

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.

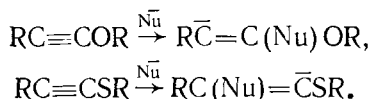
Библиография — 455 ссылок.

## 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, селеновых и теллуриновых 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.

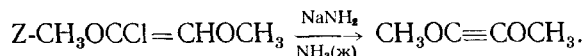
## II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

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  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\beta$ -дигалогенэфи́ров и их аналогов [7—16].

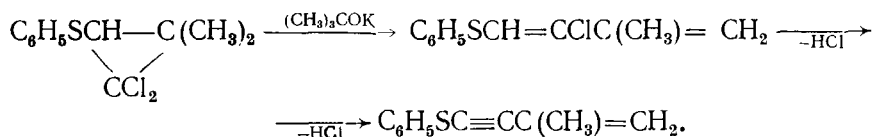
Этоксизин особенно удобно получать дегидробромированием 1-этокси-2-бромэтена едким кали в диглиме [17] или петролейном эфире [18, 19].

При дегидрогалогенировании предельных  $\beta,\beta,\beta$ -трифторзамещенных эфиров и сульфидов с помощью литийалкилов происходит удлинение углеводородной цепи [20]. Дегидрогалогенированием литийдиалкилами́нами получены алкилтио(селено)инамины  $R_2NC\equiv CXR$ ,  $X=S, Se$  [21—23]. При дегидрогалогенировании  $\beta,\beta$ -дихлорвинилорганилсульфидов с помощью меркаптидов калия образуются *бис*-(органилтио)ацетилены [24, 25]. Аналогично построенные *бис*-(алкокси)ацетилены нестабильны; *бис*-(метокси)ацетилен зафиксирован только методом ЯМР-спектроскопии в пентане при  $-40^\circ C$  [26]:

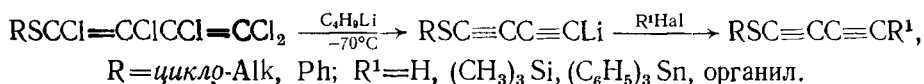


Наиболее стабилен *бис*-(трет-бутоксид)ацетилен; он может храниться при комнатной температуре несколько дней [27].

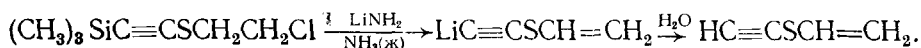
Раскрытием цикла в 1,1-дихлор-2,2-метил-3-фенилтиоциклопропане с последующим дегидрохлорированием 1,3-диенового сульфида с 60%-ным выходом синтезирован винилацетиленовый сульфид [28, 29].



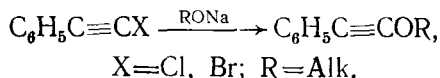
Ряд диацетиленовых сульфидов синтезирован дехлорированием хлорсодержащих 1,3-диеновых или винилацетиленовых сульфидов [30].



Разработан метод синтеза этинилэтинилсульфида [31]:



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

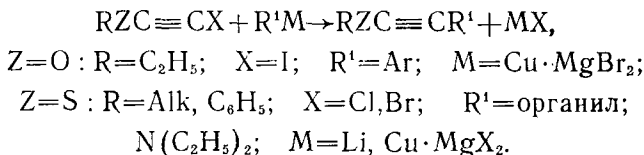


В результате изучения нуклеофильного замещения хлора в трет-бутилхлорацетилене тиофенолят-ионом предложен механизм процесса, включающий стадии присоединения,  $\beta$ -элиминирования и образования сульфениевого иона [34, 35]. Константы скоростей замещения галогена [36] коррелируют со стерическими константами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

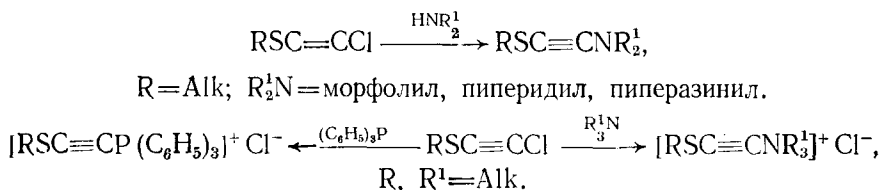
Замещенные ацетиленовые эфиры [38, 39], сульфиды [38, 41], селениды [40, 41] и винилацетиленовые сульфиды [42, 43] получены из соответствующих ацетиленовых галогенидов аналогичным способом.

Разработан двустадийный метод синтеза терминальных ацетиленовых сульфидов, основанный на реакции диметил(хлорэтинил)карбинола с тиолятами щелочных металлов с последующим расщеплением образующегося диметил(органилтиоэтинил)карбинола нагреванием с едким кали [3, 44—46]. Аналогично, но с малым выходом получены терминальные ацетиленовые эфиры [47, 48].

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



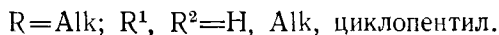
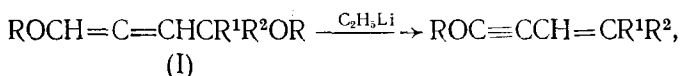
Хлорэтинилорганилсульфиды с меркаптоэтанолом в присутствии едкого кали образуют *бис*-(органилтио)ацетилены [52]. Со вторичными аминами получены органилтиоинамины [14, 53, 54], а с третичными аминами и фосфинами — аммониевые и фосфониевые соли [14, 15, 55].



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 жидком 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 этинилвиниловый или бутатриеновый эфиры [58]. Винилацетиленовые эфиры синтезированы действием литийэтила на соединение (I) [59].

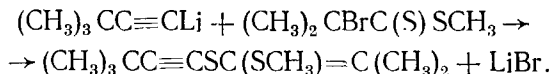


Изомеризацией 1-*трет*-бутилтио-2,3-бутадиена в присутствии этилата натрия в спирте получена смесь ацетиленового и 1,3-диенового сульфидов [60]. Изучением кинетики изомеризации пропаргиловых селенидов в метилацетиленовые установлена карбанионная природа промежуточных соединений [61].

Изомеризацию алленовых сульфидов в ацетиленовые могут вызвать 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 Иоича реагирует с арилсульфенилхлоридами, образуя ацетиленовые сульфиды [65]. Реакцией ацетиленида серебра [66] или лития [67] с фенилселенилбромидом получены ацетиленовые селениды. Действием арилтеллуренилгалогенидов на ацетилениды металлов синтезированы арилацетиленилтеллуриды [68, 69].

Реакция ацетиленида лития с эфиром  $\alpha$ -бромдитиоизомасляной кислоты приводит к образованию ацетиленового сульфида [70].

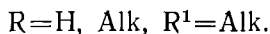
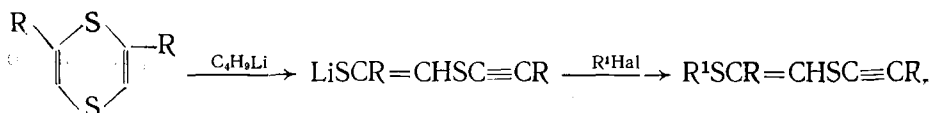


Первые [1] и ряд последующих попыток синтеза ацетиленовых эфиров из алкилэтинолята лития [71] или ацетиленового дитиолята калия [72, 73] действием на них алкилгалогенидов оказались безуспешными. Однако реакция алкилэтинолята лития с триалкилсилилхлоридом [74] или диэтилхлорфосфитом [75] приводит к образованию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

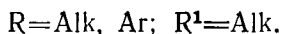
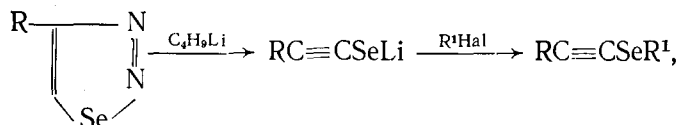
Наиболее простым способом получения ацетиленовых сульфидов и их аналогов стала реакция ацетиленида металла с элементом с последующим алкилированием тиолята металла [1]. Методы получения ацетиленовых тиолятов щелочных металлов приведены в обзорах [76, 77], использование их для синтеза ацетиленовых сульфидов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

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

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



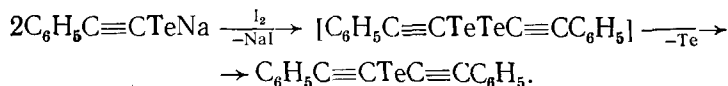
Ацетиленовые селеноляты лития получают действием литийбутила на замещенные селенодиазолы [100].



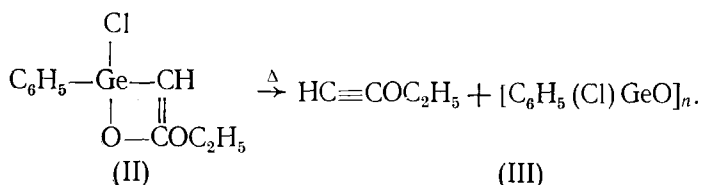
Ацетиленовые тиоляты (селеноляты, теллурыляты) щелочных металлов, являясь амбидентными анионами, кроме реакции нуклеофильного замещения металла вступают в реакции 1,3-анионного циклоприсоединения и нуклеофильного присоединения по тройной связи [100, 101]. Поэтому ацетиленовые селениды [100, 102, 103]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

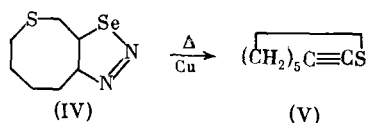
Окислением фенилацетиленового теллурылята натрия иодом получен ацетиленовый теллурид [105].



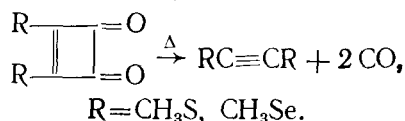
Новым направлением в методах получения ацетиленовых эфиров и их аналогов является термосинтез. Так, разложением нестабильного соединения (II) с 25—30%-ным выходом получен этоксиэтин и гермоксан (III) [106].



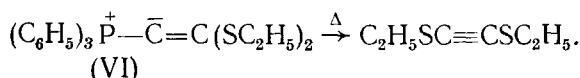
Нагреванием соединения (IV) в присутствии меди впервые получен с 15%-ным выходом 1-тиа-2-циклооктин (V) [107].



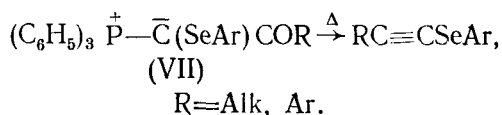
Термическим разложением 3,4-бис-(метилтио)- или 3,4-бис-(метилселено)циклобутен-1,2-дионов получены ацетилены [108].



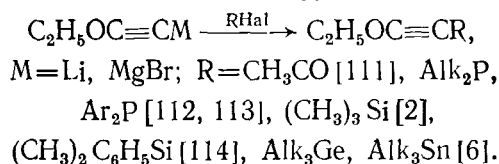
бис-(Этилтио)ацетилен получен термолизом фосфорилида (VI) с 53%-ным выходом [109].



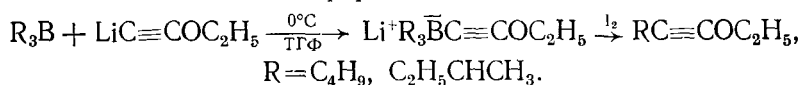
Термолизом фосфорилидов (VII) получены интернальные ацетиленовые селениды [110].



Терминальные ацетиленовые эфиры и сульфиды могут быть легко превращены в интернальные реакцией замещения терминального атома водорода металлами. Так, из металлзамещенного этоксиэтина 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].

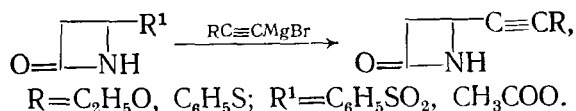


Взаимодействием этоксиацетиленид лития с окисью этилена или пропилена впервые получены винилацетиленовые эфиры [117].

Реакция диалкиламинотриалкилстанныанов с этоксиэтиленом является удобным методом синтеза оловосодержащих ацетиленовых эфиров [6].

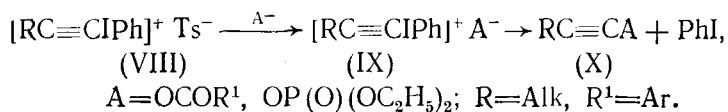
Фосфорсодержащие ацетиленовые сульфиды получены из метилтиоацетиленового реагента Йоичи и хлорангидридов фосфиновых кислот [118].

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



Ионообменной реакцией на ионите, насыщенном анионом ( $\text{A}^-$ ), из нодониевых 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  $\pi$ -доноров по отношению к тройной связи, что приводит к повышению порядка связи  $X-C_{sp}$ . Характер поляризации тройной связи в данном случае одинаков:  $-XC^{\delta+}=C^{\delta-}-$ . Электроноакцепторный заместитель ( $Y=NO_2$ ) меняет направление поляризации тройной связи на противоположное. Установлено наличие прямого сопряжения в группе  $-XC\equiv CC_6H_4Y$  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 A группы у тройной связи на величины экранирования углеродных атомов четко проявляется в спектрах ЯМР  $^{13}C$ . Инверсия относительного экранирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомов тройной связи при переходе от эфиров к сульфидам принята в качестве доказательства проявления алкилтиогруппой  $-M$ -эффекта в отличие от алкоксигруппы [132, 133]. Экранирование  $\alpha$ - и дезэкранирование  $\beta$ -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 этоксиэтина [138], кремний-, германий- и оловосодержащих ацетиленовых эфиров [139—141] и сульфидов [142] показало, что алкоксигруппа является эффективным  $p$ -донором по отношению к тройной связи, а алкилтиогруппа — слабым  $p$ -акцептором [143]. Однако дезэкранирование атома теллура в 1-метилтеллуру-3-бутен-1-ине по сравнению с диметилтеллуридом, установленное по спектрам ЯМР  $^{125}Te$  [144], может быть следствием слабого электронодонорного эффекта метилтеллуругруппы 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 терминальными 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*-бутилтиоэтина 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,  $\text{CH}_3\text{XC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  и  $n\text{-YC}_6\text{H}_4\text{XC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Y}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$ ) 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 метилтиофенилэтина и 1-этилтио-3,3-диметил-1-бутина находится в сопряжении с обеими  $\pi$ -связями ацетиленового фрагмента [153]. Интегральные интенсивности тройной связи этокси- и феноксизтинов не коррелируют с индукционными константами заместителей [154].

Рассчитаны силовые постоянные связей в молекулах метоксиэтина и триметилсилметоксиэтина [155, 156]. Сделано отнесение полос поглощения в ИК-спектре метилтиоэтина [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 структурноподобных 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)ацетилена [165].

Получены фотоэлектронные спектры 1-этокси-3-бутен-1-ина [166] и ацетиленовых сульфидов [167]. Зафиксированы радикалы в процессе лазерной фотоионизации дейтерийсодержащего *бис*-(метилтио)ацетилена [168] и катион-радикал в процессе радиационной ионизации метоксиэтина [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  $p, \pi$ -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)ацетилена существует преимущественно в виде конформера с двугранным углом  $\text{CSSC}=86^\circ$  [148].

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

Квантовохимическими методами рассчитаны энергии образования метокси- и метилтиозтинов [177], геометрические параметры метоксиэтина [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  $d, \pi$ -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  $C\equiv N$ -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 метоксиэтина в реакции обмена метоксигруппы на метильную группу [185].

Методом ИК-спектроскопии изучено образование водородных связей в ароксияцетиленовых [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  $H$ -связи с фенолом в молекулах кремний-, германий- и оловосодержащих ацетиленовых эфиров и сульфидов являются атомы кислорода или серы [157].

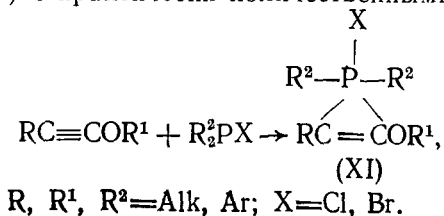
Антибатность изменения электронного строения молекул в ряду ацетиленовых эфиров и их аналогов способности их к возмущающему действию реагентов проявляется в особенностях региоселективности присоединения реагентов по тройной связи ацетиленовых сульфидов.

#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

##### 1. Присоединение электрофильных реагентов

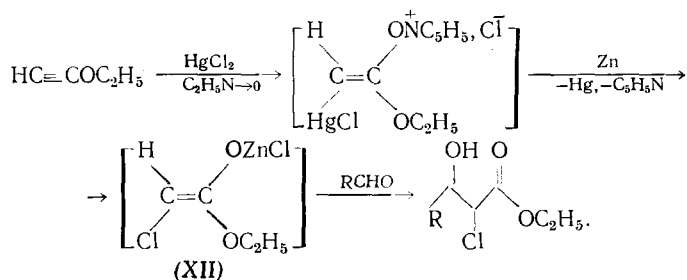
Ранее было установлено, что присоединение электрофильных реагентов к ацетиленовым эфирам и сульфидам происходит с фиксацией электрофильной части реагента у  $\beta$ -углеродного атома тройной связи [1]. Присоединение пятихлористого фосфора, тригалогенидов фосфора, диалкилгалогенфосфинов, диалкилгалогенфосфитов, хлорида ртути, тетрахлоридов элементов IV группы и триалкилэтаннхлорида к ацетиленовым эфирам протекает в соответствии с этим правилом [2, 6, 189—195]. Несимметричные *бис*-(алкилтио)- и *бис*-(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-*трет*-бутил-1-пропин-3-ола с треххлористым фосфором в присутствии пиридина приводит к образованию этилового эфира 2-дихлорфосфино-3,4,4-триметил-2-пентеновой кислоты [199].

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



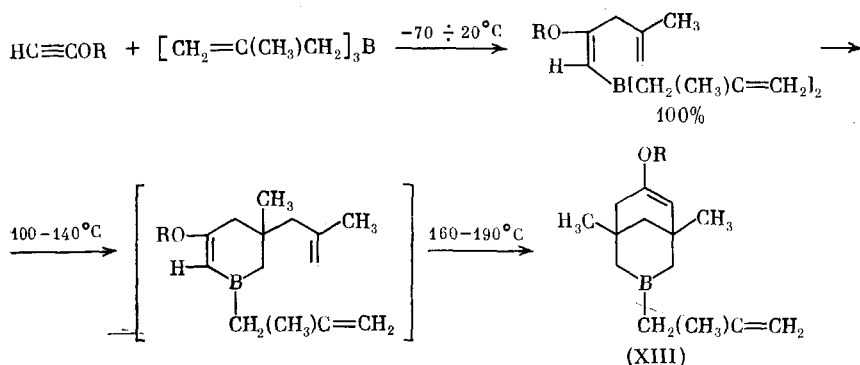


Последовательная обработка этоксиэтина хлоридом ртути, N-окисью пиридина и цинковой пылью приводит к получению енолята (XII), который реагирует с альдегидами, образуя  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -гидроксизэфиры [201].



Триэтилсилан реагирует с феноксиэтином в присутствии модифицированного катализатора Слайера преимущественно с фиксацией триэтилсилильной группы у  $\beta$ -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].

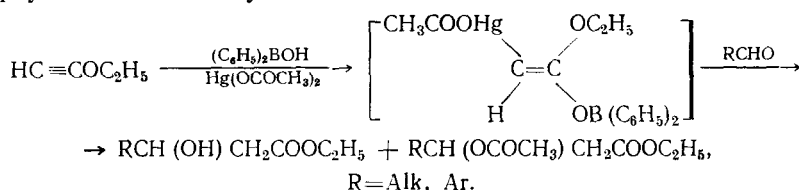
Борсодержащие реагенты, формально отнесенные нами к электрофильным, присоединяются к терминальным ацетиленовым эфирам с фиксацией атома бора у  $\beta$ -углеродного атома тройной связи и образованием этиленовых боранов. Так, гидроборирование этоксиэтина [204, 205] приводит к получению три-(*транс*-2-этоксизетенил)борана.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



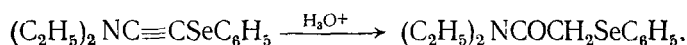
R = Alk

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

Этоксизетин реагирует с альдегидами в присутствии дифенилборной кислоты и ацетата ртути с образованием примерно равных количеств  $\beta$ -гидрокси- и  $\beta$ -ацетоксизэфиров [219]. Первоначально, по-видимому, происходит сопряженное присоединение дифенилборной кислоты и ацетата ртути к этоксизетину.



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

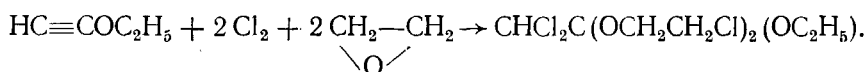


Направление гидратации 1-метокси-4,4-дихлор-1-бутин-3-она [220] и 1-алкилселено-3-бутен-1-ионов [85] аналогично известной реакции гидратации ацетиленовых эфиров [1].

Продукт присоединения двух молекул спирта к этоксизетину может быть использован в качестве пластификатора твердых полимеров [221]. Фенолы реагируют с этоксизетином региоспецифично с образованием  $\alpha$ -ароксивиниловых эфиров [222].

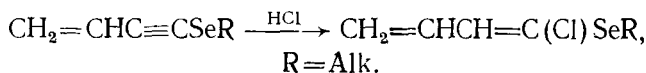
Бромирование этокси- [223] и феноксизетинов [224] приводит к образованию ди- и тетрабромидов. Галогенирование винилацетиленовых сульфидов и селенидов происходит преимущественно по тройной связи [225, 226]. Бромированием 1-метилтеллуридо-3-бутен-1-ина получен тетрабромид в результате присоединения брома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

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



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

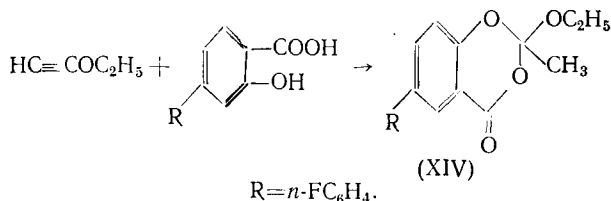
Гидрогалогенирование замещенных ацетиленовых эфиров [230] и сульфидов [118] региоселективно [1] и протекает по правилу *транс*-присоединения. Гидрохлорирование *бис*-(алкилтио)- и *бис*-(алкилселено)-ацетиленов протекает преимущественно как *транс*-присоединение с 80%-ной региоселективностью для несимметричных *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 теллуридом [232]. В результате гидрохлорирования диацетиленового сульфида [233] и селенида [234] получены только 1,3-диеновые продукты присоединения двух молекул хлористого водорода  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CClXCH}_3$ ,  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ . 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 триметилсилилэтоксизина с карбоновыми кислотами образуются ангидриды кислот [240].

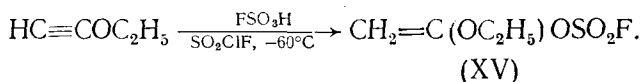
Этоксизин и 5-(4-фторфенил)салициловая кислота реагируют с образованием бенздиоксана (XIV), обладающего свойствами анальгетика [241].



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

Алканысульфокислоты в виде пиридиниевой соли присоединяются к этоксизину с обычной ориентацией кислотного остатка [243].

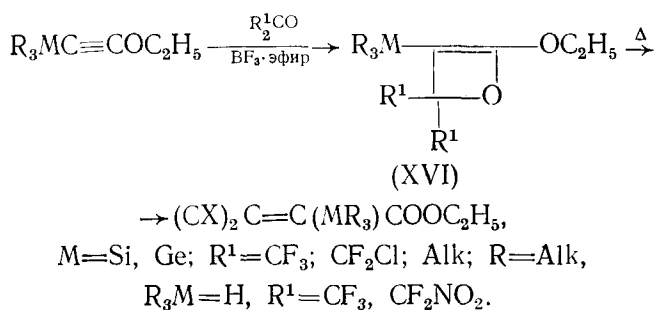
Фторсульфоновая кислота присоединяется к этоксизину региоспецифично с образованием соединения (XV) [244].



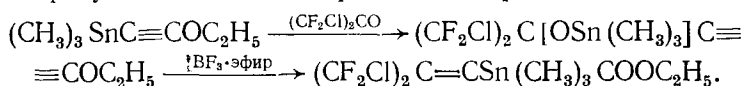
Подобно аналогичным ацетиленовым эфирам ацетиленовые сульфиды [3], винилацетиленовые сульфиды [245], селениды [246] и теллуриды [188] присоединяют карбоновые кислоты хемоселективно по тройной связи с обычной ориентацией кислотного остатка. При кипячении в уксусной кислоте 1-метилтеллуридо-3-бутен-1-ин 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].

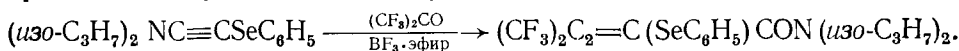
Одним из методов синтеза эфиров  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных кислот является реакция ацетиленовых эфиров с карбонильными соединениями в присутствии эфира трехфтористого бора [249—252]. Иногда образуются замещенные оксетены (XVI), которые при нагревании изомеризуются.



Триметилстанилэтоксизин в отсутствие катализатора присоединяется к кетонам, причем продукт присоединения при добавлении катализатора изомеризуется в  $\alpha$ -станнированный акрилат [250].

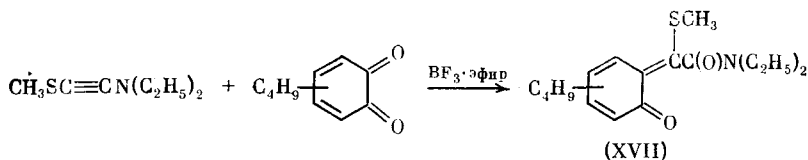


Реакция фенилселенодиизопропиламиноэтина с перфторацетоном приводит к получению амида  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельной кислоты [23].

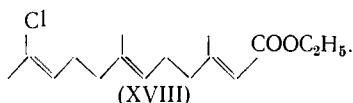


Фосген [253] и ацетилхлорид [254] присоединяются к интернальным ацетиленовым эфирам с образованием  $\alpha$ -хлорвиниловых эфиров.

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

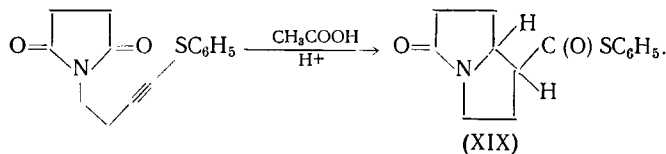


Этоксиэтин использован в синтезе  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных сложных эфиров [255—257], среди которых соединения типа (XVIII) являются ювенильно-гормональными инсектицидами [258].

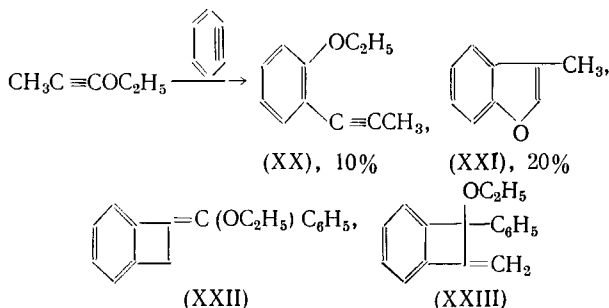


Терминальные ацетиленовые сульфиды в реакции с тиофенальдегидами образуют сложные эфиры  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных тиокислот [259].

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).



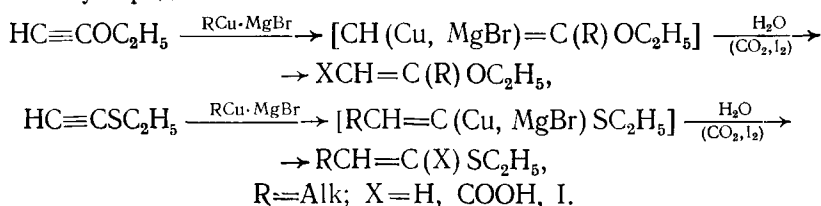
Основным продуктом в реакции дегидробензола с этилтиоэтином является бензтиофен [261].

## 2. Присоединение нуклеофильных реагентов

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

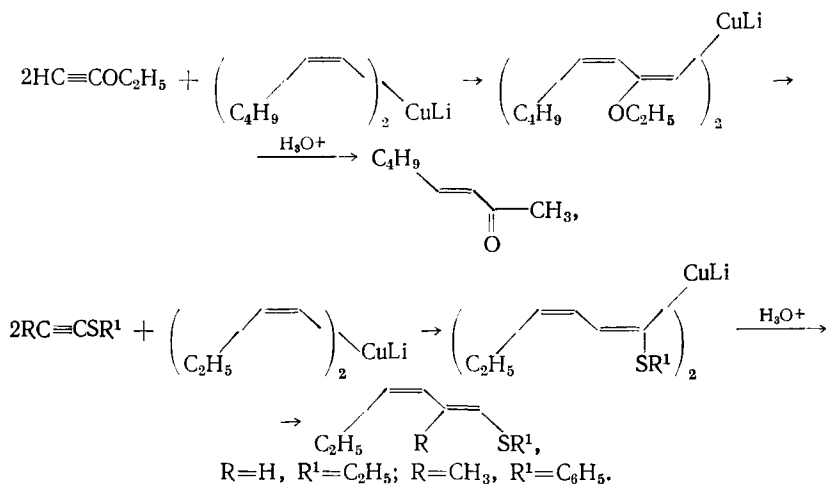
Высокая регио- и стереоселективность присоединения металлоорганических реагентов к ацетиленовым эфирам и сульфидам позволяет получать этиленовые эфиры и сульфиды заданного строения. Так, смешанные медьмагний(литий) органические соединения и реактивы Гриньяра присоединяются к ацетиленовым эфирам и сульфидам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

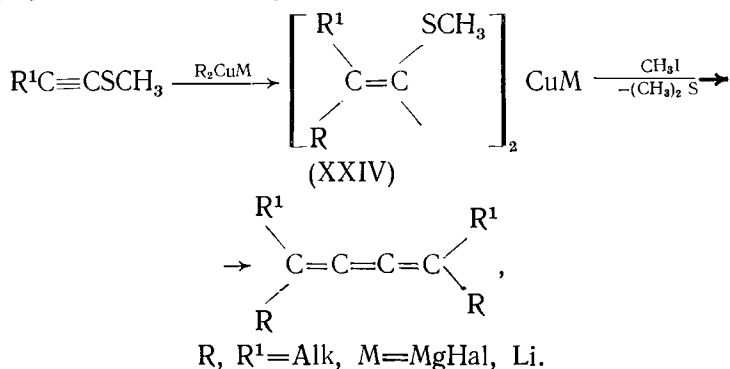


Фенилмагнибромид присоединяется к 1-метилтио-1,3-гексадину в присутствии ионов  $\text{Ni}^{2+}$  хемоселективно по тройной связи у атома серы с фиксацией фенильного радикала у  $\alpha$ -углеродного атома и образованием преимущественно *E*-этинилвинильного сульфида [265].

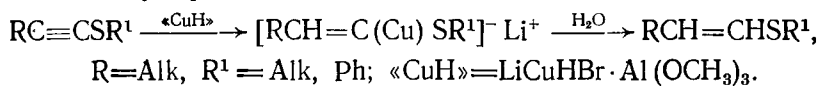
Реакцией этиленового купрата лития с этоксиэтином получен этиленовый кетон [266]. Из ацетиленовых сульфидов в аналогичных условиях получены 1,3-диеновые сульфиды.



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

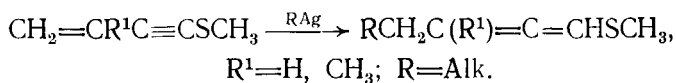


Медьалюминийгидридный комплекс присоединяется к ацетиленовым сульфидам регио- и стереоселективно; после гидролиза образуются *Z*-этиленовые сульфиды [268].

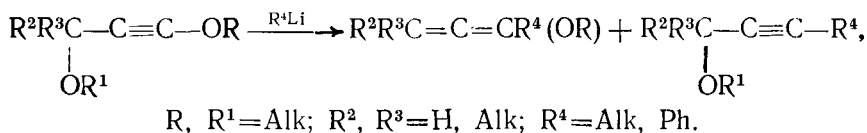


В отсутствие ионов меди с литийтриметоксиалюмогидридом образуется смесь региоизомеров *E*-этиленовых сульфидов [269].

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].

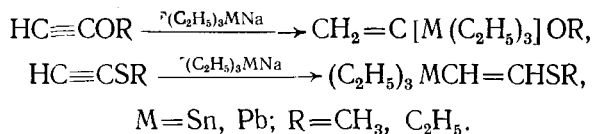
Связь ацетиленовый углеродный атом—селен в ацетиленовых селенидах легко расщепляется действием литийалкила [110]. При реакции фенилтеллуриэтина с литийбутилом параллельно расщепляется связь ацетиленовый углеродный атом—теллур и замещается ацетиленовый атом водородом [68].

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

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

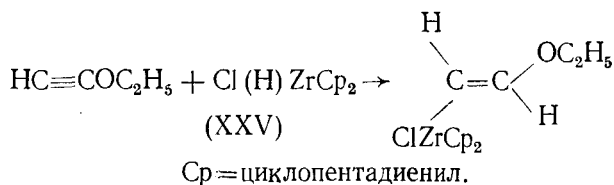
Реакция винилацетиленовых сульфидов, селенидов и теллуридов с литием в жидком аммиаке приводит к замещению алкильной группы в сульфидах и алкилгетерогруппы в селенидах и теллуридах [278]. Замещение алкильной группы в сульфидах можно провести, используя ацетоксидиазометан в присутствии солей меди [3,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

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

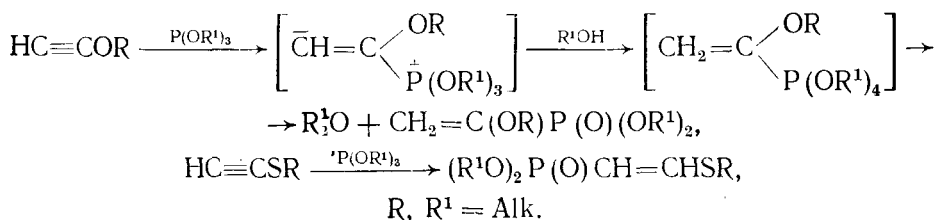


При станилировании в качестве побочных образуются оловосодержащие ацетиленовые эфиры и сульфиды. В реакции феноксиэтина с триэтилгермиллитием доминирует процесс металлирования [203].

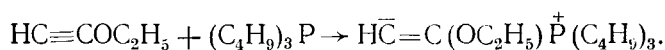
Реактив Шварца (XXV) регио- и стереоспецифично присоединяется к этоксиэтину с образованием *E*-этиленового эфира, в котором цирконий легко замещается электрофильными реагентами [285, 286].



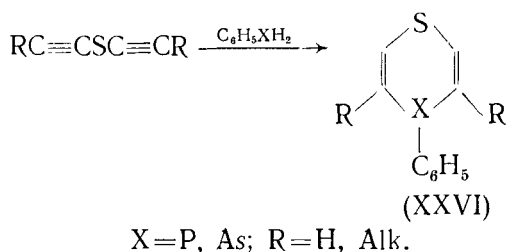
Противоположна ориентация присоединения ди- и триалкилфосфитов к ацетиленовым эфирам и сульфидам [287—294].



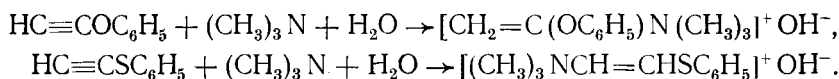
Продукт присоединения трибутилфосфина к этоксиэтину, по мнению авторов, имеет структуру биполярного иона [295—298].



Фенилфосфин и фениларсин реагируют с ди(алкилэтинил)сульфидами в жидком 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].

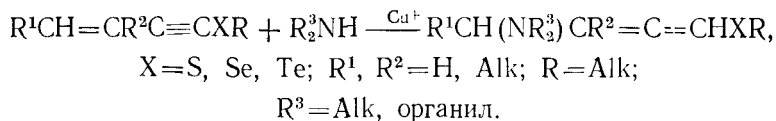


Интернальные фенокси- и фенилтиоацетилены не реагируют с триэтиламином.

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  $\alpha$ -углеродного атома тройной связи [118]. *бис*-(Алкилтио)ацетилены, их селеновые и теллуровые аналоги присоединяют диэтиламин нестереоселективно с образованием этиленовых аминов [301].

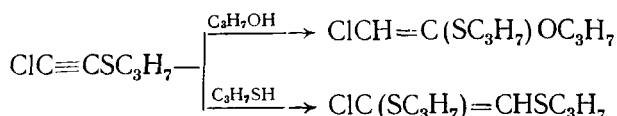
В результате двукратного присоединения моноэтаноламина к феноксиэтину получен 2-метилоксазолин [224].

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

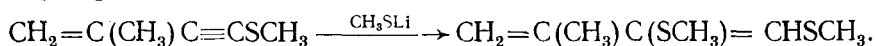


Ацетиленовые эфиры [39] и сульфиды [118] с электроноакцепторной группой у тройной связи присоединяют фенол и метанол с аналогичной ориентацией. Ориентация присоединения аллиловых спиртов к феноксиэтину [304] такая же, как в случае присоединения этанола к этоксиэтину [1]. Внутримолекулярная циклизация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

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

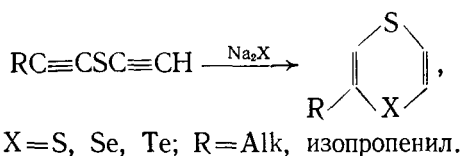


Присоединение меркаптанов в феноксиэтину [308] и ацетиленовым сульфидам [9, 88, 309] происходит в соответствии с известными закономерностями [1]. Метилтиолят лития реагирует с винилацетиленовыми сульфидами хемоселективно по тройной связи с фиксацией метилтиогруппы у  $\beta$ -углеродного атома и образованием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

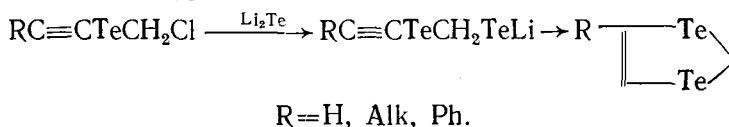


Фиксация фенилтиогруппы у  $\alpha$ -углеродного атома реализуется в процессе присоединения фенилмеркаптана к ацетиленовым сульфидам с электроноакцепторными заместителями у тройной связи [259].

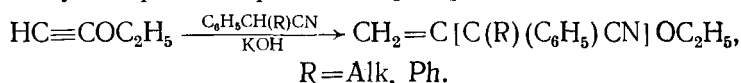
Присоединение сульфида (селенида, теллурида) натрия к диэтинилсульфидам приводит к получению замещенных 1,4-дитианов и их аналогов [5, 311].



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

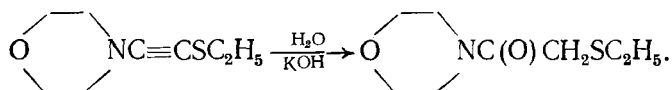


При реакции карбаниона с этоксиэтином соблюдается правило присоединения нуклеофильных реагентов [312].



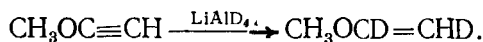
В аналогичных условиях ацетиленовые сульфиды реагируют нерегиоселективно.

Направление гидратации этилтиозинилморфолина 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 литийалюмодейтеридом является способом получения дейтерированных виниловых эфиров [313, 314].

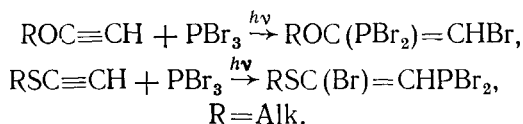


Литийалюмогидридом можно гидрировать ацетиленовые селениды с образованием *Z*-этиленовых селенидов [110]. Гидрирование винилацетиленовых сульфидов литийалюмогидридом в присутствии бромистой меди приводит к *Z*-1,3-диеновым сульфидам, а в отсутствие ионов меди—к их *E*-изомерам [315].



### 3. Реакции радикального присоединения

Радикальные реагенты присоединяются к ацетиленовым эфирам и сульфидам, как правило, с фиксацией радикала у  $\beta$ -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].



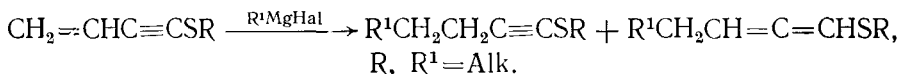
Свободнорадикальное присоединение меркаптанов к этокси- или феноксизину [308, 317, 318] и к замещенным ацетиленовым сульфидам [9, 39, 118] происходит в соответствии с известным правилом.

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



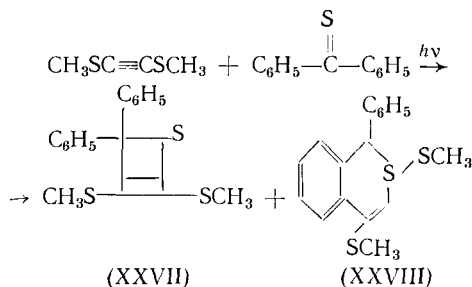
Винилацетиленовый селенид в аналогичных условиях присоединяет этилмеркаптан по обшим кратным связям с образованием смеси изомеров.

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].

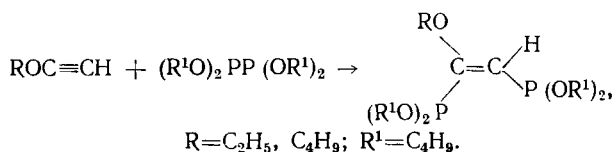


Реакция 1,2-дионов с ацетиленовыми сульфидами приводит к получению смеси *Z*- и *E*-2-алкилтио-2-бутен-1,4-дионов [3]. В результате [2+2]-циклоприсоединения фенантренхинона к интернальным ацетиленовым сульфидам получены продукты аналогичной структуры [330].

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

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

Тетраалкоксидифосфины стереоспецифично присоединяются к терминальным ацетиленовым эфирам [333].



Изучено гидрирование этоксиэтина в присутствии палладиевого катализатора [334]. Винацетиленовые 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 диметоксияцетиленом; предложен механизм окисления [336].

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

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

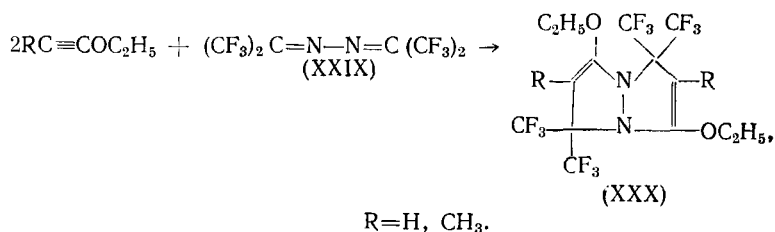
#### 4. Циклоприсоединение

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

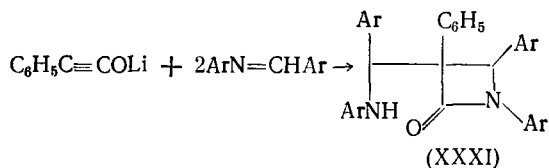
Диазометан присоединяется к метоксиэтину [339], 1-метокси-3-оксо-4-бром-4-метил-1-пентину [220], кремний-, германий- и оловозамещенным ацетиленовым эфирам [340] с образованием соответствующих 4-алкоксипиразолов аналогично известной реакции этоксиэтина [1]. Реакция диметилдиазометана с терминальными ацетиленовыми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



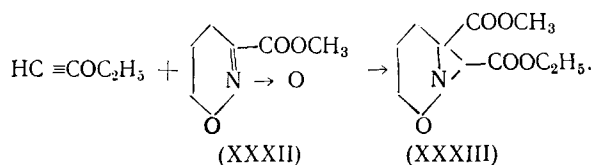
Ароматические амины присоединяются к фенолэтинолату лития с образованием после гидролиза соединения (XXXI) [349].



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 МО метоксиэтина в реакции с 1,3-диполями [352, 353].

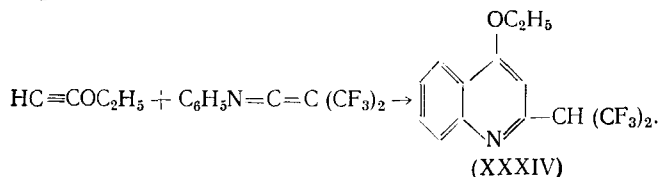
N-Окись оксазина (XXXII) реагирует с этоксиэтином, образуя производное азиридина (XXXIII) [354].



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

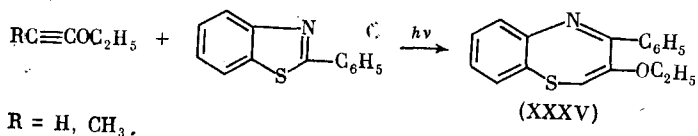
Реакции [2+2]-циклоприсоединения диметилкетена [357, 358], дихлоркетена [359], циклосодержащих кетенов [360, 361], винилкетена [362] к этоксиэтину, дихлоркетена к кремний- и германийсодержащим ацетиленовым эфирам [363] приводят к образованию соответствующих цикlobутенонов, аналогично известным реакциям [1]. бис-(Трифторметил)кетен в реакции с кремний- и германийацетиленовыми эфирами кроме замещенного цикlobутенона 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 органилтиоинами по схеме [2+2]-циклоприсоединения [92].

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

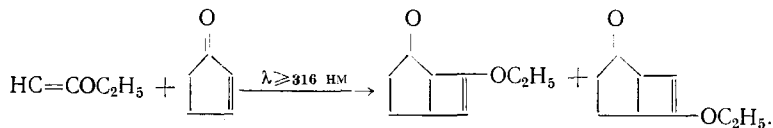


Изоцианаты с органилтиоинаминами [92] и тиоизоцианаты с 1-этокси-1-пропином [367] реагируют по схеме [2+4]-циклоприсоединения.

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



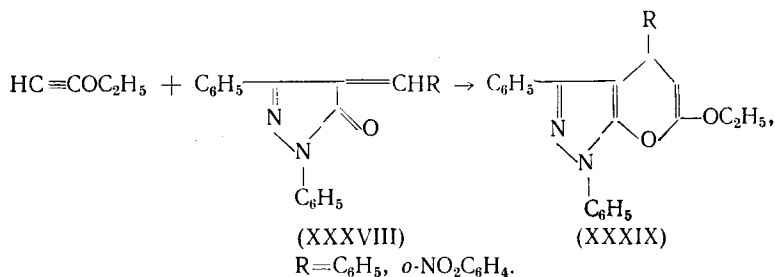
Фотохимическое [2+2]-циклоприсоединение 2-циклопентен-1-она к этоксиэтину протекает с низкой региоселективностью — образуются соединения (XXXVI) и (XXXVII) [370, 371].



Фотоциклоприсоединение 5,8,9,10-тетрагидро-*n*-нафтохинона к этоксиэтину приводит к получению 4-этокси-2,7-диоксотрицикло[6,4,0,0<sup>3,6</sup>]-додека-4,10-диена [372].

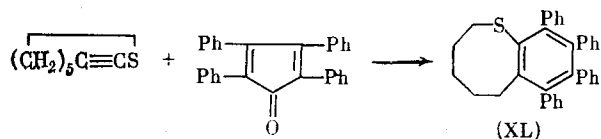
Цикlopentadiен вступает в реакцию Дильса-Альдера с 1-метокси- и 1-фенилтио-3-оксо-3-метокси-1-пропинами [373]. В результате

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



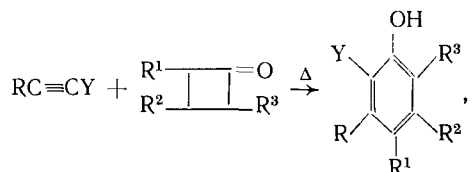
Аналогично реагирует с этоксиэтином замещенный 3-метиленоксин-дол [375].

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



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

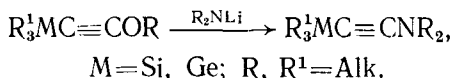
Нагреванием ацетиленовых эфиров и сульфидов с циклобутеноном получены замещенные фенолы [377].


$$R = \text{Alk}, Y = \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{S}; R^1, R^2, R^3 = \text{H}, \text{Alk}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{Cl}.$$

## 5. Реакции замещения

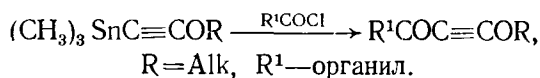
Ранее было установлено, что при реакциях интернальных ацетиленовых эфиров и сульфидов с литийорганическими соединениями замещаются алкилгетерогруппы [1]. Изучено действие органилгалогенидов на элементосодержащие ацетиленовые сульфиды с гетероатомами у атома серы. Так, действием избытка триметилбромсилана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

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

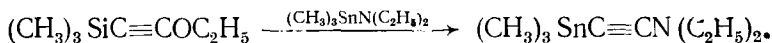


Триметилстаннилэтоксиэтин реагирует с литийдиэтиламидом с расщеплением связи олово—углеродный атом. Переметаллированием триметилстаннилэтоксиэтина получен германийсодержащий ацетиленовый эфир [6].

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



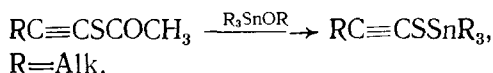
Оловосодержащие инамины получены с 40%-ным выходом реакцией триметилсилилэтоксигетина с триметилстаннилдидетиламином.



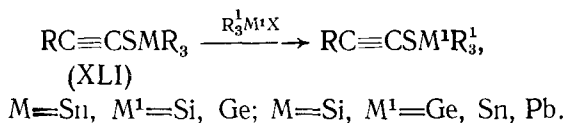
Промежуточно образуется триметилсилилдиэтиламиноэтин.

Метилселеногруппа легко замещается на триэтилстаннильную в реакции *бис*-(метилселено)этина с триэтилстаннилнатрием в жидком аммиаке [380].

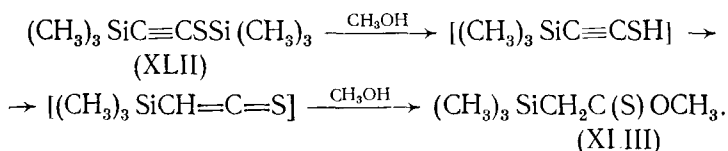
Замещением ацетильной группы в ацетилтиоацетилене триалкилстаннильной группой получены триалкилстаннилтиоацетилены [381, 382].



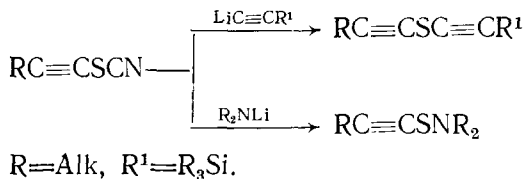
Описаны реакции «переметаллирования» соединений (XLI) [94, 381, 282].



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

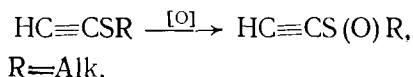


Цианогруппа в ацетиленовых тиоцианатах замещается при действии ацетилендида лития [5, 311] или литийдиалкиламида [90].



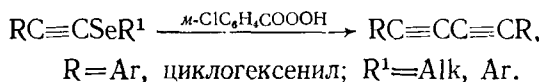
Ацетиленовые дисульфиды реагируют со вторичными аминами при температуре 0°С с расщеплением связи сера—сера и присоединением к образующемуся тиокетену молекулы амина [89].

Ацетиленовые сульфиды окисляются эквимольным количеством  $\text{H}_2\text{O}_2$  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*-хлорнафтозойной кислотой с расщеплением связи ацетиленовый углеродный атом—селен [387].



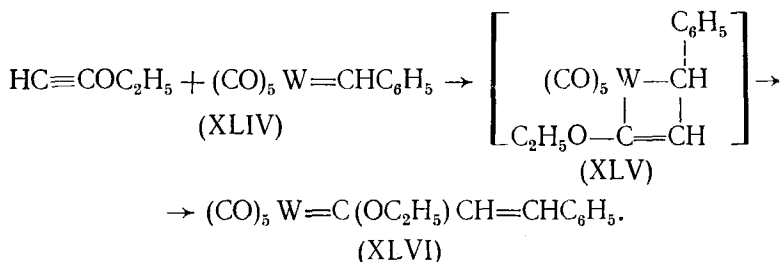
В присутствии воды образуются только терминальные ацетиленовые углеводороды [388].

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

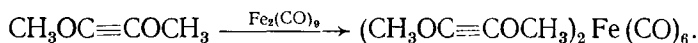
Ранее было показано, что метоксиэтин легко образует комплекс с карбонилем железа [1].

Карбеновый комплекс пентакарбонила вольфрама (XLIV) присоединяется по тройной связи этоксиэтина с образованием неустойчивого комплекса (XLV), изомеризирующегося в комплекс (XLVI) [391].

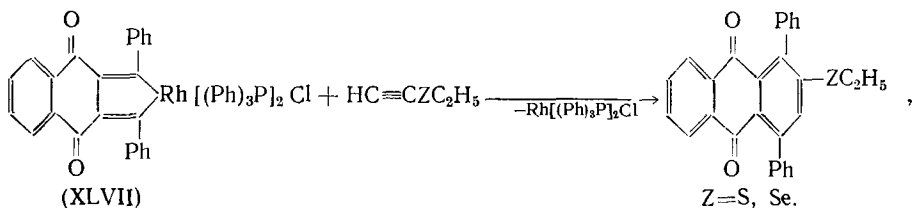


Карбонилгидриды рутения реагируют с этоксиэтином с образованием аллильного трирутениевого кластера [392]. Реакцией циклобутadiен-трикарбонилжелеза с этоксиэтином получены ароматические соединения [393]. Реакция интернальных ацетиленовых эфиров с карбенпентакарбонилхромом приводит также к получению ароматических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

*бис*-(Метокси)ацетилен образует комплексы с нонакарбониллом железа и октакарбониллом кобальта при температуре  $-60^\circ\text{C}$  [26].

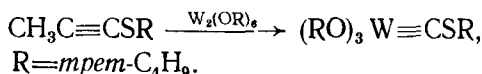


Реакцией родиевого комплекса (XLVII) с этилтио- и этилселеноэтинами получены замещенные антрахиноны [396].



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

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

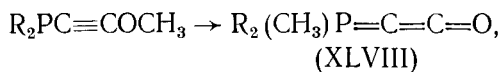


Арилацетиленовые сульфиды и их аналоги  $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Y-n}$  ( $\text{X}=\text{S, Se, Te}$ ;  $\text{X}=\text{H, CH}_3, \text{OCH}_3, \text{F, Cl, Br}$ ,  $\text{Y}=\text{H, Cl}$ ), образуют КПЗ с тетрацианэтиленом, причем теллуриды являются наиболее 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

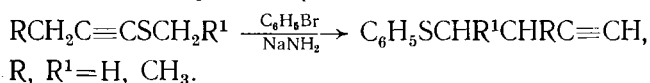
Ранее установлено, что алленилацетиленовые сульфиды подвергаются тио-клайзеновской перегруппировке в присутствии вторичных аминов [1]. Продолжено исследование этой перегруппировки в присутствии вторичных аминов [83, 93, 402, 403], амида лития [404] и при нагревании [97]. В такую же перегруппировку вступают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

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



R=Alk, Ar.

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



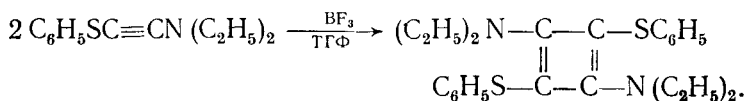
Известно, что интернальные ацетиленовые эфиры и сульфиды легко изомеризуются в алленовые эфиры и сульфиды в присутствии оснований [1]. 1-Метилтио-3-метокси-1-пропин изомеризуется в метилтиоалленовый эфир в присутствии литийдиизопропиламида [3]. Изомеризацией других ацетиленовых сульфидов в подобных условиях 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 метоксиэтина при 600°C в течение 10 мин приводит к образованию формальдегида, ацетилена, этилена и этана [408]. Газофазным пиролизом *бис*-(фенилтио)ацетилена 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 каталитическая полимеризация фенокси- и фенилтиоэтинов приводит к получению полимеров с полиеновой структурой [410—414]. При термической полимеризации этоксиэтина из реакционной массы выделен димер — 2,4-диэтокси-1-бутен-3-ин [415]. В процессе полимеризации феноксиэтина обнаружены свободные радикалы и впервые для ацетиленовых соединений предложен радикальный механизм процесса полимеризации [416]. Теломеризацией феноксиэтина и четыреххлористого углерода получен полиеновый теломер [224]. Полиорганосилоксаны получены согидролизом диметилсиллилметоксиэтина с органохлорсиланами [417]. Этоксиином модифицирован поливинилбензилаид [418] *бис*-(Метилтио)— и *бис*-(бензилтио)ацетилены полимеризуются в присутствии никельсодержащего катализатора с образованием полимеров, которые могут использоваться для получения электропроводящих материалов [419].

\* \* \*

\*

Этоксиин широко используется для получения ненасыщенных кислот реакцией кетенов с этоксиацетиленидом лития или соответствующим

реактивом Иоича. 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. Этокситин применяется в синтезе антигипертонических веществ [450], стимуляторов центральной нервной системы [451], фунгицидов [452]. 1-Этокси-2-бромэтин используется в синтезе кваснонидов [453].

Органилэтинилтиолаты 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. Publish., 1974. P. 452.
5. Садеков И. Д., Максименко А. А., Минкин В. И. // Химия теллуруорганических 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 ацетилена. М.: Наука, 1968. С. 64.
8. Шостаковский М. Ф., Филиппова А. Х., Борисова А. Н., Лященко Г. С. // Журн. орган. 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. Мирскова А. Н., Луцкая Н. В., Любошевская Т. Л., Зорина Э. Ф. // V Всесоюз. конф. по химии ацетилена. 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., Мирскова А. Н., Зорина Э. Ф., Луцкая Н. В. А. с. 416 351 СССР // Б. И. 1974. № 7. С. 75.
13. Мирскова А. Н., Усова Т. Л., Луцкая Н. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 426.
14. Середкина С. Г., Мирскова А. Н., Воронков М. Г. // IV Всесоюз. симп. по органическому синтезу. Тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 74.
15. Мирскова 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., Алескеров 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., Мирскова А. Н., Зорина Э. Ф. А. с. 420 621 СССР // Б. И. 1974. № 11. С. 86.
26. Messegue A., Serratosa F., Rivera J. // Tetrahedron Lett. 1973. P. 2895.
27. Pericas M. A., Serratosa F. // Ibid. 1977. P. 4433.
28. Parham W. E., Kajigaeshi 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., Himbert G. Z. // Z. Naturforsch. 1985. B. 40b. S. 645.
31. Verboom W., Meijer J., Brandsma 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. Гарибина В. А., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 2152.
39. Гарибина 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 ацетилена. 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 ацетилена 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. Мирскова А. Н., Середкина С. Г., Калихман И. Д., Воронков М. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2330.
53. Мирскова А. Н., Середкина С. Г., Воронков М. Г. А. с. 1 097 616 СССР//Б. И. 1984. № 22. С. 75.
54. Мирскова А. Н., Середкина С. Г., Воронков М. Г.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 2506.
55. Мирскова А. Н., Середкина С. Г., Калихман И. Д. и др.//Там же. 1984. Т. 20. С. 657.
56. Мирскова 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., Schuijl-Laros D.//Rec. trav. chim. 1970. V. 89. P. 110.
63. Saito S., Hamano S., Ihaba M., Moriwake T.//Synth. Commun. 1984. V. 14. P. 1105.
64. Поршнев 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. Nagata T., Tomoda Sh., Takeuchi Y., Nomura Y.//Chem. Lett. 1982. P. 1249.
67. Cossetto 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. Daboub M. J.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 308. P. 211.
70. Wesdorp J. C., Meijer J., Vermeer P. et al.//Rec. trav. chim. 1974. V. 93. P. 184.
71. Schöllkopf 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., Schuijl P. J. W., Wijers H. E.//Quart. Rep. Solfur Chemistry. 1970. V. 5. P. 1.
77. Трофимов В. 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., Азербайев И. Н., Шамгунов К. Ш., Аймаков У. А.//Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена. 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., Dettly 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., Meyer 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. P. 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. B. 98. S. 838.
108. Bock H., Stein U., Reid W. //Chem. Ber. 1981. B. 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. P. 240.
111. Hyatt J. A., Feldman P. L., Clemens R. J. //J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 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., Koopman 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. P. 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 ВИНТИ 28.06.73. № 6382-73.
123. Подковырина Н. С., Катаева Л. М. Дипольные моменты этилиловых тио- и селеноэфиров по результатам квантовохимических расчетов. Казань, 1973. Деп. ВИНТИ 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. V Всесоюз. конф. по химии ацетиленов. Тез. докл. Тбилиси: Мещниереба, 1975. С. 420.
126. Катаева Л. М., Пылаева Т. Н., Катаев Е. Г. Дипольные моменты, УФ- и ИК-спектры алкилтеллурофенилацетиленов. Казань, 1975. Деп. в ВИНТИ 09.10.75, № 2886-75.
127. Катаева Л. М., Подковырина Н. С., Кривошеева И. А. Распределение электронной плотности в молекулах этилиловых теллурозэфиров по результатам квантовохимического расчета их дипольных моментов. Казань, 1975. Деп. в ВИНТИ 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., Drenth W. //Rec. trav. chim. 1968. V. 87. P. 1387.
133. Rosenberg D., Drenth 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., Воронаев 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. //J. 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., Шерстянникова Л. В., Мирсков 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. P. 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. P. 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 Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 223.
151. Christensen D. H.//Spectrochim. acta. 1970. V. 26A. P. 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. P. 276.
154. Шергина Н. И., Шерстянникова Л. В., Пухнарович 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., Шерстянникова Л. В., Кашик Т. В. Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений. II. Всесоюз. симпоз. Тез. докл. Иркутск, 1981. С. 30.
158. Тупицин 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 ВИНТИ 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. Трофимов 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. P. 427.
166. Terlouw J. K., Burgers P. C., Holmes J. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 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. P. 5162.
169. Symons M. C. R., Wren B. W.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 2315.
170. Engelsen D.//J. Mol. Spectrosc. 1969. V. 30. P. 466.
171. Van Eijck B. P., Dubrulle A., Demaison J., Ripole J. L.//Ibid. 1985. V. 112. P. 95.
172. Bjorseth A.//J. Mol. Struct. 1974. V. 20. P. 61.
173. Engelsen D.//J. Mol. Spectrosc. 1969. V. 30. P. 474.
174. Bjorseth A.//J. Mol. Struct. 1974. V. 20. P. 1.
175. Ruitenber G.//J. Mol. Spectrosc. 1972. V. 42. P. 161.
176. Turner B. E.//Symp. Int. Astron. Union. 1980. V. 87. P. 45.
177. Bock H., Mohmand S., Hirabayashi T., Semkow A.//Chem. Ber. 1982. V. 115. S. 339.
178. Powell M. F., Peterson M. R.//Theochem. 1983. V. 9. P. 323.
179. Marriot S., Topsom R. D.//Ibid. 1984. V. 15. P. 277.
180. Charton M., Greenberg A., Stevenson T. A.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2643.
181. Greenberg A., Stevenson T. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 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., Тупицин И. Ф.//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 1793.
184. Кравцов Д. Н., Перегудов 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. P. 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., Паю 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., Артишин 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., Седюров М. В.//Там же. 1985. Т. 55. С. 223.
199. Брель В. К., Прудникова О. Г., Пушин 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. Mikaiyama T., Murakami M.//Chem. Lett. 1981. P. 1129.
202. Шостаковский М. Ф., Суцинская 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. Miyaiga N., Maeda K., Sugimoto H.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 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., Gloter M. A.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 4885.
211. Comasseto J. V.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 253. P. 131.
212. Пономарев С. В., Белагин Н. Ю., Симирская Г. П.//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии ацетиленов и его производ. Баку: Азинефтехим. 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 Б. М., Бубнов Ю. Н., Григорян М. Ш.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 2466.
215. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н., Григорян М. Ш., Богданов В. С.//Там же. 1974. Т. 44. С. 2715.
216. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н., Цыбань А. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 483.
217. Bubnov Yu. N., Grigoryan M. Sh., Tsyban A. V., Mikhailov B. M.//Synthesis. 1980. P. 902.
218. Bubnov Yu. N., Tsyban A. V., Mikhailov B. M.//Ibid. 1980. P. 904.
219. Murakami M., Mikaiyama T.//Chem. Lett. 1982. P. 241.
220. Hmbert G., Henn L.//Org. Prepr. Proced. Int. 1982. V. 14. P. 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. P. 209.
223. Шуковская Л. А., Пальчик 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. P. 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. Roetter B., Kleemann G., Seppelt K.//Chem. Ber. 1984. B. 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., Комаров В. Я., Ионин Б. И.//Там же. 1985. Т. 21. С. 244.
235. Newman M. S., Stalick W. M.//J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 3386.
236. Newman M. S., Khanna V. K.//Ibid. 1975. V. 40. P. 3283.
237. Fukuoka S., Yasui K. Пат. 7914569 Япония//С. А. 1980. V. 92, 198269.
238. Plostnieks J. Пат. 3723428 США//С. А. 1973. V. 79, 31863.
239. White E. H., Steinmetz M. G., Miano J. D. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3199.
240. Kita Y., Akai S., Yoshigi M. et al.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 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. P. 2366.

243. Кочетков Н. К., Усов 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. P. 1845.
245. Радченко С. И., Лопатына 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., Сихонян Л. А., Гамбарян 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. P. 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. P. 777.
258. Кример М. З., Симонова Л. Л., Спектор В. И. и др. А. с. 731712 СССР//Б. И. 1981. № 28. С. 304.
259. Нахманович А. С., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетиленов. Алма-Ата, 1972. Т. 2. С. 449.
260. Nossiu P. M. H., Speckamp W. N.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 4411.
261. Wasserman H. N., Hernandez J. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5322.
262. Vermeer P., De Graaf C., Meijer J.//Rec. trav. chim. 1974. V. 93. P. 24.
263. Bourgain-Commercon M., Foulon J. P., Normant J. F.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 5077.
264. Vermeer P., Meijer J., Eylander C.//Rec. trav. chim. 1974. V. 93. P. 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. P. 1961.
267. Stang P. J.//Chem. Rev. 1978. V. 78. P. 383.
268. Vermeer P., Meijer J., Eylander C., Brandsma L.//Rec. trav. chim. 1976. V. 95. P. 25.
269. Eisch J. J., Gopal H., Rhee-Sue-Goo.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 2064.
270. Westmijze H., Kleijn H., Vermeer P.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 234. P. 117.
271. Braams J. F. H., Moatijn P. P., Bos H. J. T.//Rec. trav. chim. 1972. V. 91. P. 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 гетероцикл. 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. P. 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. P. 3365.
280. Zubova T. P., Zavgordnii V. S., Strelec V. N., Petrov A. A.//Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 1646.
281. Завгородний В. С., Zubova T. P., Petrov A. A.//Там же. 1973. Т. 43. С. 115.
282. Zubova T. P., Zavgordnii V. S., Petrov A. A.//Там же. 1973. Т. 43. С. 120.
283. Завгородний В. С., Петров А. А., Zubova T. P. 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. P. 3168.
286. Vincent P., Beaucourt J.-P., Pichat L.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 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. Мцхнереба, 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., Гаспарян Г. Ц., Торгомян А. М. и др.//Там же. 1982. Т. 35. С. 583.
298. Асатрян Р. С., Мсислян 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. Commun. 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. Погорельская Н. А., Маретина И. А., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1968. Т. 4. С. 1148.
310. Reglier M., Ruei O., Lorne R., Julia S. A.//Synthesis. 1983. P. 624.
311. Zilver Schon A., Meijer J., Vermeer P., Brandsma L.//Rec. trav. chim. 1975. V. 94. P. 163.
312. Makosza M., Jawdoskiuk 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. Gräfin R., George A. V. E., Brandsma L.//Recl.: J. Royal Neth. Chem. Soc. 1982. V. 101. P. 346.
316. Шилов С. А., Сандюрёв М. В., Догадина А. В. и др.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 457.
317. Wedegaerther D. K., Korchik 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., Бальян 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., Leciuijze 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. V. 95. S. 564.
333. Проскурина М. В., Карлстэдт 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., Каргин Ю. М., Черных И. Н.//Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы IV, V, VI групп периодической системы. М.: Наука, 1986. С. 215.
339. Bastide J., El Chandaour 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. Himbert G., Regitz M.//Chem. Ber. 1972. B. 105. S. 2975.
344. Ykman P., L'Abbe G., Smets G.//Chem. and Ind. 1972. № 22. P. 886.
345. Newall C. E., Tinge A. P. Пат. 2006769 Англия/С. А. 1980. V. 92. 22497.
346. Hein F., Burger K., Firl J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 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. С. 960.
356. Членов И. Е., Соколова И. Л., Хасанов В. Н. и др.//Там же. 1974. С. 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., Dehmow 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., Лисанцова 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. Kuziwa M., Miyake F., Kamiya K., Okuda T.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 2593.
366. Дельцова Д. П., Гамбарян Н. П., 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., Neckers 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., Косточка Л. М., Кучеров В. Ф.//Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 2375.
373. Gupta I., Yates P.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 1227.
374. Desimoni G., Tacconi G.//Gazz. chim. ital. 1988. V. 98. P. 1329.
375. Righetti P., Tacconi 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., Сивенков Э. С., Щипкова В. Н., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 2257.
381. Мирсков Р. Г., Ситникова С. П., Воронков М. Г.//Там же. 1978. Т. 48. С. 2137.
382. Мирсков Р. Г., Станкевич О. С., Ситникова С. П., Воронков М. Г.//V 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., Подиевктос 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. Commun. 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., Scahill 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. Rystemann M. L., Schrock R. R.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 74.
401. Рыдванский Ю. В., Катаева Л. М., Катаев Е. Г.//Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 1280.
402. Meijer J., Brandema 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., Verkruijsse 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 ацетилена. М.: Наука, 1968. С. 331.
414. Наумова Г. Г., Бродская Э. И., Филиппова А. Х., Воронков М. Г. Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Алма-Ата, 1972. Т. 3. С. 155.
415. Jacobs T. L., Juster N.//J. Chem. and Eng. Data. 1969. V. 14. P. 125.
416. Чаусер М. Г., Ваккульская 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., Kaller J. Пат. 2228974 ФРГ//С. А. 1973. V. 78, 84401.
423. Smid P. M., Kaller 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., Вартанян С. А., Марашян 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., Shchiriari-Zavareh H., Garratt P. J., Sondheimer F.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2379.
448. Tokoroyma T., Fukuyama Y., Kubota T., Yokotani K.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1981. P. 1557.
449. Геленчер Е., Дюухы Т., Зотчик Н. В., Рубцов И. А. Биологически активные соединения ацетиленового ряда. Деп. ВИНТИ 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., Piffner 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 Yoshishu, 24th. 1981. P. 348.
454. Takaya T., Tozuka 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.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета