается и полными теоретическими расчетами⁵⁴. Согласно экспериментальным данным⁵⁵, катион натрия в смеси ДМСО — диоксан окружен шестью донорными молекулами. Хорошо известно также, что наиболее прочные комплексы с катионами калия образуют краун-эфиры, в которых содержится шесть атомов кислорода⁵⁶.

Все это и дает основание полагать, что в суперосновных катализических системах часть обычных лигандов в сольватных оболочках катионов щелочных металлов способна замещаться на молекулы ацетиlena, которые вследствие пространственного сближения, поляризации и частичного ковалентного связывания (переноса заряда) начинают взаимодействовать как между собой, так и с оставшимися лигандами.

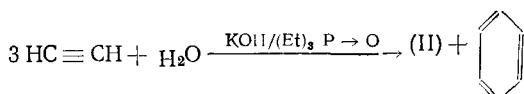
Образование гидратотримеров ацетиlena (II)—(IV) можно легко объяснить взаимодействием лигандов, например, в следующем октаэд-

рическом комплексе²⁸:

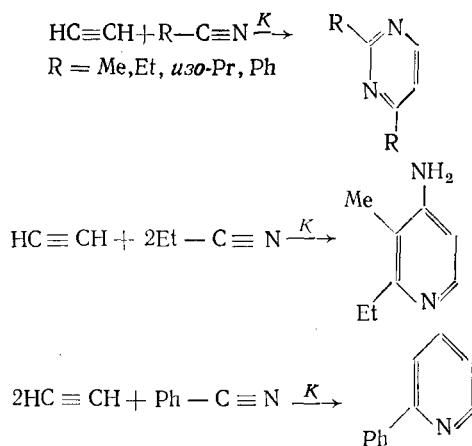


Гидратопентамеры (V), (VI) могут строиться на том же шаблоне, если заменить два гетероатомных лиганда (в том числе ДМСО) на молекулы ацетилена. Разумеется, в реальных системах должен существовать непрерывный изменяющийся спектр подобных комплексов, отличающихся не только комбинациями лигандов, но и сольватационными числами.

Заключая этот раздел, следует подчеркнуть, что ДМСО — не единственная основа для катализических систем, ведущих рассмотренные превращения. Активно катализирует гидратационную тримеризацию ацетилена и такая суперосновная пара, как KOH — окись триэтилфосфина. Выход 2-винилокси-1,3-бутадиена (II) в этом случае составляет 50%, причем катализат содержит >20% бензола³⁴.



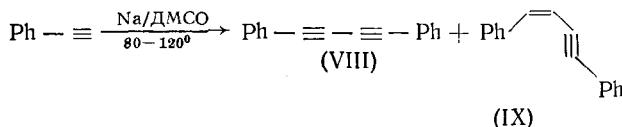
Известна⁵⁷ идущая под влиянием калия гетероциклизация ацетилена с нитрилами в пиридины и пиридины (1—2% K, 175—200°, 13—17 atm, 6—8 час).



Катализическая система готовится осторожным растворением металлического калия в соответствующем нитриле. Выходы 2,4-диалкилпиридинов и изомерных им 4-аминопиридинов находятся в пределах 8—12% (на вступивший в реакцию нитрил), но 2,4-дифенилпиридин синтезирован с выходом 29—51%. Образование 2-замещенного пиридина наблюдалось лишь при R=Ph (выход 1,8%). Эти реакции получают

теперь теоретическое обоснование в свете уже цитированных данных^{46, 47} о сильном специфическом взаимодействии катиона калия с молекулами ацетонитрила⁴⁶, вызывающим их глубокую поляризацию⁴⁷.

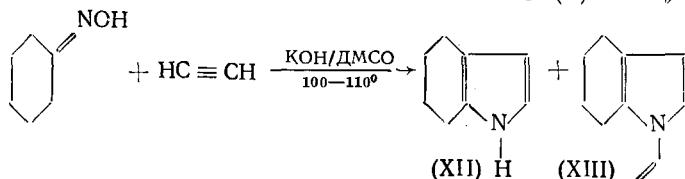
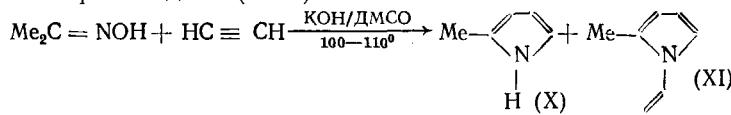
К рассмотренной группе новых каталитических превращений ацетиленов можно отнести и недавно обнаруженную⁵⁸ димеризацию фенилацетилена под влиянием небольших количества натрия в средах ДМСО или ГМТФ:



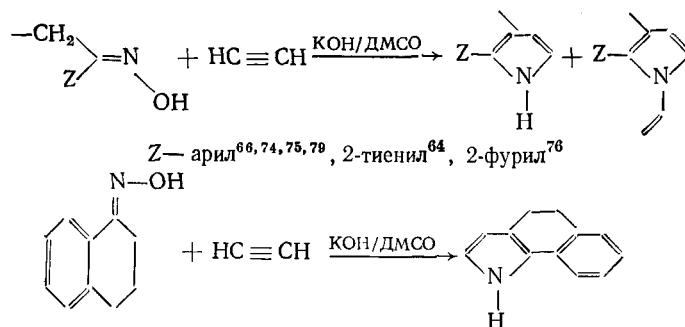
Выход димеров (VIII) и (IX) достигает соответственно 43 и 14%. В бензоле при прочих равных условиях димеризация не происходит. Хотя окислительное и «присоединительное» сдавивание ацетиленов хорошо известно⁵⁹, однако до сих пор считалось, что эти процессы могут катализироваться только солями меди.

IV. РЕАКЦИИ С ОКСИМАМИ И АМИДАМИ

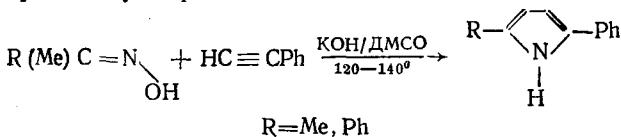
В начале 70-х годов была открыта реакция ацетиленов с кетоксимами, специфически катализируемая суперосновной парой КОН—ДМСО, которая приводит к пирролам и N-винилпирролам^{60, 62}. Например, из оксима ацетона образуются 2-метил- и 1-винил-2-метилпирролы (X), (XI)⁷², а из оксима циклогексанона — 4,5,6,7-тетрагидроиндол (XII) и его 1-винильное производное (XIII)^{60, 67–68, 73, 78}.



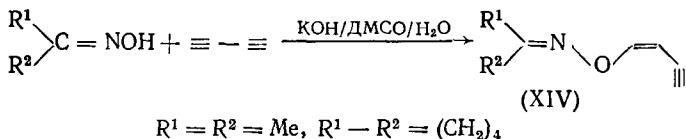
Процесс легко и гладко идет уже при 80—120° и атмосферном давлении, сопровождаясь небольшим экзотермическим эффектом. Выходы пирролов в среднем составляют 70—80%, достигая в некоторых случаях 90% и более^{72, 81}. Реакция носит общий характер: в нее вступают практически все кетоксимы, имеющие хотя бы одну CH_2 -группу в α -положении к оксимной функциональной группе, в том числе ароматические^{66, 74, 75, 79}, гетероароматические^{64, 78} и аннелированные⁷⁰:



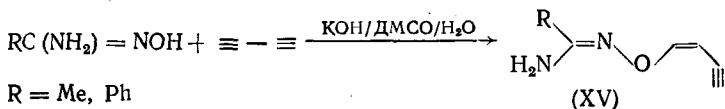
Следует ожидать положительных результатов при распространении этой реакции и на некоторые замещенные ацетилены, не способные к прототропной изомеризации и устойчивые в присутствии сильных оснований. Примером тому — фенилацетилен⁷⁷:



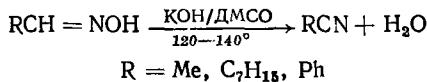
В случае диацетиленов вместо ожидаемых 2-этинилпирролов выделены О-этинилвинильные производные оксимов⁸³ (XIV) с выходом 38—41%:



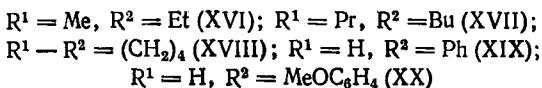
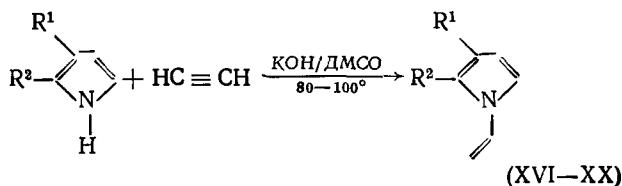
Амидоксимы в тех же условиях реагируют с диацетиленом аналогично, образуя О-этинилвинильные производные (XV), выход которых составляет 21—25%⁸⁴:



В отличие от кетоксимов альдоксимы при взаимодействии с ацетиленом в системе KOH—ДМСО не образуют пирролов, так как они де-гидратируются в нитрилы^{85—87} (выход 65—92%):

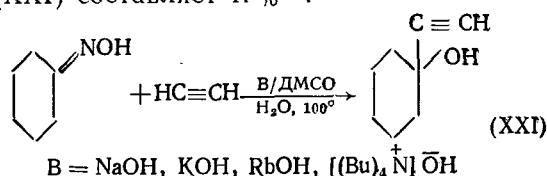


Побочным результатом исследования реакции кетоксимов с ацетиленом явилась разработка эффективного метода винилирования пирролов при атмосферном давлении^{88, 89}, пригодного, очевидно, и для винилирования других NH-гетероциклов. Образование N-винильных производных (XVI)—(XX) в присутствии суперосновной пары KOH—ДМСО идет в мягких условиях (80—100°) с выходом 75—95%.



В водном ДМСО синтез пирролов из кетоксимов и ацетилена сопровождается образованием α -ацетиленовых спиртов⁹⁰. При соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{ДМСО}=1:2$ (по объему) и температуре 100° выход 1-этинил-1-

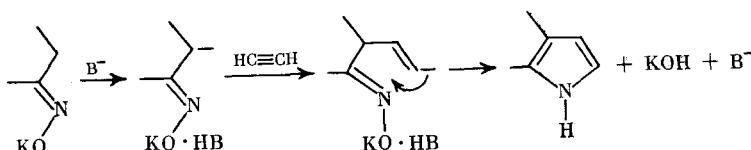
циклогексанола (XXI) составляет 47%⁷⁶.



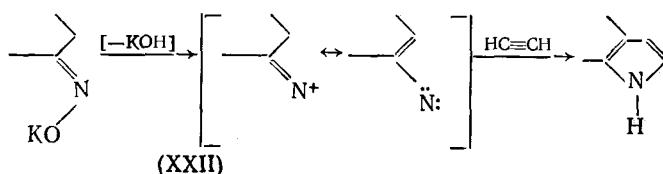
Эта реакция протекает также в диоксане и смесях диоксан—ДМСО⁹⁰.

Механизм образования пирролов из кетоксимов и ацетилена пока еще не вполне ясен. Ключевой стадией реакции могла бы быть одна из следующих:

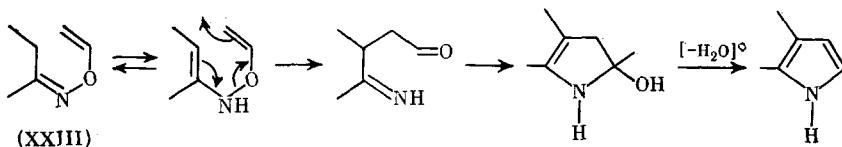
а) нуклеофильное присоединение карбанионной части кетоксимиа к ацетилену⁶²:



б) 1,3-дегидратация кетоксимиа и присоединение 1,3-диполя (XXII) (или отвечающего ему винилнитрена) по тройной связи^{62, 85, 87}:



в) сигматропная перегруппировка промежуточных О-венилоксимиов (XXIII)⁸⁰:

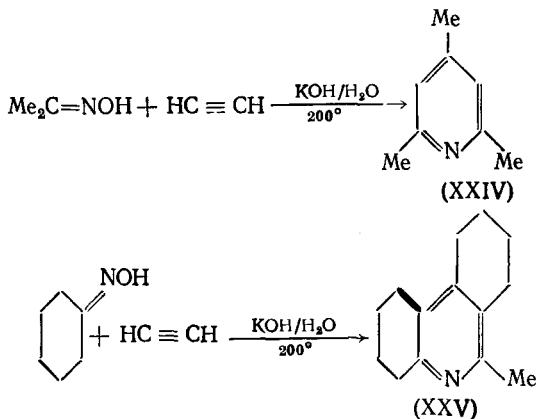


Пока есть основания отвергать лишь последний механизм: выделенные с небольшим выходом из продуктов реакции О-венилоксимиы при термолизе в отсутствие ацетилена не дают пирролов⁹². Кроме того, с фенилацетиленом, как указывалось выше, образуются 5-фенилзамещенные пирролы, тогда как в случае перегруппировки интермедиата (XXIII) фенил должен входить в положение 4 пиррольного кольца (нуклеофилы присоединяются к терминальному углеродному атому фенилацетилены),³².

Систематическая разработка этого нового направления, возникшего на границе химии ацетилена и пиррола, продолжается^{93–106}. Накопленный материал убеждает, что в настоящее время рассмотренная реакция — один из самых простых и эффективных путей синтеза пиррольных систем.

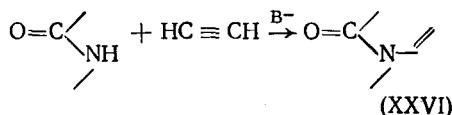
Интересно, что в водной среде без ДМСО основно-катализитическое взаимодействие ацетилена с кетоксимиами идет совершенно по-иному: вместо пирролов образуются пиридины^{87, 107}. Например, из ацетоксимиа:

получается симметричный коллидин (XXIV), а из циклогексанооксида — 9-метилоктагидрофенантридин (XXV).

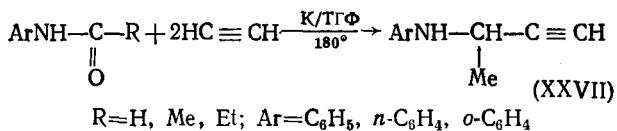


Выход пиридинов — 20—30%, однако пока не делалось попыток оптимизировать эту новую и весьма перспективную реакцию.

Как известно^{108—110}, винилирование амидов карбоновых кислот ацетиленом в присутствии оснований приводит к N-вениламидам (XXVI).

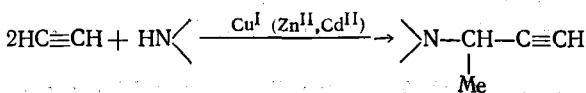


Но если катализатор для этой реакции получать растворением металлического калия в смеси анилида и тетрагидрофурана или диоксана, то из тех же реагентов наряду с N-венильными производными (XXVI) образуются 3-ариламино-1-бутины (XXVII) с выходом до 47%^{111, 112}. Аналогичная натриевая система, как и калиевые производные анилидов, полученные через алкоголяты, реакцию не катализируют.

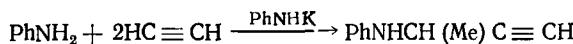


Строение аминобутинового фрагмента не зависит от заместителя R. Это значит, что кислотная часть анилида отщепляется, заменяясь на ацетиленовый димер.

Оптимизация реакции¹¹³ методом математического планирования позволила практически полностью подавить винилирование, сохранив выход ацетиленовых аминов (XXVII) на уровне 35%. Как удалось установить, формирование катализатора включает восстановительное расщепление анилида, причём одним из продуктов является ариламид калия (ArNH_K), относящийся к классу сверхоснований^{114—115}. Считалось, что известная реакция ацетилена с вторичными аминами, в какой-то степени напоминающая рассматриваемую и приводящая к тем же аминобутиналам, идет только в присутствии солей переходных металлов¹¹⁹.



Однако недавно * аналогичная реакция между ацетиленом и анилином осуществлена и в присутствии анилида калия.

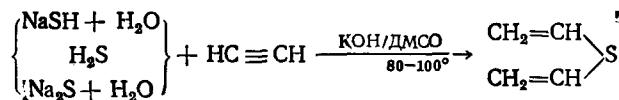


Выход 3-фениламино-1-бутина составил $\sim 24\%$ при конверсии анилина 21% (160° , 12 атм C_2H_2 , 2 час, диоксан). Примерно с тем же выходом (25%), хотя и с большей конверсией анилина (41%), эта реакция идет в условиях катализа специально приготовленным ацетиленидом меди ($20-60^\circ$, 14 атм $\text{C}_2\text{H}_2 + 3$ атм N_2 , этанол — уксусная кислота ¹²⁰).

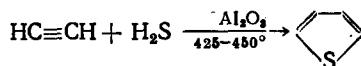
Таким образом, снова просматривается некоторая параллель в характере активации ацетиlena катионами щелочных металлов в суперосновных условиях и металлокомплексами.

V. ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА С УЧАСТИЕМ СЕРНИСТЫХ НУКЛЕОФИЛОВ

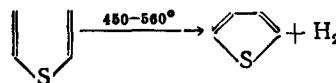
В суперосновных средах не менее разнообразны и неожиданны реакции ацетиlena с сернистыми нуклеофилами. Простейший из них — сульфид-ион, генерируемый из сероводорода в присутствии избытка щелочи или из сульфидов щелочных металлов в среде ДМСО, очень мягко (при температуре всего $80-100^\circ$) и практически количественно (в оптимальных условиях) присоединяется к двум молекулам ацетиlena, образуя дивинилсульфид ¹²¹⁻¹²⁵.



Эта, на первый взгляд, простая и очевидная реакция имеет свою историю. В начале века высокотемпературное катализитическое присоединение сероводорода к ацетилену изучал Чичибабин ^{126, 127}, однако вместо дивинилсульфида он получил тиофен



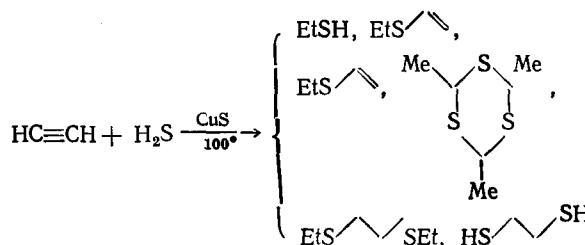
В дальнейшем к этому синтезу неоднократно возвращались, используя в качестве контактов сульфиды металлов ¹²⁸⁻¹³⁰, никель и кобальт на Al_2O_3 ¹³¹, алюмалтанохромовый катализатор ¹³², однако ни в одном случае не упоминалось об образовании дивинилсульфида. Недавно было показано, что при высоких температурах дивинилсульфид термодинамически нестабилен и дегидроциклизуется в тиофе ¹³³:



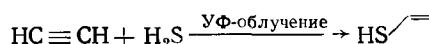
Попытку синтезировать дивинилсульфид из ацетиlena и сероводорода вновь предпринял в конце тридцатых годов Реппе. Она завершилась получением сложной смеси сероорганических продуктов ^{134, 135}, но диви-

* См. Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, Е. П. Вяльых, Ж. орг. химии, 15, 880 (1979).

нилсульфида среди них не было.



При УФ-облучении смеси ацетилена и сероводорода в жидкой (-78°) или газовой фазе (20°) образуется винилтиол (выход 33%)¹³⁶.

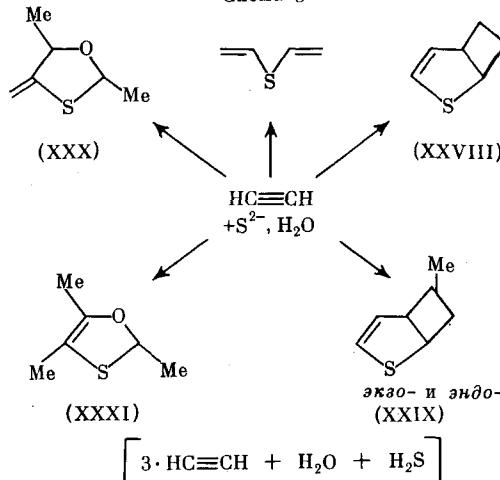


Аналогично реагируют гомологи ацетилена, выход пропентиолов (из метилацетилена) равен 87%¹³⁶.

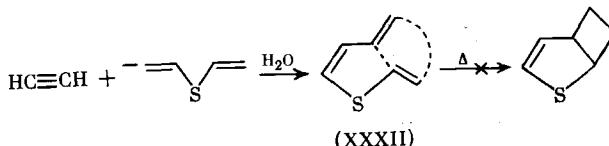
Таким образом, ни высокотемпературное, ни фотохимическое инициирование, ни гетерогенный катализ не позволяют осуществить прямой синтез дивинилсульфида из ацетилена и сероводорода. Этот мономер получали по многостадийным схемам через иприт¹³⁷⁻¹⁴², ди(2-бромэтил)сульфид¹⁴³⁻¹⁴⁵ или тиодигликоль¹⁴⁶⁻¹⁴⁸. Поэтому до недавнего времени он представлял лишь сугубо научный интерес. Реакция ацетилена с сульфид-ионом в суперосновной среде сделала дивинилсульфид вполне доступным и дешевым продуктом, который теперь легко может производиться промышленностью в любых масштабах.

Как и в случае гидроксид-иона, присоединение сульфидных анионов к ацетилену в суперосновных средах сопровождается необычными реакциями гетероциклоолигомеризации (схема 3). Так, в системе $\text{NaOH}-\text{ДМСО}-\text{H}_2\text{O}$ наряду с дивинилсульфидом образуется новый мостиковый гетероцикл — 2-тиабицикло[3.2.0]гепт-3-ен (XXVIII) и его экзо- и эндо-6-метилзамещенные (XXIX), являющиеся, по существу, тиилированными тримерами, а также 2,5-диметил-4-метилен-1,3-оксатиолан (XXX) и его эндоциклический изомер 2,4,5-триметил-1,3-оксатиол (XXXI)¹⁴⁹⁻¹⁵¹, построенные из трех молекул ацетилена, молекулы сероводорода и воды.

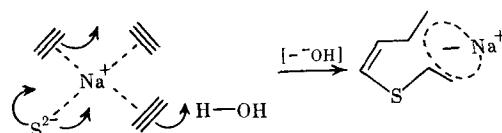
Схема 3



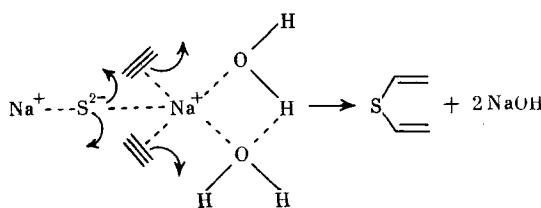
Очевидно, здесь снова имеет место циклизация «на шаблоне». Темновая [2+2]-циклизация вероятного промежуточного продукта, 1-винилтио-1,3-бутадиена (XXXII) по правилам орбитальной симметрии запрещена.



Однако в электрическом поле координирующего катиона, где π -симметрия лигандов нарушается, запрет на циклизацию снимается.

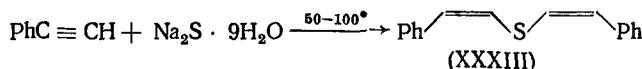


Не исключено, что и молекула дивинилсульфида (который в этом контексте можно рассматривать как серосодержащий димер ацетилена) строится одностадийно в сходной матрице:



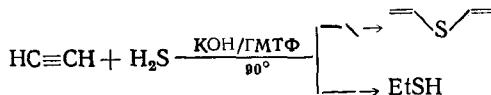
Одна из ролей ДМСО при этом может состоять в частичной дегидратации катиона Na^+ в результате образования прочных комплексов типа $(\text{Me}_2\text{SO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{156, 157}, а также водородных связей между молекулами H_2O и ДМСО, более сильных, чем в автоассоциатах воды¹⁵⁸.

Кинетическим подтверждением реальности «эффекта шаблона» может служить второй порядок реакции по фенилацетилену при получении ди(2-фенилвинил)сульфида (XXXIII) из фенилацетиlena и гидратированного сульфида натрия в среде ДМСО, ГМТФ и окиси триэтилфосфина¹⁵⁹.



Такая формальная кинетика характерна для многих металлокомплексных реакций ацетиленов, реализующихся по координационному механизму¹⁶⁰. В согласии с таким механизмом находятся и параметры активации — необычно низкий энергетический барьер ($\Delta H^\ddagger \sim 7$ ккал/моль) при огромной потере энтропии ($\Delta S^\ddagger \sim -50$ э. е.); таким образом, переходное состояние реакции имеет действительно высокоупорядоченную структуру, а разрыв и образование связей в значительной степени синхронизированы. Контроль за ходом реакции методом ПМР в широком интервале конверсий (до 70%) не обнаруживает расщепления сигналов олефиновых протонов, которое могло бы вызываться образованием промежуточного 2-фенилвинилтио-аниона в случае постстадийного присоединения сульфид-иона к двум молекулам фенилацетиlena¹⁵⁹.

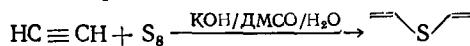
Для суперосновных катализитических систем характерно еще одно свойство, которое роднит их с типичными металлокомплексными катализаторами: то, что исход реакции часто принципиальным образом зависит от природы компонентов этих систем. Так, если ДМСО заменить на гексаметапол, то для реакции ацетилена с сероводородом можно подобрать такие условия¹⁶¹, что ее единственным продуктом будет этилмеркаптан.



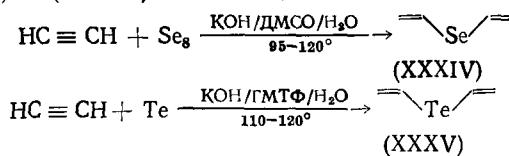
Этот синтез имеет принципиальное значение, поскольку ярко иллюстрирует способность некоторых суперосновных систем стимулировать окислительно-восстановительные процессы типа:



В суперосновной среде на базе ДМСО или ГМТФ циклический октамер элементной серы легко расщепляется уже при температуре 80°, образуя в результате реакции с ацетиленом те же продукты, что и сульфид-ион; в основном образуется дивинилсульфид^{29, 162, 163}, который может быть получен по этой реакции с выходом 75—80%.

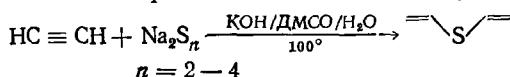


Позже¹⁶³ система элементная сера — гидроокись щелочного металла — ДМСО предложена в качестве нового реагента для получения сеरоорганических соединений на базе органогалогенидов. Аналогичные реакции прямого окислительно-восстановительного винилирования оказались возможными для элементного селена^{27, 29, 31} и теллура^{29, 164—166}. Последний лучше реагирует в гексаметаполе. Выход дивинильных производных (XXXIV) и (XXXV) более 50%.

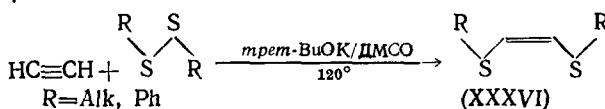


Прямой синтез дивинилселенида (XXXIV) и дивинилтеллурида (XXXV) из элементов и ацетилена открывает интересные перспективы для развития химии непредельных селен- и теллурорганических соединений.

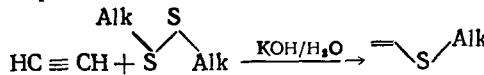
К этой же группе окислительно-восстановительных процессов близко примыкают реакции с полисульфидами щелочных металлов, тоже протекающие с расщеплением полисульфидной цепочки и образованием дивинилсульфида, выход которого составляет 70—92%¹⁶⁷.



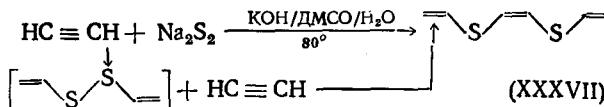
В случае органических дисульфидов ацетилен легко внедряется по связи S—S, образуя *cis*-1,2-ди(органилтио)этены (XXXVI) с выходом 60—80%^{168—170}.



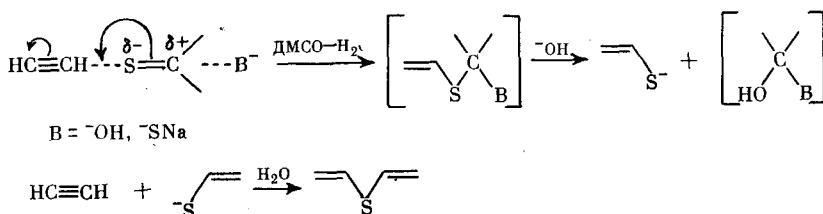
Если при этом создать благоприятные условия для переноса протона, (например, ввести в систему H_2O), то образуются и алкилвинилсульфины¹⁷¹⁻¹⁷⁴, выход которых может быть доведен до 80%¹⁷².



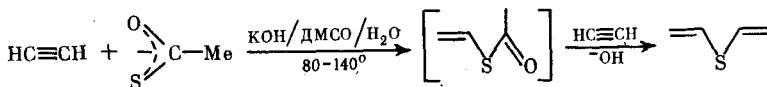
Легкость расщепления связи S—S в этих условиях затрудняет синтез дивинилполисульфидов. Но, по-видимому, они все-таки образуются в качестве промежуточных продуктов. На это указывает получение 1,2-ди(ванилтио)этена (XXXVII) из ацетиlena и дисульфида натрия^{155, 167, 175}.



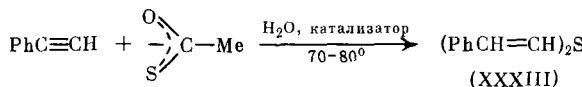
В суперосновных средах легко проходят своеобразные реакции ацетиlena с тионовыми системами¹⁷⁶ — сероуглеродом^{177, 178}, тиомочевиной^{179, 180}, эфирами и солями дитиокарбаминовой^{178, 181-184} и тиофосфорных кислот¹⁸⁵ и даже тиосульфатом натрия¹⁷⁶. Благодаря своей высокой поляризуемости тионовый фрагмент выступает в этих условиях как сильный незаряженный нуклеофил. В итоге серия последовательных (или синхронных) актов присоединения и замещения обычно приводит к дивинилсульфиду (выход 70—80%):



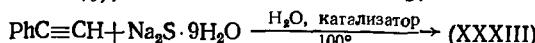
В суперосновной ситуации к тройной связи легко присоединяются и такие весьма слабые нуклеофилы, как тиоацетат-анион^{182, 184, 186}, ранее считавшийся к этому неспособным:



Выход дивинилсульфида по этой реакции составляет 60%¹⁸⁶. Та же реакция, но с фенилацетиленом, вошла в число примеров, на которых впервые было показано, что межфазный катализ эфирами и солями тетраорганиламмония может быть успешно применен и для ускорения нуклеофильного присоединения к тройной связи¹⁸⁷.



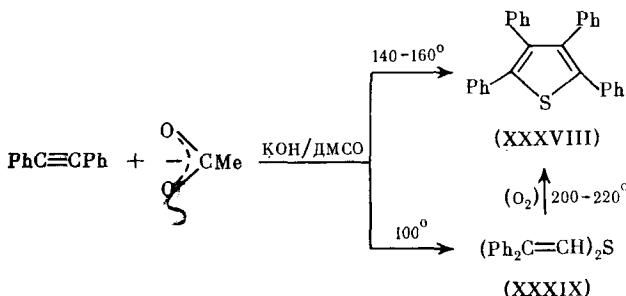
Катализатор Выход (XXXIII %),	Дibenzo-18-краун-6	ТЭБА*	Без катализатора
	72	37	0



Катализатор Выход (XXXIII %),	Дibenzo-18-краун-6	ТЭБА	Без катализатора
	40	22	9

* Триэтилбензиламмонийхлорид.

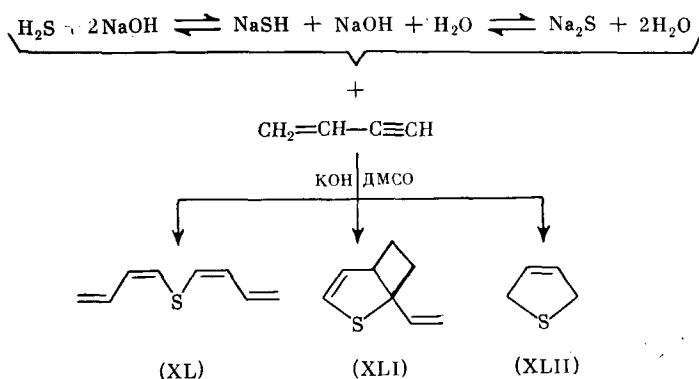
Взаимодействием тиоацетат-аниона и дифенилацетилена в зависимости от условий можно получать с хорошим выходом либо тетрафенилтиофен (XXXVIII), либо ди(2,2-дифенилвинил)сульфид (XXXIX)¹⁹⁰:



«Геминальная» структура сульфида (XXXIX) — результат неожиданной перегруппировки с переносом фенила. При термоокислительной циклизации этого сульфида в тетрафенилтиофен происходит обратная 1,2-миграция фенильных групп¹⁹⁰. Такая же 1,2-миграция наблюдается при нагревании сульфида (XXXIX) со щелочью в ДМСО, в результате чего вновь образуется дифенилацетилен^{180, 190}.

В заключение раздела следует особо подчеркнуть, что почти все рассмотренные здесь реакции имеют достаточно общий характер и свойственны не только самому ацетилену, но и замещенным ацетиленам. К примеру, винилацетилен, взаимодействуя с сульфидными анионами в суперосновной среде, дает ди(1,3-бутадиенил)сульфид (XL)¹⁹¹ с выходом, превышающим 90% (схема 4). Меняя условия, можно вызвать реакции гетероциклизации, приводящие либо к 1-винил-2-тиабицикло[3,2,0]гепт-3-ену (XLII)¹⁹², либо к дигидротиофену (XLII)^{193, 194}, до сих пор труднодоступному. Последний может быть получен практически с количественным выходом.

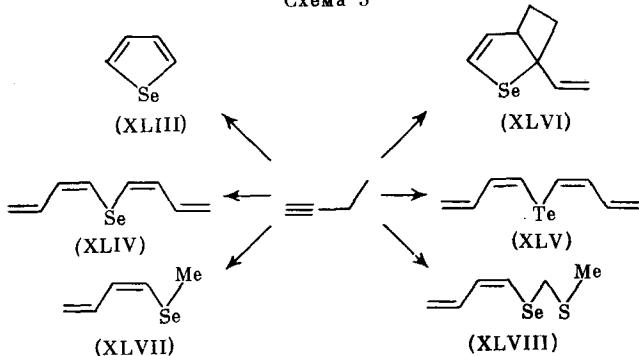
Схема 4



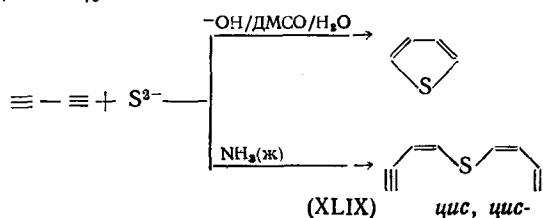
На основе винилацетиlena и соответствующих элементов в суперосновных средах реализованы прямые одностадийные синтезы (схема 5) селенофена (XLIII), ди(1,3-бутадиенил)селенида (XLIV)¹⁹⁵, ди(1,3-бутадиенил)теллурида (XLV)¹⁹⁵, 1-винил-2-селенбицикло[3,2,0]гепт-3-ена (XLVI), а также метил(1,3-бутадиенил)селенида (XLVII)¹⁹⁶ и метилтиометил(1,3-бутадиенил)селенида (XLVIII), образующихся при участии ДМСО. Синтезы на основе винилацетиlena и элементных Se или Te в системах KOH—ГМТФ—H₂O и KOH—ДМСО—H₂O, 100—120° по-

казаны на схеме 5.

Схема 5



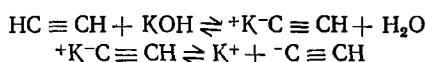
С диацетиленом сульфидные анионы в суперосновных средах количественно дают тиофен¹⁹⁷, либо *цис*, *цис*-ди-1-бутен-3-инил)сульфид (XLIX) с выходом 89%¹⁹⁸.



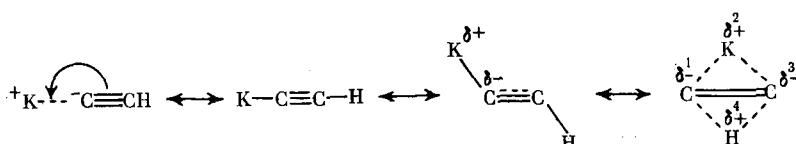
Последняя реакция осуществлена в жидким аммиаке, который также является хорошей средой для создания суперосновной ситуации, так как обладает высокой диэлектрической проницаемостью, рекордной способностью сольватировать щелочные металлы и ничтожно малой константой автопротолиза.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение необходимо сказать, что во избежание перегруженности схем и рассуждений мы исключили из них ионизацию ацетиленов и диссоциацию ацетиленидов:



Недооценивать влияние этих реакций было бы ошибкой, особенно имея дело с суперосновными средами. Действительно, в ионной паре ацетиленида тройная связь, находясь под влиянием заряда и электронной оболочки катионизированного атома щелочного металла, должна быть сильнейшим образом поляризована и разрыхлена:



О значительной регибридизации и растяжении C≡C-связи под влиянием непосредственно примыкающего к ней атома щелочного металла свидетельствует, в частности, большое понижение частот валентных ко-

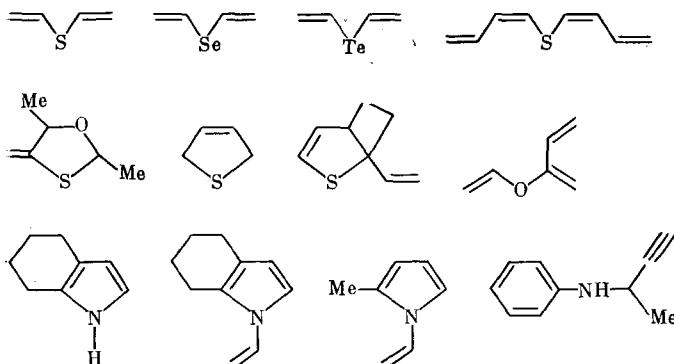
лебаний $\nu_{C\equiv C}$ и $\nu_{\equiv C-H}$ в ацетиленидах по сравнению с алкилацетиленами¹⁹⁹:

Ацетиленовое соединение	$\nu_{C\equiv C}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\equiv C-H}, \text{см}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	2121	3320
$\text{LiC}\equiv\text{CH}$	1990	3245
$\text{NaC}\equiv\text{CH}$		3216
$\text{KC}\equiv\text{CH}$		3224

Не исключено, что образование ацетиленидов вносит решающий вклад в активацию ацетилена суперосновными средами. Возможно, именно в форме поляризованного аниона ацетилен вступает в комплексообразование и участвует в ключевых внутрисферных превращениях.

Обзор уместно заключить перечнем структур наиболее доступных мономеров, полупродуктов и синтонов (схема 6), которые сейчас могут быть легко получены на базе ацетилена в суперосновных средах и к которым поэтому целесообразно своевременно привлечь внимание химико-синтетиков, специалистов в области химии полимеров, фармакологов, биологов и технологов.

Схема 6



Итак, в химии ацетилена вскрывается сейчас новый пласт фундаментальных и прикладных разработок. Возможности суперосновных катализитических систем далеко не исчерпаны. На очереди создание строгой количественной теории, которая позволит более целенаправленно использовать эти системы в практике и вести дальнейшие поиски.

ЛИТЕРАТУРА

- Бюллетень иностранной коммерческой информации, 1979, № 38, стр. 6.
- Z. Boguslawski, Przem. chem., 49, 709 (1970).
- P. H. Wilks, Pure Appl. Chem., 48, 195 (1976).
- R. J. Tedeschi, Ann. N. Y. Acad. Sci., 1973, № 214, 40.
- P. Lepinse, Rev. Inst. Fr. petrole, 19, 613 (1964).
- D. M. Kirkpatrick, Oil and Gas Journal, 74, 123 (1976).
- Chem. Eng. News, 56, № 47, 13 (1978).
- Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, А. И. Михалева, Н. К. Гусарова, Е. П. Вяльых, в сб. Фундаментальные исследования. Химические науки, «Наука», Новосибирск, 1977, стр. 174.
- Дж. Гордон, Органическая химия растворов электролитов, «Мир», М., 1979, стр. 400.
- R. Stewart, J. P. O'Donnell, D. J. Cram, B. Rickborn, Tetrahedron, 18, 917 (1962).
- D. Dolman, R. Stewart, Canad. J. Chem., 45, 911 (1967).
- P. Kruis, B. E. Poppe, Там же, 57, 538 (1979).
- F. Hiller, J. H. Krueger, Inorg. Chem., 6, 528 (1967).
- T. M. Poum, P. Zuman, J. Org. Chem., 41, 1614 (1976).

15. М. Макоша, Успехи химии, 46, 2174 (1974).
16. Е. В. Dehmlow, Angew. Chem., 89, 521 (1977).
17. Б. А. Трофимов, Канд. дисс., ИрИОХ, Иркутск, 1965.
18. Р. Д. Якубов, И. Н. Азебаев, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. Е. Науменко, Вестн. АН КазССР, 1963, № 7, 21.
19. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Ж. общ. химии, 34, 2112 (1964); Р. Д. Якубов, Г. А. Шитов, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, в кн. Химия ацетилена и технология карбида кальция, Казахстан, Алма-Ата, 1972, стр. 258.
20. Р. Д. Якубов, В. И. Григоренко, С. М. Максимов, Б. А. Трофимов, В. В. Никонов, Тезисы докл. V Всесоюзн. конф. по химии ацетилена «Мецниереба», Тбилиси, 1975, стр. 517.
21. В. И. Григоренко, Б. А. Трофимов, С. М. Максимов, Тезисы докл. VI Всесоюзн. научной конф. по химии ацетилена и его производных, АзИНЕФТЕХИМ, Баку, 1979, часть II, стр. 174.
22. В. Н. Антонов, И. Н. Азебаев, М. Ф. Шостаковский, Р. Д. Якубов, А. С. Атавин, А. М. Алешин, Б. А. Трофимов, Н. П. Васильев, А. С. Хасанов, М. М. Шатова, Е. Ф. Шарова, Авт. свид. СССР № 180579 (1963); Бюлл. изобр., 1966, № 8, стр. 19.
23. В. И. Григоренко, И. В. Петрова, Б. А. Трофимов, см.²¹, стр. 139.
24. Е. Н. Прилежаева, Н. П. Петухова, Л. И. Шимонина, В. И. Лаба, В. Н. Воропаев, Б. П. Орлов, И. А. Дьяконова, Авт. свид. СССР № 287930 (1969); Бюлл. изобр., 1970, № 36, 27; Е. Н. Прилежаева, Н. П. Петухова, Л. И. Шимонина, И. А. Дьяконова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 956.
25. В. Г. Сох, Gazz. Chim. Ital., 106, 817 (1976).
26. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, О. А. Тарасова, В. В. Кейко, В. К. Воронов, Ж. орг. химии, 10, 127 (1974).
27. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, О. А. Тарасова, М. Г. Воронков, Там же, 11, 2225 (1975).
28. Б. А. Трофимов, О. А. Тарасова, В. К. Воронов, В. Ю. Витковский, С. В. Амосова, Там же, 15, 1318 (1979).
29. Б. А. Трофимов, см.²¹, часть I, стр. 3.
30. О. А. Тарасова, С. В. Амосова, Б. А. Трофимов, Там же, стр. 233.
31. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, Г. А. Калабин, В. М. Бжезовский, С. Е. Коростова, см.²⁰, стр. 232.
32. S. I. Miller, R. Tanaka, в кн. Selective Organic Transformations, ed. B. S. Thjargrjan, v. 1, Wiley-Intersci., N. Y., 1970, p. 143.
33. L. D. Pettit, D. S. Barnes, в кн. Fortschritte der chemischen Forschung. Topics in Current Chemistry. π-Complexes of Transition Metals, v. 28, Springer — Verlag, Berlin — Heidelberg — N. Y., 1972, p. 85.
34. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, М. Л. Альперт, О. А. Тарасова, Ж. орг. химии, 13, 2230 (1977).
35. M. M. T. Khan, A. E. Martell, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, v. 2, Activation of Alkenes and Alkynes, Acad. Press, N. Y.—London, 1974, p. 163.
36. H. Lange, Герм. пат. 712742 (1941); C. A., 37, 4406 (1943).
37. G. F. Herman, Пат. США 2455058 (1948); C. A., 43, 1928 (1949).
38. R. J. Tedeschi, M. F. Wilson, J. Scanlon, M. Pawlak, V. Cunicella, J. Org. Chem., 28, 2480 (1963).
39. R. J. Tedeschi, Там же, 30, 3045 (1965).
40. R. J. Tedeschi, G. S. Clark, G. L. Moore, A. Hallon, J. Improta, Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop., 7, 303 (1968).
41. R. J. Tedeschi, G. L. Moore, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 9, 83 (1970).
42. F. Nagasawa, R. Matsuzawa, Kogyo Kagaku Zasshi, 61, 28 (1958); C. A., 53, 18849 (1959).
43. R. J. Tedeschi, J. Org. Chem., 27, 2398 (1962).
44. R. J. Tedeschi, G. Clark, Там же, 27, 4323 (1962).
45. R. J. Tedeschi, H. C. McMahon, M. S. Pawlak, Ann. N. Y. Acad. Sci., 145, 91 (1967).
46. W. R. Davidson, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 98, 6125, 6133 (1976).
47. P. Koltman, Chem. Phys. Letters, 55, 555 (1978).
48. J. Kriz, M. I. Benes, J. Peska, Tetrahedron Letters, 1965, 2881.
49. J. Kriz, M. I. Benes, J. Peska, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 4043 (1967).
50. М. А. Гайдерих, Б. Э. Давыдов, Н. Ф. Зализная, Г. А. Орешкина, Высокомол. соед., B11, 870 (1969).
51. А. А. Берлин, А. И. Каданцева, М. А. Мухин, А. А. Иванов, Там же, A17, 821 (1975).
52. I. M. Panayotov, M. V. Bojilova, J. Organometal. Chem., 105, 281 (1976).
53. R. E. Burton, J. Daly, Trans. Faraday Soc., 66, 1281 (1970).
54. Дж. Гордон, см.⁹, стр. 278 (и ссылки там).
55. J. L. Wiener, A. I. Popov, J. Am. Chem. Soc., 92, 1493 (1970).
56. К. Д. Педерсен, Х. К. Френсдорф, Успехи химии, 42, 492 (1973).
57. T. L. Cairns, J. C. Sauer, W. K. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 74, 3989 (1952).

58. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, И. П. Белецкая, Ж. орг. химии, 15, 342 (1979).
59. Г. Эглинтон, В. Мак Рае, Успехи органической химии, «Мир», М., 1966, т. 4, стр. 239; И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, «Наука», Новосибирск, 1967, стр. 173.
60. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, А. И. Михалева, Г. А. Калабин, Е. Г. Чеботарева, Ж. орг. химии, 9, 2205 (1973).
61. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, Е. Г. Чеботарева, Л. Н. Балабанова, Тезисы докл. Конф. молодых специалистов анилино-красочной промышленности, НИИОПиК, М., 1974, стр. 14.
62. Б. А. Трофимов, Г. А. Калабин, А. И. Михалева, Е. Г. Чеботарева, А. С. Атавин, Химия гетероциклических соединений, 1975, 360.
63. В. А. Trofimov, A. I. Mikhaleva, S. E. Korostova, L. N. Balabanova, V Int. Congr. of Heterocyclic Chemistry, Abstracts of Papers, Ljubljana, 1975, A-1, p. 63.
64. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, Р. Н. Нестеренко, А. Н. Васильев, А. С. Нахмансович, М. Г. Воронков, Химия гетероциклических соединений, 1977, 1136.
65. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, А. Н. Васильев, М. В. Сигалов, Там же, 1978, 54.
66. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, Л. Н. Балабанова, А. И. Михалева, Там же, 1978, 489.
67. В. А. Trofimov, A. S. Atavin, A. I. Mikhaleva, G. A. Kalabin, Брит. пат., 1463228 (1975); С. А., 87, 53074 (1977).
68. В. А. Trofimov, A. S. Atavin, A. I. Mikhaleva, G. A. Kalabin, Пат. ФРГ 2543850 (1975); Изобретения за рубежом, 1977, № 7, вып. 24, 155.
69. В. А. Trofimov, A. S. Atavin, A. I. Mikhaleva, G. A. Kalabin, Пат. США 4077975 (1978); Изобретения за рубежом, 1978, № 24, вып. 55, 165.
70. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, Р. Н. Нестеренко, Ж. орг. химии, 14, 1119 (1978).
71. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, Л. Н. Балабанова, Химия гетероциклических соединений, 1975, 1425.
72. А. И. Михалева, Б. А. Трофимов, А. Н. Васильев, Ж. орг. химии, 15, 602 (1979).
73. А. И. Михалева, Б. А. Трофимов, А. Н. Васильев, Химия гетероциклических соединений, 1979, 197.
74. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, Л. Н. Балабанова, А. И. Михалева, Ж. орг. химии, 14, 1733 (1978).
75. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, Л. Н. Балабанова, А. И. Михалева, Там же, 14, 2128 (1978).
76. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, Р. И. Половникова, Р. Н. Нестеренко, Ф. Г. Трофимова, Там же, 14, 2461 (1978).
77. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, Г. А. Калабин, Химия гетероциклических соединений, 1977, 994.
78. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, А. И. Михалева, Л. Н. Балабанова, А. Н. Васильев, М. В. Сигалов, Авт. свид. СССР № 620 486 (1977); Бюлл. изобр., 1978, № 31, стр. 59.
79. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, А. И. Михалева, Л. Н. Балабанова, А. Н. Васильев, М. В. Сигалов, Авт. свид. СССР № 601282 (1976); Бюлл. изобр., 1978, № 13, стр. 79.
80. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, А. С. Атавин, Е. Г. Чеботарева, М. В. Сигалов, Авт. свид. СССР № 518493 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 23, стр. 76.
81. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, А. И. Михалева, Е. Г. Чеботарева, Г. А. Калабин, Авт. свид. СССР № 463666 (1973); Бюлл. изобр., 1975, № 10, стр. 57.
82. А. И. Михалева, Б. А. Трофимов, А. Н. Васильев, см. 21, ч. II, стр. 42.
83. Л. В. Соколянская, А. Н. Волков, Б. А. Трофимов, Ж. орг. химии, 12, 905 (1976).
84. А. Н. Волков, Л. В. Соколянская, Б. А. Трофимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1430.
85. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, Г. А. Калабин, А. С. Атавин, Тезисы докл. IV Всесоюзной конференции по химии и фармакологии индолиновых соединений, Кишинев, «Штиинца», 1975, стр. 24.
86. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, Л. Н. Балабанова, А. Н. Васильев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 690.
87. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, Л. Н. Балабанова, А. Н. Васильев, Г. А. Калабин, А. С. Атавин, см. 20, стр. 281.
88. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, А. Н. Васильев, Л. Н. Балабанова, Химия гетероциклических соединений, 1977, 213.
89. А. И. Михалева, Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, А. Н. Васильев, Л. Н. Балабанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 105.
90. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, А. Н. Васильев, Ж. орг. химии, 12, 1180 (1976).
91. T. Sheradsky, Tetrahedron Letters, 1970, 25.
92. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, А. Н. Васильев, М. В. Сигалов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 687.

93. Б. А. Трофимов, Н. И. Голованова, С. Е. Коростова, А. С. Атавин, Химия гетероциклических соед., 1975, 1225.
94. Б. А. Трофимов, Н. И. Голованова, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, А. Н. Васильев, Л. Н. Балабанова, Там же, 1977, 910.
95. Б. А. Трофимов, Н. И. Голованова, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, А. Н. Васильев, Л. Н. Балабанова, Там же, 1977, 915.
96. Б. А. Трофимов, А. Н. Васильев, М. В. Сигалов, А. И. Михалева, Г. А. Калабин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2639.
97. Б. А. Трофимов, М. В. Сигалов, В. М. Бжезовский, Г. А. Калабин, С. Е. Коростова, А. И. Михалева, Л. Н. Балабанова, Химия гетероциклических соед., 1978, 768.
98. Б. А. Трофимов, Е. Б. Олейникова, Ю. М. Скворцов, А. И. Михалева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2426.
99. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, Л. Н. Балабанова, А. И. Михалева, А. Н. Васильев, Химия гетероциклических соед., 1978, 347.
100. Б. А. Трофимов, М. В. Сигалов, В. М. Бжезовский, Г. А. Калабин, А. И. Михалева, А. Н. Васильев, Там же, 1978, 350.
101. Е. Н. Нелин, А. К. Шейнман, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов, Там же, 1978, 167.
102. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, А. Н. Васильев, Л. Н. Балабанова, М. В. Сигалов, Р. И. Половникова, Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. по химии фторорганических соединений, Одесса, 1978, стр. 131.
103. Б. А. Трофимов, М. В. Сигалов, С. Н. Тандура, Г. А. Калабин, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 1122.
104. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, Л. Н. Собенина, А. Н. Васильев, Л. В. Балащенко, Ж. орг. химии, 15, 2042 (1979).
105. М. В. Сигалов, Б. А. Трофимов, Г. А. Калабин, А. И. Михалева, Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по спектроскопии ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений, Иркутск, 1979, стр. 71.
106. Б. А. Трофимов, В. К. Воронов, А. И. Михалева, Р. И. Половникова, Р. Н. Нестренко, М. В. Сигалов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 2372.
107. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, А. С. Атавин, Е. Г. Чеботарева, Химия гетероциклических соед., 1975, 1427.
108. H. Krikalla, O. Dornheim, Пат. ФРГ 877757 (1953); С. А., 52, 9203 (1958).
109. Сюй Юй-у, С. С. Скороходов, А. А. Ваншеййт, Ж. общ. химии, 33, 2935 (1963).
110. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Е. П. Вяльых, Авт. свид. СССР № 216741 (1964); Бюлл. изобр., 1968, № 15, стр. 37.
111. Б. А. Трофимов, Е. П. Вяльых, С. Ф. Малышева, Ж. орг. химии, 12, 2469 (1976).
112. Б. А. Трофимов, Е. П. Вяльых, С. Ф. Малышева, Авт. свид. СССР № 633856 (1976); Бюлл. изобр., 1978, № 43, стр. 76.
113. Б. А. Трофимов, С. Н. Истомина, С. Ф. Малышева, Е. П. Вяльых, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2402.
114. C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc., 95, 982 (1973).
115. C. A. Brown, A. Gamashita, Там же, 97, 891 (1975).
116. C. A. Brown, A. Gamashita, Chem. Commun., 1976, 959.
117. T. Cuvigny, J. F. Le Borgne, M. Larcheveque, H. Normant, Synthesis, 1976, 237.
118. J. F. Le Borgne, T. Cuvigny, M. Larcheveque, H. Normant, Там же, 1976, 238.
119. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Катализические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, «Наука», М., 1968, стр. 24.
120. C. Gardner, V. Kerrigan, J. D. Rose, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 780.
121. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, Тезисы докл. XII научн. сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей, «Зинатне», Рига, 1971, стр. 102.
122. B. A. Trofimov, S. W. Amosova, Пат. ФРГ 2260434 (1972); Изобретение за рубежом, 1976, № 9, вып. 24, 168; B. A. Trofimov, S. V. Amosova, Пат. США 3887623 (1973); Official Gazette, 935, № 1 (1975).
123. B. A. Trofimov, S. V. Amosova, Брит. пат. 1369280 (1972); С. А., 83, 27563 (1975).
124. С. В. Амосова, Б. А. Трофимов, В. В. Крючков, В. И. Парыгина, Ж. орг. химии, 14, 48 (1978).
125. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, В. В. Крючков, Г. К. Мусорин, В. И. Парыгина, Тезисы докл. XIV научн. сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 149.
126. А. Е. Чичибабин, Ж. русск. физ.-хим. общества, 47, 703 (1915).
127. А. Е. Чичибабин, О. С. Багдасарьянц, Там же, 56, 142 (1925).
128. M. Tomkinson, J. Chem. Soc., 125, 2264 (1924).
129. M. Arnold, Пат. США 2336916 (1943); С. А., 38, 3298 (1944).
130. M. Arnold, Брит. пат. 535583 (1940); С. А., 36, 1338 (1942).
131. А. С. Броун, Ж. прикл. химии, 6, 262 (1933).
132. Д. А. Сибаров, М. А. Ряшенцева, В. Г. Баринов, А. Д. Кокурин, Х. М. Миначев, Там же, 43, 1767 (1970).

133. М. Г. Воронков, Э. Н. Дерягина, С. В. Амосова, М. А. Кузнецова, Б. А. Трофимов, Химия гетероциклических соединений, 1975, 1579.
134. Брит. пат. 444689 (1936); С. А., 30, 5594 (1936).
135. W. Reppe, F. Nicolai, Герм. пат. 625660 (1936); С. А., 30, 5599 (1936).
136. O. P. Strausz, T. Hikida, H. E. Gunning, Canad. J. Chem., 43, 717 (1965).
137. O. B. Helfrich, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 42, 1208 (1920).
138. S. H. Bales, S. A. Nickelson, J. Chem. Soc., 121, 2137 (1922).
139. S. H. Bales, S. A. Nickelson, Там же, 123, 2486 (1923).
140. W. E. Lawson, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 47, 2831 (1925).
141. J. S. H. Davies, A. E. Oxford, J. Chem. Soc., 133, 224 (1931).
142. G. Schrader, Пат. ФРГ 1089749 (1960); С. А., 55, 17500 (1961).
143. L. A. Burrow, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 56, 1720 (1934).
144. W. L. Ruigh, A. E. Erickson, Там же, 61, 915 (1939).
145. M. Guaita, G. Camino, O. Chiantore, Makromol. Chem., 143, 1 (1971).
146. E. Fromm, B. Ungar, Ber., 56, 2286 (1923).
147. T. F. Doumani, Пат. США 2532612 (1950); С. А., 45, 3868 (1951).
148. K. K. Georgieff, A. Dupre, Canad. J. Chem., 37, 1104 (1959).
149. Б. А. Трофимов, Г. А. Калабин, В. В. Крючков, В. В. Кейко, С. В. Амосова, В. М. Бжезовский, В. К. Воронов, Д. Ф. Кушнарев, Л. И. Лавлинская, Химия гетероциклических соединений, 1976, 895.
150. B. A. Trofimov, S. V. Amosova, V. V. Kryuchkov, G. K. Musorin, Abstracts of VII Int. Symp. on Organic Sulphur Chemistry, Hamburg, 1976, p. 120.
151. G. A. Kalabin, B. A. Trofimov, Org. Magn. Res., 11, 429 (1978).
152. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, В. К. Воронов, Авт. свид. СССР № 405898 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 45, стр. 94.
153. B. A. Trofimov, S. V. Amosova, V. V. Kryuchkov, G. A. Kalabin, V. K. Voronov, M. V. Sigalov, Abstracts of VI Int. Symp. on Organic Sulphur Chemistry, Bangor, England, 1974, D 24.
154. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, В. В. Крючков, Г. А. Калабин, В. К. Воронов, М. В. Сигалов, Л. И. Озерова, О. А. Тарасова, Тезисы докл. XIII научн. сессии по химии и технологиям органических соединений серы и сенистых нефтей, «Зиннатне», Рига, 1974, стр. 121.
155. Г. А. Калабин, Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, В. К. Воронов, Химия гетероциклических соединений, 1975, 606.
156. R. K. Wolford, J. Phys. Chem., 68, 3392 (1964).
157. L. Werblan, J. Lesinski, Pol. J. Chem., 52, 1211 (1978).
158. M. Mastroianni, M. Pikal, S. Lindenbaum, J. Phys. Chem., 76, 3050 (1972).
159. А. М. Васильцов, Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, см. ²², стр. 117.
160. B. O. Рейхсфельд, Т. Ю. Гиндорф, С. Вырбанов, Ж. орг. химии, 3, 270 (1967).
161. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, В. В. Крючков, А. М. Васильцов, Авт. свид. СССР, 727640 (1978); Бюлл. изобр., 1980, № 14, стр. 117.
162. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. В. Амосова, М. Г. Воронков, Авт. свид. СССР № 568638 (1973); Бюлл. изобр., 1977, № 30, стр. 55.
163. A. Jonczyk, Angew. Chem., 91, 228 (1979).
164. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. В. Амосова, Ж. орг. химии, 13, 456 (1977).
165. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, А. А. Татаринова, см. ²², часть I, стр. 189.
166. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. В. Амосова, Е. А. Полухина, Авт. свид. СССР № 660974 (1977); Бюлл. изобр., 1979, № 17, стр. 81.
167. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. V. Amosova, См. ¹⁵³, R. C1.
168. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. В. Амосова, Ж. орг. химии, 8, 272 (1972).
169. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. В. Амосова, А. С. Атавин, Авт. свид. СССР № 387982 (1971); Бюлл. изобр., 1974, № 28, стр. 72.
170. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, А. С. Атавин, С. В. Амосова, А. В. Гусаров, Н. И. Казанцева, Г. А. Калабин, Ж. орг. химии, 9, 8 (1973).
171. Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1092.
172. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, А. С. Атавин, Авт. свид. СССР № 417417 (1971); Бюлл. изобр., 1974, № 8, стр. 68.
173. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. В. Амосова, А. С. Атавин, Доклады IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена, Алма-Ата, 1972, т. 1, стр. 544.
174. С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, см. ¹²¹, стр. 322.
175. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. В. Амосова, Ж. орг. химии, 10, 128 (1974).
176. B. A. Trofimov, S. V. Amosova, N. K. Gusarova, M. G. Voronkov, Abstracts of V Symp. on Organic Sulphur Chemistry, Lund, Sweden, 1972, II A, p. 14.
177. Б. А. Трофимов, М. Г. Воронков, в сб. Изучение и использование гетероатомных компонентов сернистых нефтей, «Зиннатне», Рига, 1976, стр. 66.
178. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. В. Амосова, см. ¹⁷³, т. 2, стр. 470.
179. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, О. А. Тарасова, Г. А. Калабин, В. М. Бжезовский, Ж. орг. химии, 10, 1938 (1974).

180. С. В. Амосова, О. А. Тарасова, Б. А. Трофимов, Г. А. Калабин, В. М. Бжезовский, В. Б. Модонов, Ж. орг. химии, 11, 2026 (1975).
181. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, М. В. Иванов, Авт. свид. СССР № 407893 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 47, стр. 81.
182. С. В. Амосова, Н. И. Иванова, Б. А. Трофимов, Л. И. Верещагин, Л. Д. Гаврилов, см. ²¹, стр. 60.
183. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Н. И. Казанцева, О. А. Тарасова, В. В. Крючков, В. В. Носырева, Н. Н. Скатова, см. ¹⁵⁴, стр. 117.
184. М. Г. Воронков, Б. А. Трофимов, С. У. Амосова, Н. И. Казанцева, О. А. Тарасова, В. В. Кругицков, см. ¹⁵³, С5.
185. С. В. Амосова, О. А. Тарасова, М. Я. Хилько, Б. А. Трофимов, Ж. орг. химии, 46, 803 (1976).
186. Б. А. Трофимов, Н. Н. Скатова, С. В. Амосова, А. Г. Трофимова, Авт. свид. СССР № 415258 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 6, стр. 65.
187. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, В. В. Носырева, Ж. орг. химии, 12, 1366 (1976).
188. С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Н. Н. Скатова, О. А. Тарасова, Тезисы докладов II симпозиума по химии и технологии гетероциклических соединений горючих ископаемых, Донецк, 1973, стр. 115.
189. С. В. Амосова, Б. А. Трофимов, Н. Н. Скатова, О. А. Тарасова, А. Г. Трофимова, В. В. Тахистов, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 215, 95 (1974).
190. С. В. Амосова, Н. Н. Скатова, О. А. Тарасова, Б. А. Трофимов, Ж. орг. химии, 15, 2038 (1979).
191. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Г. К. Мусорин, В. В. Крючков, Авт. свид. СССР № 579268 (1975); Бюлл. изобр., 1977, № 41, стр. 84.
192. Б. А. Трофимов, Г. А. Калабин, С. В. Амосова, Г. К. Мусорин, В. В. Кейко, В. В. Крючков, Химия гетероциклических соединений, 1976, 285.
193. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Г. К. Мусорин, Д. Ф. Кушнарев, Г. А. Калабин, Ж. орг. химии, 15, 619 (1979).
194. С. В. Амосова, Б. А. Трофимов, Г. К. Мусорин, М. Г. Воронков, Авт. свид. СССР № 594120 (1976); Бюлл. изобр., 1978, № 7, стр. 102.
195. Б. А. Трофимов, В. Ю. Витковский, Г. К. Мусорин, С. В. Амосова, В. В. Кейко, Ж. общ. химии, 49, 393 (1979).
196. Г. К. Мусорин, Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, В. Ю. Витковский, Г. А. Калабин, Там же, 831.
197. М. Г. Воронков, Б. А. Трофимов, В. В. Кругицков, С. В. Амосова, І. М. Скворцов, А. Н. Volkov, A. G. Malkina, R. Y. Muschij, Пат. ФРГ 2818580 (1978); С. А., 92, 94228 (1980).
198. А. Н. Волков, Р. Н. Кудякова, Б. А. Трофимов, Ж. орг. химии, 15, 1554 (1979).
199. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», М., 1971, стр. 86.

Институт органической химии
СО АН СССР, Иркутск