

УДК 547.379

АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ЭФИРЫ И ИХ АНАЛОГИ

Радченко С. И., Петров А. А.

Рассмотрены новейшие данные по химии ацетиленовых эфиров, сульфидов, селинидов и теллуридов: способы их получения, физические свойства и реакционная способность по отношению к различным реагентам. Показаны основные направления применения этих соединений в тонком органическом синтезе.

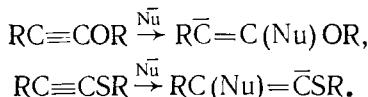
Библиография — 455 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1671
II. Способы получения	1671
III. Физические свойства	1676
IV. Химические свойства	1678

I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие химии ацетиленовых эфиров и их серных, сelenовых и теллуровых аналогов связано с высокой реакционной способностью этих соединений, что делает их незаменимыми синтонами в процессе целенаправленного синтеза многих классов органических соединений. Основы химии ацетиленовых эфиров и сульфидов рассмотрены в исчерпывающем обзоре [1]. Установлено, что региоселективность присоединения электрофильных и нуклеофильных реагентов к ацетиленовым эфирам можно с большой степенью вероятности предсказать на основании представления о существовании сильного $+M$ -эффекта алкоксигруппы. Таким же эффектом определяется ориентация присоединения электрофильных реагентов к ацетиленовым сульфидам. В то же время ориентация присоединения нуклеофильных реагентов к ацетиленовым эфирам и сульфидам различна:



В последующем появилось значительное количество работ по изучению региоселективности присоединения различных реагентов к ацетиленовым халькогенидам, выявлению особенностей в их электронном строении и попыткам прогнозирования региоселективности с позиции концепции строение — реакционная способность. Однако фрагментарный характер имеющихся новых обзоров [2—6] не позволяет оценить состояние проблемы в целом.

Целью настоящего обзора является анализ современного состояния химии ацетиленовых эфиров и их аналогов, а также основных направлений ее развития.

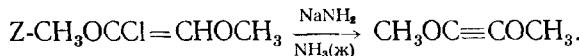
II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

За последние 20 лет были существенно усовершенствованы известные и разработаны новые способы получения ацетиленовых эфиров и их аналогов. Дальнейшее развитие получили следующие общие способы: дегидрогалогенирование галогенсодержащих эфиров и их аналогов, замещение галогена в галогенацетиленовых соединениях, реакции элиминирования меркаптанов и спиртов, изомеризация с перемещением кратных связей, реакции ацетиленидов металлов и этинолятов щелочных металлов [1].

Ацетиленовые эфиры, сульфиды, селениды и их галогенпроизводные получались дегидрогалогенированием различных предельных и этиленовых α, β - и β, β -дигалогенэфиров и их аналогов [7—16].

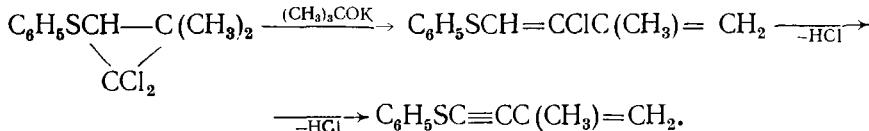
Этоксиэтин особенно удобно получать дегидробромированием 1-этокси-2-бромэтена едким кали в диглиме [17] или петролейном эфире [18, 19].

При дегидрогалогенировании предельных β, β, β -трифтормзамещенных эфиров и сульфидов с помощью литийалкилов происходит удлинение углеводородной цепи [20]. Дегидрогалогенированием литийдиалкилами-нами получены алкилтио(сeleno)инамины $R_2NC \equiv CXR$, $X=S, Se$ [21—23]. При дегидрогалогенировании β, β -дихлорвнилорганилсульфидов с по-мощью меркаптидов калия образуются *bis*-(органилтио)ацетилены [24, 25]. Аналогично построенные *bis*-(алкокси)ацетилены нестабильны; *bis*-(метокси)ацетилен зафиксирован только методом ЯМР-спектроско-пии в пентане при $-40^\circ C$ [26]:

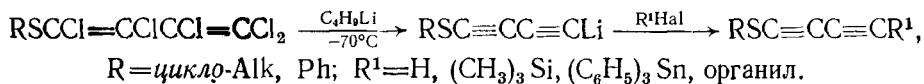


Наиболее стабилен *bis*-(*трет*-бутокси)ацетилен; он может храниться при комнатной температуре несколько дней [27].

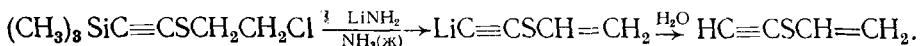
Раскрытием цикла в 1,1-дихлор-2,2-метил-3-фенилтиоклопропане с последующим дегидрохлорированием 1,3-диенового сульфида с 60%-ным выходом синтезирован винилацетиленовый сульфид [28, 29].



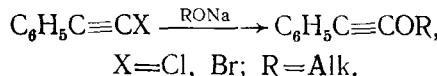
Ряд диацетиленовых сульфидов синтезирован дехлорированием хлор-содержащих 1,3-диеновых или винилацетиленовых сульфидов [30].



Разработан метод синтеза этинилэтенилсульфида [31]:



Фенилацетиленовые эфиры получены с небольшим выходом из фенилацетиленилгалогенидов при действии алкоголятов [32, 33].

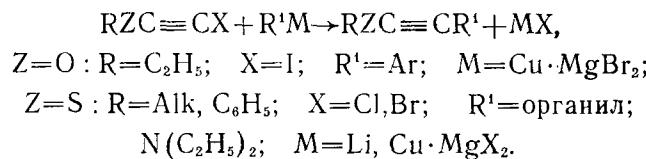


В результате изучения нуклеофильного замещения хлора в *трет*-бутилхлорацетилене тиофенолят-ионом предложен механизм процесса, включающий стадии присоединения, β -элиминирования и образования сульфениевого иона [34, 35]. Константы скоростей замещения галогена [36] коррелируют со стерическими константами алкилтиогрупп σ_{sr} Чартона [37].

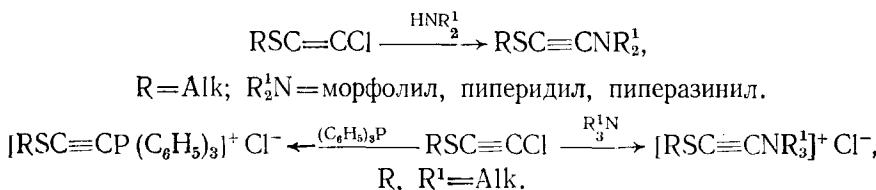
Замещенные ацетиленовые эфиры [38, 39], сульфиды [38, 41], селениды [40, 41] и винилацетиленовые сульфиды [42, 43] получены из со-ответствующих ацетиленовых галогенидов аналогичным способом.

Разработан двустадийный метод синтеза терминальных ацетилено-вых сульфидов, основанный на реакции диметил(хлорэтинил)карбинала с тиолятами щелочных металлов с последующим расщеплением обра-зующегося диметил(органилтиоэтинил)карбинала нагреванием с едким кали [3, 44—46]. Аналогично, но с малым выходом получены терми-нальные ацетиленовые эфиры [47, 48].

Галогенсодержащие ацетиленовые эфиры и сульфиды вступают в реакцию нуклеофильного замещения галогена при действии металлоорганических соединений [3, 24, 49—51].



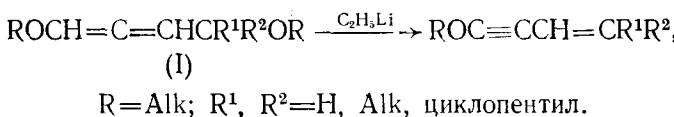
Хлорэтинилорганилсульфиды с меркаптоэтанолом в присутствии едкого кали образуют *бис*-(органилтио)ацетилены [52]. Со вторичными аминами получены органилтиоинамины [14, 53, 54], а с третичными аминами и фосфинами — аммониевые и фосфониевые соли [14, 15, 55].



Триалкилфосфиты реагируют с хлорэтинилорганилсульфидами по схеме перегруппировки Арбузова с образованием органилтиоэтинилфосфонатов [15, 56].



1,4-Отщепление меркаптана от 1,4-диалкил- или 1,4-дифенилтио-2-бутинов действием алкоголята калия в жидким аммиаке по известной методике [1] привело с высокими выходами к винилацетиленовым сульфидам [57]. При попытке синтеза аналогичным способом винилацетиленового эфира из 1,4-диалкокси-2-бутина были получены этинилвинилиловый или бутатриеновый эфиры [58]. Винилацетиленовые эфиры синтезированы действием литийэтила на соединение (I) [59].

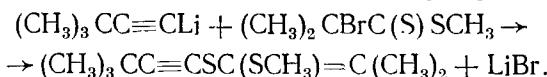


Изомеризацией 1-*трет*-бутилтио-2,3-бутадиена в присутствии этилата натрия в спирте получена смесь ацетиленового и 1,3-диенового сульфидов [60]. Изучением кинетики изомеризации пропаргиловых селенидов в метилацетиленовые установлена карбанионная природа промежуточных соединений [61].

Изомеризацию алленовых сульфидов в ацетиленовые могут вызывать каталитические количества амина при нагревании [62]. В процессе получения пропаргиловых сульфидов часто наблюдается их изомеризация в алленовые и ацетиленовые сульфиды [63].

Широкое применение в качестве исходных веществ для синтеза ацетиленовых сульфидов и их аналогов нашли ацетилениды металлов. Кипячением фенилацетиленида меди с 1-тиоциано-4,6,8-триметилазуленом в ДМФА получен ацетиленовый сульфид [64]. Реагент Иоцича реагирует с арилсульфенилхлоридами, образуя ацетиленовые сульфиды [65]. Реакцией ацетиленида серебра [66] или лития [67] с фенилселенилбромидом получены ацетиленовые селениды. Действием арилтетрелуренилгалогенидов на ацетилениды металлов синтезированы арилацетиленителлуриды [68, 69].

Реакция ацетиленида лития с эфиром α -бромдитиоизомасляной кислоты приводит к образованию ацетиленового сульфода [70].

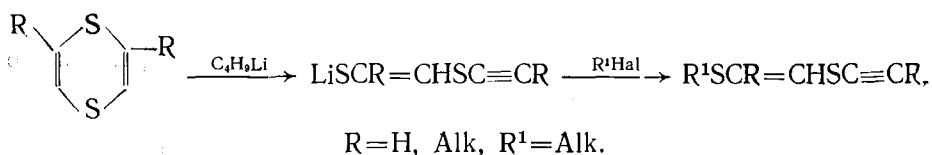


Первые [1] и ряд последующих попыток синтеза ацетиленовых эфиров из алкилэтинолята лития [71] или ацетиленового дитиолята калия [72, 73] действием на них алкилгалогенидов оказались безуспешными. Однако реакция алкилэтинолята лития с триалкилсилихлоридом [74] или диэтилхлорфосфитом [75] приводит к образованию соответствующих ацетиленовых эфиров.

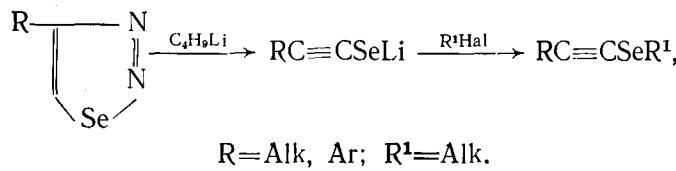
Наиболее простым способом получения ацетиленовых сульфидов и их аналогов стала реакция ацетиленида металла с элементом с последующим алкилированием тиолята металла [1]. Методы получения ацетиленовых тиолятов щелочных металлов приведены в обзорах [76, 77], использование их для синтеза ацетиленовых сульфидов и их аналогов дано в монографии [78]. Ряд ацетиленовых сульфидов [3, 79—84], сelenидов и теллуридов [41, 69, 85—87] получен этим методом.

Диалкилтиосульфонаты как алкилирующие реагенты использованы для получения несимметричных *бис*-(алкилтио)ацетиленов [88]. Особенno многопланово как реагент для синтеза ацетиленовых сульфидов использован ацетиленовый тиолят лития [89—98].

Ацетиленовые сульфиды получены также действием литийбутила на 1,4-дитиины [99].



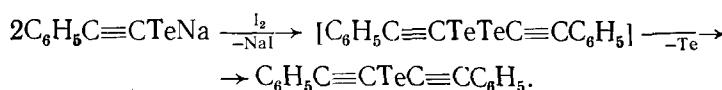
Ацетиленовые селеноляты лития получают действием литийбутила на замещенные селенодиазолы [100].



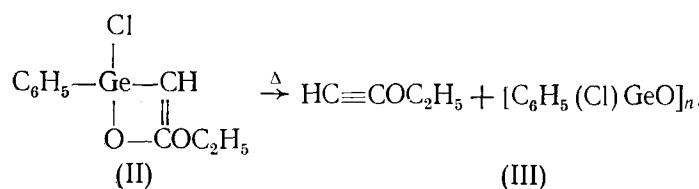
Ацетиленовые тиоляты (селеноляты, теллуроляты) щелочных металлов, являясь амбидентными анионами, кроме реакции нуклеофильного замещения металла вступают в реакции 1,3-анионного циклоприсоединения и нуклеофильного присоединения по тройной связи [100, 101]. Поэтому ацетиленовые селениды [100, 102, 103] и теллуриды [100] часто образуются в смеси с гетероциклическими соединениями.

Ацетиленовые селеноляты калия при реакции с эпихлоргидрином замещают атом хлора или расщепляют эпоксидный цикл [104].

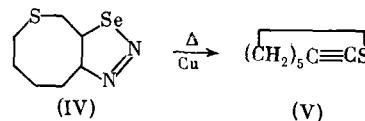
Окислением фенилацетиленового теллуролята натрия иодом получен ацетиленовый теллурид [105].



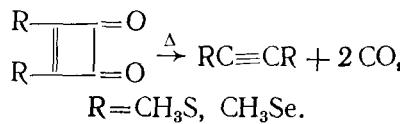
Новым направлением в методах получения ацетиленовых эфиров и их аналогов является термосинтез. Так, разложением нестабильного соединения (II) с 25—30%-ным выходом получен этоксиэтин и гермоксан (III) [106].



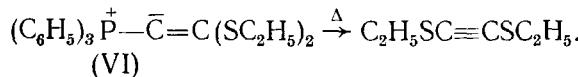
Нагреванием соединения (IV) в присутствии меди впервые получен с 15%-ным выходом 1-тиа-2-циклооктин (V) [107].



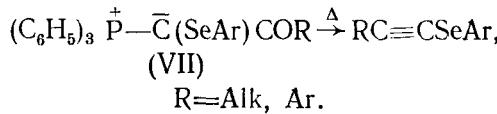
Термическим разложением 3,4-бис-(метилтио)- или 3,4-бис-(метилселено)цикlobутен-1,2-дионов получены ацетилены [108].



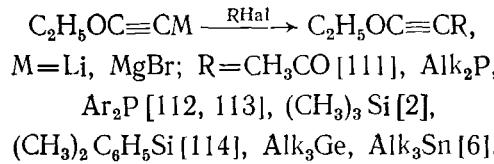
бис-(Этилтио)ацетилен получен термолизом фосфорилида (VI) с 53%-ным выходом [109].



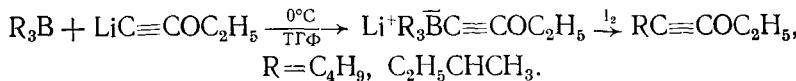
Термолизом фосфорилидов (VII) получены интернальные ацетиленовые селениды [110].



Терминальные ацетиленовые эфиры и сульфиды могут быть легко превращены в интернальные реакцией замещения терминального атома водорода металлами. Так, из металлизированного этоксиэтана получены различные его элементосодержащие и функциональные производные.



Действием триалкилборана на этоксиацетиленид лития получен этоксиэтинилборанат лития, при обработке которого иодом синтезированы интернальные ацетиленовые эфиры с выходами 30–58% [115, 116].

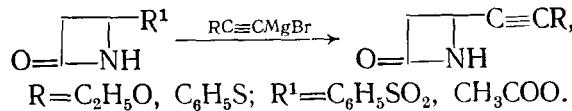


Взаимодействием этоксиацетиленида лития с окисью этилена или пропилена впервые получены винилацетиленовые эфиры [117].

Реакция диалкиламинотриалкилстаннанов с этоксиэтеном является удобным методом синтеза оловосодержащих ацетиленовых эфиров [6].

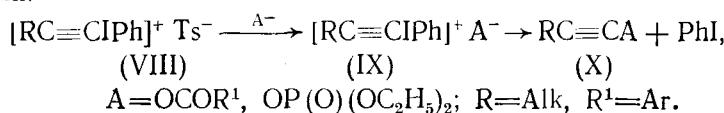
Фосфорсодержащие ацетиленовые сульфиды получены из метилтио-ацетиленового реагента Иоичи и хлорангидридов фосфиновых кислот [118].

Реакция этокси- или фенилтиоэтинилмагнийбромида с 4-фенилсульфонил- или ацетоксиазетидином использована для получения гетероциклического ацетиленового эфира и сульфида [119].



Ионообменной реакцией на ионите, насыщенном анионом (A^-), из иодониевых солей (VIII) впервые получены алкинилкарбоксилаты и ал-

кинилфосфаты (X) [75]. Соединения (IX), $A=OP(O)(OC_2H_5)_2$, в отличие от (IX), $A=OCOR^1$, являются стабильными кристаллическими веществами.



III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электронное строение ацетиленовых эфиров и их аналогов изучалось различными физическими методами. Ранее опубликованные работы по анализу дипольных моментов (д. м.) ацетиленовых сульфидов и эфиров не давали однозначного представления о направлении поляризации тройной связи в системе $-C\equiv C-S-$ [1].

В новых работах в результате изучения д. м. фенилацетиленовых сульфидов и их аналогов $n-YC_6H_4XC\equiv CR$ ($R=H, C_6H_5; X=S, Se, Te; Y=H, CH_3, Cl, Br, CH_3O, NO_2$) выявлена зависимость направления поляризации тройной связи от характера заместителей у гетероатома и у тройной связи [120—130]. Показано, что в случае электронодонорных заместителей атомы серы, селена и теллура выступают в качестве π -доноров по отношению к тройной связи, что приводит к повышению порядка связи $X-C_{sp}$. Характер поляризации тройной связи в данном случае одинаков: $-XC^{6+}\equiv C^6-$. Электроноакцепторный заместитель ($Y=NO_2$) меняет направление поляризации тройной связи на противоположное. Установлено наличие прямого сопряжения в группе $-XC\equiv C-C_6H_4Y$ с варьируемым заместителем (Y) через фениленовое кольцо с инверсией направления смещения электронной плотности на тройной связи при переходе от $Y=CH_3O$ к $Y=NO_2$.

Зависимость величин д. м. ацетиленовых сульфидов от индукционных констант ацетиленовых [81] и алкильных радикалов у гетероатомов [131] подтверждает высокую чувствительность системы $-C\equiv CX-$ к влиянию заместителей.

Влияние гетероатомов VI А группы у тройной связи на величины экранирования углеродных атомов четко проявляется в спектрах ЯМР ^{13}C . Инверсия относительного экранирования α - и β -углеродных атомов тройной связи при переходе от эфиров к сульфидам принята в качестве доказательства проявления алкилтиогруппой $-M$ -эффекта в отличие от алcoxигруппы [132, 133]. Экранирование α - и дезэкранирование β -углеродных атомов возрастает линейно с уменьшением электроотрицательности гетероатомов в ряду ацетиленовых халькогенидов [134, 135].

Корреляционным анализом спектров ЯМР ^{13}C ацетиленовых соединений установлена аддитивность вкладов заместителей в величины химических сдвигов углеродных атомов тройной связи. Эффекты заместителей являются линейной комбинацией их индукционных, резонансных и стерических констант [136, 137].

Изучение спектров ЯМР этоксиэтана [138], кремний-, германий- и оловосодержащих ацетиленовых эфиров [139—141] и сульфидов [142] показало, что алcoxигруппа является эффективным p -донором по отношению к тройной связи, а алкилтиогруппа — слабым p -акцептором [143]. Однако дезэкранирование атома теллура в 1-метилтетиуро-3-бутил-1-ине по сравнению с диметилтетиуридом, установленное по спектрам ЯМР ^{125}Te [144], может быть следствием слабого электронодонорного эффекта метилтетиурогруппы по отношению к тройной связи.

Измерены КССВ $^{77}Se-^{13}C$ ацетиленовых селенидов и изучено влияние среды на экранирование атомов ^{77}Se [145—147].

Углеродные атомы тройной связи в бис-(этилтио)ацетилене дезэкранированы по сравнению с терминалными ацетиленовыми сульфидами [148].

Предложено уравнение, позволяющее упростить отнесение сигналов углеродных атомов тройной связи в ацетиленовых сульфидах и их аналогах [149].

Интенсивность полосы тройной связи в спектре КР *трет*-бутилтиоэтена примерно в два раза выше, чем в бутилацетилене, что свидетельствует о существовании эффекта сопряжения тройной связи с алкилтиогруппой [150, 151]. Частоты валентных колебаний тройной связи в спектрах КР фенилацетиленовых сульфидов и их аналогов, $\text{CH}_3\text{XC}\equiv\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ и $n\text{-YC}_6\text{H}_5\text{XC}\equiv\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ($\text{X}=\text{S, Se, Te}$; $\text{Y}=\text{H, CH}_3, \text{CH}_3\text{O, F, Cl, Br, NO}_2$) снижаются в ряду $\text{S}>\text{Se}>\text{Te}$, а их интегральные интенсивности увеличиваются. Сделан вывод об участии атомов серы и селена в передаче сопряжения через тройную связь. В отношении теллуридов отчетливого проявления этого эффекта не обнаружено [126, 152].

Интенсивность полос поглощения тройной связи в ИК-спектрах этокси- и этилтиоэтинов определяется резонансным взаимодействием с заместителем. Показано, что атом серы в молекулах метилтиофенилэтена и 1-этилтио-3,3-диметил-1-бутина находится в сопряжении с обеими π -связями ацетиленового фрагмента [153]. Интегральные интенсивности тройной связи этокси- и феноксиэтинов не коррелируют с индукционными константами заместителей [154].

Рассчитаны силовые постоянные связей в молекулах метоксиэтена и trimetilsilylметоксиэтена [155, 156]. Сделано отнесение полос поглощения в ИК-спектре метилтиоэтена [151].

Комплексное изучение спектров ИК, УФ и ЯМР кремний-, германий- и оловосодержащих ацетиленовых эфиров и сульфидов показало наличие взаимодействия через тройную связь [143, 157]. Установлено, что интенсивность полос поглощения тройной связи в ИК-спектрах структуроподобных германий- и оловосодержащих соединений зависит от индукционного эффекта заместителей. В случае кремнийсодержащих соединений добавляется влияние специфического взаимодействия атома кремния с тройной связью.

Рассмотрена возможность приближенного квантовохимического подхода для описания поведения частот валентных колебаний связи $\text{C}_{sp}-\text{H}$ в метоксиэтине [158].

В УФ-спектрах винил- и фенилацетиленовых сульфидов и их аналогов кроме полос поглощения, отнесенных к $\pi\rightarrow\pi^*$ -электронному переходу, присутствует полоса, отнесенная к $n\rightarrow\pi^*$ -переходу, наиболее выраженная у теллуридов [126, 159–161]. Анализ УФ-спектров свидетельствует об увеличении взаимодействия гетероатомов с тройной связью в электронновозбужденном состоянии в направлении: $\text{Te}<\text{Se}<\text{S}$, противоположном изменению в основном состоянии. Это взаимодействие можно связать с изменением потенциалов ионизации, которые уменьшаются при переходе к теллуридам, что способствует переносу заряда на тройную связь в возбужденном состоянии. Потенциалы ионизации ацетиленовых сульфидов получены при изучении масс-спектров [162, 163]; сульфидов и селенидов — методом фотоэлектронной ионизации [108, 164]. Методом МПДП рассчитаны потенциалы ионизации *бис*-(метилтио)ацетиlena [165].

Получены фотоэлектронные спектры 1-этокси-3-бутен-1-ина [166] и ацетиленовых сульфидов [167]. Зафиксированы радикалы в процессе лазерной фотоионизации дейтерийсодержащего *бис*-(метилтио)ацетиlena [168] и катион-радикал в процессе радиационной ионизации метоксиэтена [169].

Уменьшение длины связи $\text{C}_{sp}-\text{X}$ в метоксиэтине [170, 171], этоксиэтине [172], метил- [173] и этилтиоэтинах [174], установленное методом микроволновой спектроскопии, может быть следствием эффекта ρ, π -сопряжения. Потенциальная энергия внутреннего вращения метилтиогруппы в метилтиоэтине выше, чем метоксигруппы в метоксиэтине [175], что не находит пока удовлетворительного объяснения. Микроволновой спектр этоксиэтина использован в программе ЭВМ для идентификации радиоспектров молекулярных облаков в космосе [176].

Методом газовой электронографии установлено, что молекула *бис*-(метилтио)ацетиlena существует преимущественно в виде конформера с двугранным углом $\text{CSSC}=86^\circ$ [148].

На основании изучения рентгеновских флуоресцентных *K*-спектров серы в арил- и пентафторменилацетиленовых сульфидах установлена значительная заселенность *d*-орбиталей атома серы при сохранении эффекта *p,π*-сопряжения [65].

Квантовохимическими методами рассчитаны энергии образования метокси- и метилтиоэтинов [177], геометрические параметры метоксиэтинов [178], распределение электронной плотности [179] и энергия стабилизации [180, 181].

Таким образом, тройная связь в ацетиленовых сульфидах и их аналогах отличается от таковой в ацетиленовых эфирах повышенной чувствительностью к влиянию заместителей, связанной с возможностью проявления гетероатомами эффекта *d,π*-взаимодействия.

Различия в электронном строении ацетиленовых эфиров и их аналогов проявляются в большей кислотности терминальных ацетиленовых сульфидов по сравнению с эфирами и ацетиленовыми углеводородами [150, 182]. Установлена линейная зависимость между кинетической и термодинамической СН-кислотностью ацетиленовых эфиров или сульфидов [183]. Методом ЯМР ^{19}F и ^1H изучено состояние обменного равновесия в системе этоксиэтин — *n*-фторфенилэтинилциклогексилртуть [184]. Квантовохимическим методом рассчитана энергия стабилизации метоксиэтинов в реакции обмена метоксигруппы на метильную группу [185].

Методом ИК-спектроскопии изучено образование водородных связей в ароксиацетиленах [186]. Показано, что основность этоксиэтина при взаимодействии с фенолом зависит от индукционного эффекта этоксигруппы [187]. Энергия водородной связи винилацетиленовых сульфидов, селенидов и теллуридов с фенолом увеличивается при переходе к теллуридам [188] симбатно энергии электронновозбужденного состояния молекул. Центром локализации Н-связи с фенолом в молекулах кремний-, германий- и оловосодержащих ацетиленовых эфиров и сульфидов являются атомы кислорода или серы [157].

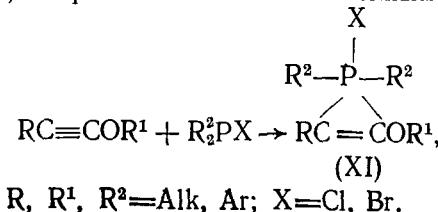
Антибатность изменения электронного строения молекул в ряду ацетиленовых эфиров и их аналогов способности их к возмущающему действию реагентов проявляется в особенностях региоселективности присоединения реагентов по тройной связи ацетиленовых сульфидов.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

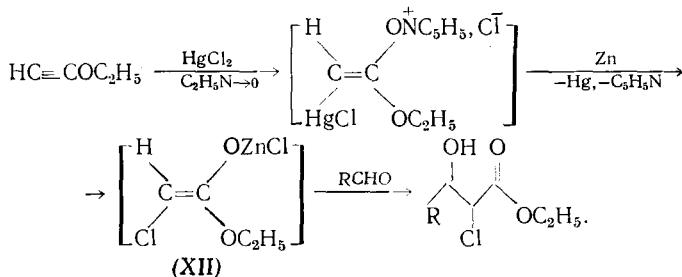
1. Присоединение электрофильных реагентов

Ранее было установлено, что присоединение электрофильных реагентов к ацетиленовым эфирам и сульфидам происходит с фиксацией электрофильной части реагента у β -углеродного атома тройной связи [1]. Присоединение пятихлористого фосфора, тригалогенидов фосфора, диалкилгалогенфосфинов, диалкилгалогенфосфитов, хлорида ртути, тетрахлоридов элементов IV группы и триалкилстанилхлорида к ацетиленовым эфирам протекает в соответствии с этим правилом [2, 6, 189—195]. Несимметричные *bis*-(алкилтио)- и *bis*-(арилтио)ацетилены образуют с пятихлористым фосфором равные количества региоизомеров [196, 197]. Ацетиленовые сульфиды реагируют с трибромидом фосфора аналогично эфирам [198]. Реакция 1-этокси-3-метил-3-трит-бутил-1-пропин-3-ола с треххлористым фосфором в присутствии пиридина приводит к образованию этилового эфира 2-дихлорфосфино-3,4,4-трити-2-пентеновой кислоты [199].

В отсутствие катализатора из диалкил- и диарилгалогенфосфинов с интернальными ацетиленовыми эфирами образуются новые представители фосфиренов (XI) с практическими количественными выходами [200].

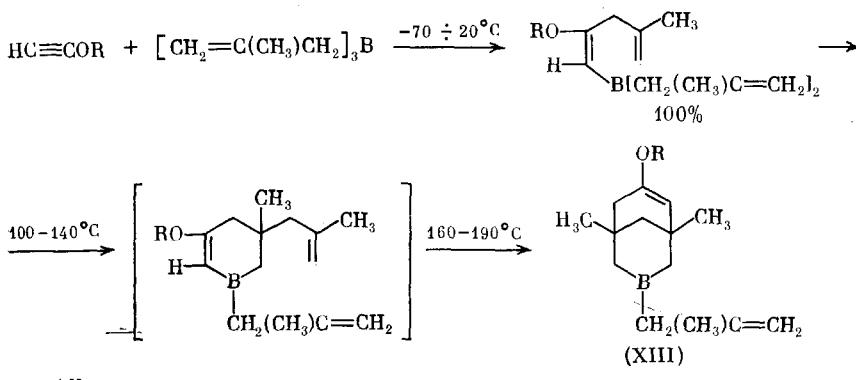


Последовательная обработка этоксиэтана хлоридом ртути, N-окисью пиридина и цинковой пылью приводит к получению енолята (XII), который реагирует с альдегидами, образуя α -хлор- β -гидроксиэфиры [201].



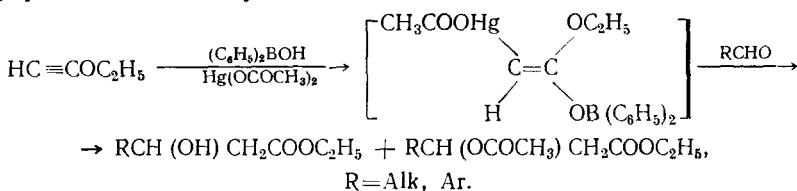
Триэтилсилен реагирует с феноксиэтином в присутствии модифицированного катализатора Спайера преимущественно с фиксацией триэтилсilyльной группы у β -углеродного атома тройной связи [202]. Триэтилгерман в подобных условиях реагирует с 90%-ной региоселективностью по тройной связи с образованием смеси Z- и E-изомеров (1:1) [203].

Борсодержащие реагенты, формально отнесенные нами к электрофильным, присоединяются к терминальным ацетиленовым эфирам с фиксацией атома бора у β -углеродного атома тройной связи и образованием этиленовых боранов. Так, гидроборирование этоксиэтана [204, 205] приводит к получению три-(транс-2-этоксиэтенил)борана. Ориентация присоединения диалкил- и триорганилборанов к этоксиэтину аналогична [204—209]. Стереоселективность присоединения диалкилборанов к ацетиленовым селенидам с последующим ацидозом интермедиата использована для синтеза Z-этиленовых селенидов [110, 210, 211]. Таким же методом получен Z- β -триметилсилилвиниловый эфир [212]. Аллилборирование алкоксиацетиленов происходит стереоселективно как цис-присоединение [213—215]. Нагревание продукта присоединения приводит к аллильной перегруппировке с образованием бициклического борана (XIII).

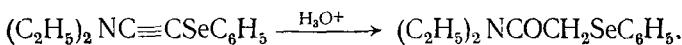


Использование продуктов присоединения аллилборанов к ацетиленовым эфирам в качестве синтонов положено в основу метода получения других непредельных соединений. Так, алкоголизом продукта присоединения аллилдиалкилборана к ацетиленовым эфирам [216] синтезированы 2-алкокси-1,4-пентадиены [217]. Присоединением триаллилборана к этоксиэтину с последующей обработкой продукта триэтилалюминием синтезирован 1,4-пентенин [218]. Региоселективность присоединения системы диалкилборилметилциклогекс-1 — диалкилборил-2-метиленциклогобутан к этоксиэтину аналогична региоселективности присоединения аллилборанов [207].

Этоксиэтин реагирует с альдегидами в присутствии дифенилборной кислоты и ацетата ртути с образованием примерно равных количеств β -гидрокси- и β -ацетоксиэфиров [219]. Первоначально, по-видимому, происходит сопряженное присоединение дифенилборной кислоты и ацетата ртути к этоксиэтину.



Продолжено изучение механизма [3] и региоселективности реакции гидратации интернальных ацетиленовых эфиров и их аналогов. Так, гидратация диэтиламинофенилселеноэтана приводит к образованию диэтиламина 2-фенилселеноуксусной кислоты [23].

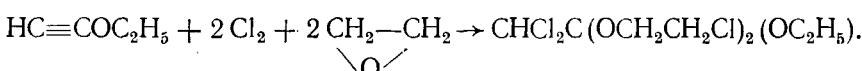


Направление гидратации 1-метокси-4,4-дихлор-1-бутин-3-она [220] и 1-алкилселено-3-бутен-1-ионов [85] аналогично известной реакции гидратации ацетиленовых эфиров [1].

Продукт присоединения двух молекул спирта к этоксиэтину может быть использован в качестве пластификатора твердых полимеров [221]. Фенолы реагируют с этоксиэтином региоспецифично с образованием α -ароксивиниловых эфиров [222].

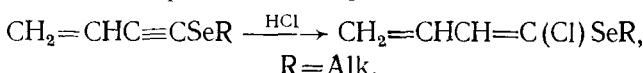
Бромирование этокси- [223] и феноксиэтинов [224] приводит к образованию ди- и тетрабромидов. Галогенирование винилацетиленовых сульфидов и селенидов происходит преимущественно по тройной связи [225, 226]. Бромированием 1-метилтетралено-3-бутен-1-ина получен тетрабромид в результате присоединения брома по двойной связи и атому теллура [227].

При совместном хлорировании этоксиэтина и окиси этилена получен хлорсодержащий ортоэфир [228].



Взаимодействие ацетиленовых эфиров с монохлорпентафторидом серы протекает с замещением аллоксигруппы и образованием 1-пентафтортио-2,2-дифторэтена [229].

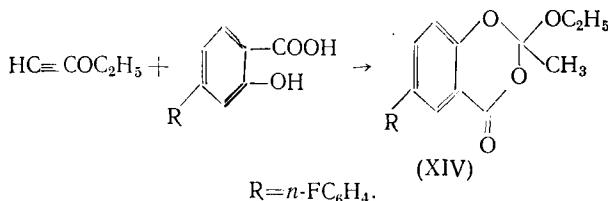
Гидрогалогенирование замещенных ацетиленовых эфиров [230] и сульфидов [118] региоселективно [1] и протекает по правилу *транс*-присоединения. Гидрохлорирование *бис*-(алкилтио)- и *бис*-(алкилселено)-ацетиленов протекает преимущественно как *транс*-присоединение с 80%-ной региоселективностью для несимметричных *бис*-(алкилтио)ацетиленов [231]. Винилацетиленовые селениды присоединяют хлористый водород селективно по тройной связи [232].



В винилацетиленовых теллуридах при действии хлористого водорода расщепляется связь ацетиленового углеродного атома с теллуром [232]. В результате гидрохлорирования диацетиленового сульфида [233] и селенида [234] получены только 1,3-диеновые продукты присоединения двух молекул хлористого водорода $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CClXCH}_3$, $\text{X}=\text{S, Se}$. На основании расчетов методом ППДП/2 энергии возмущения реакции гидрохлорирования винилацетиленовых сульфидов и селенидов в неионизирующем растворителе сделан вывод об орбитальном контроле реакции [234].

Ориентация присоединения карбоновых кислот к ацетиленовым эфирам [224, 235—239] обычная [1]. Из триметилсилэтилэтина с карбоновыми кислотами образуются ангидриды кислот [240].

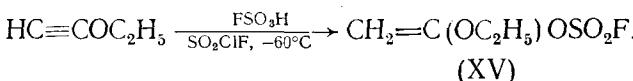
Этоксиэтин и 5-(4-фторфенил)салициловая кислота реагируют с образованиемベンзодиоксана (XIV), обладающего свойствами анальгетика [241].



Некоторые продукты присоединения карбоновых кислот обладают хемолюминесценцией [239, 242] или могут быть рекомендованы в качестве УФ-стабилизаторов полимеров [238].

Алкансульфокислоты в виде пиридиниевой соли присоединяются к этоксиэтину с обычной ориентацией кислотного остатка [243].

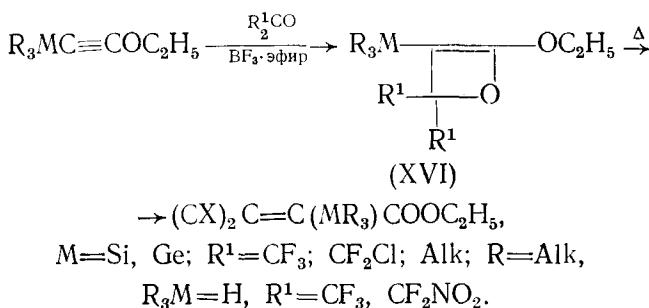
Фторсульфоновая кислота присоединяется к этоксиэтину региоспецифично с образованием соединения (XV) [244].



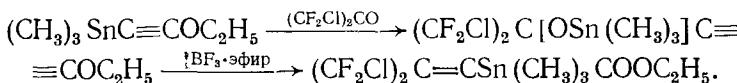
Подобно аналогичным ацетиленовым эфирам ацетиленовые сульфины [3], винилацетиленовые сульфины [245], селениды [246] и теллуриды [188] присоединяют карбоновые кислоты хемоселективно по тройной связи с обычной ориентацией кислотного остатка. При кипячении в уксусной кислоте 1-метилтетрало-3-бутен-1-ин протодеметаллируется с образованием винилацетилена. *бис*-(Алкилтио)ацетилены с карбоновыми кислотами образуют преимущественно *E*-изомеры этиленовых сульфидов [247].

Метилсульфенилхлорид присоединяется к винилацетиленовым сульфидам по тройной связи с образованием 1-хлор-2-метилтиобутадиенилсульфидов [248].

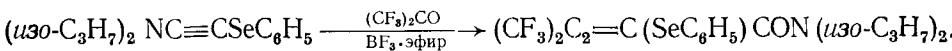
Одним из методов синтеза эфиров α , β -непредельных кислот является реакция ацетиленовых эфиров с карбонильными соединениями в присутствии эфирата трехфтористого бора [249—252]. Иногда образуются замещенные оксетены (XVI), которые при нагревании изомеризуются.



Триметилстанилэтоксиэтин в отсутствие катализатора присоединяется к кетонам, причем продукт присоединения при добавлении катализатора изомеризуется в α -станинилированный акрилат [250].

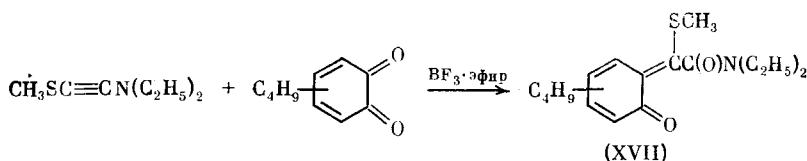


Реакция фенилселенодиизопропиламиноэтана с перфторацетоном приводит к получению амида α , β -непредельной кислоты [23].

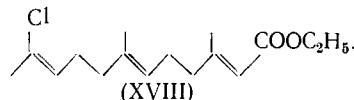


Фосген [253] и ацетилхлорид [254] присоединяются к интернальным ацетиленовым эфирам с образованием α -хлорвиниловых эфиров.

Метилтиодиэтиламиноэтил образует с замещенным *o*-хиноном соединение (XVII) [51].

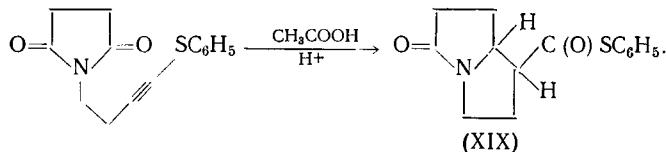


Этоксиэтин использован в синтезе α , β -непредельных сложных эфиров [255—257], среди которых соединения типа (XVIII) являются ювенально-гормональными инсектицидами [258].

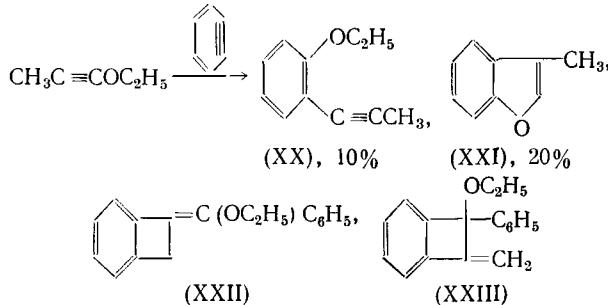


Терминальные ацетиленовые сульфиды в реакции с тиофенальдегидами образуют сложные эфиры α , β -непредельных тиокислот [259].

Внутримолекулярное присоединение карбонильной группы к тройной связи ацетиленового сульфида в кислотной среде приводит к образованию соединения (XIX) [260].



Дегидробензол легко реагирует с 1-этокси-1-пропином [261], так же как с этоксиэтином [1], образуя смесь продуктов (XX)–(XXIII).



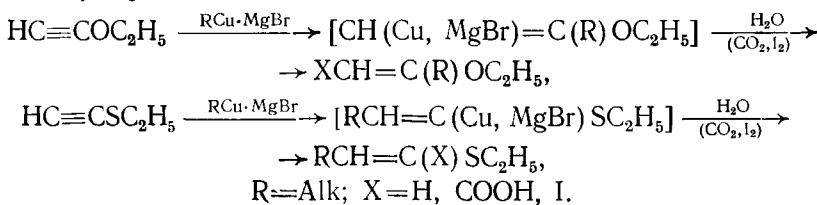
Основным продуктом в реакции дегидробензола с этилтиоэтином является бензтиофен [261].

2. Присоединение нуклеофильных реагентов

Установленную ранее различную ориентацию присоединения нуклеофильных реагентов к ацетиленовым эфирам и сульфидам обычно интерпретируют с позиций концепции мезомерной стабилизации криптоанионов атомом серы [1]. Новым направлением в исследовании электрофильной активности тройной связи ацетиленовых эфиров и сульфидов является изучение присоединения металлических и фосфорорганических реагентов.

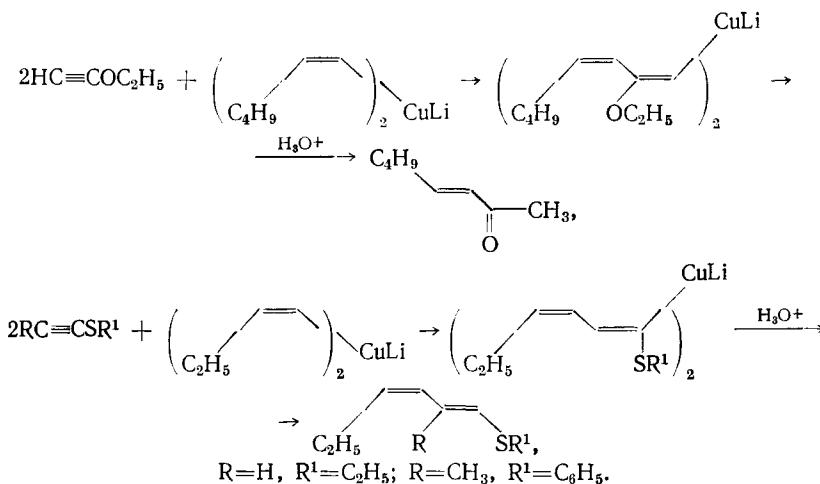
Высокая регио- и стереоселективность присоединения металлоорганических реагентов к ацетиленовым эфирам и сульфидам позволяет получать этиленовые эфиры и сульфиды заданного строения. Так, смешанные медьмагний(литий) органические соединения и реагенты Гриньяра присоединяются к ацетиленовым эфирам и сульфидам с ориентацией

органического радикала, характерной для нуклеофильных реагентов [3, 262–264]. Гидролиз интермедиатов, обработка углекислым газом или иодом приводят к образованию *цис*-изомеров замещенных виниловых эфиров и сульфидов.

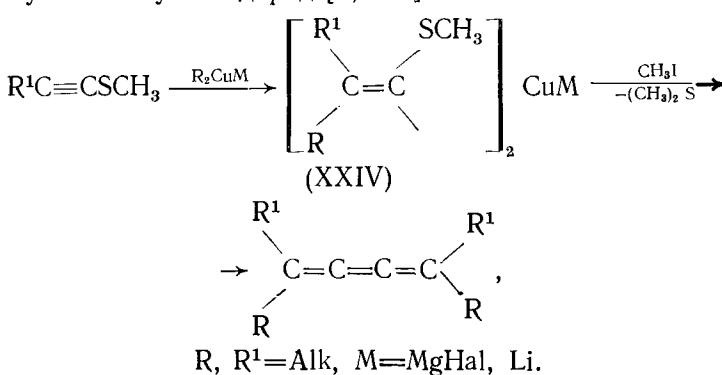


Фенилмагнийбромид присоединяется к 1-метилтио-1,3-гексадиину в присутствии ионов Ni^{2+} хемоселективно по тройной связи у атома серы с фиксацией фенильного радикала у α -углеродного атома и образованием преимущественно *E*-этинилвинильного сульфида [265].

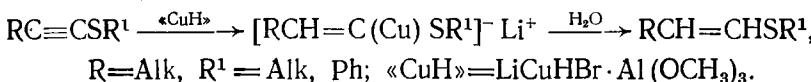
Реакцией этиленового купрата лития с этоксиэтином получен этиленовый кетон [266]. Из ацетиленовых сульфидов в аналогичных условиях получены 1,3-диеновые сульфиды.



Метилирование интермедиата (XXIV) иодистым метилом приводит к отщеплению метилтиогруппы и образованию винилидена, превращающегося в кумуленовый углеводород [3, 267].

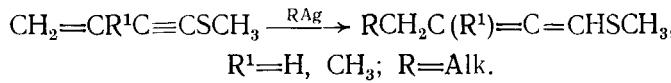


Медьалюминийгидридный комплекс присоединяется к ацетиленовым сульфидам регио- и стереоселективно; после гидролиза образуются *Z*-этиленовые сульфиды [268].

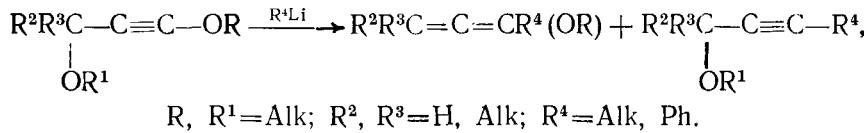


В отсутствие ионов меди с литийтриметоксиалюминогидридом образуется смесь региоизомеров *E*-этиленовых сульфидов [269].

1,4-Присоединение алкилсеребра к винилацетиленовым сульфидам приводит после гидролиза к алленовым сульфидам [270].



Литийалкилы присоединяются к ацетиленовым эфирам с образованием алленовых и ацетиленовых эфиров, соотношение которых зависит от строения литийалкила, ацетиленового эфира и растворителя [271].



Хемоселективное присоединение литийалкилов по двойной связи винилацетиленовых сульфидов является удобным способом получения алленовых сульфидов [272—274]. Амбидентность интермедиата в этой реакции позволяет получать алкилтиоэтинилкарбинолы при окислении интермедиата кислородом [275] или кремнийсодержащие ацетиленовые сульфиды при обработке триметилхлорсиланом [276].

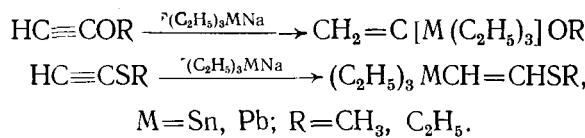
Связь ацетиленовый углеродный атом—селен в ацетиленовых селенидах легко расщепляется действием литийалкила [110]. При реакции фенилтеллуроэтина с литийбутилом параллельно расщепляется связь ацетиленовый углеродный атом—теллур и замещается ацетиленовый атом водорода [68].

Синтетические возможности реакций металлоорганических соединений с винилацетиленовыми сульфидами рассмотрены в обзоре [277].

При действии литийалкилов на алкилдиацетиленовые сульфиды замещаются алкилиогруппы и образуются диацетиленовые углеводороды [233].

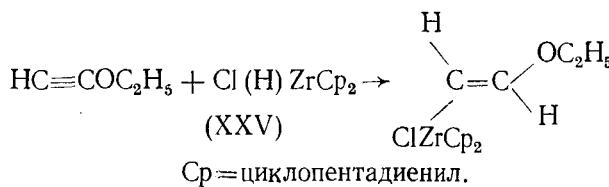
Реакция винилацетиленовых сульфидов, селенидов и теллуридов с литием в жидким аммиаке приводит к замещению алкильной группы в сульфидах и алкилгетерогруппы в селенидах и теллуривах [278]. Замещение алкильной группы в сульфидах можно провести, используя ацетоксидаизометан в присутствии солей меди [3, 279].

Разработан способ получения олово- и свинецсодержащих этиленовых эфиров и сульфидов реакцией сопряженного гидростаннилирования или гидроплюмбирования ацетиленовых эфиров и сульфидов [280—284]. Региоселективность присоединения для эфиров и сульфидов различна.

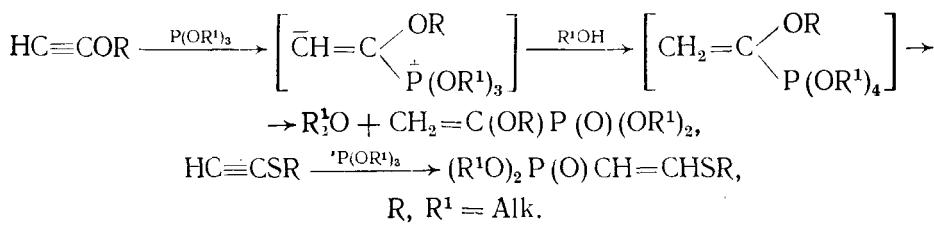


При станилировании в качестве побочных образуются олово-содержащие ацетиленовые эфиры и сульфиды. В реакции феноксиэтана с триэтилгермиллитием доминирует процесс металлизации [203].

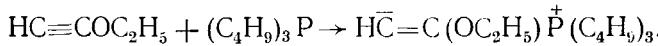
Реактив Шварца (XXV) регио- и стереоспецифично присоединяется к этоксиэтину с образованием *E*-этинового эфира, в котором цирконий легко замещается электрофильными реагентами [285, 286].



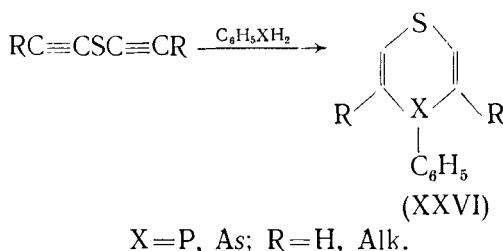
Противоположна ориентация присоединения ди- и триалкилфосфитов к ацетиленовым эфирам и сульфидам [287—294].



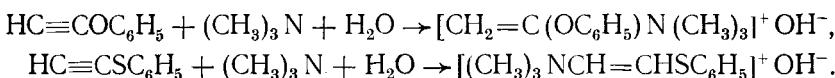
Продукт присоединения трибутилфосфина к этоксиэтину, по мнению авторов, имеет структуру биполярного иона [295—298].



Фенилфосфин и фениларсин реагируют с ди(алкилэтинил)сульфидами в жидким аммиаке в присутствии амида лития с образованием гетероциклических соединений (XXVI) [299].



Третичные амины легко присоединяются к терминальным ацетиленовым эфирам и сульфидам в водном растворе с противоположной ориентацией [300].

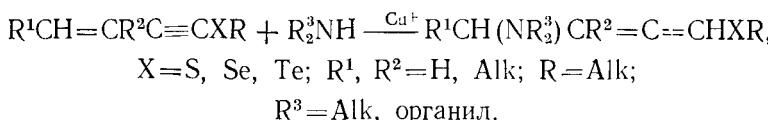


Интернальные фенокси- и фенилтиоацетилены не реагируют с триэтиламином.

Присоединение вторичных аминов к ацетиленовым сульфидам приводит к тиоамидам [79, 80, 84]. При наличии электроноакцепторной группы у тройной связи в молекуле ацетиленового сульфида обычный порядок присоединения аминов изменяется и аминогруппа фиксируется у α -углеродного атома тройной связи [118]. бис-(Алкилтио)ацетилены, их селеновые и теллуровые аналоги присоединяют диэтиламин нестереоселективно с образованием этиленовых аминов [301].

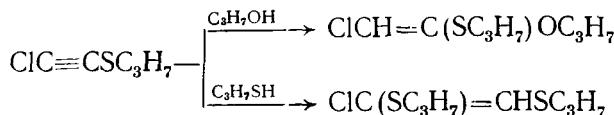
В результате двукратного присоединенияmonoэтаноламина к феноксиэтину получен 2-метилоксазолин [224].

Вторичные амины присоединяются к винилацетиленовым сульфидам [302], селенидам и теллуридам [303] при катализе ионами меди с образованием алленовых аминов.

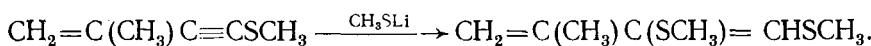


Ацетиленовые эфиры [39] и сульфиды [118] с электроноакцепторной группой у тройной связи присоединяют фенол и метанол с аналогичной ориентацией. Ориентация присоединения аллиловых спиртов к феноксиэтину [304] такая же, как в случае присоединения этанола к этоксиэтину [1]. Внутримолекулярная циклизация происходит в реакции ацилтиоацетиленов со спиртами [305, 306].

Различно по направлению присоединение спиртов и меркаптанов к 1-хлор-2-пропилтиоэтину [307] как следствие зарядового и орбитально-контроля реакций.

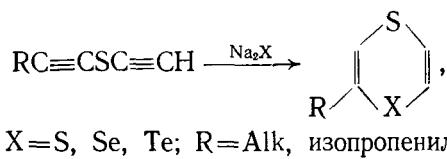


Присоединение меркаптанов в феноксиэтину [308] и ацетиленовым сульфидам [9, 88, 309] происходит в соответствии с известными закономерностями [1]. Метилтиолят лития реагирует с винилацетиленовыми сульфидами хемоселективно по тройной связи с фиксацией метилтиогруппы у β -углеродного атома и образованием *Z*-1,3-диенового *бис*-сульфида [310].

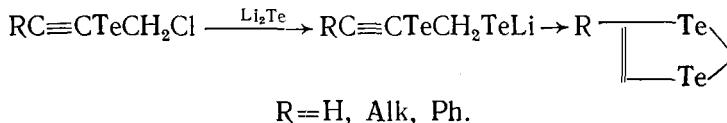


Фиксация фенилтиогруппы у α -углеродного атома реализуется в процессе присоединения фенилмеркаптана к ацетиленовым сульфидам с электроноакцепторными заместителями у тройной связи [259].

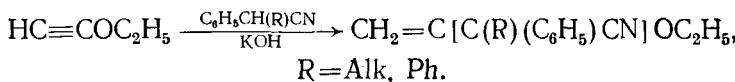
Присоединение сульфида (селенида, теллурида) натрия к диэтинилсульфидам приводит к получению замещенных 1,4-дитианов и их аналогов [5, 311].



Ацетиленовые теллуриды реагируют с теллуридом лития, образуя замещенный 1,3-дителлурол [87].

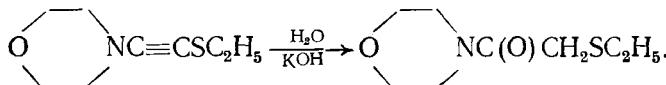


При реакции карбаниона с этоксиэтином соблюдается правило присоединения нуклеофильных реагентов [312].



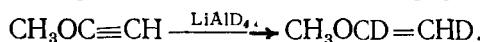
В аналогичных условиях ацетиленовые сульфиды реагируют нерегиоселективно.

Направление гидратации этилтиоэтинилморфолина в щелочной среде обусловлено поляризацией тройной связи морфолиногруппой [54].



Щелочной гидролиз 1-тиа-2-циклооктина приводит к расщеплению связи ацетиленовый углеродный атом—сера [107].

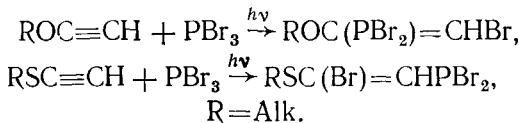
Восстановление метоксиэтина литийалюмодействириодом является способом получения дейтерированных виниловых эфиров [313, 314].



Литийалюмогидридом можно гидрировать ацетиленовые селениды с образованием *Z*-этиновых селенидов [110]. Гидрирование винилацетиленовых сульфидов литийалюмогидридом в присутствии бромистой меди приводит к *Z*-1,3-диеновым сульфидам, а в отсутствие ионов меди—к их *E*-изомерам [315].

3. Реакции радикального присоединения

Радикальные реагенты присоединяются к ацетиленовым эфирам и сульфидам, как правило, с фиксацией радикала у β -углеродного атома тройной связи [1]. Однако известны исключения. Так, различаются по направлению реакции фотохимического присоединения трехбромистого фосфора к терминальным ацетиленовым эфирам [316] и сульфидам [198].



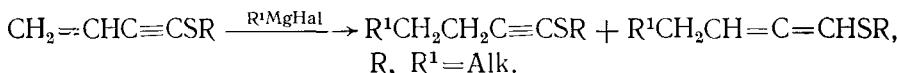
Свободнорадикальное присоединение меркаптанов к этокси- или феноксиэтину [308, 317, 318] и к замещенным ацетиленовым сульфидам [9, 39, 118] происходит в соответствии с известным правилом.

В случае винилацетиленовых сульфидов радикальное присоединение меркаптанов осуществляется по двойной связи [319].



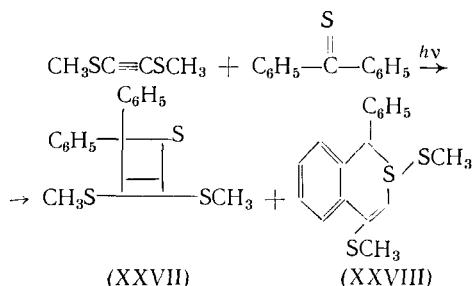
Винилацетиленовый селенид в аналогичных условиях присоединяет этилмеркаптан по обеим кратным связям с образованием смеси изомеров.

Реактивы Гриньяра присоединяются к винилацетиленовым сульфидам хемо- и региоспецифично по двойной связи с образованием после гидролиза смеси ацетиленовых (75%) и алленовых изомеров [320, 321].



1-Метилселено-3-бутен-1-ин в аналогичных условиях образует алленовый селенид с 38%-ным выходом. Винилацетиленовые теллуриды реагируют с расщеплением связи ацетиленовый углеродный атом—теллур [322].

Направление фотохимического присоединения ацетиленовых эфиров [323, 324] к кетонам обычное [1]. Тиокетоны присоединяются к *бис*-метилтио ацетилену преимущественно по схеме [2+2]-циклоприсоединения с образованием соединений (XXVII). Продукт [4+2]-циклоприсоединения (XXVIII) образуется в количестве 5—10% [325—329].

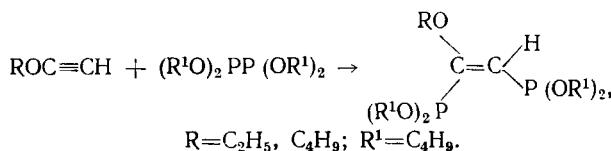


Реакция 1,2-дионов с ацетиленовыми сульфидами приводит к получению смеси *Z*- и *E*-2-алкилтио-2-бутен-1,4-дионов [3]. В результате [2+2]-циклоприсоединения фенантренхинона к интернальным ацетиленовым сульфидам получены продукты аналогичной структуры [330].

Свободнорадикальное присоединение триалкилгерманов и триалкил- или трифенилстанианов к терминальным ацетиленовым эфирам [331] аналогично ранее известной реакции триалкилстанианов [1]. Направление присоединения триалкилстанианов сохраняется в отношении кремний-, германий- и оловосодержащих ацетиленовых эфиров [6, 212].

Замещенный триазол присоединяется к метоксиэтину по тройной связи с фиксацией триазольного кольца в α -положении к метоксигруппе [332].

Тетраалкооксидифосфины стереоспецифично присоединяются к терминальным ацетиленовым эфирам [333].



Изучено гидрирование этоксиэтана в присутствии палладиевого катализатора [334]. Винилацетеновые сульфиды медленно восстанавливаются над палладиевым катализатором в Z-1,3-диеновые сульфиды [335]. Попытки восстановления ацетиленовых теллуридов различными восстановителями приводили к расщеплению связи ацетиленовый углеродный атом—теллур [69].

Методом ЧПДП рассчитана энергия взаимодействия синглетного кислорода с диметоксиацетиленом; предложен механизм окисления [336].

Фотохимическое взаимодействие 1,4-дитиана и его гомологов с *бис*-(этилтио)акрилатом приводит к образованию нестабильных окрашенных комплексов в результате [2+2]-циклоприсоединения [337].

Об электрохимическом восстановлении и окислении ацетиленовых сульфидов, селенидов и теллуридов см. [338].

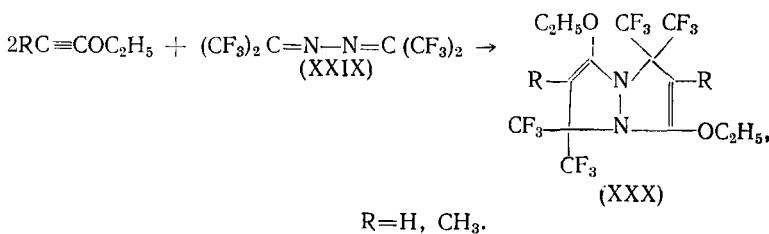
4. Циклоприсоединение

Дальнейшее развитие получили реакции циклоприсоединения ацетиленовых эфиров и сульфидов с диазометаном, органилазидами, 1,3-диполярными реагентами, кетенами, циклическими кетонами, 1,3-диенами [1].

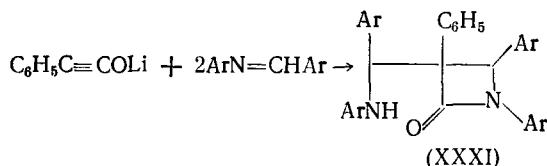
Диазометан присоединяется к метоксиэтину [339], 1-метокси-3-оксо-4-бром-4-метил-1-пентину [220], кремний-, германий- и оловозамещенным ацетиленовым эфирам [340] с образованием соответствующих 4-алкоксициазолов аналогично известной реакции этоксиэтина [1]. Реакция диметилдиазометана с терминальными ацетиленовыми сульфидами [341] приводит к получению преимущественно продукта противоположной ориентации, аналогично известной реакции этилтиоэтина [1].

Реакция органилазидов с этоксиэтином [1] использована для получения ряда замещенных 1,2,3-триазолов [342—344], один из которых является потенциальным антибиотиком [345].

Азин гексафторацетона (XXIX) реагирует с двумя молекулами ацетиленового эфира с образованием смеси соединения (XXX) и его региоизомеров [346—348].



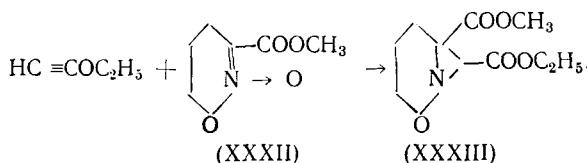
Ароматические амины присоединяются к фенилэтиноляту лития с образованием после гидролиза соединения (XXXI) [349].



Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения замещенных окисей нитрилов к этоксиэтину использована в синтезе изоксазолсодержащих С-нуклеозидов [350] и других производных изоксазола [351]. Кванто-

Вохимическими методами рассчитана энергия возмущения MO метоксиэтена в реакции с 1,3-диполями [352, 353].

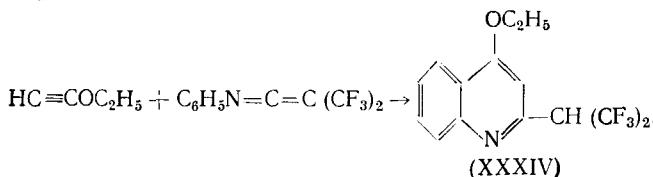
N-Окись оксазина (XXXII) реагирует с этоксиэтином, образуя производное азидрина (XXXIII) [354].



Нитропроизводное N-окиси реагирует с отщеплением нитрогруппы и получением замещенного оксазина [355, 356].

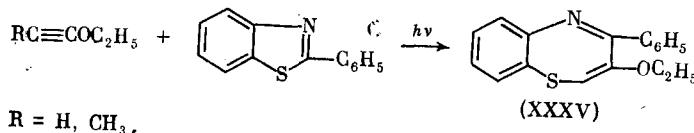
Реакции [2+2]-циклоприсоединения диметилкетена [357, 358], дихлоркетена [359], циклосодержащих кетенов [360, 361], винилкетена [362] к этоксиэтину, дихлоркетена к кремний- и германийсодержащим ацетиленовым эфирам [363] приводят к образованию соответствующих циклобутенонов, аналогично известным реакциям [1]. *бис*-(Трифторметил)кетен в реакции с кремний- и германийацетиленовыми эфирами кроме замещенного циклобутенона образует продукты линейного строения [363]. Ароматические кетены, как известно, реагируют с этоксиэтином по схеме [2+2]- и [2+2+2]-циклоприсоединения [362, 364]. Методом ППДП/2 рассчитана направленность реакции дифенилкетена с этоксиэтином [365]. Дифенилкетен реагирует с органилтионами по схеме [2+2]-циклоприсоединения [92].

Реакция [2+4]-циклоприсоединения N-фенил-*бис*-трифторметил кетенимина с этоксиэтином приводит к получению этоксихинолина (XXXIV) [366].

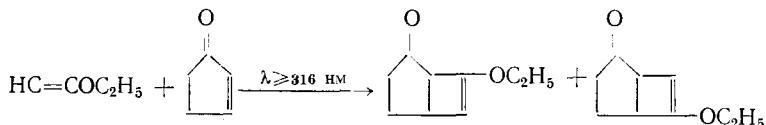


Изоцианаты с органилтионами [92] и тиоизоцианаты с 1-этокси-1-пропином [367] реагируют по схеме [2+4]-циклоприсоединения.

Фотоциклизация с расширением цикла 2-фенилбензтиазола с ацетиленовыми эфирами приводит к образованию замещенных 1,5-бензтиазепинов (XXXV) [368, 369].



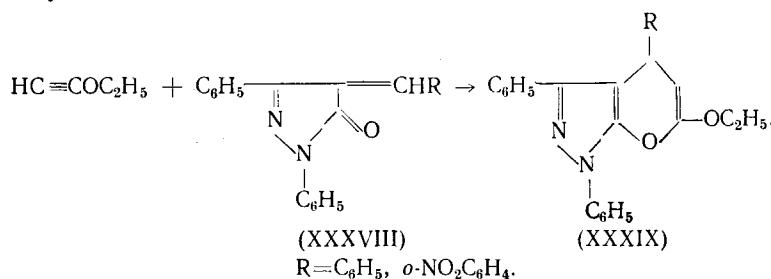
Фотохимическое [2+2]-циклоприсоединение 2-цикlopентен-1-она к этоксиэтину протекает с низкой региоселективностью — образуются соединения (XXXVI) и (XXXVII) [370, 371].



Фотоциклоприсоединение 5,8,9,10-тетрагидро-*p*-нафтохинона к этоксиэтину приводит к получению 4-этокси-2,7-диоксотрицикло[6,4,0,0^{3,6}]-додека-4,10-диена [372].

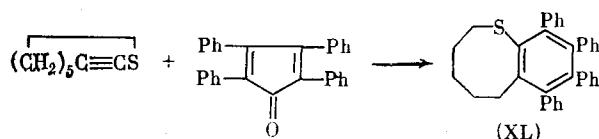
Циклопентадиен вступает в реакцию Дильса-Альдера с 1-этокси- и 1-фенилтио-3-оксо-3-метокси-1-пропинами [373]. В результате

[2+4]-циклоприсоединения арилиденпиразолонов (XXXVIII) к этоксиэтину получены соединения (XXXIX) [374].



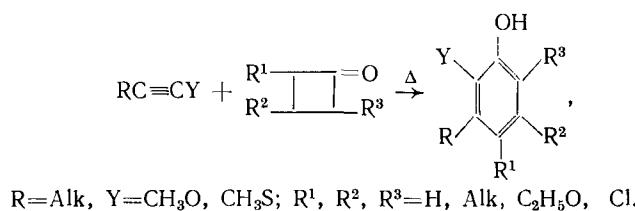
Аналогично реагирует с этоксиэтином замещенный 3-метиленоксидол [375].

Тетразамещенный циклопентадиенон количественно реагирует с 1-тиа-2-циклооктином, образуя соединение (XL) [107].



Методом ППДП/2 рассчитана энергия возмущения МО 2-пиридона и этоксиэтина в реакции [2+4]-циклоприсоединения [376].

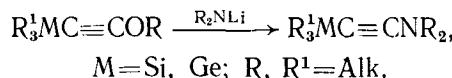
Нагреванием ацетиленовых эфиров и сульфидов с циклобутеноном получены замещенные фенолы [377].



5. Реакции замещения

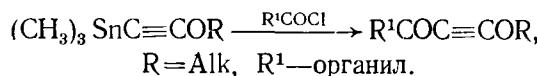
Ранее было установлено, что при реакциях интернальных ацетиленовых эфиров и сульфидов с литийорганическими соединениями замещаются алкилгетерогруппы [1]. Изучено действие органилгалогенидов на элементосодержащие ацетиленовые сульфиды с гетероатомами у атома серы. Так, действием избытка триметилбромсилана на триметилсилилэтоксиэтин получен бис-(триметилсил)кетен [2].

Реакция литийдиалкиламидов с кремний- и германийалкоксиацетиленами приводит к образованию кремний- и германийинаминов [378].

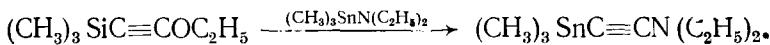


Триметилстанилэтоксиэтин реагирует с литийдиэтиламидом с расщеплением связи олово—углеродный атом. Переметаллированием триметилстанилэтоксиэтина получен германийсодержащий ацетиленовый эфир [6].

Действием хлорангидридов карбоновых кислот на оловосодержащие ацетиленовые эфиры синтезированы алкоксиэтиниловые кетоны [220, 379].



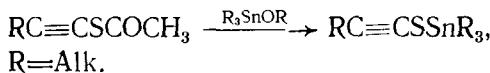
Оловосодержащие инамины получены с 40%-ным выходом реакцией триметилсилилэтоксиэтина с триметилстанилдиэтиламином.



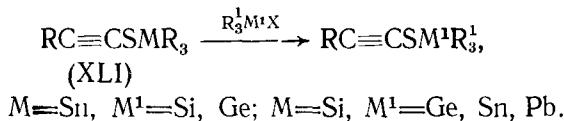
Промежуточно образуется триметилсилилдиэтиламиноэтин.

Метилселеногруппа легко замещается на триэтилстанильную в реакции *bis*-(метилселено)этена с триэтилстанилнатрием в жидким аммиаке [380].

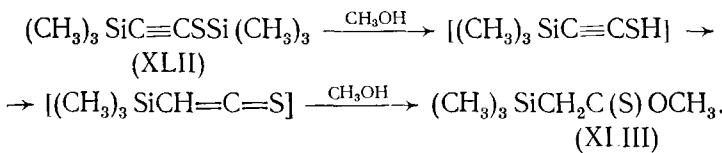
Замещением ацетильной группы в ацетилтиоацетиленах триалкилстанильной группой получены триалкилстанилтиоацетилены [381, 382].



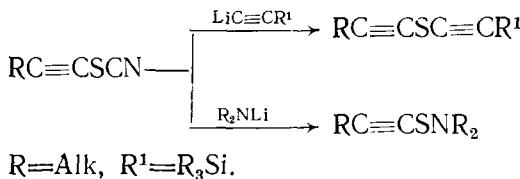
Описаны реакции «переметаллирования» соединений (XLI) [94, 381, 282].



Триалкилсилильная группа у атома серы легко отщепляется при обработке соединения (XLII) метанолом с образованием соединения (XLIII) [94].

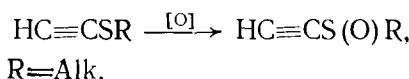


Цианогруппа в ацетиленовых тиоцианатах замещается при действии ацетиленида лития [5, 311] или литийдиалкиламида [90].



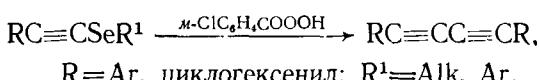
Ацетиленовые дисульфиды реагируют со вторичными аминами при температуре 0°C с расщеплением связи сера—серы и присоединением к образующемуся тиокетену молекулы амина [89].

Ацетиленовые сульфиды окисляются эквимолярным количеством H_2O_2 в уксусном ангидриде с образованием ацетиленовых сульфоксидов [383, 384].



Терминальные ацетиленовые сульфоны получены окислением ацетиленовых сульфидов гидропероксидом ацетила [385] или перекисью водорода [386].

Фенилацетиленовые селениды окисляются *m*-хлорнадбензойной кислотой с расщеплением связи ацетиленовый углеродный атом—селен [387].



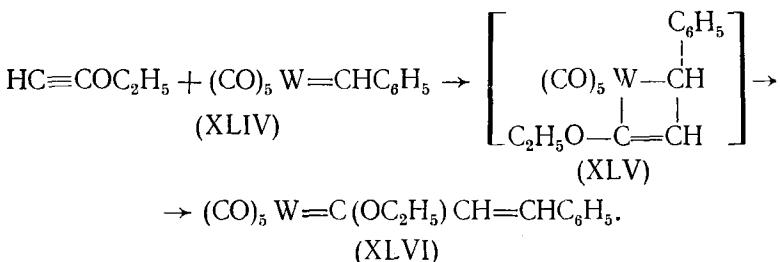
В присутствии воды образуются только терминальные ацетиленовые углеводороды [388].

Ацетиленовые теллуриды, в отличие от ацетиленовых сульфидов и селенидов, при реакции с иодистым метилом образуют теллурониевые соединения [231, 389, 390]. Из этилтиоморфолиноэтина с иодистым метилом образуется аммониевая соль [54].

6. Комплексообразование

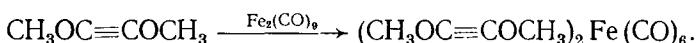
Ранее было показано, что метоксиэтин легко образует комплекс с карбонилом железа [1].

Карбеновый комплекс пентакарбонила вольфрама (XLIV) присоединяется по тройной связи этоксиэтена с образованием неустойчивого комплекса (XLV), изомеризующегося в комплекс (XLVI).

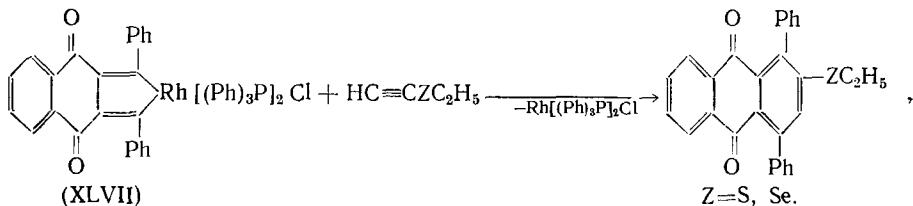


Карбонилгидриды рутения реагируют с этоксиэтином с образованием аллильного трирутениевого кластера [392]. Реакцией циклобутадиен-трикарбонилжелеза с этоксиэтином получены ароматические соединения [393]. Реакция интернальных ацетиленовых эфиров с карбенпентакарбонилхромом приводит также к получению ароматических соединений [394, 395].

бис-(Метокси)ацетилен образует комплексы с ионакарбонилом железа и октакарбонилом кобальта при температуре -60°C [26].

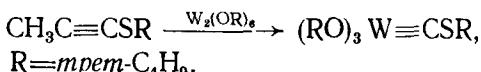


Реакцией родиевого комплекса (XLVII) с этилтио- и этилселеноэтинами получены замещенные антрахиноны [396].



бис-(Метилтио)ацетилен образует комплексы с циклопентадиенилкарбонилами молибдена и вольфрама, с карбонилами железа, кобальта и рутения [397, 398]. В комплексе с карбонилом вольфрама *бис*-(метилтио)ацетиленовый лиганд замещается при реакции с *бис*-(диметилфосфино)этаном [399].

Димерный *трет*-бутилоксид вольфрама при реакции с 1-*трет*-бутилтио-1-пропином образует неустойчивый вольфрамовый комплекс [400].

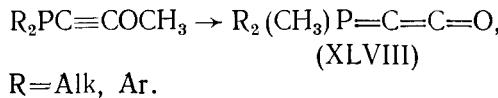


Арилацетиленовые сульфиды и их аналоги $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{ES}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Y}-n$ ($\text{E}=\text{S, Se, Te; X=H, CH}_3, \text{OCH}_3, \text{F, Cl, Br, Y=H, Cl}$), образуют КПЗ с тетрацианэтиленом, причем теллуриды являются наиболее сильными электронодонорами в этом ряду [401]. Пентафторфенилпроизводные сульфидов не образуют КПЗ с тетрацианэтиленом вследствие уменьшения электронодонорной способности фрагмента $—\text{C}\equiv\text{C—S—}$ [65].

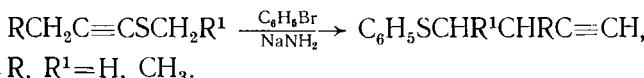
7. Перегруппировки и изомеризация

Ранее установлено, что алленилацетиленовые сульфиды подвергаются тио-кляйзеновской перегруппировке в присутствии вторичных аминов [1]. Продолжено исследование этой перегруппировки в присутствии вторичных аминов [83, 93, 402, 403], амида лития [404] и при нагревании [97]. В такую же перегруппировку вступают алленилацетиленовые селениды [98].

Необычной перегруппировке подвергается метоксиэтинилфосфин в процессе получения с образованием соединения (XLVIII) [113].



Сигматропная перегруппировка ацетиленовых сульфидов происходит в присутствии амида натрия и бромбензола в жидким аммиаке [405].



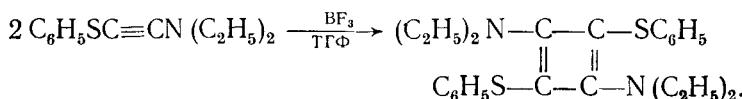
Известно, что интернальные ацетиленовые эфиры и сульфиды легко изомеризуются в алленовые эфиры и сульфиды в присутствии оснований [1]. 1-Метилтио-3-метокси-1-пропин изомеризуется в метилтиоалленовый эфир в присутствии литийдизопропиламида [3]. Изомеризацией других ацетиленовых сульфидов в подобных условиях получены алленовые сульфиды [406, 407].

8. Термолиз и полимеризация

Термическое разложение ацетиленовых эфиров и сульфидов, приводящее к образованию кетенов и тиокетенов, рассмотрено в обзорах [1, 6]. Пиролиз метоксиэтана при 600°C в течение 10 мин приводит к образованию формальдегида, ацетилена, этилена и этана [408]. Газофазным пиролизом *бис*-(фенилтио)ацетилены при 560°C получены в основном дифенилсульфид, тиофенол и ацетилен [409].

Полимеризация ацетиленовых эфиров рассмотрена в обзоре [1]. Изучение процесса полимеризации позднее было распространено на ацетиленовые сульфиды [410, 411].

В присутствии трехфтористого бора фенилтиодиэтиламиноэтин димеризуется [412].



Термическая и катализитическая полимеризация фенокси- и фенилтиоэтинов приводит к получению полимеров с полиеновой структурой [410—414]. При термической полимеризации этоксиэтана из реакционной массы выделен димер — 2,4-диэтокси-1-бутен-3-ин [415]. В процессе полимеризации феноксиэтана обнаружены свободные радикалы и впервые для ацетиленовых соединений предложен радикальный механизм процесса полимеризации [416]. Теломеризацией феноксиэтана и четыреххлористого углерода получен полиеновый теломер [224]. Полиорганосилоксаны получены согидролизом диметилсилилметоксиэтана с органохлорсиланами [417]. Этоксиэтином модифицирован поливинилбензилазид [418] *бис*-(Метилтио) — и *бис*-(бензилтио)ацетилены полимеризуются в присутствии никельсодержащего катализатора с образованием полимеров, которые могут использоваться для получения электропроводящих материалов [419].

* * *

Этоксиэтин широко используется для получения ненасыщенных кислот реакцией кетонов с этоксиацетиленидом лития или соответствующим

реактивом Иоцича. Этим способом синтезированы эфиры арилполиеновых кислот [420, 421], производные пенициллина [422, 423], стероидов [424—431], терпенов [432—434], фитаберина [435], витамина D [436], продукты конденсации с циклическими [437—447], этиленовыми [448], ацетиленовыми [449] и фторсодержащими [251] кетонами. Этоксиэтин применяется в синтезе антигипертонических веществ [450], стимуляторов центральной нервной системы [451], фунгицидов [452]. 1-Этокси-2-бромэтин используется в синтезе квассионидов [453].

Органилэтинилтиолыты использованы в синтезе цефалоспоринов [454]. *бис-(Метилтио)ацетилен* проявляет антинематодную активность [455].

Ряд синтетических возможностей в использовании ацетиленовых эфиров и их аналогов рассмотрен при описании их химических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Brandsma L., Bos H. J. T., Arens J. F.*//*Chemistry of Acetylenes*. N. Y.: Marsel Dekker, 1969. P. 751.
2. *Казанкова М. А., Луценко И. Ф.*//*Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1983. Т. 24. С. 315.
3. *Barrett G. C.*//*Organic Compounds of Sulfur, Selenium and Tellurium*. L.: Chem. Soc., 1970. V. 1. P. 60; 1973. V. 2. P. 26; 1975. V. 3. P. 20; 1977. V. 4. P. 22; 1979. V. 5. P. 23; 1981. V. 6. P. 38.
4. *Irgolic K. J.*//*The Organic Chemistry of Tellurium*. New York—London—Paris: Gordon and Breach Sci. Publisch., 1974. P. 452.
5. *Садеков И. Д., Максименко А. А., Минкин В. И.*//*Химия теллуроорганических соединений*. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та., 1983. С. 327.
6. *Пономарев С. В., Луценко И. Ф.*//*Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1987. Т. 28. С. 3.
7. *Филиппова А. Х., Борисова А. Н., Шостаковский М. Ф.*//*Химия ацетиленов*. М.: Наука, 1968. С. 64.
8. *Шостаковский М. Ф., Филиппова А. Х., Борисова А. Н., Лященко Г. С.*//*Журн. орг. химии*. 1969. Т. 5. С. 986.
9. *Филиппова А. Х., Лященко Г. С., Калихман Н. Д. и др.*//*Там же*. 1976. Т. 12. С. 756.
10. *Миркова А. Н., Луцкая Н. В., Любашевская Т. Л., Зорина Э. Ф.*//*В Всесоюз. конф. по химии ацетиленов*. Тез. докл. Тбилиси: Мецниереба, 1975. С. 105.
11. *Петров К. А., Ракша М. А., Ле Донг Хай*//*Журн. общ. химии*. 1976. Т. 46. С. 1991.
12. *Атавин А. С., Миркова А. Н., Зорина Э. Ф., Луцкая Н. В.* А. с. 416 351 СССР//Б. И. 1974. № 7. С. 75.
13. *Миркова А. Н., Усова Т. Л., Луцкая Н. В. и др.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. С. 426.
14. *Середкина С. Г., Миркова А. Н., Воронков М. Г.*//*IV Всесоюз. симп. по органическому синтезу*. Тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 74.
15. *Миркова А. Н., Середкина С. Г., Калихман Н. Д., Воронков М. Г.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. С. 2818.
16. *Commercon A., Normant J. F., Villieras J.*//*Tetrahedron*. 1980. V. 36. P. 1215.
17. *Гусейнова Т. М., Алексеров М. А.*//*Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1984. Т. 27. С. 890.
18. *Dehmolow E. V., Lissel M.*//*Liebigs Ann. Chem.* 1980. S. 1.
19. *Dehmolow E. V., Lissel M.*//*Tetrahedron*. 1981. V. 37. P. 1653.
20. *Tanaka K., Shiraishi S., Nakai T., Ishikawa N.*//*Tetrahedron Lett.* 1978. P. 3103.
21. *Nakai T., Tanaka K., Ishikawa N.*//*Chem. Lett.* 1976. P. 1263.
22. *Nakai T., Tanaka K., Setoi H., Ishikawa N.*//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1977. V. 50. P. 3069.
23. *Piettre S., Janousek Z., Viehe H. G.*//*Synthesis*. 1982. P. 1083.
24. *Normant J. F., Commercon A., Villieras J.*//*Tetrahedron Lett.* 1975. P. 1465.
25. *Атавин А. С., Миркова А. Н., Зорина Э. Ф.* А. с. 420 621 СССР//Б. И. 1974. № 11. С. 86.
26. *Messeguer A., Serratosa F., Rivera J.*//*Tetrahedron Lett.* 1973. P. 2895.
27. *Pericas M. A., Serratosa F.*//*Ibid.* 1977. P. 4433.
28. *Parham W. E., Kajigashi S., Groen S. H.*//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1972. V. 45. P. 509.
29. *Parham W. E., McKown W. D., Nelson V. et al.*//*J. Org. Chem.* 1973. V. 38. P. 1361.
30. *Barz M., Hibbert G. Z.*//*Z. Naturforsch.* 1985. B. 40b. S. 645.
31. *Verboom W., Meijer J., Brandasma L.*//*Synthesis*. 1978. P. 577.
32. *Tanaka R., Miller S. I.*//*Tetrahedron Lett.* 1971. V. 21. P. 1753.
33. *Tanaka R., Rodgers M., Simonaitis R., Miller S. I.*//*Tetrahedron*. 1971. V. 27. P. 2651.
34. *Viehe H. G., Delavarenne S. Y.*//*Chem. Ber.* 1970. B. 103. S. 1216.
35. *Delavarenne S. Y., Viehe H. G.*//*Ibid.* 1970. B. 103. S. 1209.
36. *Verploegh M. C., Donk L., Bos H. J. T., Drenth W.*//*Rec. trav. chim.* 1970. V. 90. P. 765.
37. *Charton M., Charton B. I.*//*J. Org. Chem.* 1978. V. 43. P. 1161.
38. *Гарипина В. А., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А.*//*Журн. общ. химии*. 1979. Т. 49. С. 2152.
39. *Гарипина В. А., Леонов А. А., Догадина А. В. и др.*//*Там же*. 1985. Т. 55. С. 1994.

40. Катаев Е. Г., Маннафов Т. Г. А. с. 345152 СССР//Б. И. 1972. № 22. С. 94.
41. Катаева Л. М., Рыдованский Ю. В., Винокурова Р. И.//VI Всесоюз. конф. по химии ацетиlena. Тез. докл. Баку: Азинефтехим, 1979. ч. II. С. 127.
42. Roedig A., Zaby G., Scharf W.//Chem. Ber. 1977. B. 110. S. 1484.
43. Roedig A., Zaby G.//Liebigs Ann. Chem. 1979. S. 1606, 1614, 1626.
44. Щелкунов А. В., Кричевский Л. А. А. с. 387 983 СССР//Б. И. 1973. № 28. С. 72.
45. Кричевский Л. А., Щелкунов А. В., Амирханова А. К.//Экспериментальные методы исследования в химии и биологии. Караганда: Изд-во Караганд. ун-та, 1975. Т. 2. С. 168.
46. Щелкунов А. В., Кричевский Л. А., Шостаковский М. Ф.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. С. 1419.
47. Кричевский Л. А., Щелкунов А. В.//Тр. хим.-мет. ин-та АН Каз. ССР. 1972. С. 14.
48. Кричевский Л. А., Щелкунов А. В.//Химия ацетиlena и технология карбида кальция. Алма-Ата: Казахстан, 1972. С. 86.
49. Verboom W., Westmijze H., Bos H. J. T., Vermeer P.//Tetrahedron Lett. 1978. P. 1441.
50. Kende A. S., Fludzinski P., Hill J. H. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3551.
51. Verboom W., Bos H. J. T.//Rec. trav. chim. 1979. V. 98. P. 559.
52. Миркова А. Н., Середкина С. Г., Калихман И. Д., Воронков М. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2330.
53. Миркова А. Н., Середкина С. Г., Воронков М. Г. А. с. 1097 616 СССР//Б. И. 1984. № 22. С. 75.
54. Миркова А. Н., Середкина С. Г., Воронков М. Г.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 2506.
55. Миркова А. Н., Середкина С. Г., Калихман И. Д. и др.//Там же. 1984. Т. 20. С. 657.
56. Миркова А. Н., Луцкая Н. В., Воронков М. Г.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 2668.
57. Everhardus R. H., Brandama L.//Synthesis. 1978. P. 359.
58. Mantione R., Alves A.//Tetrahedron Lett. 1969. P. 2483.
59. Van Rijn P. E., Everhardus R. H., Bransma L.//Rec.: J. R. Royal Neth. Chem. Soc. 1982. V. 101. P. 180.
60. Прилежаева Е. Н., Петров В. Н., Васильев Г. С. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 2473.
61. Pourcelot G., Cense J.-M.//Bull. Soc. chim. France. 1976. P. 1578.
62. Brandsma L., Schuij-Laros D.//Rec. trav. chim. 1970. V. 89. P. 110.
63. Saito S., Hamano S., Ihara M., Moriwake T.//Synth. Commun. 1984. V. 14. P. 1105.
64. Поринев Ю. Н., Дворикова Т. Н., Мочалин В. Б.//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 2019.
65. Андреевская О. И., Круподер С. А., Доленко Г. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 129.
66. Hagama T., Tomoda Sh., Takeuchi Y., Nomura Y.//Chem. Lett. 1982. P. 1249.
67. Comasseto J. V., Ferreira J. T. B., Petragnani N.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 216. P. 287.
68. Kaufmann T., Ahlers H.//Chem. Ber. 1983. B. 118. S. 1001.
69. Dabdoub M. J.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 308. P. 211.
70. Wessdorp J. C., Meijer J., Vermeer P. et al.//Rec. trav. chim. 1974. V. 93. P. 184.
71. Schölkopf U., Hoppe I.//Angew. Chem. Int. Ed. 1975. V. 14. P. 765.
72. Uribe F. A., Sharp P. R., Bard A. J.//J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1983. V. 152. P. 173.
73. Taylor C. K.//Diss. Abstr. Int. B. 1983. V. 44. P. 177.
74. Stang P. J., Roberts K. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7125.
75. Stang P. J., Boehshar M. L. J.//Ibid. 1986. V. 108. P. 7832.
76. Arens J. F., Brandsma L., Schuij P. J. W., Wijers H. E.//Quart. Rep. Sulfur Chemistry. 1970. V. 5. P. 1.
77. Трофимов Б. А.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 1991.
78. Brandsma L. Preparative Acetylenic Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1971. P. 121.
79. Петров М. Л., Купин Б. С., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 1120.
80. Петров М. Л., Купин Б. С., Петров А. А.//Там же. 1971. Т. 7. С. 1113.
81. Петров М. Л., Мингалева К. С., Купин Б. С.//Там же. 1972. Т. 8. С. 32.
82. Зарипов Р. К., Азербаев И. Н., Шамзунов К. Ш., Аймаков У. А.//Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетиlena. Алма-Ата, 1972. С. 22.
83. Meijer J., Vermeer P., Bos H. J. T., Brandsma L.//Rec. trav. chim. 1974. V. 93. P. 26.
84. Петров М. Л., Купин Б. С., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1969. Т. 5. С. 1759.
85. Бойко Ю. А., Купин Б. С., Петров А. А.//Там же. 1969. Т. 5. С. 1553.
86. Радченко С. И.//Там же. 1977. Т. 13. С. 2229.
87. Bender S. L., Detty M. R., Haley N. F.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 1531.
88. Wijers H. E., Boelns H., Van der Gen A.//Rec. trav. chim. 1969. V. 88. P. 519.
89. Meijer J., Wijers H. E., Brandsma L.//Ibid. 1972. V. 91. P. 1423.
90. Meijer J., Brandsma L.//Ibid. 1971. V. 91. P. 1098.
91. Sukhai R. S., Meijer J., Brandsma L.//Ibid. 1977. V. 96. P. 179.
92. Schaumann E., Lindstaedt J., Foerster W. R.//Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 509.
93. Schaumann E., Lindstaedt J.//Ibid. 1983. B. 116. S. 1728.
94. Harris S. J., Walton D. R. M.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 127. P. C1.
95. Harris S. J., Walton D. R. M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P. 1008.
96. Sukhai R. S., Brandsma L.//Rec. trav. chim. 1979. V. 98. P. 55.
97. Schaumann E., Grabley F. F.//Tetrahedron Lett. 1977. P. 4307.

98. Schaumann E., Grabley F. F.//*Ibid.* 1980. V. 21. P. 4251.
99. Schoufs M., Meijer J., Vermeer P., Brandsma L.//*Rec. trav. chim.* 1977. V. 96. P. 259.
100. Петров М. Л., Петров А. А.//*Успехи химии.* 1987. Т. 56. С. 267.
101. Петров М. Л. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982.
102. Shafiee A., Lalezari I., Savabi F.//*Synthesis.* 1977. Р. 764.
103. Петров М. Л., Лайшев В. З., Петров А. А.//*Журн. орган. химии.* 1981. Т. 17. С. 667.
104. Ganjian I., Lalezari I.//*J. Heterocycl. Chem.* 1985. V. 22. P. 857.
105. Петров М. Л., Лайшев В. З., Петров А. А.//*Журн. орган. химии.* 1980. Т. 16. С. 2236.
106. Riviere P., Castel A., Satge J.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 5413.
107. Meier H., Stavridou E., Storek C.//*Angew. Chem.* 1986. В. 98. S. 838.
108. Bock H., Stein U., Reid W.//*Chem. Ber.* 1981. В. 114. S. 673.
109. Bestmann H. J., Roth K.//*Tetrahedron Lett.* 1981. V. 22. P. 681.
110. Brage A. L., Comasseto J. V., Petragani N.//*Synthesis.* 1984. Р. 240.
111. Hyatt J. A., Feldman P. L., Clemens R. J.//*J. Org. Chem.* 1984. V. 49. Р. 5105.
112. Лукашев Н. В., Артюшин О. И., Рознятовский В. А. и др.//*Журн. общ. химии.* 1984. Т. 54. С. 2390.
113. Артюшин О. И., Лукашев Н. В., Казанкова М. А. и др.//*Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, посвященной 80-летию реакции А. Е. Арбузова.* Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1985. Ч. I. С. 138.
114. Himbert G., Henn L.//*Liebigs Ann. Chem.* 1984. S. 1358.
115. Михайлов Б. М., Гурский М. Е., Гвердцители М. Г.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. С. 1456.
116. Михайлов Б. М., Гурский М. Е., Гвердцители М. Г. и др.//*Там же.* 1979. С. 855.
117. Link J., Vermeer P., Kooiman J. G. A. et al.//*Rec. trav. chim.* 1974. V. 93. P. 92.
118. Hagens W., Bos H. J. T., Arens J. F.//*Ibid* 1973. V. 92. P. 762.
119. Kobayashi T., Ishida N., Hiroka T.//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. Р. 736.
120. Катаева Л. М., Катаев Е. Г., Маннафов Т. Г./*Теорет. и эксперим. химия.* 1968. Т. 4. С. 689.
121. Подковырина Н. С., Катаева Л. М.//*Сб. аспирантск. работ Казан. ун-та. Химия. География. Геология.* Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1971. С. 43.
122. Катаева Л. М., Подковырина Н. С., Маннафов Т. Г. и др. Дипольные моменты и структура селеноорганических соединений. Казань, 1973. Деп. в ВИНИТИ 28.06.73. № 6382-73.
123. Подковырина Н. С., Катаева Л. М. Дипольные моменты этиниловых тио- и селеноэфиров по результатам квантовохимических расчетов. Казань, 1973. Деп. ВИНИТИ 28.06.73. № 6387-73.
124. Подковырина Н. С., Катаева Л. М.//*Журн. физ. химии.* 1973. Т. 47. С. 2945.
125. Катаева Л. М., Подковырина Н. С., Рыдванский Ю. В. Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Тез. докл. Тбилиси: Мецниереба, 1975. С. 420.
126. Катаева Л. М., Пылаева Т. Н., Катаев Е. Г. Дипольные моменты, УФ- и ИК-спектры алкилтетрафенилакетиленов. Казань, 1975. Деп. в ВИНИТИ 09.10.75, № 2886-75.
127. Катаева Л. М., Подковырина Н. С., Кривошеева И. А. Распределение электронной плотности в молекулах этиниловых теллуроэфиров по результатам квантовохимического расчета их дипольных моментов. Казань, 1975. Деп. в ВИНИТИ 24.06.75, № 1868-75.
128. Винокурова Р. И., Катаева Л. М., Вульфсон С. Г. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. С. 1665.
129. Катаева Л. М., Подковырина Н. С., Рыдванский Ю. В. Распределение электронной плотности в молекулах ацетиленовых тио- и селеноэфиров по результатам квантовохимического расчета их дипольных моментов. Казань, 1979. Деп. ОНИИТЭХИМ 20.06.79, № 2740/79.
130. Катаева Л. М., Рыдванский Ю. В., Латыпова В. З., Катаев Е. Г.//*Журн. общ. химии.* 1981. Т. 51. С. 2685.
131. Радченко С. И., Мингалева К. С.//*Журн. орган. химии.* 1977. Т. 13. С. 2476.
132. Rosenberg D., De Haan J. W., Drent W.//*Rec. trav. chim.* 1968. V. 87. P. 1387.
133. Rosenberg D., Drent W.//*Tetrahedron.* 1971. V. 27. P. 3893.
134. Радченко С. И., Хачатуров А. С., Ионин Б. И.//*Журн. орган. химии.* 1978. Т. 14. С. 680.
135. Калабин Г. А., Бжезовский В. М., Кушнарев Д. Ф., Пройдаков А. Г.//*Там же.* 1981. Т. 17. С. 1143.
136. Калабин Г. А., Донских В. И., Истомин Б. И., Пройдаков А. Г.//*Там же.* 1980. Т. 16. С. 2441.
137. Пройдаков А. Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Изд-во Иркутск. ун-та, 1981. 19 с.
138. Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф., Шостаковский С. М., Воропаев Т. К.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1975. С. 2459.
139. Гришин Ю. К., Пономарев С. В., Лебедев С. А.//*Журн. орган. химии.* 1974. Т. 10. С. 404.
140. Wrackmeyer B.//*Organometal. Chem.* 1979. V. 166. P. 353.
141. Sebald A., Wrackmeyer B.//*Spectrochim. acta.* 1981. V. 37A. P. 365.
142. Цетлина Е. О., Пестунович В. А., Воронков М. Г. и др.//*Докл. АН СССР.* 1979. Т. 245. С. 400.
143. Шергина Н. Н., Шерстяникова Л. В., Мирков Р. Г. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. С. 1280.

144. Калабин Г. А., Валеев Р. Б., Кушнарев Д. Ф.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 947.
145. Kalabin G. A., Kushnarev D. F.//Magn. Reson. Relat. Phenom. Proc. XX Congr. AMPERE. 1978. Р. 492.
146. Кушнарев Д. Ф. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Изд-во Иркутск. ун-та, 1979. 21 с.
147. Валеев Р. Б., Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 2482.
148. Beagly B., Ulbrecht V., Katsumata S. et al.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1977. V. 73. Р. 1278.
149. Калабин Г. А., Пройдаков А. Г., Радченко С. И.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 512.
150. Лубуж Е. Д., Лоба В. И., Прилежаева Е. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 223.
151. Christensen D. H.//Spectrochim. acta. 1970. V. 26A. Р. 1747.
152. Катаева Л. М., Шагидуллин Р. Р., Рыдванский Ю. В. и др.//Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 39. С. 742.
153. Grindley T. B., Johnson K. F., Katritzky A. R. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1974. Р. 276.
154. Шергина Н. И., Шерстяникова Л. В., Пухнаревич В. Б. и др.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. С. 1128.
155. Тенишева Т. Ф., Лазарев А. Н., Щуковская Л. А.//Журн. прикл. спектроскопии. 1970. Т. 13. С. 118.
156. Лазарев А. Н., Тенишева Т. Ф., Щуковская Л. Л., Пальчик Р. И.//Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. С. 1106.
157. Воронков М. Г., Шергина Н. И., Шерстяникова Л. В., Кашик Т. В. Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений. II. Всесоюз. симпоз. Тез. докл. Иркутск, 1981. С. 30.
158. Туцицин И. Ф., Кане А. А.//Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. С. 987.
159. Радченко С. И.//Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 19. С. 940.
160. Рыдванский Ю. В., Пылаева Т. Н., Катаева Л. М., Катаев Е. Г.//Сб. аспирантск. работ Казанск. ун-та. Естествознание. Химия. Биология. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1976. С. 24.
161. Катаева Л. М., Рыдванский Ю. В., Валишина З. Т., Катаев Е. Г. УФ-Спектры ряда ацетиленовых тиоэфиров. Казань, 1981. Деп. в ВИНИТИ 20.03.81. № 193 хп-Д81.
162. Плотников В. Ф., Петров М. Л., Боголюбов Г. М., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 967.
163. Боголюбов Г. М., Плотников В. Ф., Бойко Ю. А., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. С. 2467.
164. Грофимов Б. А., Мельдер У. Х., Пиквер Р. И., Вялых Е. П.//Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. С. 165.
165. Bock H., Solouki B.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1981. V. 20. Р. 427.
166. Terlouw J. K., Burgers P. C., Holmes J. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. Р. 225.
167. Виллем Н. В., Виллем Я. Я., Сакс О. В. XVI Конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: Зинатне, 1984. С. 55.
168. Ruhman S., Hass Y., Laukemper J. et al.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. Р. 5162.
169. Symons M. C. R., Wren B. W.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. Р. 2315.
170. Engelsen D.//J. Mol. Spectrosc. 1969. V. 30. Р. 466.
171. Van Eijck B. P., Dubrulle A., Demaison J., Ripole J. L.//Ibid. 1985. V. 112. Р. 95.
172. Bjorseth A.//J. Mol. Struct. 1974. V. 20. Р. 61.
173. Engelsen D.//J. Mol. Spectrosc. 1969. V. 30. Р. 474.
174. Bjorseth A.//J. Mol. Struct. 1974. V. 20. Р. 1.
175. Ruitenberg G.//J. Mol. Spectrosc. 1972. V. 42. Р. 161.
176. Turner B. E.//Symp. Int. Astron. Union. 1980. V. 87. Р. 45.
177. Bock H., Mohmand S., Hirabayashi T., Semkow A.//Chem. Ber. 1982. B. 115. S. 339.
178. Powell M. F., Peterson M. R.//Theochem. 1983. V. 9. Р. 323.
179. Marriot S., Topsom R. D.//Ibid. 1984. V. 15. Р. 277.
180. Charton M., Greenberg A., Stevenson T. A.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. Р. 2643.
181. Greenberg A., Stevenson T. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. Р. 3488.
182. Петров Э. С., Терехова М. И., Шатенштейн А. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 2351.
183. Зацепина Н. Н., Кане А. А., Туцицин И. Ф.//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 1793.
184. Кравцов Д. Н., Переходов А. С., Иванов В. Ф., Федин Э. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1626.
185. Furet P., Hallak G., Matcha R. L., Fuchs R.//Can. J. Chem. 1985. V. 63. Р. 2990.
186. Шостаковский М. Ф., Фролов Ю. Л., Засядко О. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 2229.
187. Коппель И. А., Пахо А. И., Пихл В. О.//Реакционная способность органических соединений. 1973. Т. 10. С. 921.
188. Радченко С. И., Савич И. Г., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 2269.
189. Казанкова М. А., Луценко И. Ф.//II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Тез. докл. Горький, 1982. С. 88.

190. Родионов И. Л., Артюшин О. И., Казанкова М. А., Луценко И. Ф. А. с. 1030366 СССР//Б. И. 1983. № 27. С. 107.
191. Родионов И. Л., Казанкова М. А., Цветков Е. Н., Луценко И. Ф. А. с. 1004400 СССР//Б. И. 1983. № 10. С. 108.
192. Родионов И. Л., Казанкова М. А., Луценко И. Ф.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 468.
193. Родионов И. Л., Лузикова Е. В., Казанкова М. А., Луценко И. Ф. А. с. 1074880 СССР//Б. И. 1984. № 7. С. 89.
194. Калганов Б. Е., Ефремова И. В., Казанкова М. А., Луценко И. Ф.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 708.
195. Родионов И. Л., Лузиков Ю. Н., Казанкова М. А., Луценко И. Ф. А. с. 1097632 СССР//Б. И. 1984. № 22. С. 77.
196. Колбина В. Е., Розинов В. Г., Мирскова А. Н. и др.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 2147.
197. Середкина С. Г., Колбина В. Е., Розинов В. Г. и др.//Там же. 1982. Т. 52. С. 2694.
198. Шилов С. А., Сенджурев М. В.//Там же. 1985. Т. 55. С. 223.
199. Брель В. К., Прудникова О. Г., Пушкин А. Н. и др.//Там же. 1986. Т. 56. С. 2160.
200. Родионов И. Л., Лажко Э. И., Ефимова И. В. и др.//Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, посвященной 80-летию реакции А. Е. Арбузова. Казань: Изд-во Казанск. ун-та 1985. Ч. 2. С. 30.
201. Микаицата Т., Murakami M.//Chem. Lett. 1981. Р. 1129.
202. Шостаковский М. Ф., Сущинская С. П., Пухнаревич В. Б. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 2599.
203. Круглая О. А., Ляшенко Г. С., Филиппова А. Х. и др.//Там же. 1976. С. 682.
204. Бубнов Ю. Н., Богданов В. С., Михайлов Б. М.//Там же. 1970. С. 2416.
205. Miyaura N., Maeda K., Sugimoto H.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. Р. 2217.
206. Бубнов Ю. Н., Михайлов Б. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 2156.
207. Бубнов Ю. Н., Гурский М. Е., Лавринович Л. И.//Там же. 1986. С. 1918.
208. Михайлов Б. М., Щеголева Т. А., Шашкова Е. М.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 2193.
209. Михайлов Б. М., Щеголева Т. А., Шашкова Е. М.//Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетиленов. 1972. Т. 2. С. 69.
210. Raucher S., Hansen M. R., Glotter M. A.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. Р. 4885.
211. Comasseto J. V.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 253. Р. 131.
212. Пономарев С. В., Беляев Н. Ю., Симирская Г. П.//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии ацетиленов и его производ. Баку: Азнефтехим. 1979. С. 48.
213. Михайлов В. М., Бубнов Ю. Н., Григорян И. Ш.//Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетиленов. Алма-Ата, 1972. Т. 2. С. 64.
214. Михайлов В. М., Бубнов Ю. Н., Григорян М. Ш.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 2466.
215. Михайлов В. М., Бубнов Ю. Н., Григорян М. Ш., Богданов В. С.//Там же. 1974. Т. 44. С. 2715.
216. Михайлов В. М., Бубнов Ю. Н., Цыбань А. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 483.
217. Bubnov Yu. N., Grigoryan M. Sh., Tsyan A. V., Mikhailov B. M.//Synthesis. 1980. Р. 902.
218. Bubnov Yu. N., Tsyan A. V., Mikhailov B. M.//Ibid. 1980. Р. 904.
219. Murakami M., Mikaiciama T.//Chem. Lett. 1982. Р. 241.
220. Himbart G., Henn L.//Org. Prepr. Proced. Int. 1982. V. 14. Р. 169.
221. McGuire R. R., Cochoy R. E., Shackelford S. A. Пат. 4424398 США//С. А. 1984. V. 100. 8819.
222. Broekema R. J.//Rec. trac. chim. 1975. V. 94. Р. 209.
223. Щуковская Л. А., Палчик Р. И.//Журн. общ. химии. 1969. Т. 5. С. 583.
224. Филиппова А. Х., Борисова А. И., Ляшенко Г. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 162.
225. Радченко С. И., Наумов В. А.//Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 1798.
226. Bis Cemil//Chem. acta Turc. 1983. V. 11. Р. 253.
227. Радченко С. И., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 1986.
228. Шовсумзаде М. М., Шабанов Л. А., Мамедзаде В. С. и др.//Азерб. хим. журн. 1976. С. 45.
229. Poetter B., Kleestapp C., Seppelt K.//Chem. Ber. 1984. В. 117. S. 3255.
230. Казанкова М. А., Илюшин В. А., Луценко И. Ф.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 690.
231. Радченко С. И., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 40.
232. Радченко С. И.//Там же. 1977. Т. 13. С. 254.
233. Радченко С. И.//Там же. 1976. Т. 12. С. 229.
234. Радченко С. И., Комаев В. Я., Ионин Б. И.//Там же. 1985. Т. 21. С. 244.
235. Newman M. S., Stellick W. M.//J. Org. Chem. 1973. V. 38. Р. 3386.
236. Newman M. S., Khanna V. K.//Ibid. 1975. V. 40. Р. 3283.
237. Fukuoka S., Yasui K. Пат. 7914569 Япония//С. А. 1980. В. 92, 198269.
238. Plostnieks J. Пат. 3723428 США//С. А. 1973. В. 79, 31863.
239. White E. H., Steinmetz M. G., Miano J. D. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. Р. 3199.
240. Kita Y., Akai S., Yoshida M. et al.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. Р. 6027.
241. Fried J. H. Пат. 3741985 США//С. А. 1973. V. 79, 92239.
242. White E. H., Suzuki N., Miano J. D.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. Р. 2366.

243. Кочетков Н. К., йсов А. И., Дерябин В. В.//Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 2763; 1974. Т. 44. С. 904.
244. Olah G. A., Spear R. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. Р. 1845.
245. Радченко С. И., Лопатина И. Б.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 1153.
246. Радченко С. И. Там же. 1972. Т. 8. С. 1329.
247. Радченко С. И., Мингалеева К. С.//Там же. 1980. Т. 16. С. 720.
248. Радченко С. И., Петров А. А.//Там же. 1972. Т. 8. С. 1572.
249. Савостьянова И. А., Бурмистрова М. С., Бауков Ю. И.//Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 2348.
250. Бауков Ю. И., Зайцева Г. С., Ливанцова Л. И. и др.//Там же. 1981. Т. 51. С. 1304.
251. Зайцева Г. С., Ливанцова Л. И., Орлова Н. А. и др.//Там же. 1982. Т. 52. С. 2076.
252. Аветисян Э. А., Симонян Л. А., Гамбaryan Н. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 2742.
253. Van den Bosch G., Bos H. J. T., Arens J. F.//Rev. trav. chim. 1970. V. 89. Р. 133.
254. Бауков Ю. И., Зайцева Г. С., Ливанцова Л. И. и др.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 2156.
255. Дядченко А. И., Семеновский А. В., Смит В. А., Курбанов М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 1345.
256. Кример М. З., Симонова Л. Л., Спектор А. И. А. с. 727624 СССР//Б. И. 1980. № 14. С. 113.
257. Biernacki W.//Pol. J. Chem. 1980. V. 54. Р. 777.
258. Кример М. З., Симонова Л. Л., Спектор А. И. и др. А. с. 731712 СССР//Б. И. 1981. № 28. С. 304.
259. Науманович А. С., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Алма-Ата, 1972. Т. 2. С. 449.
260. Nossiu P. M. M., Speckamp W. N.//Tetrahedron Lett. 1979. Р. 4411.
261. Wasserman H. H., Fernandez J. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. Р. 5322.
262. Vermeer P., De Graaf C., Meijer J.//Rec. trav. chim. 1974. V. 93. Р. 24.
263. Bourgoin-Commercon M., Foulon J. P., Normant J. F.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. Р. 5077.
264. Vermeer P., Meijer J., Eylander C.//Rec. trav. chim. 1974. V. 93. Р. 240.
265. Радченко С. И., Черкасов Л. Н., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 909.
266. Alexakis A., Cahiez G., Normant J. F.//Tetrahedron. 1980. V. 36. Р. 1961.
267. Stang P. J.//Chem. Rev. 1978. V. 78. Р. 383.
268. Vermeer P., Meijer J., Eylander C., Brandsma L.//Rec. trav. chim. 1976. V. 95. Р. 25.
269. Eisch J. J., Gopal H., Rhee-Sue-Goo.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. Р. 2064.
270. Westmijze H., Kleijn H., Vermeer P.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 234. Р. 117.
271. Braams J. F. H., Moatijn P. P., Bos H. J. T.//Rec. trav. chim. 1972. V. 91. Р. 700.
272. Радченко С. И., Черкасов Л. Н., Купин Б. С., Кривошея А. Н.//Журн. орган. химии. 1970. Т. 6. С. 1961.
273. Радченко С. И., Черкасов Л. Н., Купин Б. С., Кривошея А. Н.//Там же. 1971. Т. 7. С. 104.
274. Черкасов Л. Н., Радченко С. И., Купин Б. С.//Химия гетероциклических соединений. 1971. С. 354.
275. Радченко С. И., Черкасов Л. Н., Кривошея А. Н.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 28.
276. Черкасов Л. Н., Радченко С. И.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. С. 1441.
277. Miginiac L.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 238. Р. 235.
278. Радченко С. И.//Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 1306.
279. Ando W., Higuchi H., Migita T.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. Р. 3365.
280. Зубова Т. П., Завгородний В. С., Стрелец В. Н., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 1646.
281. Завгородний В. С., Зубова Т. П., Петров А. А.//Там же. 1973. Т. 43. С. 115.
282. Зубова Т. П., Завгородний В. С., Петров А. А.//Там же. 1973. Т. 43. С. 120.
283. Завгородний В. С., Петров А. А., Зубова Т. П. и др.//Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. С. 74.
284. Завгородний В. С., Григорьева Н. Д., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 2155.
285. Ei-ichi Negishi, Van Horn D. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. Р. 3168.
286. Vincent P., Beauchamp J.-P., Pichat L.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. Р. 63.
287. Петров М. Л., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 1863.
288. Петров М. Л., Петров А. А.//Там же. 1972. Т. 42. С. 2345.
289. Петров М. Л., Петров А. А.//Там же. 1973. Т. 43. С. 691.
290. Петров М. Л., Салищев В. Г., Петров А. А. Там же. 1974. Т. 44. С. 2107.
291. Петров М. Л., Салищев В. Г., Петров А. А. Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии ацетиленов. Тбилиси. Мецниереба, 1975. С. 225.
292. Салищев В. Г., Петров М. Л., Петров А. А.//Химия элементоорганических соединений. Л.: Наука, 1976. С. 91.
293. Петров М. Л., Салищев В. Г., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 2390.
294. Салищев В. Г., Петров М. Л., Петров А. А. Там же. 1977. Т. 47. С. 756.

295. Торгомян А. М., Овакимян М. Ш., Инджикян М. Г.//Арм. хим. журн. 1979. Т. 32. С. 288.
296. Торгомян А. М., Погосян А. С., Овакимян М. Ш., Инджикян М. Г.//Там же. 1980. Т. 33. С. 408.
297. Минасян Г. Г., Гаспаряк Г. Ц., Торгомян А. М. и др.//Там же. 1982. Т. 35. С. 583.
298. Асатрян Р. С., Мсылян Н. Ш., Инджикян М. Г. Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений, посвящ. 80-летию реакции А. Е. Арбузова. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1985. Ч. 1. С. 143.
299. Schoufs M., Meijer J., Vermeer P., Brandsma L.//Rec. trav. chim. 1974. V. 93. P. 241.
300. Филиппова А. Х., Кашик Т. В., Ляшенко Г. С. и др.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1141.
301. Радченко С. И.//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 504.
302. Петров М. Л., Радченко С. И., Купин Б. С., Петров А. А.//Там же. 1971. Т. 7. С. 1123.
303. Петров М. Л., Радченко С. И., Купин Б. С., Петров А. А.//Там же. 1973. Т. 9. С. 663.
304. Cookson R. C., Gopalan R.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1978. P. 924.
305. Drenth W., Gruijter H. J.//Rec. trav. chim. 1970. V. 89. P. 379.
306. Wevers H., Drenth W.//Ibid. 1974. V. 93. P. 99.
307. Мирскова А. Н., Луцкая Н. В., Калихман И. Д. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 572.
308. Борисова А. И., Филиппова А. Х., Воронов В. К., Шостаковский М. Ф.//Там же. 1969. С. 498.
309. Погоржельская Н. А., Маретина И. А., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1968. Т. 4. С. 1148.
310. Reglier M., Ruel O., Lorne R., Julia S. A.//Synthesis. 1983. P. 624.
311. Zilverschon A., Meijer J., Vermeer P., Brandsma L.//Rec. trav. chim. 1975. V. 94. P. 163.
312. Makosza M., Jawdosiusz M.//Bull. Acad. Pol. sci. Ser. sci. chim. 1968. V. 16. P. 589.
313. Dombroski J. R., Schuerch C.//Macromolecules. 1970. V. 3. P. 257.
314. Morii H., Fujishige S., Matsuzaki K., Toshiyaki U.//Makromol. Chem. 1982. V. 183. P. 1445.
315. Gräfing R., George A. V. E., Brandsma L.//Recl.: J. Royal Neth. Chem. Soc. 1982. V. 101. P. 346.
316. Шилов С. А., Сандрюров М. В., Догадина А. В. и др.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 457.
317. Wedegaerther D. K., Kopchik R. M., Kampmeier J. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6890.
318. Шехтман Р. И., Рыбакова И. А., Прилежаева Е. Н. А. с. 721422 СССР//Б. И. 1980. № 10. С. 96.
319. Радченко С. И., Сулимов И. Г., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 2456.
320. Радченко С. И., Черкасов Л. Н., Письменная Г. И., Балын Х. В.//Там же. 1970. Т. 6. С. 2146.
321. Радченко С. И., Черкасов Л. Н.//Там же. 1973. Т. 9. С. 1352.
322. Радченко С. И., Черкасов Л. Н.//Там же. 1972. Т. 8. С. 1988.
323. Bos H. J. T., Van der Bend H. T., Boleij J. S. M. et al.//Rec. trav. chim. 1972. V. 91. P. 65.
324. Polman H., Boleij J. S. M., Bos H. J. T.//Ibid. 1972. V. 91. P. 1088.
325. Brouwer A. C., Bos H. J. T.//Tetrahedron Lett. 1976. P. 209.
326. Brouwer A. C., George A. V. E., Seykens D., Bos H. J. T.//Ibid. 1978. P. 4839.
327. Brouwer A. C., Bos H. J. T.//Rec. trav. chim. 1983. V. 102. P. 484.
328. Brouwer A. C., Bos H. J. T.//Recl. J. Royal Neth. Chem. Soc. 1983. V. 102. P. 103.
329. Brouwer A. C., Bos H. J. T.//Ibid. 1983. V. 102. P. 91.
330. Mosterd A., Leciijze R. E. L. J., Bos R. J. T.//Rec. trav. chim. 1975. V. 94. P. 72.
331. Казанкова М. А., Зверкова Т. И., Луценко И. Ф. Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетиленов. 1972. Т. 2. С. 173.
332. Schubert H., Regitz M.//Angew. Chem. 1983. В. 95. S. 564.
333. Проскурина М. В., Карлстедт Н. Б., Ливанцов М. В.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1910.
334. Сокольская А. М.//Тр. ин-та хим. наук. АН Каз. СССР. 1968. Т. 22. С. 32. 1968. Т. 22. С. 32.
335. Радченко С. И. А. с. 523088 СССР//Б. И. 1976. № 28. С. 62.
336. Ohkubo K., Sato H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. P. 533.
337. Gollnick K., Hartmann H.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 2651.
338. Томилов А. П., Карагин Ю. М., Черных И. Н.//Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы IV, V, VI групп периодической системы. М.: Наука, 1986. С. 215.
339. Bastide J., El Chandour N., Henri-Rousseau O.//Tetrahedron Lett. 1972. P. 4225.
340. Костюк А. С., Князьков К. А., Пономарев С. В., Луценко И. Ф.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2088.
341. Franck-Neumann M., Lohmann J. I.//Tetrahedron Lett. 1978. P. 3729.
342. Harmon R. E., Earl R. A., Gupta S. K.//J. Chem. Soc. D. 1971. P. 296.
343. Hibert G., Regitz M.//Chem. Ber. 1972. В. 105. S. 2975.
344. Ykman P., L'Abbe G., Smeets G.//Chem. and Ind. 1972. № 22. P. 886.
345. Newall C. E., Tinge A. P. Пат. 2006769 Англия//С. А. 1980. В. 92. 22497.
346. Hein F., Burger K., Firl J.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1979. P. 792.

347. Burger K., Hein F., Zettl C., Schickaneder H.//*Chem. Ber.* 1979. B. 112. S. 3609.
348. Burger K., Hein F.//*Chem. Ztg.* 1978. B. 102. S. 152.
349. Adlington R. M., Barrett A. G. M., Quayle P. et al.//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981. P. 404.
350. Kozikowski A. P., Goldstein S.//*J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 1139.
351. Kozikowski A. P., Chun-Sing Li//*Ibid.* 1985. V. 50. P. 778.
352. Bastide J., Henri-Rousseau O.//*Bull. Soc. chim. France.* 1973. P. 2294.
353. Bastide J., Henri-Rousseau O.//*Ibid.* 1974. P. 1037.
354. Членов И. Е., Соколова И. Л., Новиков С. С., Тартаковский В. А.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1973. V. 473.
355. Членов И. Е., Соколова И. Л., Новиков С. С., Тартаковский В. А.//*Там же.* 1973. C. 960.
356. Членов И. Е., Соколова И. Л., Хасанов В. Н. и др.//*Там же.* 1974. C. 382.
357. Isaacs N. S., Stanbury P.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1973. P. 166.
358. McCarney C. C., Ward R. S., Roberts D. W.//*Tetrahedron.* 1976. V. 32. P. 1189.
359. Morita N., Asao T., Kitahara Y.//*Chem. Lett.* 1972. P. 927.
360. Wasserman H. H., Piper J. U., Dehmola E. V.//*J. Org. Chem.* 1973. V. 38. P. 1451.
361. Semmelhack M. F., Tomoda S., Nagaoka H. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 747.
362. Wuest J. D.//*Tetrahedron.* 1980. V. 36. P. 2291.
363. Зайцева Г. С., Лисанцева Л. И., Бауков Ю. И., Луценко И. Ф.//*Журн. общ. химии.* 1984. Т. 64. С. 1323.
364. Teufel H., Jenny E. F.//*Tetrahedron Lett.* 1971. P. 1769.
365. Kizuya M., Miyake F., Kamiya K., Okuda T.//*Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 2593.
366. Дельцов Д. П., Гамбариан Н. Н., Зейфман Г. В., Кнунянц И. Л.//*Журн. орган. химии.* 1972. Т. 8. С. 856.
367. Goerdeler J., Tiedt M. L., Nandi K.//*Chem. Ber.* 1981. B. 114. S. 2713.
368. Sindler-Kulyk M., Necker S. D. C.//*J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 4914.
369. Sindler-Kulyk M., Necker S. D. C.//*Ibid.* 1983. V. 48. P. 1275.
370. Серебряков Э. П., Куломзина С. Л., Кучеров В. Ф.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. С. 862.
371. Serebryakov E. P., Kulomzina-Pletneva S. P., Margaryan A. Kh.//*Tetrahedron.* 1979. V. 35. P. 77.
372. Серебряков Э. П., Косточкина Л. М., Кучеров В. Ф.//*Журн. орган. химии.* 1973. Т. 9. С. 2875.
373. Gupta I., Yates P.//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. P. 1227.
374. Desimoni G., Taccioni G.//*Gazz. chim. ital.* 1988. V. 98. P. 1329.
375. Righetti P., Taccioni G., Piccolini A. et al.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1979. P. 863.
376. El-Basil S., Said M.//*Indian J. Chem.* 1980. V. 19B. 1071.
377. Danheiser R. L., Gee S. K.//*J. Org. Chem.* 1984. V. 49. P. 1672.
378. Пономарев С. В., Захарова О. А., Лебедев С. А., Луценко И. Ф.//*Журн. общ. химии.* 1975. Т. 45. С. 2680.
379. Himbert G., Henn L.//*Tetrahedron Lett.* 1981. P. 2637.
380. Завгородний В. С., Сибенков Э. С., Щипкова В. Н., Петров А. А.//*Журн. общ. химии.* 1970. Т. 40. С. 2257.
381. Мирков Р. Г., Ситникова С. П., Воронков М. Г.//*Там же.* 1978. Т. 48. С. 2137.
382. Мирков Р. Г., Станкевич О. С., Ситникова С. П., Воронков М. Г.//*IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Тез. докл. Тбилиси: Мецниереба, 1975.* С. 201.
383. Лаба В. И., Свиридова А. В., Прилежаева Е. Н.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1972. С. 212.
384. Лаба В. И., Свиридова А. В., Прилежаева Е. Н. Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Алма-Ата, 1972. Т. 1. С. 537.
385. Лаба В. И., Полищукос М. К., Прилежаева Е. Н., Майрановский С. Г.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1969. С. 2149.
386. Verboom W., Sukhai R. S., Meuer J.//*Synthesis.* 1979. P. 47.
387. Comasseto J. V., Catani V., Ferreira J. T. B., Braga A. L.//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986. P. 1067.
388. Comasseto J. V., Silveira C. C., Ferreira J. T. B.//*Synth. Vommuns.* 1986. V. 16. P. 283.
389. Радченко С. И., Иванова Е. А.//*Журн. орган. химии.* 1973. Т. 9. С. 1601.
390. Радченко С. И., Петров А. А.//*Там же.* 1975. Т. 11. С. 1988.
391. Casey C. P., Polichowski S. W., Shusterman A. J., Jones C. R.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 7282.
392. Beanan L. R., Keiser J. B.//*Organometallics.* 1985. V. 4. P. 1713.
393. Gist A. V., Reeves P. C.//*J. Organometal. Chem.* 1981. V. 215. P. 221.
394. Yamashita A., Scakill T. A., Chidester C. G.//*Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 1159.
395. Yamashita A., Toy A.//*Ibid.* 1986. V. 27. P. 3471.
396. Müller E., Odenigbo G.//*Chem. Ztg.* 1973. B. 97. S. 387.
397. Connor J. A., Hudson G. A.//*J. Organometal. Chem.* 1975. V. 97. P. C43.
398. Connor J. A., Hudson G. A.//*Ibid.* 1978. V. 160. P. 159.
399. Connor J. A., Hudson G. A.//*Ibid.* 1980. V. 185. P. 385.
400. Listemann M. L., Schrock R. R.//*Organometallics.* 1985. V. 4. P. 74.
401. Рыдванский Ю. Е., Катаева Л. М., Катаев Е. Г.//*Журн. физ. химии.* 1977. Т. 51. С. 1280.
402. Meijer J., Brandstma L //*Rec. trav. chim.* 1972. V. 91. P. 578.

403. Schaumann E., Grabley F.-F.//Liebigs Ann. Chem. 1979. S. 1746.
404. Brandsma L., Schuijl P. J. W., Schuijl-Laros D. et al.//Intern. J. Sulfur Chem. Pt B. 1971. V. 6. P. 85.
405. Brandsma L., Hoff S., Verkruissse H. D.//Rec. trav. chim. 1973. V. 92. P. 272.
406. Hoff S., Brandsma L., Arens J. F.//Ibid. 1969. V. 88. P. 609.
407. Carlson R. M., Isidor J. L.//Tetrahedron Lett. 1973. P. 4819.
408. Baxter G. J., Brown R. F. C., Eastwood F. W., Harrington K. J.//Austral. J. Chem. 1977. V. 30. P. 459.
409. Воронков М. Г., Дерягина Э. И., Сухомазова Э. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1188.
410. Наумова Г. Г., Бродская Э. И., Филиппова А. Х., Воронков М. Г.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. С. 1505.
411. Наумова Г. Г., Филиппова А. Х., Салауров В. Н., Воронков М. Г.//Там же. 1975. Т. 17А. С. 2168.
412. Gompper R., Mensch S., Seybold G.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1975. V. 14. P. 704.
413. Берлин А. А., Черкашин М. И., Чернышева И. П.//Химия ацетиленов. М.: Наука, 1968. С. 331.
414. Наумова Г. Г., Бродская Э. И., Филиппова А. Х., Воронков М. Г. Докл. IV Все-союз. конф. по химии ацетиленов. Алма-Ата, 1972. Т. 3. С. 155.
415. Jacobs T. L., Juster N.//J. Chem. and Eng. Data. 1969. V. 14. P. 125.
416. Чайсер М. Г., Вакульская Г. А., Виноградов Г. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 1591.
417. Комаров Н. В., Ярош О. Г., Иванова З. Г. А. с. 326199 СССР//Б. И. 1972. № 4. С. 79.
418. Cohen H. L.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 1337.
419. Fanghaenel E., Richter A. M., Richter J. M.//Пат. 21118 ГДР//С. А. 1985. V. 102, 25247.
420. Макин С. М., Микерин И. Е., Шаврыгин О. А. и др.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 2317.
421. Макин С. М., Микерин И. Е., Шаврыгин О. А.//Там же. 1985. Т. 21. С. 48.
422. Smid P. M., Kalter J. Пат. 2228974 ФРГ//С. А. 1973. V. 78, 84401.
423. Smid P. M., Kalter J. Пат. 2264602 ФРГ//С. А. 1974. V. 81, 49675.
424. Kruger G. Пат. 4134891 США//С. А. 1979. V. 91, 39728.
425. Goto J., Nambara T.//Chem. and Ind. 1972. P. 977.
426. Welch S. C., Hagan C. P., White D. H. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 549.
427. Stache U., Fritsch W., Haede W., Radscheit K.//Liebigs Ann. Chem. 1977. S. 1461.
428. Flaskamp E., Budzikiewicz H.//Z. Naturforsch. B 1977. B. 32b. S. 187.
429. Astier A., Pancrari A., Khuong Hun Qui//Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 1487.
430. Schauder J. R., Krief A.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 4389.
431. Anastasia M., Allevi P., Ciuffreda P. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1. 1985. P. 595.
432. Adinolfi M., Mangoni L., Barone G., Laonigro G.//Gazz. chim. ital. 1973. V. 103.
433. Martin J. L., Tou J. S., Reusch W.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 3666.
434. Hollinshead D. M., Howell S. C., Ley S. V. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1. 1983. P. 1579.
435. Findlay J. A., Desai D. N., Lonergan G. C., White P. S.//Can. J. Chem. 1980. V. 58.
436. Duraisamy M., Walborsky H. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3252, 3270.
437. Tankard M. H., Whitehurst J. S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1. 1973. P. 615.
438. Tankard M. H., Whitehurst J. S.//Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 451.
439. Hill R. K., Lander F. W.//Tetrahedron Lett. 1975. P. 989.
440. Schmidt C.//Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 2310.
441. Peterse A. J. G. M., DeGroot A.//Rec. trav. chim. 1977. V. 96. P. 219.
442. Sydney B. A., Martin G. L., Ewart J. R. H.//J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1. 1977.
443. Sondheimer F.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 2158.
444. Sano T., Horoguchi Y., Tsuda Y.//Heterocycles. 1979. V. 12. P. 1427.
445. Куроян Р. А., Акопян Л. А., Варталян С. А., Марашиян Э. С.//Арм. хим. журн. 1981. Т. 34. С. 56.
446. Van Tamelen E. E., Nadeau R. G.//Bioorg. Chem. 1982. V. 11. P. 197.
447. Sharma V. K., Shchirari-Zavareh H., Garratt P. J., Sondheimer F.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2379.
448. Tokoroyama T., Fukuyama Y., Kubota T., Yokotani K.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1981. P. 1557.
449. Геленчев Е., Длоухы Т., Зотчик Н. В., Рубцов И. А. Биологически активные соединения ацетиленового ряда. Деп. ВИНИТИ 01.1978, № 380-78 Деп.
450. Kruger G. Пат. 2455279 ФРГ//С. А. 1975. V. 83. 131844.
451. Della V. F., Romeo A. Пат. 894022 Бельгия//С. А. 1983. V. 99, 58893.
452. Dorn F., Pfiffner A., Zehnder B. Пат. 137456. Зап. Европа//С. А. 1985. V. 103. 160396.
453. Murae T., Honda T., Ota S. et al.//Tennen Yuki Kagobutsu Toroknkai Koen Yoshi-shu, 24th. 1981. P. 348.
454. Takaya T., Toguka Z., Yasuda N., Kawabata K. Пат. 2554115 Франция//С. А. 1985. V. 103. 178109.
455. Hyeon Suong Be, Kimura Yasuo, Suzuki Akihori//Agric. Biol. Chem. 1982. V. 46.