

УДК 547.345

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ 1,3-АЛКЕНИНЫ И БОЛЕЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

© 1992 г.

Стадничук М.Д., Воропаева Т.И.

Впервые систематизированы и обобщены методы синтеза и особенности реакционной способности кремнийсодержащих алкенинов. Показано, что в реакциях кремнийуглеводородов и их функциональных производных, содержащих фрагменты $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}\leq$, более активными являются двойные связи углерод-углерод. Предпочтительно или исключительно по тройной связи присоединяются только гидриды алюминия, бора и олова, а также некоторые слабые электрофилы. Отсутствие зависимости направления присоединения от полярности непредельного соединения и реагента указывает на орбитальный контроль в изученных реакциях.

Исследования зависимости направления реакции (присоединение, десилирование, превращение функциональных групп) от строения кремнийсодержащих алкенинов, природы реагента и условий опыта послужили основой для разработки методов функционализации алкенинов, создания метода силильной защиты в химии ацетиленовых соединений и демонстрируют широкие возможности применения этих приемов в стереоконтролируемом синтезе природных соединений и их синтетических аналогов.

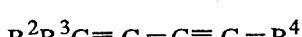
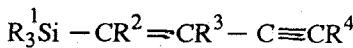
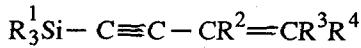
Библиография – 346 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	1992
II. Синтез 1-триорганосилил-3-алкен-1-ионов.....	1993
III. Химические свойства кремнийсодержащих 3-алкен-1-ионов	2011

I. ВВЕДЕНИЕ

Высоконепредельные соединения, содержащие сопряженные двойную и тройную связи и органосилильную группу у кратной связи, существуют в виде трех отличающихся положением кремнийсодержащего заместителя структурных изомеров:



(B)

В настоящее время синтезированы представители всех трех типов, однако исторически первыми и наиболее изученными являются соединения типа (A). Методам их получения и химическим свойствам посвящены сотни оригинальных статей, обобщающие статьи по проблеме отсутствуют.

Соединения типа (Б) и (В) систематически не исследовались. Опубликованные по этому вопросу сообщения посвящены разработке методов синтеза и, как правило, имеют эпизодический характер.

На первом этапе химия 1-триорганосилил-3-алкен-1-инов (А) неразрывно связана с исследованием таких фундаментальных проблем теоретической органической химии, как сопряжение, в том числе $d_{\pi}-p\pi$ -сопряжение, взаимосвязь реакционной способности со строением и перераспределением π -электронной плотности сопряженных кратных связей под воздействием кремнийорганического заместителя. Поэтому значительная часть исследований первого этапа посвящена главным образом синтезу 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов и изучению их свойств. Такие исследования (УФ [1], ИК [2-8], фотоэлектронные [9] спектры, молекулярная рефракция [10, 11], квантово-химические расчеты [12, 13], спектры ЯМР ^1H [14] и ^{13}C [13, 15-17], дипольные моменты [18-20] и масс-спектры [21]) дают прямую или косвенную информацию о величине и знаке индукционных и мезомерных констант кремнийсодержащих групп. Полученные результаты однозначно показали, что триорганосилильные группы у тройной связи обладают суммарным электронодонорным эффектом, несколько меньшим, чем соответствующие им по строению углеводородные группы, а основные (π -донорные) свойства тройной связи 1,3-ениновых кремнийуглеводородов ниже, чем в аналогично построенных углеводородах. Спектральные параметры (ИК, ПМР, масс-спектры) рекомендованы для использования в аналитических целях при определении строения высоконепредельных кремнийорганических соединений.

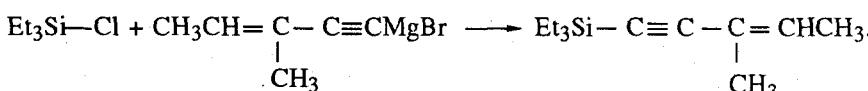
Интерес к химии ениновых кремнийорганических соединений типа (А) значительно возрос после того, как были разработаны методы мягкого десилирования (снятие стабилизирующего тройную связь триорганосилильного заместителя), а также методы стереоконтролируемого синтеза функциональных производных 1-триорганосилил-3-алкен-1-инов и продемонстрирована возможность использования их в качестве синтетических блоков в тонком органическом синтезе.

II. СИНТЕЗ 1-ТРИОРГАНОСИЛИЛ-3-АЛКЕН-1-ИНОВ

Известные в настоящее время способы синтеза 1-триорганосилил-3-алкен-1-инов и их карбофункциональных производных включают такие приемы, как силирирование готовых 1,3-ениновых углеводородов и их производных, создание ениновых структур в результате реакций β -элиминирования производных соответствующих ацетиленовых кремнийуглеводородов или реакций присоединения кремнийсодержащих динов, изомеризации (в том числе и с раскрытием цикла) непредельных кремнийорганических соединений, а также создание алкениновых структур в результате кросс-сочетания кремнийсодержащих ацетиленов с соответствующими алкенами или их предшественниками. Как правило, эти принципиальные подходы в синтезе конкретного соединения переплетаются и могут одновременно включать образование двойной связи и построение углеродного скелета и силирирование.

1. Силирирование алкенинов

Важнейшим методом лабораторного получения кремнийсодержащих алкенинов и их производных является металлоорганический синтез, включающий взаимодействие соответствующего комплекса Иоцича с триалкилхлорсиланом. Этим методом в 1946 г. был синтезирован первый представитель кремнийсодержащих винилацетиленов – 1-триэтилсилил-3-метил-3-пентен-1-ин [1].



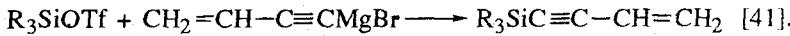
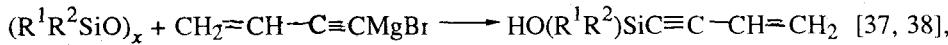
Первоначально в реакцию вводили реагенты Иоцича простейших винилацетиленовых (винил- [22-24], изоалкенил- [25-29], алкенил- [25-30], циклоалкенил- [25,

27, 28] ацетилены) и более ненасыщенных углеводородов [31–34] с триалкилхлор- и диалкилдихлорсиланами. В эту реакцию вступали триалкил-, арилдиалкил- и диалкиларилхлорсиланы. С ростом количества арильных групп у атома кремния выход продуктов конденсации падал [23, 24]. Попытки получить 1-трифенилсилил-3-бутен-1-ин взаимодействием трифенилхлорсилана и бромистого винилацетилилмагния не увенчались успехом [23]. Соответствующий кремнийуглеводород был синтезирован только при взаимодействии комплекса Иоцича с трифенилфторсиланом [24]. Однако три-*n*-хлорфенилсилилвинацетилен был получен взаимодействием соответствующего хлорсилана с комплексом Иоцича, но при нагревании до более высокой температуры – температуры кипящего дибутилового эфира [24].

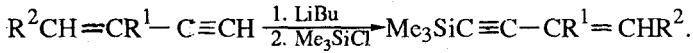
Взаимодействием гидрохлорсиланов с бромистым винилацетиленилмагнием синтезированы винилацетиленовые гидросиланы $R_2HSi-C\equiv C-CH=CH_2$ и $RHSi(C\equiv C-CH=CH_2)_2$ [23].

Имеются сведения, что триалкилиодсиланы образуют соответствующие винилацетиленовые кремнийуглеводороды с большими выходами, чем триалкилхлорсиланы [25].

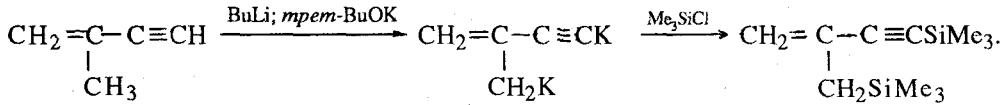
В качестве кремнийсодержащего компонента можно использовать алкоксисиланы, силоксаны, аллоксихлорсиланы и трифлаты:



При получении 1-триметилсилил-алкенил-, изоалкенил- и циклоалкенилацетиленов разработан метод, основанный на взаимодействии смеси енинового углеводорода и триметилхлорсилана с бутиллитием в гексане, предполагающий образование винилацетиленида лития [30, 42–44]:



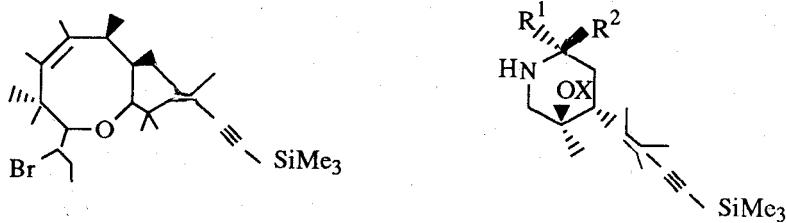
При обработке изопропенилацетилена и триметилхлорсилана смесью бутиллития и *трет*-бутилата калия в реакцию с хлорсиланом вступает соответствующее калийорганическое соединение [43]:



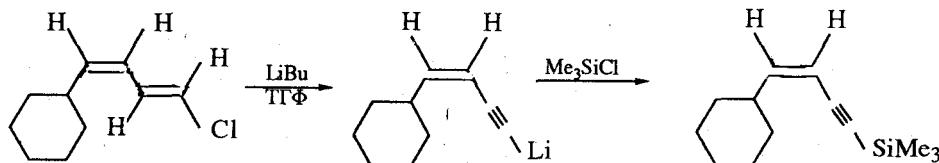
Позже методику получения литийацетиленидов упростили и свели к одностадийному взаимодействию металлического лития с винилацетиленом в ТГФ [45, 46]. Аналогично получен и винилацетиленид натрия [47]. Применение литий- и натрийацетиленидов позволяет повысить выход целевых продуктов на 30–40% по сравнению с реакциями аналогично построенных комплексов Иоичиа [45–47].

Литий-, натрий- и магнийорганический синтез кремнийсодержащих алкенинов может быть использован и при получении функциональных производных углеводородов при условии, что функциональная группа не взаимодействует с металлоорганическим соединением. Так были получены кремнийсодержащие винилацетиленовые спирты [48–51], простые эфиры [52–54], сульфиды [55], ацетали [56, 57], кетали [41], третичные амины [30, 42, 58–60] и более сложные органические соединения [61–63], на-

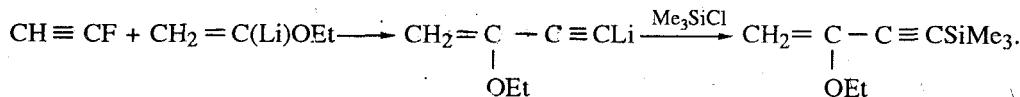
пример:



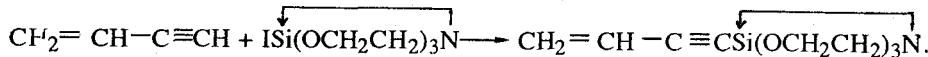
Своеобразным вариантом этого метода являются приемы, используемые в синтезе Z-1-триметилсилил-4-циклогексил-3-бутен-1-ина [64]:



и 3-этокси-1-триметилсилил-3-бутен-1-ина [65]:



Метод прямого силилирования винилацетилена иодсилатраном разработан Воронковым с сотр. [66]



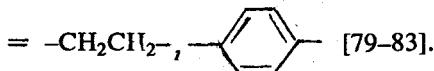
Этот же винилэтинилсилатран был получен переалкилированием триэтокси-винилэтинилсилана триэтаноламином [67].

2. Реакции β -элиминирования

а) Дегидратация кремнийсодержащих ацетиленовых спиртов

Впервые этот метод при синтезе кремнийсодержащих алкенинов успешно применили в 1957 г.: при перегонке диметил(триметилсилилэтинил)карбинола в присутствии каталитических количеств кислого сульфата калия с хорошим выходом был получен 1-триметилсилил-3-метил-1-бутин [68]. Позже в качестве дегидратирующих агентов стали использовать фосфорный ангидрид [69, 70], adipиновую [71, 72] и борную [72] кислоты, *n*-толуолсульфокислоту [70–75], хлорокись фосфора [76].

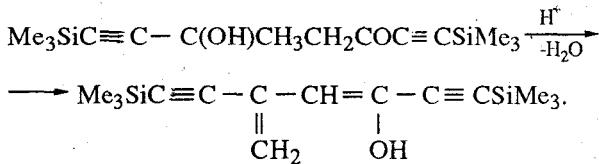
Метод дает положительные результаты не только в синтезе соответствующих кремнийуглеводородов [68–78], но и их производных [70, 74, 76], а также бис-алкенилсиланов. В последнем случае дегидратации подвергались соответствующие ацетиленовые гликоли типа $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]_2$ и $[\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{SiR}_2]_2\text{A}$, $\text{A} =$



Дегидратации подвергались кремнийсодержащие третичные ацетиленовые спирты и гликоли. Попытки дегидратировать кислым сульфатом калия вторичный спирт не дали положительных результатов [84].

Следует, по-видимому, особо отметить необычную, вопреки правилу Зайцева, дегидратацию диацетиленового кетоспирта, приведшую к образованию «стабильного»

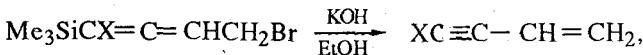
енола [74]:



Стереохимия дегидратации в большинстве случаев не исследовалась, однако имеются указания на то, что отщепление воды протекает стереоспецифично [85, 86].

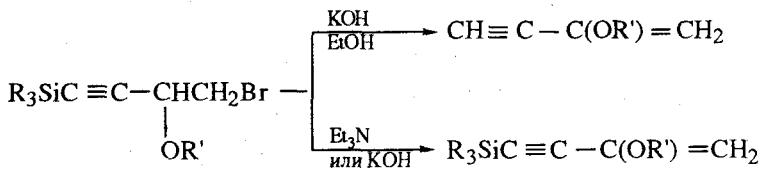
6) Катализируемое основаниями отщепление галогеноводородов и других кислот

Широко используемый в химии алkenов метод дегидрогалогенирования в синтезе кремнийуглеводородов практически не используется из-за низкой гидролитической устойчивости связи кремний-углерод: отщепление галогеноводородов, как правило, сопровождается десилирированием. Например, при обработке 1,4-дibром(хлорбром)-1-триметилсилил-1,2-бутадиена спиртовым раствором щелочи уже на холода протекает дегидрогалогенирование и десилирирование с образованием соответствующих α -галогенинилацетиленов:



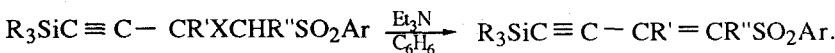
$X = Cl$ [87], Br [25].

Сведения о дегидробромировании кремнийсодержащих ацетиленовых бромэфиров противоречивы: если по данным Комарова с сотр. дегидробромирование без расщепления связи кремний–углерод реализуется только при использовании в качестве основания триэтиламина, в присутствии щелочи идет дегидросилирирование [88], то по данным Щуковской и Капустянской [89] дегидробромирование бромэфиров можно провести и в присутствии твердой калиевой щелочи:



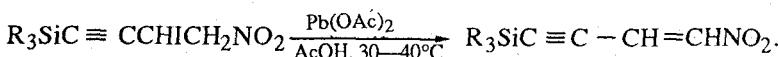
Дегидрогалогенирование без заметного расщепления связи кремний–углерод успешно использовано в синтезе 1-триметилсилил-3-алкен-1,5-динов [90] и 1,8-бис(триметилсилил)-3,5-октадиен-1,7-диона [33].

Особенно легко и практически с количественными выходами идет дегидрогалогенирование ($X = Cl, Br, I$) кремнийсодержащих ацетиленовых и 1,2-алкадиеновых сульфонов третичными аминами (реакция протекает при комнатной температуре) [91-94].



Исследование ИК-, ПМР-спектров и дипольных моментов образующихся сульфонов указывает на их исключительно *транс*-строение [20, 91–93].

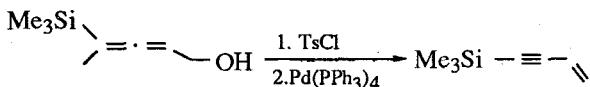
На примере дегидроидирования кремнийсодержащих иоднитроацетиленов показано, что в качестве мягкого основания, не вызывающего расщепления связи кремний-углерод, может быть использован ацетат ртути [95]



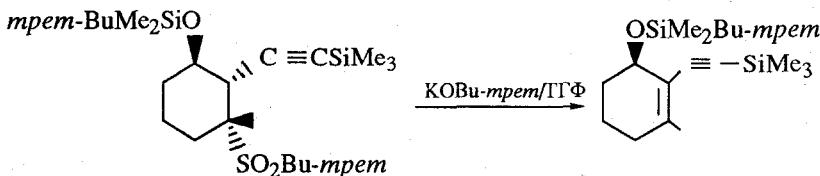
Реакция протекает стереоспецифично с образованием соединений *транс*-конфигурации.

Приведенные данные позволяют утверждать, что катализируемое основаниями дегидрогалогенирование может быть удобным препаративным методом синтеза 1,3-ениновых кремнийуглеводородов и их производных, однако в каждом конкретном случае должны быть эмпирически подобраны растворитель и основание.

Результативным в синтезе 1,3-ениновых кремнийуглеводородов и их производных оказался метод катализируемого основаниями (пиридин, диазабициклоундекин) β -элиминирования *n*-толуолсульфокислоты [85, 86]. Тозилаты получены из соответствующих вторичных кремнийсодержащих ацетиленовых спиртов и гликолей. Тозилат 4-триалкилсилил-2,3-бутадиен-1-ола при обработке трифенилфосфином или палладиевым комплексом $Pd(PPh_3)_4$ образует с хорошим выходом 1-триалкилсилил-3-бутен-1-ин [96]



К этой группе методов можно отнести и катализируемое основаниями расщепление ацетиленовых сульфонов, сульфоксидов, сelenооксидов и других реагентов с отщеплением $H-X$, где $X = PhSO$ [97], $PhSeO$ [98], *трем*- $BuSO_2$ [99], $(EtO)_2P(O)O$ [100] соответственно. Интересно, что отщепление 2,2-диметилэтансульфиновой кислоты под воздействием *трем*-бутилата калия в приведенном ниже примере не сопровождается расщеплением связи кремний–углерод [99]

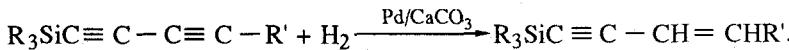


3. Синтез из 1-триалкилсилил-1,3-алкадиинов

Доступные в лабораторных условиях 1,3-дииновые кремнийсодержащие соединения являются удобными «заготовками» в синтезе двух типов соответствующих кремнийалкенинов, содержащих атом кремния у тройной или двойной связи: $R_3SiC\equiv CX=CYR'$, $R_3SiCX=CY-C\equiv CR'$, которые могут быть получены путем присоединения реагента XY по одной из тройных связей диина.

a) Восстановление 1,3-диинов

Катализитическое восстановление кремнийсодержащих диацетиленовых углеводородов впервые проведено в 1964 г. [101]. Установлено, что реакция протекает с высокой хемоселективностью по удаленной от кремния тройной связи:



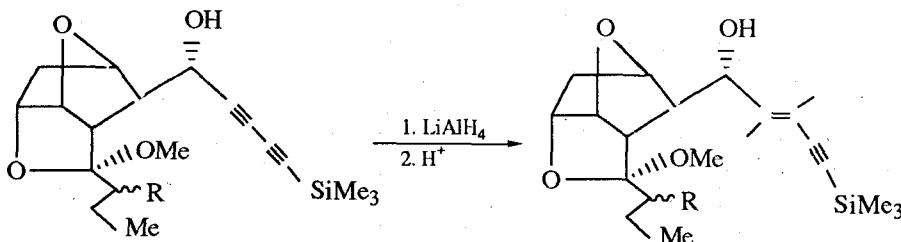
Стереохимия процесса не исследовалась.

Защитное действие триалкил(арил)силильных групп было использовано позже другими авторами для селективного катализитического гидрирования «незащищенных» кремнийсодержащими группами тройных связей при образовании 1,3-ениновых кремнийуглеводородов. Эти исследования послужили экспериментальной основой метода «силильной защиты» α , β -тройной связи в реакциях катализитического восстановления, который широко используется в органическом синтезе [102]. Установлено, что независимо от природы катализатора (палладий на карбонате или сульфате кальция [32, 101, 103], платина по Линдлару [104, 105]) реакция хемоселективна и сте-

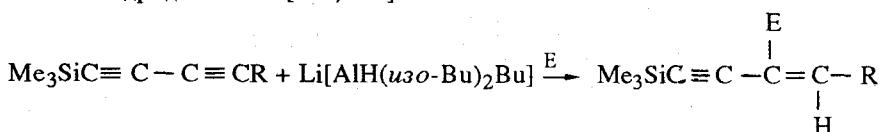
реоспецифична: образующиеся 1-триалкилсилил-3-алкен-1-ины имеют Z-конфигурацию.

Аналогично, т.е. по связи, удаленной от гетероатома, с образованием преимущественно Z-енинов идет восстановление силилалкадиинов металлическим цинком в этаноле [106]. Реакция протекает при активировании цинка литийдигромкуратом и 1,2-дигромэтаном или только 1,2-дигромэтаном.

Исключительно Z-алкенины получены и при восстановлении бис-(триметилсилил)-1,3-бутадиина алюмогидридом лития в ТГФ [107]. В то же время восстановление алюмогидридом лития диацетиленовых спиртов протекает уже стереоспецифично в транс-положении [108–110].

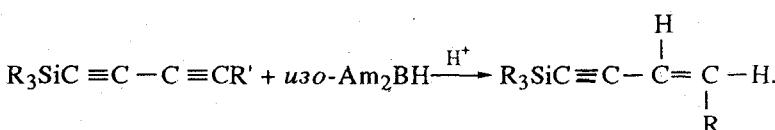


Ениновые кремнийуглеводороды исключительно E-конфигурации образуются с хорошими выходами (более 90%) при использовании в качестве восстановителя триалкилалюмогидридов лития [111, 112].



Реакция дает возможность получать не только соответствующие углеводороды, но и их производные или гомологи в зависимости от природы деметаллирующего электрофила E.

В качестве восстановителей использовали и диалкилборгидриды [113].

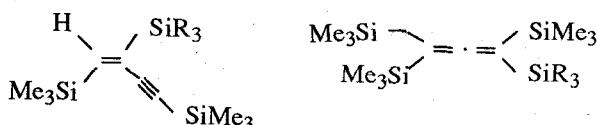


Доступность исходных веществ, высокая хемо- и стереоселективность метода способствуют его распространению для синтеза кремнийалкенинов Z-конфигурации.

б) Гидросилилирование и гидростаннилирование 1-триалкилсилил-1,3-алкадиинов

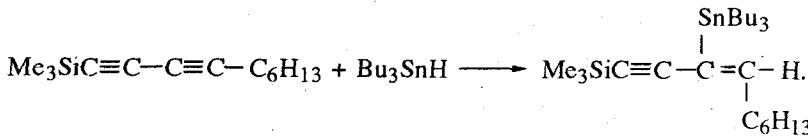
Гидросилилирование диацетиленов исследовалось как метод синтеза моно- и бис-силезамещенных алкенинов, содержащих атом кремния у двойной связи. Впервые эта реакция описана на примере взаимодействия триалкил(арил)гидросиланов с диацетиленовыми гликолями в присутствии в качестве катализатора спиртового раствора платинохлористоводородной кислоты (катализатор Спайера) [114–116]. На основании анализа ИК-спектров полученным веществам приписана структура $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{SiR}''_3)=\text{CH}=\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{RR}'$.

Позже [117] изучено гидросилилирование бис-триметилсилил-1,3-бутадиина. Показано, что реакция протекает неселективно с образованием смеси E-тристриалкилсилилбутенина и тетракис-триалкилсилил-1,2-бутадиена:



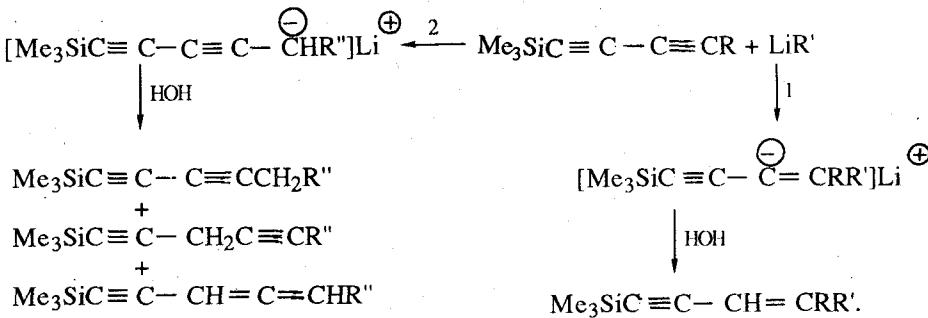
Относительное содержание аддуктов в смеси зависит от природы катализатора $[H_2PtCl_6, RhCl(PPh_3)_3, Pt(PPh_3)_4, PdCl_2(PPh_3)_2, Pd(PPh_3)_4]$, строения триалкил(арил)гидросиланов и условий опыта. Оптимальным для получения енинов является использование катализаторов на основе платины $[H_2PtCl_6$ или $Pt(PPh_3)_4]$.

Присоединение трибутилгидростаннана к диацетиленовым кремнийуглеводородам протекает в присутствии палладиевого катализатора регио-, стерео- и хемоспецифично по удаленной от триметилсилильной группы тройной связи [118]



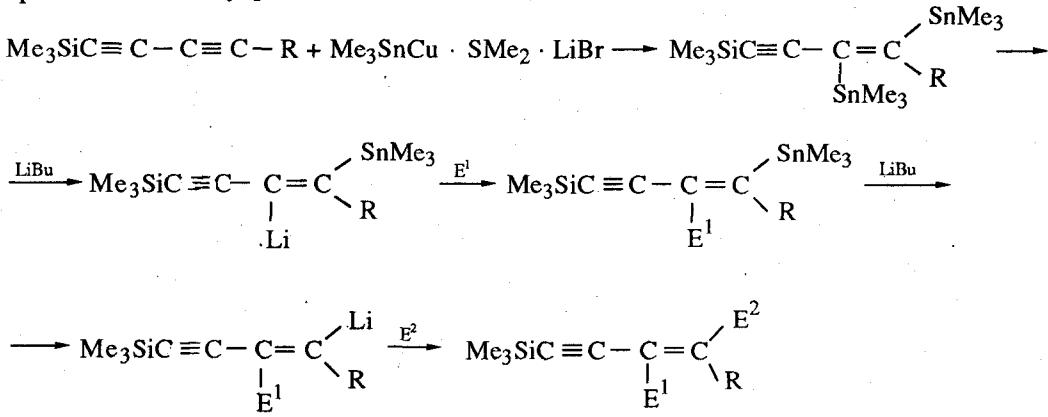
в) Взаимодействие с металлоорганическими соединениями

Литийорганические соединения присоединяются по удаленной от кремния тройной связи 1-триалкилсилил-1,3-алкадиинов. После деметаллирования литийсодержащих аддуктов водой с хорошими выходами получены соответствующие винилацетиленовые кремнийуглеводороды [119, 120]:



Присоединение сопровождается изомеризацией исходных диацетиленов (маршрут 2). Заметные количества продуктов изомеризации получены в реакциях 1-триалкилсилил-1,3-пентадиина с литийалкилами.

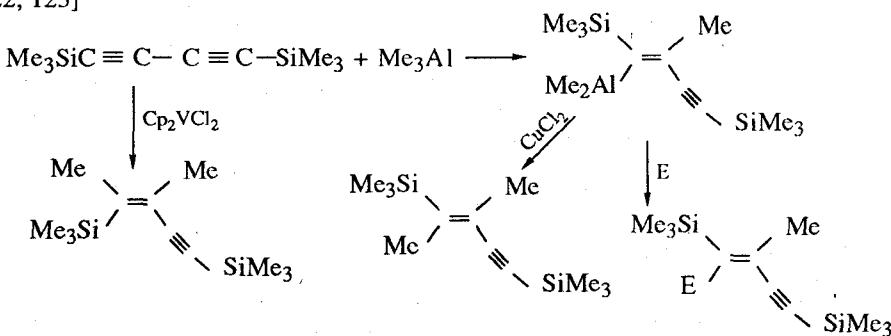
Кремнийсодержащие алкенины $Me_3SiC\equiv CE^1C=CE^2R$ получаются из соответствующих диацетиленовых кремнийуглеводородов последовательной обработкой диона триметилстанилкуаратом и соответствующим электрофилом E по схеме [121]



$$E^1 \text{ и } E^2 = AlkBr.$$

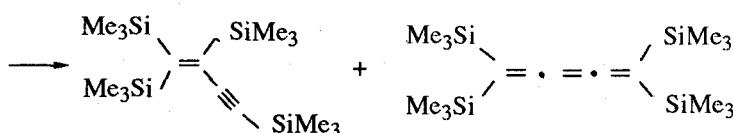
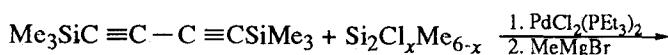
Присоединение триалкиалюминия и последующая обработка алюминийсодержащих аддуктов электрофильным реагентом E также могут быть рекомен-

дованы в качестве препаративного способа синтеза кремнийсодержащих алкенинов [122, 123]



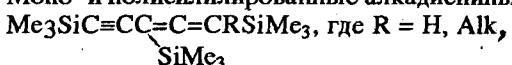
Реакция регио- и стереоспецифична и протекает только в присутствии катализаторов. В ряду Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 , Cp_2VCl_2 лучшие выходы получены с циркониевым катализатором.

Интересный метод синтеза персилилированных бутенинов основан на каталическом силилировании бис-триметилсилил-1,3-бутадиена хлоралкилдисиленами [124]



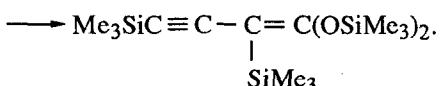
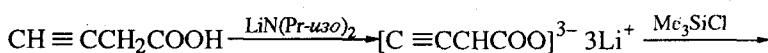
Выход и соотношение между изомерными 1,2- и 1,4-аддуктами определяются строением дисиленов, а также температурой и длительностью опыта.

Моно- и полисилированные алкадиенины типа



образуются при взаимодействии получаемых из 1,2-алкадиинов анионов или полианионов с триметилхлорсиланом [125–128].

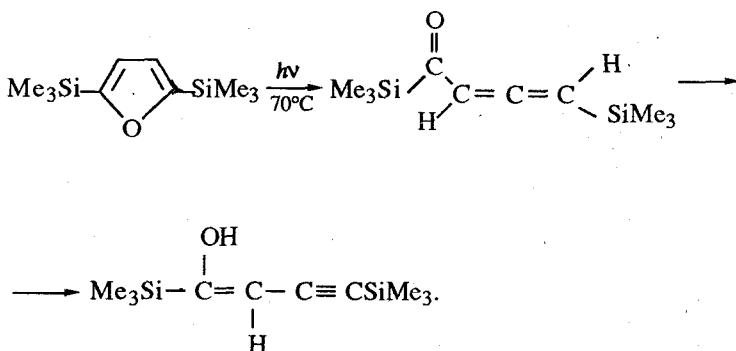
Полисилированные алкенины получены также при обработке трианиона 3-бутиновой кислоты триметилхлорсиланом [129]:



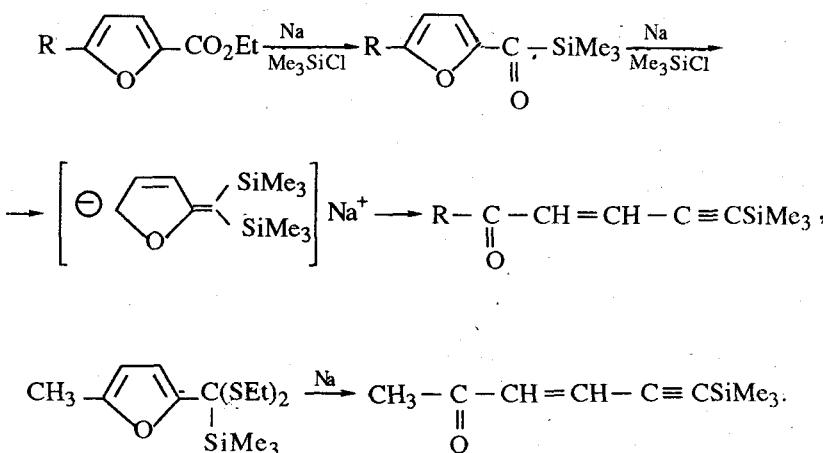
В качестве способа синтеза галоген-, сера- и азотсодержащих производных кремнийалкенинов можно рекомендовать реакции присоединения [130–134] или циклоприсоединения (реакция Дильса–Альдера) [135] соответствующих реагентов (бром [133, 134], тиолы [130, 131], гидразины [132], гидроксиламин [132]) по одной из тройных связей 1-триалкилсилил-1,3-алкадиина.

4. Реакции изомеризации

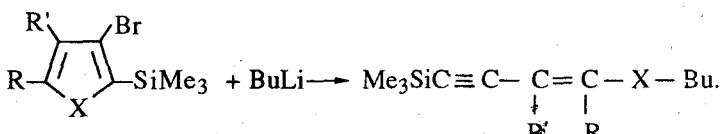
Кислородсодержащие функциональные производные 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов могут быть получены в результате специфической реакции расщепления силилированных фуранов и их сера- и сelenосодержащих аналогов. Так, в 1983 г. опубликованы результаты необычного фотоинициируемого раскрытия фуранового цикла, приведшего к стабильному кремнийсодержащему енолу [136]



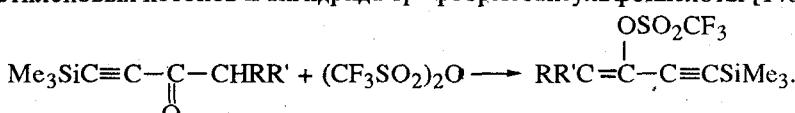
Этилфурааты [137] и тиокетали фуранового ряда [138] под воздействием металлического натрия превращаются в винилацетиленовые кремнийсодержащие кетоны:



Силированные 3-бромтиофены и -селенофены при взаимодействии с бутиллитием с хорошими выходами образуют кремнийсодержащие алкениновые тио- и сelenоэфиры Z-конфигурации [139]

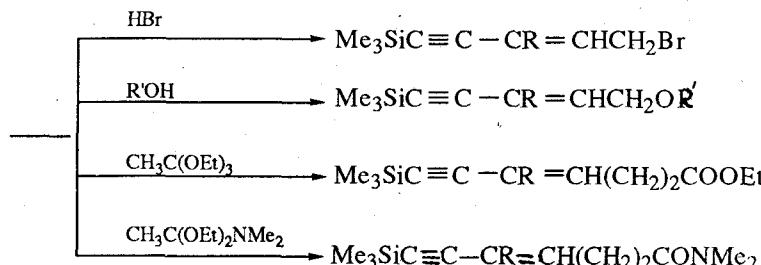
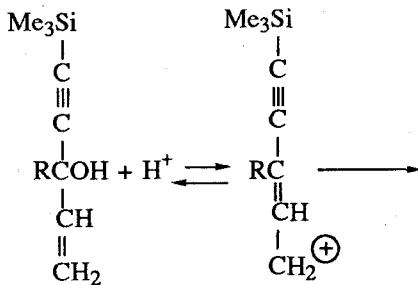


Кремнийсодержащие трифлаты с алкениновыми фрагментами легко получаются из ацетиленовых кетонов и ангидрида трифторметансульфокислоты [140–143]:



Изучена кинетика этой реакции [141].

Карбофункциональные производные 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов (спирты, альдегиды, простые и сложные эфиры, амиды и др.) с хорошими выходами образуются в результате катализируемой кислотами изомеризации соответствующих несопряженных винилэтиловых и диэтиловых спиртов (перегруппировка Клайзена). Природа функциональной группы и конфигурация получаемых при этом веществ определяются природой вводимого в реакционную массу донора аниона [144–148].

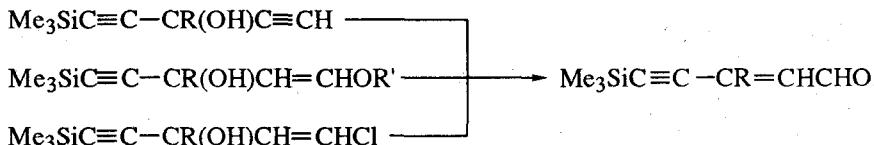


$\text{R}' = \text{H, Me, Et, Ac}$

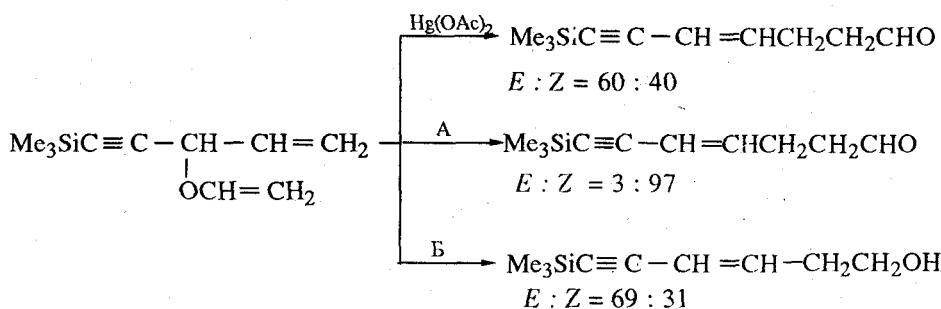
Доступность исходных винилэтиловых спиртов и высокие preparative выходы целевых продуктов делают эту реакцию одной из перспективных в стереоконтролируемом синтезе производных 1,3-ениновых кремнийуглеводородов.

Изомеризация вторичных спиртов протекает стереоспецифично, в реакциях третичных спиртов образуются смеси *E*- и *Z*-изомеров, причем доминирующими в этих случаях являются изомеры, в которых заместитель R располагается в *транс*-положении по отношению к функциональной группе [144].

Изомеризация диацетиленовых спиртов [145] и спиртов, содержащих замещенные винильные группы [146, 149], приводит к образованию соответствующих альдегидов:

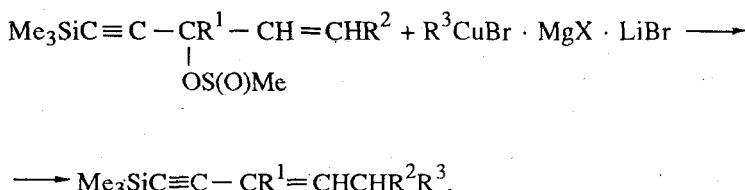


Перегруппировка виниловых эфиров (Коупа–Клайзена) также приводит к соответствующим винилацетиленовым спиртам или эфирам. Природа функциональной группы и конфигурация полученных веществ определяются природой катализатора [150, 151].

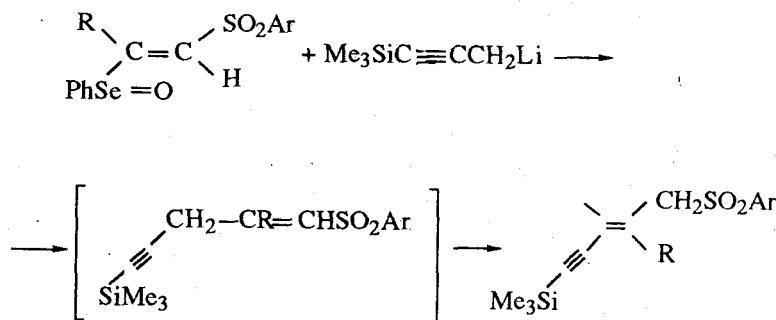


$\mathbf{A} = \{2,6-(mpem\text{-}Bu)_2\text{-}4\text{-BrC}_6\text{H}_2\}_2\text{MeAl}$; $\mathbf{B} = [2,4\text{-Ph}_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{MeAl}$.

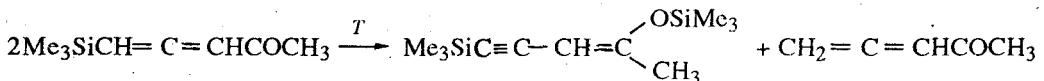
Аналогичные превращения протекают и при обработке сульфината кремний-содержащего винилэтинилкарбинала алкил- или арилкупратами (отношение $E:Z$ -изомеров (4–10): (96–89)) [152]



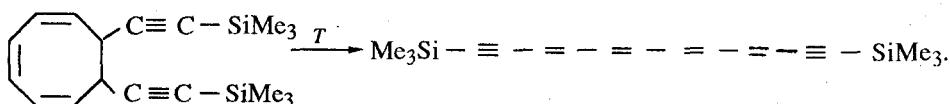
По-видимому, прототропная изомеризация имеет место и при получении винилацетиленовых сульфонов конденсацией селеноксида с триметилсилилпропаргиллитием [153]:



Формально к этой группе реакций (изомеризация) можно отнести и методы получения кремнийсодержащих ениновых енолов при термическом диспропорционировании кремнийсодержащих алленовых кетонов [154]:



и бис(триметилсилил)циклооктатетраена [155]:

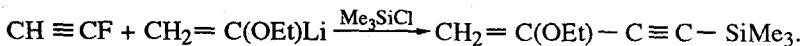


5. Построение ениновых структур из блок-синтонов

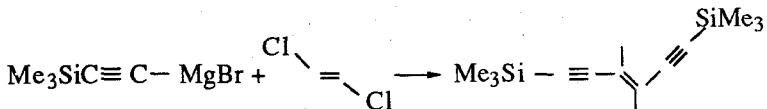
При построении ениновых структур из блок-синтонов используют методы, основанные на катализируемых комплексами переходных металлов реакциях металлоорганических соединений, конденсациях типа реакции Кновенагеля, Виттига и ее фосфонатной (реакция Хорнера-Эммонса) и силильной (реакция Петерсена) модификаций. Обязательным признаком этих методов является образование новых одинарных или кратных связей углерод-углерод.

a) Металлоорганический синтез

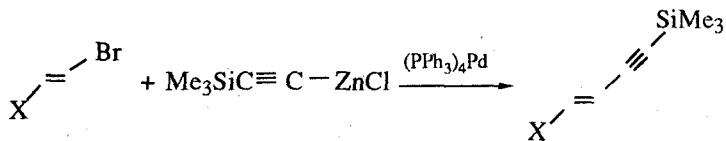
Возможности синтеза кремнийсодержащих алкенинов на базе литийорганических соединений продемонстрированы только на примере конденсации фторацетилена с α -этоксивиниллитием [65]:



Бромистый триметилсилилэтинилмагний конденсируется с *транс*-1,2-дихлорэтеном только в присутствии никелевого катализатора $\text{NiCl}_2\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ [156]:

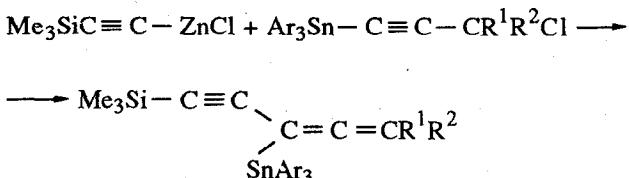


Лучшие результаты получены при взаимодействии галогеналкенов с ацетиленовыми цинкорганическими соединениями. Реакции протекают только при использовании в качестве катализатора комплексных соединений палладия [157-162]. Отмечается, что *цис*- и *транс*-галогеналкены образуют в этих реакциях только алкенины:



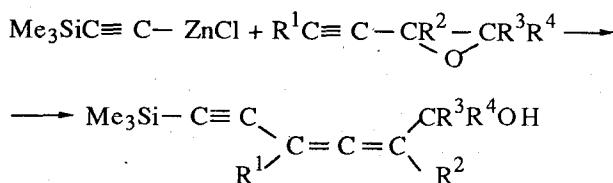
Однако имеется сообщение [163], в котором указывается, что при взаимодействии бромистого триметилсилилэтинилцинка соответственно с *цис*- и *транс*-1-иодалкенами с выходами 74 и 75% получены индивидуальные *цис*- и *транс*-1-триметилсилил-3-децен-1-ины.

Несколько неожиданно образование алкениновых структур при взаимодействии хлористого триметилсилилэтинилцинка с третичными хлоридами пропаргильного типа [164, 165]. Реакция описывается следующей схемой:

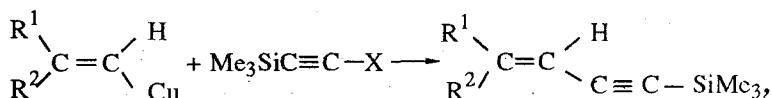


Подобным образом протекает в условиях палладиевого катализа реакция

ацетиленидов цинка и с ацетиленовыми α -окисями [166, 167]:

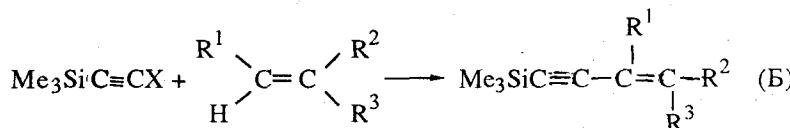
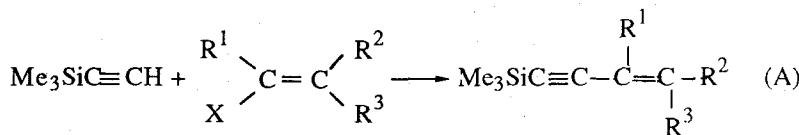


Алкениновые кремнийсодержащие структуры можно получить конденсацией кремнийсодержащих ацетиленовых галогенидов (бромиды, иодиды) с алкенилкуратами [166, 168–171]:



$\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; R^2 и R^1 – алкильные и алкенильные, в том числе функционально замещенные, группы.

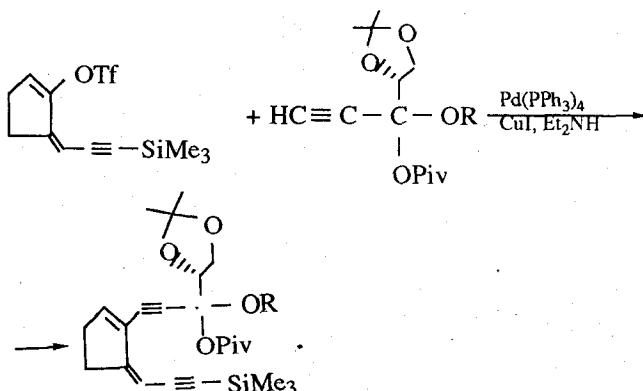
Особое место в синтезе кремнийсодержащих алкенинов занимает катализируемое соединениями металлов платиновой группы кросс-сочетание органических галогенидов с непредельным углеводородом, которое может реализоваться двумя путями



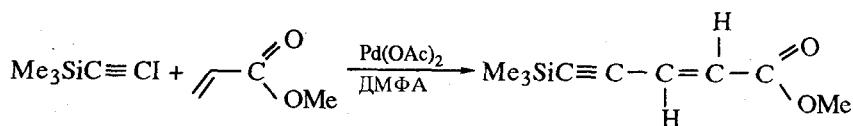
Доступность исходных соединений, высокая стереоселективность протекающих процессов позволяют широко использовать метод (A) в тонком органическом синтезе, в том числе при получении сложных природных соединений и их синтетических аналогов [36, 149, 172–190].

В качестве катализаторов применяют $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [149, 175, 176, 178–180, 182, 186, 187, 189–191] или $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ [36, 174, 175, 177, 183–185, 188]. Отмечается, что 1,2-транс-дихлор(дигалоген)алкены в этой реакции значительно менее активны, чем цис-изомеры [175].

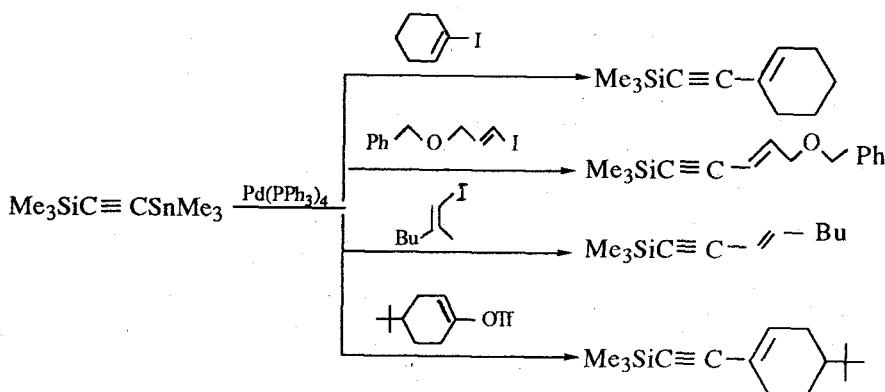
Известны случаи, когда вместо винильного галогенида в реакцию катализируемого палладием кросс-сочетания вводился соответствующий трифлат [192–194]:



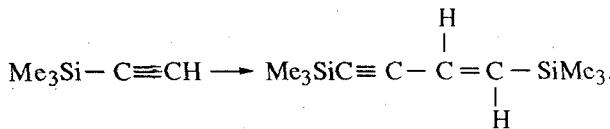
Случаи реализации схемы (Б) единичны [195]:



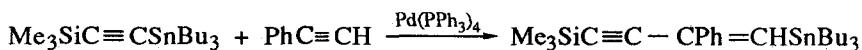
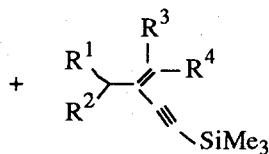
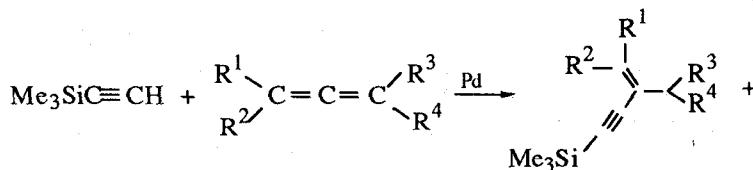
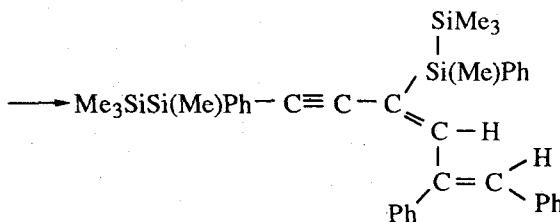
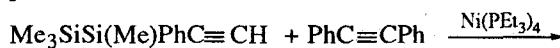
В последнее десятилетие существенное развитие получил метод синтеза кремнийсодержащих алкенинов стереоспецифичным алкинилированием алкенилгалогенидов [196, 197] или трифлатов [198–200] триалкилстанилацетиленами в условиях металлокомплексного палладиевого катализа:



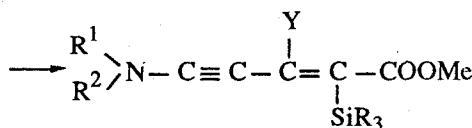
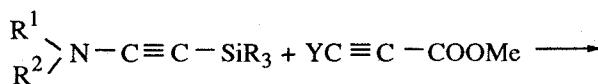
препаративных методов синтеза алкенинов:



В условиях металлокомплексного катализа можно проводить реакции содимеризации триалкилсилилацетиленов с другими ацетиленами или алленами [204, 208, 209]:



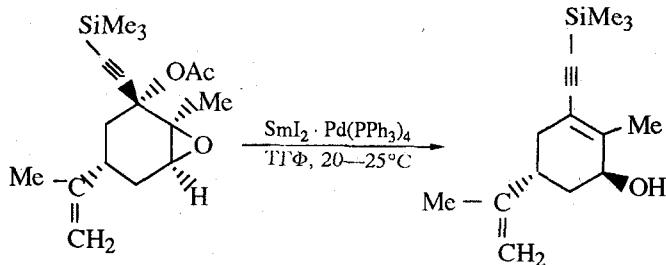
Необычную реакцию алкинилирования силилацетиленами описали в 1978 г. японские исследователи [210]. Ими установлено, что инамины присоединяются к электронодефицитным ацетиленам с образованием силилированных алкенинов, содержащих атом кремния в двойной связи:



Y = H или COOMe

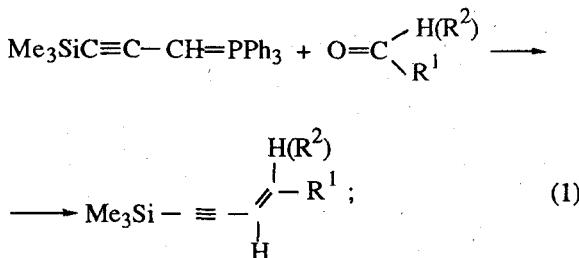
3S, 5R-3-Гидрокси-5-изопропенил-2-метил-1-(2-триметилсилилэтинил)-1-циклогексен –

ключевое соединение в синтезе $\Delta^{9(11)}$ -ненасыщенного витамина D – получен из соответствующего эпоксида под воздействием палладиевого катализатора [211]:

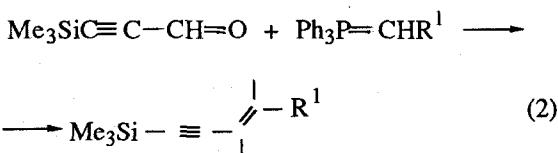


в) Реакция Виттига и ее модификации

Синтез кремнийсодержащих алкениновых соединений с использованием фосфоранов можно провести двумя путями: 1) взаимодействием кремнийсодержащего ацетиленового фосфорана с карбонильным соединением



2) взаимодействием кремнийсодержащего ацетиленового альдегида с соответствующим фосфораном



Кремнийсодержащий ацетиленовый фосфоран $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{PPh}_3$ впервые получен Беляевым, Стадничуком и Петровым в 1972 г. [212, 213]. На примерах конденсации его с циклогексаноном или бензальдегидом показано, что он может быть использован в синтезе кремнийсодержащих алкенинов [212].

Несколько позже Кори с сотр. [64] и затем, Эйтер с сотр. [214] заново описали кремнийсодержащий пропаргильный фосфоран и подтвердили возможность его использования в синтезе простейших винилацетиленовых углеводородов [64] и более сложных соединений [215]. Пропаргильный кремнийсодержащий фосфоран $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{PPh}_3$ получил широкое применение в работах других исследователей [216–223]. Во всех этих исследованиях в качестве карбонильной компоненты использовались сложные полифункциональные органические соединения, содержащие альдегидную группу. Конденсация протекала стереоспецифично или с высокой степенью стереоселективности с образованием соответствующих *E*-алкенинов, содержащих защитную триметилсilyльную группу у тройной связи.

В синтезе более ненасыщенных соединений, например липоксина [49, 50], антагонистов лейкотриена [224] часто используется кремнийсодержащий алкениновый фосфоран $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{PPh}_3$ [49, 50, 224].

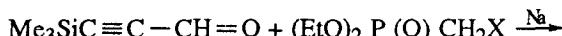
Синтез 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов и их производных с использованием второго варианта реакции Виттига впервые был реализован авторами работ [213, 225]



X = COOCH₃, COCH₃, CN.

Стереоселективность реакции зависит от строения фосфорана и природы растворителя [225, 226]. Замена эфира или ТГФ на гексан не только повышает выход целевых продуктов, но и способствует образованию *E*-изомера в смеси.

Фосфонатная модификация реакции Виттига (реакция Хорнера–Эммонса) при получении олефинов, как правило, характеризуется более высокой *транс*-стереоселективностью. Имеющиеся данные по использованию фосфонатной методики в синтезе кремнийсодержащих алкенинов [49, 227] в целом согласуются с таким утверждением:

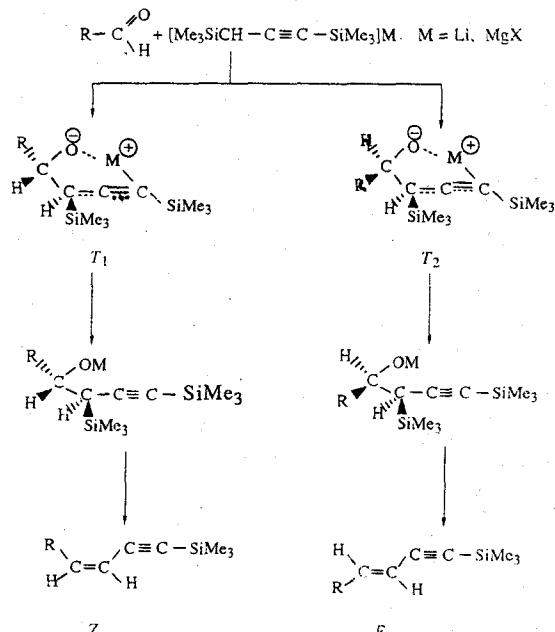


X = COOR, CN.

Интересно, что синтез винилацетиленовых нитрилов по реакции Хорнера–Эммонса дает лучшие результаты (выход, стереоселективность), чем реакция Виттига, в синтезе карбонильных соединений предпочтительнее реакция Виттига [213, 225–227].

Кремнийолефинирование или олефинирование по Петерсону часто рассматривается как один из вариантов реакции Виттига. Метод предполагает атаку кремнийсодержащих анионов по карбонильному углероду субстрата. Реакция отличается высокой стереоселективностью. Преимуществом этого метода (по сравнению с реакциями Виттига и Хорнера–Эммонса) является и то, что выделяющийся в результате реакции гексаметилдисилоксан летуч ($T_{\text{кпп}} = 100^\circ\text{C}$) и легко удаляется.

Впервые реакция Петерсона в синтезе кремнийалкенинов применена группой японских авторов [228] в 1981 г. на примере взаимодействия некоторых альдегидов и кетонов с алленовым карбанионом, полученным обработкой 1,3-бис- trimетилсилил-пропина литий- или магнийорганическими соединениями



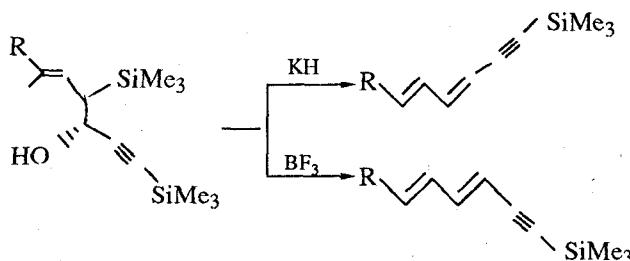
В соответствии с предложенной схемой возможных маршрутов взаимодействия в реакциях *бис*-триметилсилилпропаргильного аниона с альдегидами образуются смеси *E*- и *Z*-изомеров с преимущественным образованием последних [228–230]. Судя по выходам (80–90%) и соотношению *E*- и *Z*-изомеров, эту реакцию следует считать удобным preparативным методом синтеза *Z*-енинов.

Из имеющихся данных [228–230] следует, что доля *Z*-изомера возрастает с повышением объема R_3Si -группы, а также при замене лития на магний. Замена магния на титан [229, 230] практически не влияет на стереохимический результат реакции. Авторы склонны объяснить это стерической дестабилизацией переходного состояния T_2 по сравнению с T_1 при повышении объема R_3Si -группы.

Низкий уровень стереоселективности в реакциях с бензальдегидом [228, 230] не имеет объяснения. Что же касается роли противоиона, то основная мысль объяснения сводится к тому, что в ряду $Li < Mg < Ti$ растет способность катиона образовывать переходное состояние T_1 (возможно, с алленовой структурой), в котором возрастают до максимума стерические отталкивания (T_1 энергетически выгоднее T_2). Поэтому предпочтительнее атака алленового карбаниона по карбонильному углероду, которая приводит к образованию энергетически наиболее выгодного переходного состояния T_1 [229, 230].

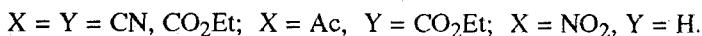
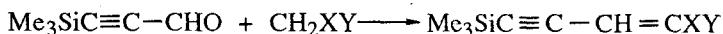
В 1982 г. Кори и Рукер [[231] повторили работы японских авторов и также показали, что литированный 1,3-*бис*-триметилсилилпропин при взаимодействии с циклогексанкарбальдегидом и триметилуксусным альдегидом в ТГФ с хорошим выходом образует соответствующие енины с отношением *E*:*Z* = 20:1 (как и в [228]). Однако, если реакцию провести в смеси ТГФ–ГМФТА, то соответствующие енины образуются уже в отношении 1:2 [231]. Преимущественное образование *E*-изомера (*E*:*Z* = 7:1) при проведении реакции в смеси ТГФ–ГМФТА наблюдали и другие авторы [232]. Литиевое производное 1-триизопропилсилил-3-триметилсилил-1-пропина в этих условиях с альдегидами не взаимодействует [231]. Предполагается, что в ТГФ литиевое производное *бис*-триизопропилсилилпропина существует в форме аллена, которому соответствует энергетически наиболее выгодное циклическое превосходное состояние T_1 , что способствует образованию *Z*-изомера. В более полярном растворителе (смесь ТГФ и ГМФТА) реализуется ациклическое переходное состояние, способствующее образованию *E*-изомеров [231].

Стереоселективность элиминирования триметилсиланолов зависит также от природы катализатора (KH или BF_3) [233]

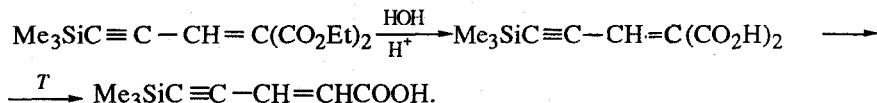


Судя по имеющимся данным, реакция Петерсона является удобным preparативным способом синтеза кремнийсодержащих *Z*-конфигурации [234–237].

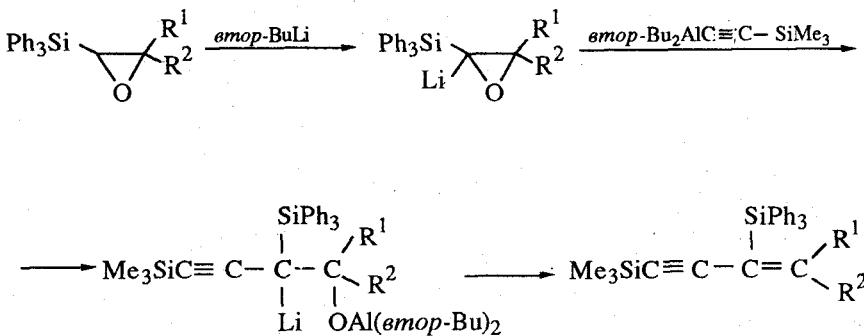
Триалкилсилилпропинали вступают в реакцию с С–Н-кислотами (реакция Кновенагеля) с образованием соответствующих производных кремнийсодержащих ениновых углеводородов [238]:



При гидролизе диэфира и нагревании образующейся кислоты получена 5-триметилсилил-2-бутен-4-иновая кислота



К этой группе методов формально можно отнести и описанный в последнее время метод, включающий элиминирование на завершающей стадии алюмината лития [239]



III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ 3-АЛКЕН-1-ИНОВ

Среди химических превращений кремнийсодержащих алкенинов можно выделить три большие группы.

1. Реакции, протекающие с участием кратных связей. Как правило, они приводят к синтезу новых типов функциональных производных ацетиленовых или 1,3- и 1,2-диеновых углеводородов.

2. Реакции, в которых происходит замена триалкилсилильной группы на протон (снятие силильной защиты тройной связи) или другой атом или радикал (галоген, ацил и др.), реакции десилилирования.

3. Реакции с участием функциональных групп производных кремнийсодержащих алкенинов.

1. Реакции присоединения

Присоединение различных по природе реагентов к 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инам и их карбофункциональным производным – наиболее изученный тип реакций этого класса соединений. Однако строгая классификация их по механизму превращений невозможна, так как в большинстве случаев механизмы реакций не изучены. Поэтому здесь проведена классификация известных данных по типу реагента. Несмотря на то, что один и тот же реагент в зависимости от условий опыта может присоединяться по разным механизмам и, следовательно, предложенный принцип классификации не может быть выдержан до конца, такой подход на современном этапе представляется нам наиболее приемлемым.

а) Взаимодействие с электрофильными реагентами

Присоединение электрофильных реагентов к соединениям с кратными связями углерод–углерод традиционно начинают из анализа данных по реакциям с галогеноводородами. К сожалению, в литературе имеется указание только на то, что 1-триметилсилил-3-бутен-1-ин присоединяет два моля хлористого водорода. Строение продуктов реакции не доказано. Остановить реакцию на стадии образования моноаддуктов не удалось [23].

Бромирование 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов и их производных. Описывая простоявшие превращения винилацетиленовых кремнийуглеводородов, Петров, Садых-заде и Егоров [22, 23], отметили, что присоединение первого моля брома к 1-триэтилсилил-3-бутен-1-ину происходит исключительно по тройной связи. Позже, однако, установлено, что бромирование кремнийсодержащих алкенинов протекает хемонеселективно, а относительные количества образующихся дибромидов определяются строением исходных кремнийуглеводородов и условиями выделения и очистки дибромидов. В реакциях силилалкенинов с нормальным строением енинового фрагмента основными являются 1,4-дибромиды, при бромировании соединений разветвленной структуры – ацетиленовые дибромиды. 1,3-Диеновые дибромиды или вообще не образуются, или составляют следовые количества [26].

При нагревании 1,4-дибромиды легко изомеризуются в 1,3-диеновые бромиды. Неселективно бромируются и алкинилдиметилсилил-3-бутен-1-ины [31], причем в случае 1-винилдиметилсилил-3-бутен-1-ина в качестве основного образуется алленовый дибромид, 1-аллилдиметилсилил-3-бутен-1-ин присоединяет первый моль брома предпочтительно по несопряженной с тройной двойной связи.

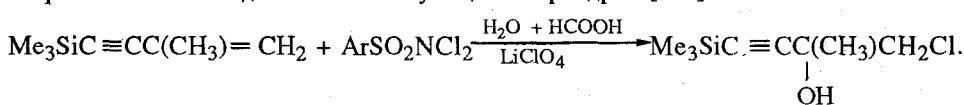
Практически только по двойной связи идет присоединение брома и при бромировании 1,6-бис-тритиометилсилил-4-октен-1,7-диона [33]. Эти данные [25, 26, 31, 33] хорошо согласуются с правилом, в соответствии с которым присоединение брома к двойным связям протекает примерно на порядок быстрее, чем по тройной связи [240].

Исследование зависимости скорости бромирования от строения кремнийсодержащего алкенина [241] и полярности растворителя [242], а также данные по направлению реакции 1-триэтилсилил-3-бутен-1-ина с бромом в насыщенном растворе хлористого лития в уксусной кислоте [87] позволили авторам утверждать, что бромирование, скорость которого описывается уравнением второго порядка, является двухступенчатым электрофильным процессом. В качестве электрофилла выступает молекула брома и (или) комплекс Br_3^- [242].

Функциональные производные винилацетиленовых кремнийуглеводородов $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$, где $\text{X} = \text{Me}_2\text{N}, \text{COCH}_3, \text{COOCCH}_3, \text{CN}, \text{NO}_2$ [59, 95, 243], независимо от донорно-акцепторных свойств заместителей X присоединяют бром исключительно [59, 95] или предпочтительно [243] по тройной связи. Продукты 1,4-присоединения ни разу не обнаружены.

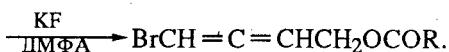
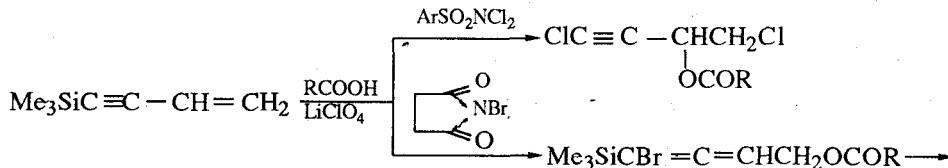
Бромирование нитроенинов протекает только в сильнополярных растворителях в присутствии бромистого лития и, наиболее вероятно, по нуклеофильному механизму [241, 244]. Не исключено, что однотипность в направлении присоединения брома к алкенинам, содержащим в качестве функциональных заместителей электронодонорную диметиламиногруппу и электроноакцепторные – карбонильную, карбоксильную, циано- и нитрогруппы, обусловлено тем, что в реакцию бромирования вступают соответствующие комплексы реагентов с бромом типа $[\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHNMe}_2\cdot\text{Br}]^+\text{Br}^-$ [245].

Гидрокси-, аллокси- и ацилоксигалогенирование. Сопряженное гипогалогенирование силилалкенинов, включающее вовлечение в реакцию на завершающей стадии нуклеофильного растворителя (вода, спирты, карбоновые кислоты), систематически не исследовалось. Имеется только указание на то, что при обработке 1-триэтилсилил-3-бутен-1-ина дихлорамидом *n*-хлорбензолсульфокислоты или N-бромсукцинидом в метаноле были получены с небольшими выходами (5–10%) смеси позиционных изомеров соответствующих дигалогенидов, содержащих в качестве примесей хлор- или бромэфиры [246]. 1-Триэтилсилил-3-метил-1-бутин при взаимодействии с дихлорамидом *n*-хлорбензолсульфокислоты и 85%-ной муравьиной кислотой образует с удовлетворительным выходом соответствующий хлоргидрин [247]:

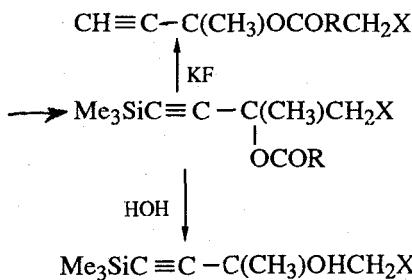
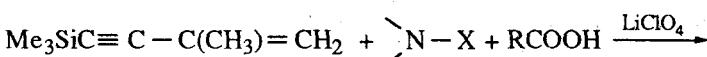


Реакция с бромусканинимидом в тех же условиях дает смесь бромгидрина и соответствующего формиата [247].

Подробнее изучено взаимодействие кремнийсодержащих алкенинов с галогенами-дами в карбоновых кислотах – муравьиной, уксусной и пропионовой [247]. Реакция протекает только в присутствии эквимолярного количества перхлората лития. Направление реакции определяется строением енинового кремнийуглеводорода и природой галогена. Взаимодействие 1-триметилсилил-3-бутен-1-ина с дихлорамидом в муравьиной и уксусной кислотах протекает с десилированием:



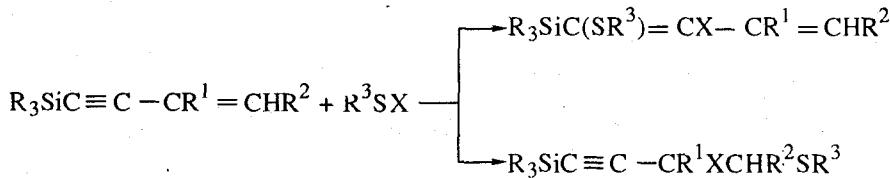
С N-бромсукцинидом 1- trimетилсилил-3-бутен-1-ин образует и в уксусной и в муравьиной кислотах нехарактерные для данного типа реакций продукты сопряженного 1,4-присоединения с фиксацией электрофильного брома у α -углерода тройной связи. 1-Trimетилсилил-3-метил-бутен-1-ин с хлор- и с бромамидами образует только продукты ацилоксигалогенирования по двойной связи:



Приемлемое объяснение инверсии электрофильной атаки (по тройной связи 1-триметилсилил-3-бутен-1-ина в реакциях с хлор- и бромамидами и по двойной связи в реакциях изопропенилацетиленового соединения) отсутствует.

Взаимодействие с галогенангидридами сульфеновых кислот и их селенсодержащих аналогов. Известно, что галогенангидриды сульфеновых кислот RSX присоединяются к кратным связям углерод-углерод по электрофильному механизму, причем эти реагенты относятся к категории слабых электрофилов, их электрофильность можно варьировать изменением природы органического радикала. В соответствии с правилом: двойная связь в реакциях с электрофильными реагентами примерно на порядок актизнее тройной, винилацетилен [248] присоединяет метансульфенхлорид по двойной (90%) и тройной (10%) связям, его гомолог – 5,5-диметил-1-гексен-3-ин – исключительно по двойной связи [249, 250]. В отличие от углеводородов их кремнийсодержащие аналоги $R_3SiC=CCR^1=CHR^2$ присоединяют галогенангидриды алкан- и

аренсульфеновых кислот исключительно или преимущественно по тройной связи [249–251]



Направление реакции не зависит от природы растворителя (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3COOH и смесь CH_3COOH с LiClO_4) и определяется строением реагирующих веществ. Доля минорного ацетиленового аддукта возрастает с увеличением объема R и R^3 , при переходе от хлор- к бромангидридам, при переходе от соединений с $\text{R}^1 = \text{H}$ к $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, а также с ростом электроноакцепторных свойств R^3 . На примере производных винилацетиленовых кремнийуглеводородов, содержащих в ениновых фрагментах нитро- [252], ацетильную, этоксикарбонильную и цианогруппы [253], установлено, что введение электроноакцепторных групп резко усиливает хемоселективность присоединения галогенангидридов сульфеновых кислот по тройной связи.

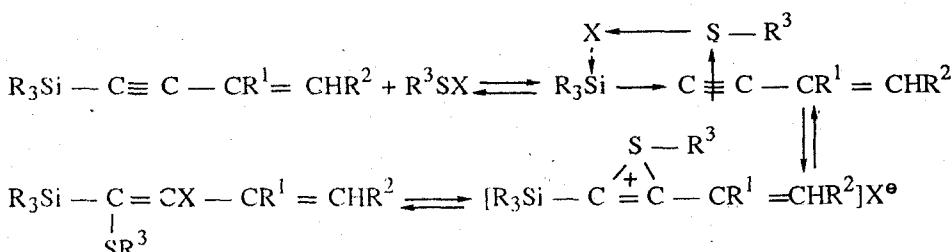
Изучение кинетики присоединения метансульфенхлорида к производным винилацетиленовых кремнийуглеводородов [254] указывает на то, что скорость присоединения к аналогично построенным производным углеводородов и кремнийуглеводородов падает с ростом акцепторных свойств R^2 : $\text{COR} > \text{COOR} > \text{CN}$, что согласуется с электрофильным механизмом присоединения. В пользу этого заключения свидетельствует и образование некоторых количеств сольвоаддуктов при присоединении аренсульфенхлоридов в уксусной кислоте в присутствии перхлората лития [249].

Однако кремнийсодержащие алкенины в этой реакции более реакционноспособны, чем аналогично построенные производные углеводородов [254]. Здесь уместно напомнить, что в реакциях электрофильного бромирования углеводороды примерно на порядок более реакционноспособны, чем их кремнийсодержащие аналоги: из-за $d\pi-p\pi$ -взаимодействия кремнийорганические заместители обладают меньшими электроно-донарными свойствами, чем аналогично построенные углеводородные радикалы [255].

Метансульфенилхлорид в присутствии безводного хлористого алюминия присоединяется к 1-триметилсилил-3-бутен-1-ину уже предпочтительно по двойной связи [256].

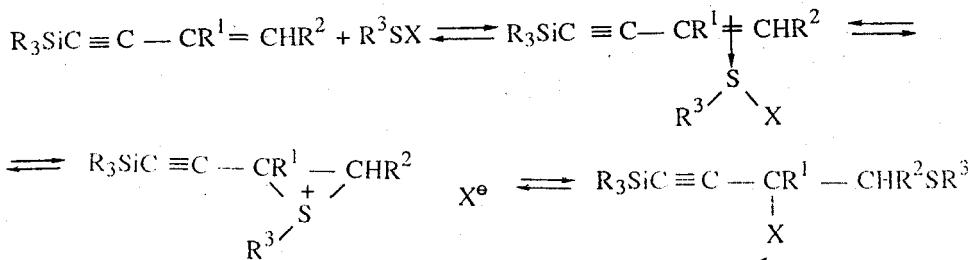
Рассмотренные результаты исследования реакции алкан(арен)сульфенилгалогенидов с 1,3-алкенинами, их кремнийсодержащими аналогами и функциональными производными позволили сделать заключение, что необычное направление реакции обусловлено особенностями донорноакцепторного взаимодействия реагент – субстрат, в котором обладающий вакантными орбиталями атом кремния (мягкая кислота по Пирсону) взаимодействует с электронодонорным концом полярной молекулы сульфенилгалогенида [249–254, 256, 257]:

Схема 1



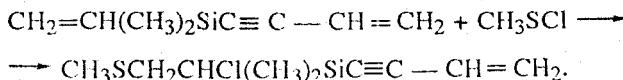
Эта реакция должна конкурировать с характерным для электрофильного присоединения донорно-акцепторного взаимодействия с образованием π -комплекса:

Схема 2



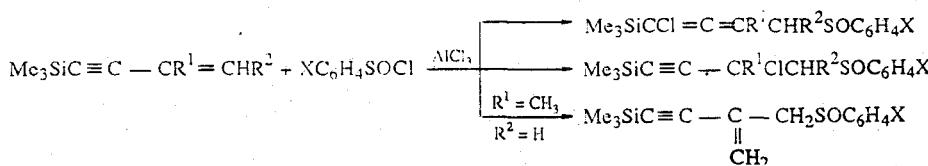
Очевидно, что чем больше объем R и X (d -орбитали менее доступны), чем ниже эффективная электроотрицательность единовального фрагмента (меньше частичный положительный заряд на гетероатоме) и чем выше электроноакцепторность R^3 (низкая основность X), тем труднее будет реализоваться схема 1, предполагающая специфическую сольватацию субстрата реагентом, и тем менее вероятно присоединение реагента по тройной связи. Образование молекулярного ассоциата с участием вакантных d -орбиталей кремния должно облегчать присоединение электрофила по тройной связи [254].

Аналогично, т.е. преимущественно по тройной связи и, по-видимому, по той же причине, идет присоединение к 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инам и аренселинилхлоридов [257–259]. В предлагаемую схему, включающую стадию межмолекулярной ассоциации реагент-субстрат, в качестве определяющей хемоселективность присоединения хорошо укладываются данные по присоединению сульфенил- и селениилгалогенидов к винилацетиленовым германий- [250, 257] и оловоуглеводородам [260]. В ряду соединений кремния, германия и олова возрастает доступность *d*-орбиталей гетероатомов, что и определяет повышение доли аддуктов по тройной связи практически до 100% [250, 257, 260]. Интересно, что 1-винилдиметилсилил-3-бутен-1-ин (одна из двойных и тройная связи находятся в α , β -положении к атому кремния) присоединяет метансульфенилхлорид по несопряженной с тройной связью винильной группе:



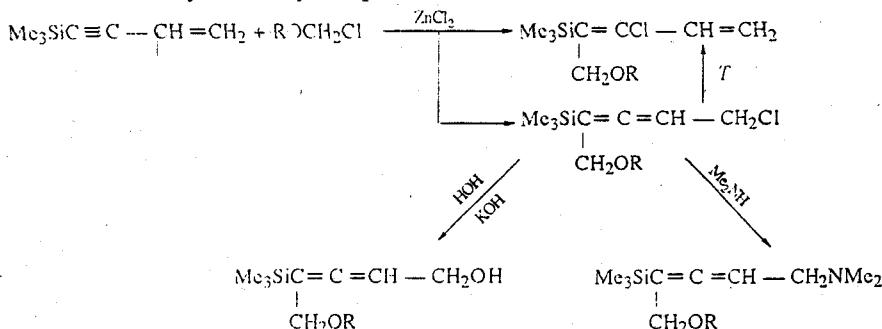
При равных условиях двойная связь в реакциях с электрофилом более реакционноспособна.

Взаимодействие с галогенангидридами сульфиновых кислот. На примере взаимодействия хлорангидридов аренсульфиновых кислот с 1-триалкилсилил-3-бутен-1-инами установлено, что в отсутствие катализаторов, а также в присутствии хлористого цинка реакция не идет. В присутствии безводного хлористого алюминия направление реакции определяется строением кремнийсодержащего алкенина: соединения с неразветвленным строением енинового фрагмента образуют смеси продуктов присоединения по двойной связи и в 1,4-положение, енинны изостроения – продукты заместительного сульфинилирования [261, 262]:



Аналогично в реакциях с сульфинилхлоридами ведут себя соответствующие винил-ацетиленовые углеводороды [262]. Хлорангидриды арсенсульфокислот, содержащих в ароматическом ядре электроноакцепторные (хлор, нитрогруппа) заместители, в реакцию не вступают. Хлорсодержащие аддукты не дегидрохлорируются при обработке их триэтиламином [262].

Взаимодействие с α -галогенэфирами. Имеется только одно сообщение, посвященное данному вопросу. По данным Вартаняна и Тосуняна [263], метил-, этил- и изопропилхлорметиловые эфиры в присутствии хлорида цинка(II) присоединяются к 1-триметилсилил-3-бутен-1-ину по тройной связи и в 1,4-положение



Обращает на себя внимание и то, что в этих случаях реализуется нехарактерная для алкенинов, в том числе кремнийсодержащих, атака электрофила по α -углероду тройной связи.

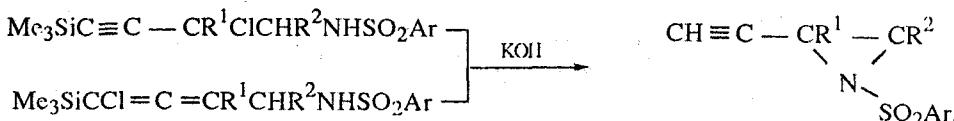
б) Взаимодействие с радикальными реагентами

Взаимодействие с трифенилметильными радикалами изучено на примере присоединения их к 1-триметилсилил-3-бутен-1-ину и ближайших его гомологов – 1-триметилсилил-3-пентен-1-ину и 1-триметилсилил-3-метил-3-бутен-1-ину. Установлено, что введение метильной группы в еиновый фрагмент не только затрудняет присоединение, но и изменяет направление реакции: 1-триметилсилил-3-бутен-1-ин присоединяет трифенилметильные радикалы по двойной связи, 1-триметилсилил-3-метил-3-бутен-1-ин – в 1,4-положение, а 1-триметилсилил-3-пентен-1-ин – по тройной связи [264].

Взаимодействие с тиолами. Протекающее по свободнорадикальному механизму, инициируемое перекисью третичного бутила присоединение алкантиолов к 1,3-ениновым кремнийуглеводородам $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CR}^1=\text{CHR}^2$ ($\text{R} = \text{Me, Et}; \text{R}^1 \text{ и } \text{R}^2 = \text{H или } \text{CH}_3$) происходит преимущественно по двойной связи (80–90%) с фиксацией тиильного радикала у α -углерода двойной связи, содержание алленовых аддуктов в смеси не превышает 15%. 1,3-Диеновые аддукты в реакциях кремнийсодержащих алкенинов не обнаружены. Обращает на себя внимание резкое снижение реакционной способности алкенинов при введении к α - или β -углероду двойной связи метильных групп [265–267].

Взаимодействие с N, N-дихлорамидами аренсульфокислот. Выше отмечалось, что обработка кремнийсодержащих алкенинов галогенамидаами в гидроксилсодержащих растворителях приводит к образованию продуктов сопряженного галогенирования. В аprotонных растворителях (хлороформ, хлористый метилен и др.) дихлорамиды аренсульфокислот присоединяются по двойной связи и в 1,4-положение триалкилсилилбутенинов [246, 268], при этом получаются соединения $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CR}^1\text{ClCHR}^2\text{NCISO}_2\text{Ar}$, $\text{Me}_3\text{SiCCl}=\text{C}=\text{CR}^1\text{CHR}^2\text{NCISO}_2\text{Ar}$.

При обработке бисульфитом аддукты образуют соответствующие амида, которые легко превращаются в N-арилсульфенилазиды



Во всех случаях присоединение дигалогенида по кратным связям кремнийсодержащих алкенинов сопровождается побочными процессами хлорирования [246, 268].

Окисление. Окисление 1,3-ениновых кремнийуглеводородов и их производных может протекать по кратным связям или с участием функциональных групп.

Окисление силиалкенинов надкислотами (обычно их получают обработкой ангидридов соответствующих карбоновых кислот концентрированной перекисью водорода или перекисью мочевины в присутствии основания) протекает хемоселективно по двойной связи с образованием соответствующих ацетиленовых оксиранов $R_3SiC \equiv C - CR^2 - CHR^3$ [27-29, 269-273]. Описаны примеры стереоселективного окисле-



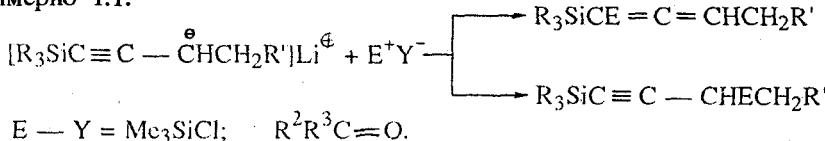
ния *цис*- и *транс*-1-триметилсилил-3-децен-1-инов [163]. Окисление кремнийсодержащих алкенинов с участием функциональных групп рассмотрено в разделе 2.

в) Реакции с нуклеофильными реагентами

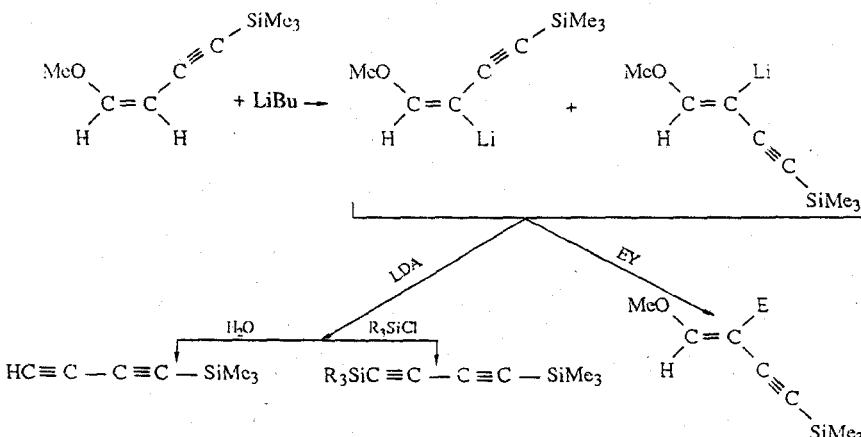
Взаимодействие с литийорганическими соединениями. Впервые о взаимодействии литийорганических соединений с триалкилсилалкенинами упоминается в работе [23]. В соответствии с данными этой работы литийметил и литийбутил присоединяются к 1-триалкилсилил-3-бутен-1-инам исключительно по двойной связи с образованием после деметаллирования водой соответствующих ацетиленовых кремнийуглеводородов. Позже [274, 275] показано, что триалкилсилалкенины присоединяют литийорганические соединения неселективно по двойной связи и в 1,4-положение. Введение метильных групп к α - или β -углеродам двойной связи затрудняет присоединение и снижает выход продуктов реакции. Следует отметить, что 1,4-дизамещенные ениновые углеводороды в этих условиях изомеризуются с перемещением тройной связи на конец цепи [276].

Соотношение изомерных ацетиленовых и алленовых кремнийуглеводородов мало зависит от строения исходных веществ.

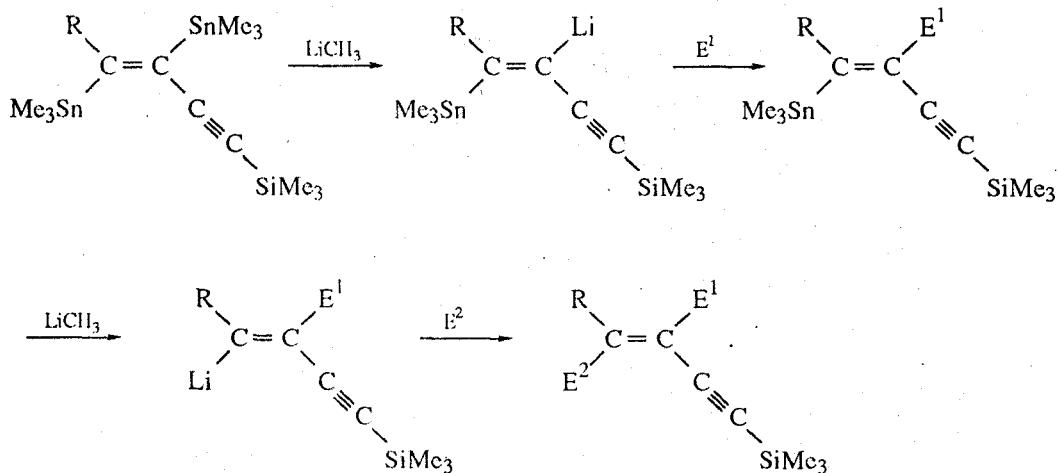
Изменение структуры деметаллирующих агентов также практически не скаживается на соотношении изомерных продуктов реакции: при обработке литийсодержащих аддуктов триметилхлорсиланом, альдегидами или кетонами соответствующие алленовые и ацетиленовые производные образуются в отношении примерно 1:1.



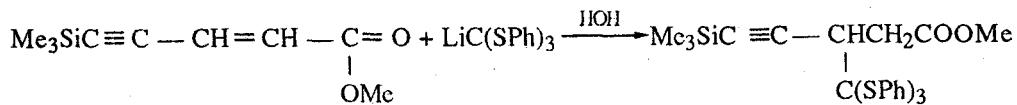
1-Метокси-4-триалкилсилил-1-бутен-3-ины при обработке литийалкилами металлируются, причем из *цис*-эфира образуется смесь *цис*- и *транс*-литированных силиалкенинов [53]. Последние при взаимодействии с электрофильными реагентами образуют соответствующие производные *транс*-конфигурации [53], а с нуклеофилами [54] – литированные производные 1-триалкилсилилбутадиена.



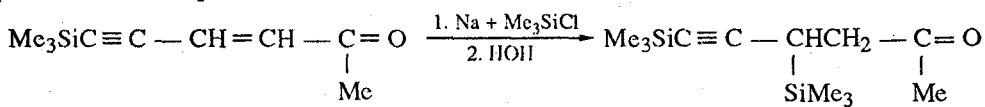
1-Триметилсилил-3,4-бис-триалкилстанил-3-алкен-1-ины при взаимодействии с литийорганическими соединениями переметаллируются. Образующиеся литийорганические соединения при обработке соответствующими электрофильными реагентами с хорошими выходами дают производные кремнийсодержащих алкенинов [121]:



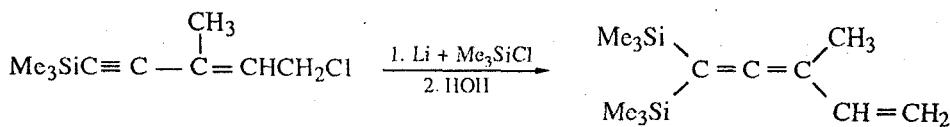
Метиловый эфир 5-триметилсилил-2-пентен-4-иновой кислоты, судя по строению продуктов реакции после деметаллирования водой, присоединяет литийтритиофенилформиат исключительно по двойной связи (наиболее вероятно посредством 1,4-присоединения по фрагменту $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$) [48]:



По-видимому, взаимодействие кремнийсодержащего винилацетиленового кетона с металлическим натрием и триметилхлорсиланом происходит как 1,4-присоединение триметилсилилнатрия [138]:



При обработке еинового хлорида смесью металлического лития и триметилхлорсилана с последующим деметаллированием продуктов реакции водой получен винилаллен. Образование винилаллена предполагает 1,4-присоединение триметилсилиллития по сопряженной системе кратных связей и дегидрохлорирование [46]:



В отсутствие триметилхлорсилана обработка 1-триалкилсилил-3-бутен-1-ина литием и затем водой приводит к смеси диацетиленовых и диалленовых продуктов гидро-димеризации. Продукты кросс-сочетания (соответствующие алленилацетилены) не обнаружены [277].

Взаимодействие с магний-, кальций- и барийорганическими соединениями. Магнийорганические соединения (реактивы Гриньара) менее активны: кремнийсодержащие алкенины с заранее полученным реактивом Гриньара в стандартных условиях не взаимодействуют [278, 279]. Однако в момент образования они достаточно активно присоединяются к 1-триметил- и 1-триэтилсилил-3-бутен-1-инам [278—280] с образованием

после деметаллирования водой смеси соответствующих ацетиленовых и алленовых кремнийуглеводородов в отношении 10:1 (выход около 10–15%) и олигомеров.

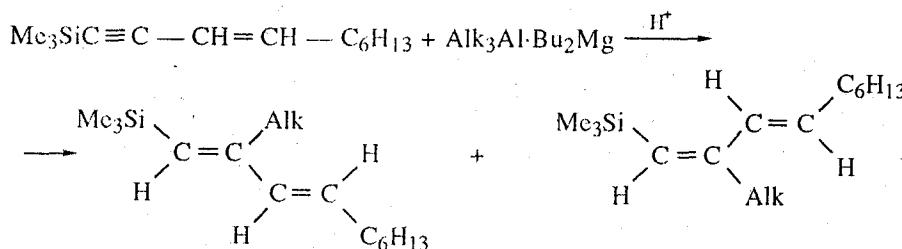
По-видимому, по той же схеме идет образование *тристри-метилсилилаллена* при взаимодействии 1-триметилсилил-3-метил-3-бутен-1-ина со смесью металлического магния и триметилхлорсилана [46, 281].

На примере реакций бромистого фенилмагния показано, что кремнийсодержащие алкенины в присутствии галогенидов никеля (II) присоединяют магнийорганические соединения по двойной связи. Выход соответствующих ацетиленовых углеводородов 30–35% [282]. Он может быть увеличен, если использовать другие катализаторы $\{Fe[CH(COME)_2]_3, Ni[CH(COR)_2]_2; R = Me, Ph\}$ [283].

Кальций- и барийорганические соединения RMi ($M = Ca, Ba$) присоединяются к кремнийсодержащим алкенинам и в отсутствие катализаторов, причем, как и в реакциях с литийорганическими соединениями, после деметаллирования аддуктов водой образуются смеси алленовых и ацетиленовых кремнийуглеводородов. Если в реакциях с кальцийорганическими соединениями отношение образующихся изомеров 70:30 [284], то с барийорганическими соединениями их отношение примерно 1:1 [285, 286].

Цинкорганические соединения (изучено на примере взаимодействия аллил-цинкбромида с 1-триметилсилил-3-метил-3-бутен-1-ином [287]) хемо- и региоселективно (95% – *транс*) присоединяются по тройной связи.

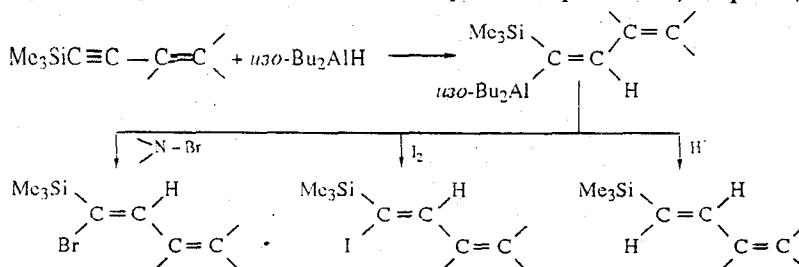
Взаимодействие с алюминийорганическими соединениями. Триалкилалюминий взаимодействует с 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инами только в жестких условиях. Реакция протекает хемоселективно по тройной связи с образованием смеси *E, E*- и *E, Z*-1-триалкилсилил-2-алкил-1,3-алкадиенов. Так же хемоселективно по тройной связи, но значительно легче, идет присоединение биметаллических комплексов триалкилалюминия и диалкилмагния [288, 289]:



Отношение *E, E* : *E, Z* ≈ 95:5.

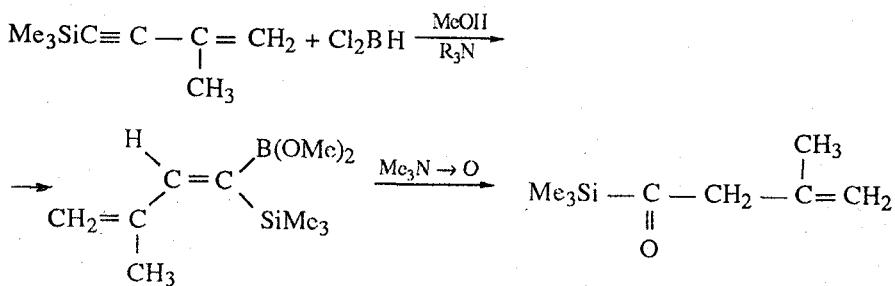
Кремнийсодержащие *E, E*- и *E, Z*-1,3-алкадиены стереоспецифично десилируются иодом. Реакция может быть рекомендована как доступный препаративный метод синтеза соответствующих *цис*- или *транс*-1-иодалкадиенов.

На примере триметилсилилциклогексенилалкена показано, что алкилирующие реактивы Циглера–Натта (комплекс *бис*- η^5 -цикlopентадиенилтитана и алкилалюминийхлорида $EtAlCl_2$ или Et_2AlCl) также алкилируют тройную связь региоспецифично и стереоселективно ($E : Z \approx 1:1$) [290]. В случае гидроалюминийорганических соединений более активными в реакциях с непредельными соединениями являются $Al-H$ -связи. Во всех известных случаях [44, 111, 121, 291] имеет место хемо-, регио- и *транс*-стереоспецифичное гидроалюминирование алкенинов по тройной связи. В присутствии третичных аминов идет стереоспецифичное *цис*-присоединение [291]

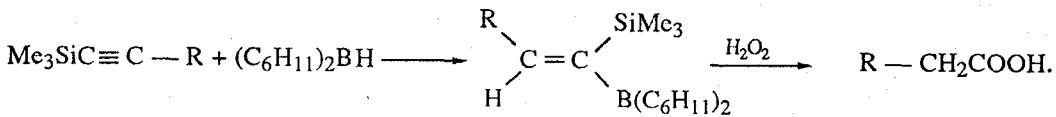


Аддукты при взаимодействии с электрофильными реагентами образуют соответствующие кремнийуглеводороды или их производные.

Гидроборирование непредельных соединений наиболее вероятно протекает по молекулярному квазициклическому механизму. Однако формально оно аналогично гидроалюминированию. Первые работы по гидроборированию алкенинов были поставлены с целью разработки эффективного способа получения кремнийсодержащих кетонов окислением соответствующих борсодержащих аддуктов. Оказалось, что гидроборирование кремнийалкенинов протекает хемо-, регио- и *цис*-стереоспецифично по тройной связи [292–294]. Образующийся аддукт при облучении изомеризуется в *транс*-изомер. При окислении аддуктов N-окисями с хорошими выходами образуются непредельные кремнийсодержащие кетоны:

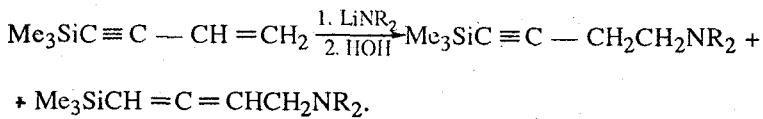


Дициклогексилборан также стерео- и региоселективно присоединяется по тройной связи кремнийалкенинов [294]. Образующиеся аддукты окисляются в щелочной среде перекисью водорода до соответствующих непредельных кислот:



Этот метод позже с успехом был использован при получении *цис*-и *транс*-6-фенил-3-гексеновой и 5-амино-6-(4-*трем*-бутоксифенил)-3-гексеновой кислот – ключевых соединений в синтезе аналогов енкефалина [218, 219].

Взаимодействие с аминами и амидами. В отсутствие основного катализатора первичные и вторичные амины не взаимодействуют с ениновыми кремнийуглеродами. Однако заранее полученные диалкиламиды лития в мягких условиях присоединяются к 1-триметилсилил-3-бутен-1-ину с образованием после деметаллирования водой смеси кремнийсодержащих ацетиленовых и алленовых аминов. В качестве побочных продуктов образуются не содержащие кремния диалкил-3-бутиниламины [295]:



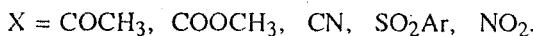
Десилирирование, наиболее вероятно, протекает в основном на стадии разложения металлокомплекса аддукта [295]. Доля не содержащих кремния ацетиленовых аминов зависит от строения амина: в реакции с диметиламиодом они обнаружены только спектрально, в реакции с пиперидином выход N-бутилпиперидина составляет 21%.

Те же смеси ацетиленовых и алленовых кремнийсодержащих аминов образуются при нагревании до кипения эфирного раствора амина и 1-триметилсилил-3-бутен-1-ина в присутствии каталитических количеств металлического натрия [296]. Продукты десилирования в этих условиях не обнаружены.

По данным Первеева и Афониной [297], кремнийсодержащие нитрилы $R_3SiC\equiv C-$

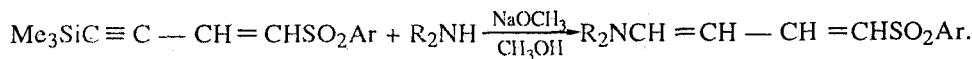
$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CN}$ при взаимодействии с первичными и вторичными аминами десилируются. Образующийся при этом нитрил алкениновой кислоты присоединяется амины по тройной связи. Однако в работе отмечается, что в опытах с метиламином и нитрилом 1-триметилсилил-3-метил-3-пентен-4-иновой кислоты удалось выделить и небольшие количества продукта присоединения амина по двойной связи.

Систематическое исследование закономерностей присоединения вторичных аминов к содержащим электроноакцепторные заместители X у двойной связи производным винилацетиленовых кремнийуглеводородов, показало, что винилацетиленовые нитрилы, сложные эфиры, кетоны и сульфоны присоединяют вторичные амины хемо- и региоселективно по двойной связи [95, 298–300]:



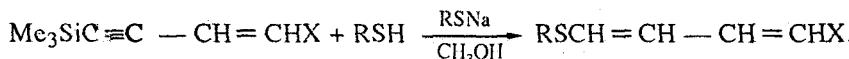
В аprotонных растворителях (диметиловый эфир этиленгликоля) присоединение идет только при длительном нагревании реагирующих веществ при температурах порядка 100°C [298, 299]. В отсутствие растворителя при избытке амина реакции протекают в значительно более мягких условиях, причем кетоны и эфиры присоединяют амины уже при комнатной температуре. Снижение температуры и длительности нагревания при взаимодействии аминов с нитрилами может быть достигнуто только в протонодонорных растворителях (120°C, 12 ч без растворителя или 25°C и 12 ч в метаноле [299]). Наблюдаемая зависимость относительной реакционной способности исследуемых енинов по отношению к аминам объяснена автокатализом, обусловленным кислотно-основным взаимодействием реагент–субстрат.

Кремнийсодержащие винилацетиленовые сульфоны в присутствии спиртов не присоединяют вторичные амины, не замечены какие-либо превращения реагирующих веществ и при выдерживании их смеси в метаноле в присутствии метилата натрия при комнатной температуре. Однако при нагревании в присутствии метилата имеет место десилирование и присоединение амина по терминальной тройной связи [300]:



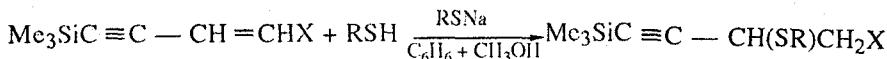
Реакции с тиолами и тиолатами. Как уже отмечалось [265–267], инициируемое перекисями свободнокардинальное присоединение тиолов к 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инам протекает региоселективно. Попытки присоединить алкантиолы к ениновым кремнийуглеводородам в условиях основного катализа не дали положительных результатов. На примере взаимодействия 1-триметилсилил-3-бутен-1-ина с этантиолатом в метаноле уже при смешении реагентов происходит экзотермическая реакция, приводящая к образованию сульфидов с кремнием и без кремния в отношении 1:5 [301]. Кремнийсодержащие сульфиды представляют собой продукты 1,4-, 3,4- и 1,2-присоединения в отношении 4:1:2; не содержащие кремния сульфиды – это смесь 4-этилтио-1-бутина (12%), 1-этилтио-1,3-бутадиена (34%) и 4-этилтио-1,2-бутадиена (54%). Так как при катализируемом тиолатом присоединении этантиола к винилацетилену в спиртовом растворе образуется только 1-этилтио-1,3-бутадиен [302], образование смеси не содержащих кремния сульфидов в анализируемой реакции, наиболее вероятно, обусловлено десилированием кремнийсодержащих аддуктов.

Как следовало ожидать, введение в ениновый фрагмент электроноакцепторных групп ($\text{COCH}_3, \text{ COOCH}_3, \text{ CN}, \text{ NO}_2, \text{ SO}_2\text{Ar}$) существенно увеличивает скорость присоединения тиолов. Однако при проведении реакции в метаноле уже при $-10 \div -50^\circ\text{C}$ в присутствии тиолата производные кремнийсодержащих алкенинов образуют только продукты, не содержащие кремния [301, 303–305]:



Эмпирически установлено, что исследуемые производные ениновых кремнийугле-

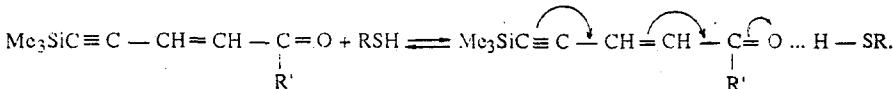
водородов без заметного расщепления связи кремний–углерод можно ввести в реакцию присоединения, если проводить ее в бензоле или смеси бензол – этанол в отношении 3:1, причем этантиол присоединяется и в бензоле и в его смеси с метанолом, а менее нуклеофильный тиофенол – только в смесевом растворителе [304]



$$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5.$$

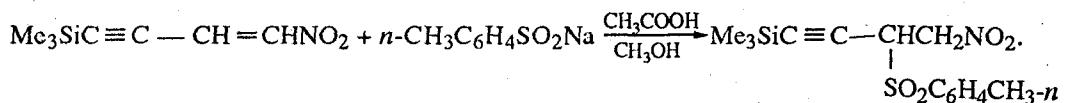
Реакция хемо- и региоспецифична.

Изученные производные винилацетиленовых кремнийуглеводородов присоединяют алкан- и арентиолы в очень мягких условиях, и это хорошо согласуется с предлагаемым для них нуклеофильным механизмом. Однако авторы работ [300, 304, 305] обращают внимание на то, что легче всего вступают в реакцию соответствующие кетоны, а труднее – нитрилы и сульфоны. Антибатная зависимость реакционной способности от электроноакцепторных свойств заместителей X, по мнению авторов, объясняется тем, что в реакциях существенную роль играет автокатализ, обусловленный кислотно-основным взаимодействием реагент–субстрат:



Такое взаимодействие усиливает поляризацию кратных связей и способствует присоединению реагента по двойной связи с фиксацией алкил(арил)тиогруппы у β-углерода двойной связи. Апротонные растворители разрушают такие ассоциаты и затрудняют присоединение, протонодонорные – сами образуют с субстратом ассоциаты и способствуют присоединению. Эта схема хорошо описывает понижение скорости присоединения при переходе от тиофенола к этантиолу, а также объясняет тот факт, что тиофенол в избытке реагента присоединяется к винилацетиленовым эфирам и кетонам (X = COOC₂H₅ и COCH₃) при комнатной температуре со 100%-ной конверсией за 10–15 мин в отсутствие основания [305].

Взаимодействие с арепсульфинатами изучено только на примере реакции 4-триметилсилил-1-нитро-1-бутен-3-ина с n-толуолсульфинатом натрия. По имеющимся данным присоединение протекает хемо- и региоселективно, но только в присутствии эквивалентного количества уксусной кислоты [306]:



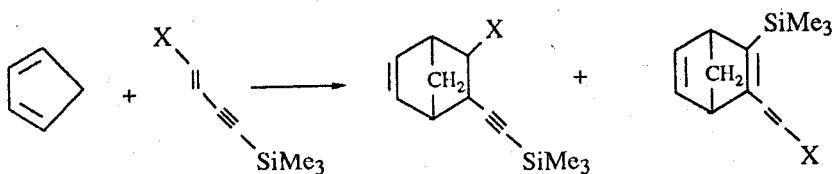
Содержащие менее электроноакцепторные группы кремнийсодержащие винилацетиленовые сульфинаты в этих условиях сульфинаты не присоединяют [307].

г) Реакции циклоприсоединения и циклизации

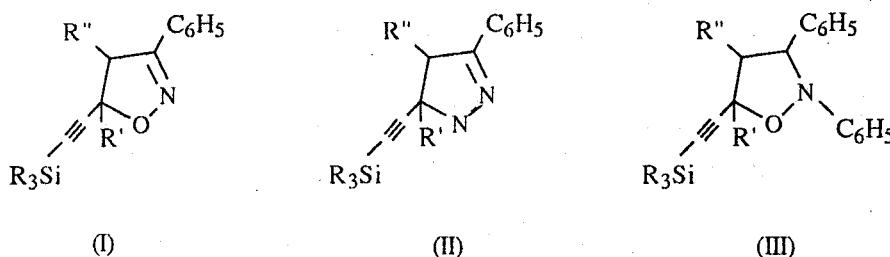
В этом разделе рассмотрены реакции, завершающиеся образованием карбо- и гетероциклических соединений в результате меж- или внутримолекулярного присоединения, независимо от их механизма. Впервые Шостаковский с сотр. [308] показал, что 1-триэтилсилил-3-бутен-1-ин является активным диенофилом при конденсации с гексахлорпентадиеном.

Позже показано, что преимущественно или исключительно по двойной связи идет взаимодействие и циклопентадиена с функциональными производными винилацетиленовых кремнийуглеводородов с образованием смеси эндо-эндо- и эндо-экзо-изомеров. Значимые количества продуктов присоединения по тройной связи обнаружены только в реакциях циклопентадиена с 1-циано-4-триметилсилил-1-бутен-3-ином

[309, 310]:

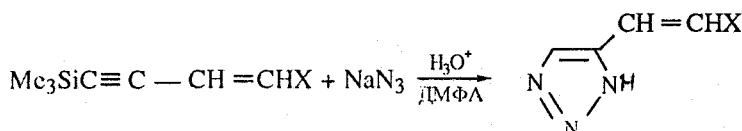


Реакции 1,3-диполярных реагентов (N -окись бензонитрила, дифенилнитрилимин, α , N -дифенилнитрон, С-карбоэтокси- N -фенилнитрилимин, 3-фенилсидонон и азид натрия) с 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инами и некоторыми их функциональными производными протекают по-разному в зависимости от строения енина и диполя. Кремний-содержащие углеводороды во всех случаях присоединяли 1,3-диполи Хьюзгена по двойной связи с образованием соответствующих триалкилсилилэтинилзамещенных изоксазолинов (I), пиразолинов (II) и изоксазолидинов' (III):



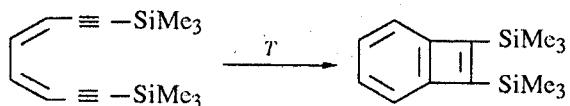
Методом конкурирующих реакций показано, что кремнийуглеводороды в реакциях с 1,3-диполями более реакционноспособны, чем аналогично построенные углеводороды [311].

Азид натрия с 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инами не реагирует. Однако содержащие электроноакцепторные группы у двойной связи их производные при нагревании в ДМФА при 90–95°C присоединяют азид натрия по тройной связи. При деметаллизации аддуктов водой идет десилирование с образованием замещенных триазолов [312, 313]:



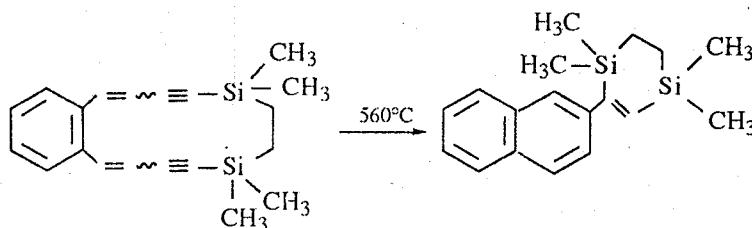
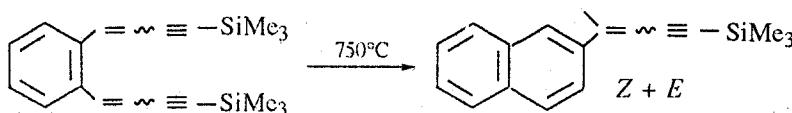
Попытки присоединить арил- и триалкилсилилазиды к кремнийсодержащим алкенинам и их производным не дали положительных результатов [313].

Первые сообщения о внутримолекулярной циклизации кремнийорганических соединений, содержащих сопряженные двойную и тройную связи, появились недавно. Показано, что при пиролизе 1,8-бис-триметилсилил-3,5-октадиен-1,7-диона в вакууме образуется очень чувствительный к кислороду воздуха [8]-анулен [314]:

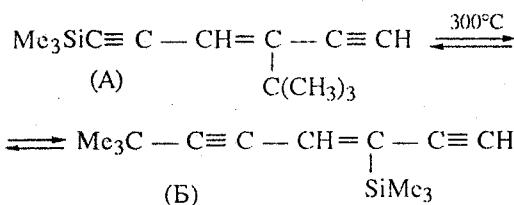


Установлено [315], что структурные аналоги 1,8-бис-триметилсилил-3,5-октадиен-

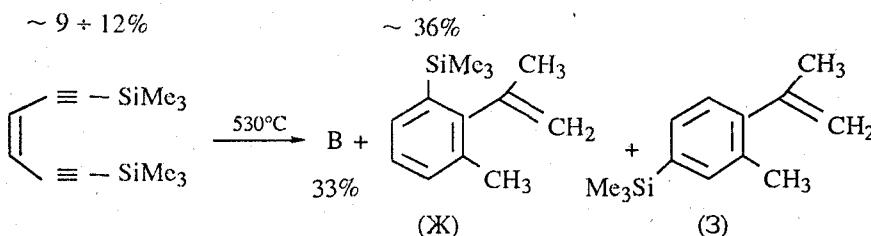
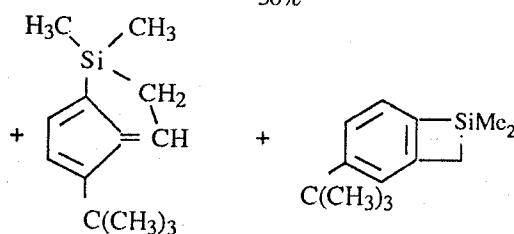
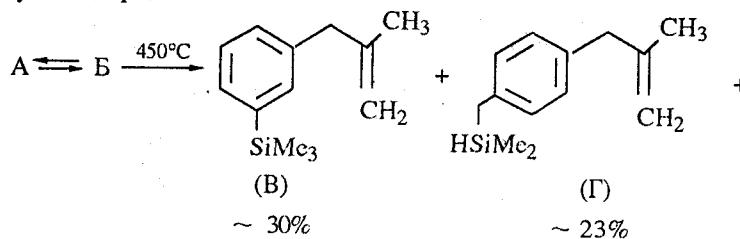
1,7-диина образуют соответствующие производные нафтилина:



Триметилсилил-*трем-бутил*-3-пентен-1,4-дины при 450° С взаимно превращаются с образованием смеси изомеров, содержащей только 1% структуры (Б) [90]



При нагревании смеси (А) и (Б) или каждого из изомеров отдельно независимо от конфигурации (*E* или *Z*) с общим выходом более 90% образуются 4 изомерных кремнийуглеводорода.

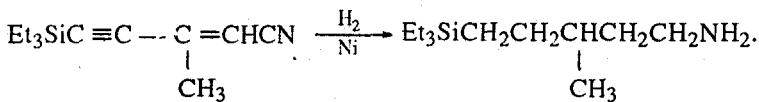


Дисилированный ендиин, содержащий объемные триметилсилильные группы в положении 1,6, трудно поддается циклизации. Реакция с заметной скоростью протекает только при 530°C с образованием соединений (B), (Ж), (3).

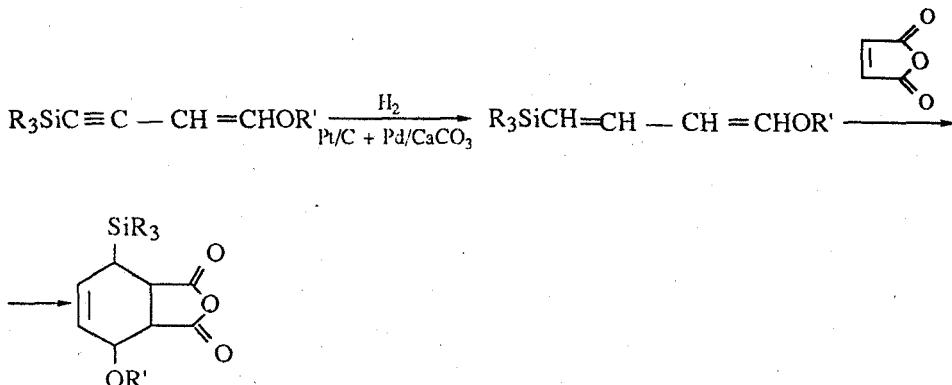
д) Катализируемые металлами гомогенные и гетерогенные реакции

Гомогенный и гетерогенный катализ соединениями переходных металлов – один из важнейших приемов активации кратных связей. Характерной их особенностью независимо от механизма конкретно протекающих процессов является участие непредельного лиганда во внутрикомплексных превращениях лигандов, что, как правило, обусловливает определенный стереохимический результат.

Каталитическое гидрирование. Каталитическое гидрирование кремнийсодержащих алкенинов до полного насыщения обычно проводили в присутствии никель-ренеевого катализатора [70, 78, 79] с целью синтеза соответствующих предельных кремнийуглеводородов и их производных. Отмечено, что в этих условиях нитрил винилацетиленовой кислоты восстанавливается до соответствующего амина [70]:



Неполное гидрирование с целью определения относительной активности двойной и тройной связей 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов по отношению к катализически возбужденному водороду проведено Петровым с сотр. [22, 23] в присутствии палладиевого катализатора. На основании того, что в КР-спектре продуктов, полученных после гидрирования, найдены полосы, характерные для двойной связи, и по аналогии с данными о каталитическом гидрировании винилацетилена и его гомологов (см., например, [316]) сделано заключение, что присоединение первого моля водорода протекает по тройной связи 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов. К такому же выводу пришли и Шостаковский с сотр. [52], изучившие гидрирование 1-триалкилсилил-4-этокси-3-бутен-1-инов:



Выход соответствующего циклоаддукта с малеиновым ангидридом достигал только 25%. Отмечается также [52], что кремнийсодержащие енэфиры не гидрировались в присутствии только платины на угле или палладия на карбонате кальция.

Более тщательное исследование каталитического гидрирования кремнийсодержащих алкенинов [26, 244, 317] показало, что в отличие от алкенинов их кремнийсодержащие аналоги гидрируются неселективно. Во всех случаях продукты реакции представляли собой смеси исходного кремнийуглеводорода, продуктов его гидрирования в отношении 1:1 (~90%) и более глубокого гидрирования (5%). Продукты присоединения первого моля водорода представляли собой смесь ацетиленовых, 1,3-диеновых и алленовых изомеров $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CHR}'\text{CH}_2\text{R}''$, $\text{R}_3\text{SiCH}=\text{CH}-\text{CR}'=\text{CHR}''$, $\text{R}_3\text{SiCH}=\text{C}=\text{CR}'\text{CH}_2\text{R}''$ в отношении примерно 60:35:5 [244].

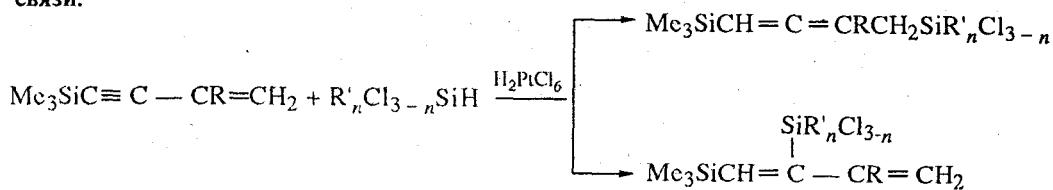
Соотношение изомерных кремнийуглеводородов варьируется в довольно широких пределах в зависимости от природы заместителей у двойной связи и кремния. Обращает на себя внимание образование во всех случаях заметных количеств алленовых кремнийуглеводородов, максимальное количество которых наблюдается при гидрировании 1-триметилсилил-3-*трет*-бутил-3-бутен-1-ина [26]. При катализитическом гидрировании винилацетиленовых углеводородов присоединение водорода в 1,4-положение не наблюдалось.

Следует также отметить, что скорость катализитического гидрирования кремнийсодержащих алкенинов сильно зависит от объема заместителей у атома кремния и в ениновом фрагменте.

Судя по имеющимся данным [31], по винилацетиленовому фрагменту гидрируется и аллилдиметилсилил-3-бутен-1-ин, соотношение изомерных продуктов гидрирования примерно такое же, как и при гидрировании 1-триалкилсилил-3-бутен-1-инов [244, 317].

Рассмотренные данные указывают на то, что триалкил(арил)силильная группа у α -углерода тройной связи алкенина затрудняет присоединение первого моля водорода по тройной связи и делает исследуемый процесс хемонеселективным.

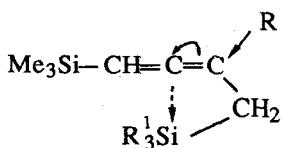
Гидросилирирование 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов изучено только на примере взаимодействия триалкил- и алкилхлоргидросиланов с 1-триметилсилил-3-бутен-1-инами [318, 319] и 1-триметилсилил-3-метил-3-бутен-1-ином [320] в присутствии катализатора Спайера. Хлорсиланы в этой реакции более активны, чем триалкилсиланы, а направление реакции зависит от строения алкенина и гидросилана. 1-Триметилсилил-3-бутен-1-ин присоединяет триметил- и триэтилсиланы преимущественно в 1,4-положение, а хлорсодержащие силаны $-\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{SiH}$, Cl_3SiH – по тройной связи:



$n = 0, 1, 3$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

При нагревании в присутствии катализатора присоединения или в присутствии хлорида меди(I) в кислой среде алленовые аддукты практически нацело изомеризуются в 1,3-диеновые.

1-Триметилсилил-3-метил-3-бутен-1-ин [320] независимо от природы гидросилана образует преимущественно 1,3-диеновые аддукты. Авторы предполагают, что присоединение во всех случаях протекает в 1,4-положение как внутрикомплексное превращение лигандов. Способность кремнийсодержащих алкенинов образовывать «алленовые» комплексы с металлами платиновой группы доказана экспериментально [321, 322]. Образующийся алленовый аддукт через квазициклический комплекс изомеризуется в 1,3-диеновый с миграцией триалкилсилильной группы $\text{R}'_3\text{Si}$ [320]:

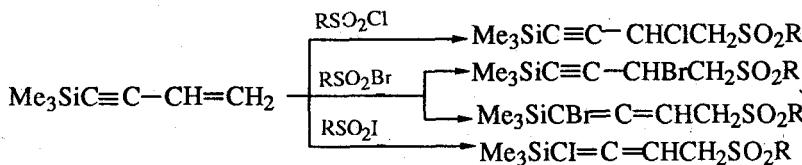


Электроноакцепторные заместители R'^1 (в данном случае хлор), индуцируя частичный положительный заряд на атоме кремния, должны способствовать такой изомеризации так же, как и введение в положение 3 метильной группы ($\text{R}' = \text{CH}_3$), увеличивающей электронную плотность на атоме углерода C^2 . Электронодонорные заместители R'^1 должны затруднять изомеризацию. Наблюдаемая зависимость

строения продуктов реакции от природы заместителей у атома кремния [318, 320], как и полученные данные по гидросилированию 1,2,3-*трист*-триметилсилил-1-бутен-3-ина [117] хорошо описывается предложенной схемой. Гидросилирование алкенинов триалкилсиланами авторы работы [117] рассматривают как новый эффективный препаративный метод синтеза алленов.

Взаимодействие сульфокислот с галогенангидридами. Относительная реакционная способность галогенангидридов органических сульфокислот в реакциях с 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инами определяется природой галогена; если иодангидриды присоединяются экзотермически уже при смешении реагентов, бромангидриды – при нагревании или в присутствии катализатора, то хлорангидриды – только в присутствии катализатора Ашера–Вовси (смесь галогенида меди (I), солянокислого триэтиламина и ацетонитрила [323]). Данные о присоединении этих реагентов к 1,3-алкенинам в присутствии аprotонных кислот Льюиса в литературе отсутствуют.

Инициируемое галогенидами меди(I) присоединение хлорангидридов алкан- и аренсульфокислот протекает хемоселективно по двойной связи [91, 92, 94]:



Бромангидриды независимо от условий (катализитическое или термическое присоединение) присоединяются к исследованным алкенинам регионеселективно с образованием смеси ацетиленовых и алленовых аддуктов в отношении ~1:1. Иодангидриды в отсутствие катализатора присоединяются исключительно в 1,4-положение. Добавки катализатора Ашера–Вовси не влияют на направление реакции [93]. Интересно, что *транс*-бутил-винилацетилен в тех же условиях присоединяет хлор-, бром- и иодангидриды только по двойной связи [91, 94]. Введение метильной группы в положения 3 или 4 сильно затрудняет реакцию и нарушает ее селективность. Образующиеся в этих реакциях с небольшими выходами (20–30%) хлорсодержащие аддукты представляют собой смеси продуктов присоединения по двойной связи и в 1,4-положение [92].

Следует также отметить, что вместо хлорида (бромида) меди(I) можно использовать мелкодисперсную медь. Кристаллогидрат меди (II) и оксид меди в реакции неактивны [324]. Высказано предположение, что реакция хлор- и бромангидридов в присутствии солей меди протекает как внутрикомплексное редоксинициируемое взаимодействие лигандов [325].

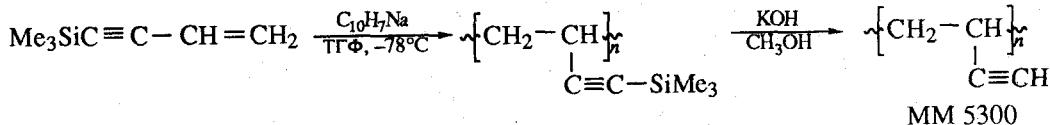
Полученные в реакциях хлор-, бром- и иодсодержащие аддукты легко дегидрогалогенируются триэтиламином с образованием соответствующих *транс*-винилацетиленовых сульфонов $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{CCR}^2=\text{CHR}^3\text{SO}_2\text{R}^4$ с практически количественными выходами [20].

е) Полимеризация и сополимеризация

Известно, что уже при хранении при комнатной температуре триалкилсилил-3-бутен-1-ины спонтанно полимеризуются с образованием хрупких стеклообразных масс [23]. При нагревании в присутствии перекисей бензола этот процесс протекает со значительно большей скоростью [23, 326]. На относительно высокую скорость инициируемой перекисями полимеризации диалкилгидроксисилил-3-бутен-1-ина указывается в работе [38]. Имеются данные по сополимеризации 1-диметилфенилсилил-3-бутен-1-ина с метилметакрилатом и приведены некоторые физико-химические свойства сополимеров [326]. Данные о строении полученных полимеров и сополимеров не обсуждаются [38, 326].

бис-Винилэтинилсиланы в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты полимеризуются уже при комнатной температуре. Образующийся при этом гомополимер (наиболее вероятно, трехмерной структуры) устойчив при нагревании до 400°C [327]. Сополимеризация бис-винилэтинилсиланов с метилметакрилатом протекает при 60°C. Изучено влияние соотношения мономеров на выход, диэлектрическую проницаемость и растворимость сополимеров.

Японские авторы [328, 329] запатентовали эффективный метод синтеза гомополимера винилацетилена на основе инициируемой нафтилнатрием полимеризации 1-триметилсилил-3-бутен-1-ина и последующего десилирования полимера щелочью:



Аналогичные результаты получены при использовании в качестве инициаторов полимеризации нафтил- или бутиллития [329].

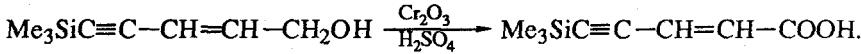
При полимеризации 1-триметилсилил-3-бутен-1-ина под воздействием γ -излучения прослеживаются два этапа: образование линейного полимера и структурирование полимера с образованием трехмерных структур [330]. Установлено, что замена ацетиленового водорода триметилсилильной группой способствует первой стадии и затрудняет вторую.

Запатентован метод получения материалов для газопроницаемых контактных линз на основе веществ, получаемых при полимеризации и сополимеризации кремний-органических винилацетиленовых мономеров типа $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{C}\equiv\text{CSiR}^2\text{R}^3\text{OSiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ [331] или $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{C}\equiv\text{CSiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ и $[\text{CH}_2\equiv\text{CMeC}\equiv\text{C}]_2\text{SiMe}_2$ [332].

2. Реакции с участием функциональных групп

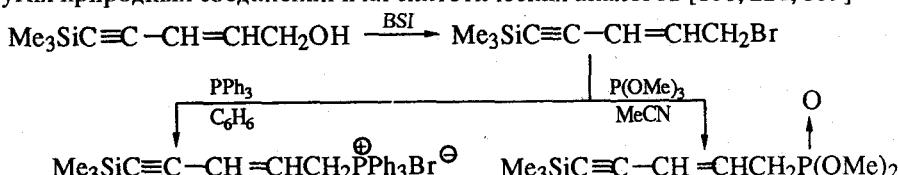
Этот тип химических превращений функциональных производных кремний-содержащих алкенинов наименее изучен. Однако известно, что при окислении активной двуокисью марганца [145, 186] или пероксидом никеля [51] кремний-содержащие алкениновые спирты образуют соответствующие альдегиды с хорошими выходами. Отмечено, что окисление Z-изомера протекает без изменения конфигурации. В качестве окислителя может быть использован и диметилсульфоксид [179].

Окисление E- и Z-кремнийсодержащих винилацетиленовых спиртов реактивом Джонса приводит к соответствующим кислотам, которые без очистки переводились в метиловые эфиры в результате обработки диазометаном [48] или метиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты [51]

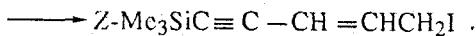
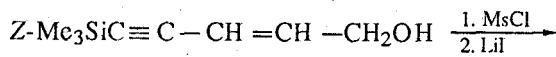


При обработке Z-карбинала хлорангидридами уксусной, E- или Z-2-метил-2-бутеновых [51] кислот образуются соответствующие сложные эфиры. Конфигурация алкенильных фрагментов при этом не изменяется.

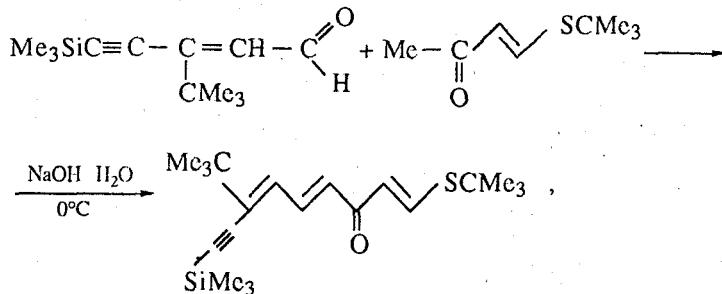
Взаимодействием 5-триметилсилил-2-пентен-4-ин-1-ола с бромсукцинимидом (BSI) получен соответствующий бромид, легко превращающийся в фосфораны или фосфонаты – ключевые соединения в синтезе липоксина A [49, 50, 333, 334, 335], многочисленных дегидроануленов (см. [336] и цитируемую там литературу, [337, 338]), других природных соединений и их синтетических аналогов [186, 220, 339].



Разработан метод получения Z-1-иод-5-триметилсилил-2-гексен-4-ина, используемого в тотальном синтезе (\pm) -гланациена:

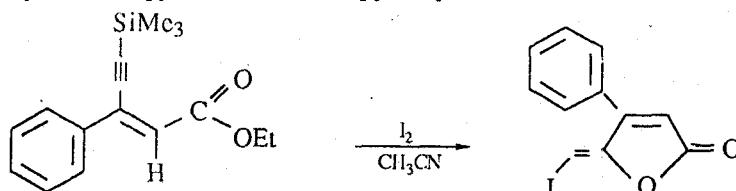


На примере 5-триметилсилил-3-*трем*-бутил-2-пентен-4-ин-1-аля [140, 340] показано, что кремнийсодержащие альдегиды енинового ряда вступают в альдольную и кро-тоновую конденсации без расщепления связи кремний—углерод

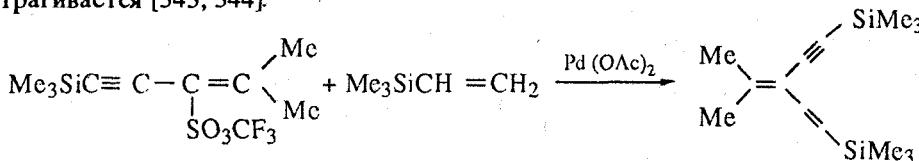


а также взаимодействуют с металлоорганическими соединениями с образованием соответствующих спиртов [336, 341, 342].

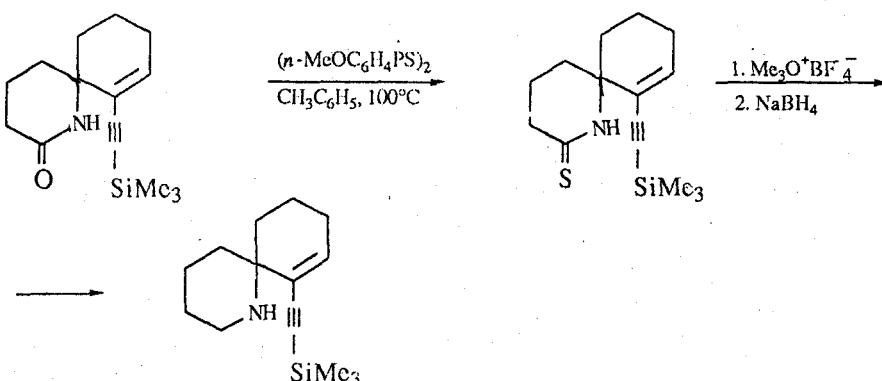
С участием функциональных групп протекает иодлактонизация [85]:



Показано, что 1,3-ениновые кремнийсодержащие трифлаты способны вступать в катализируемое палладием кросс-сочетание. Триметилсилильная группа при этом не затрагивается [343, 344].

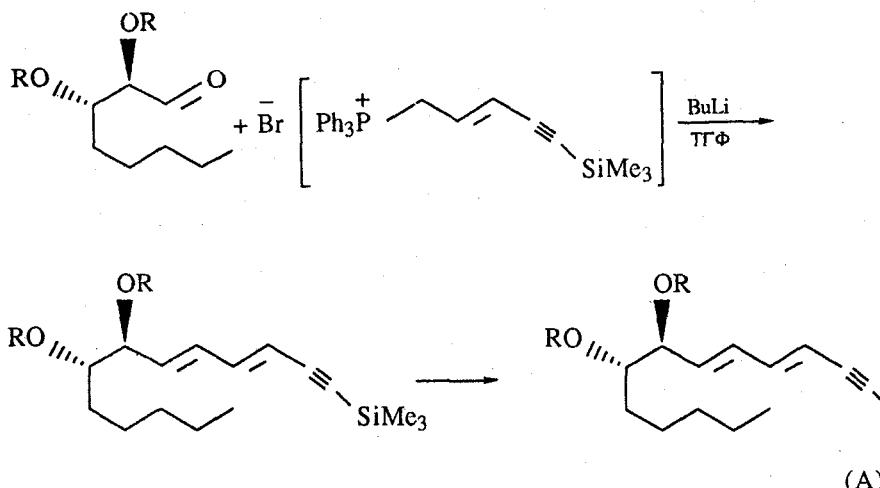


С участием функциональных групп протекают описанные в [178] превращения кремнийорганического лактама:



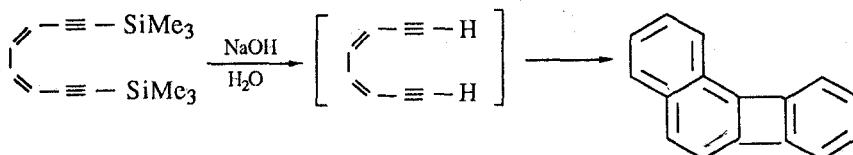
3. Реакции с участием связи кремний—углерод

Известно, что введение триалкил(арил)силильной группы к терминальному углероду тройной связи существенно повышает устойчивость ацетиленовых, ениновых и более ненасыщенных соединений. Поэтому силильная защита широко используется при синтезе природных соединений, содержащих сопряженные алкенильные фрагменты. В качестве примера можно привести схему получения синтетического блока (A) – ключевого соединения в синтезе четырех возможных изомеров липоксина B [333, 334]:

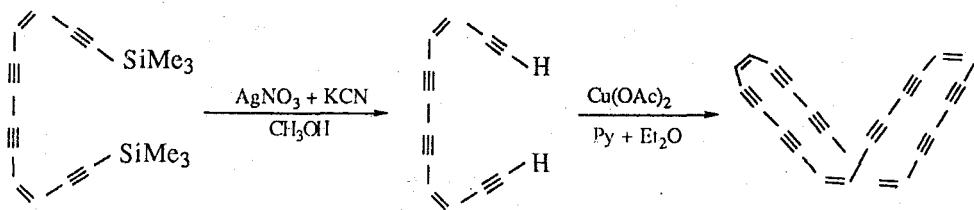


Обычно триоргансилильную (чаще всего триметилсилильную) группу снимают взаимодействием соответствующего кремнийсодержащего ацетиленов со спиртовым раствором алкоголята [169, 170, 206], водным [33, 85, 120, 155] или спиртовым [73, 76, 166, 169, 344] раствором щелочи, водным раствором соды [178] или поташа [183], спиртовым или водно-спиртовым раствором смеси азотнокислого серебра и цианистого калия [32, 34, 50, 97, 105, 145, 174, 216, 234, 344] или тех же реагентов в смеси этанол: ТГФ: H₂O в отношении 1:1:1 [49, 187, 333]. Десилилирование проходит и при обработке кремнийацетиленов метиллитием [36, 206, 345]. Особо популярными десилилирующими агентами в последние годы стали фториды калия [30, 112, 141, 158, 159, 172, 201, 215, 224, 235], натрия [62] и тетрабутиламмония [103, 104, 113, 173, 176, 182, 232]. В качестве растворителя в этих случаях используют ТГФ, спирт, диметилформамид. Реакции, как правило, протекают при комнатной температуре или небольшом нагревании. Выходы продуктов десилилирования близки к количественным. Разработана методика десилилирования силилалкенинов с применением катализаторов переноса фаз [346]. Метод, например, помогает в мягких условиях расщепить связь кремний—углерод, не затрагивая оксиранового цикла.

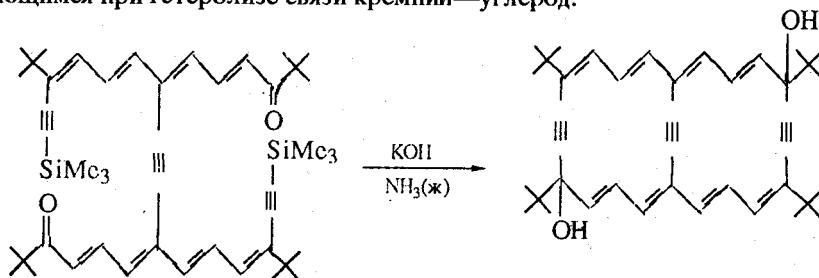
Чрезвычайно интересными представляются реакции, в которых снятие силильной защиты завершается образованием новой связи углерод—углерод. Такие процессы могут быть обусловлены очень низкой стабильностью десилированных субстратов [33]:



или протекать под воздействием новых реагентов [34]:

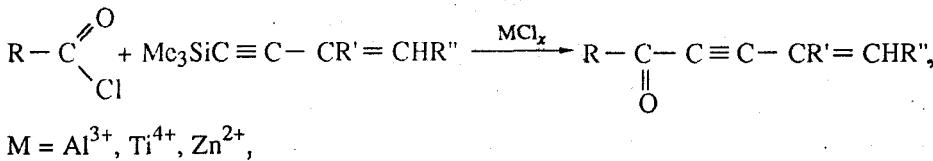


Японскими авторами [340] разработан способ одностадийного десилилирования-алкинилирования при взаимодействии 1-триалкилсилил-1-алкинополиеновых альдегидов и кетонов с щелочами в жидком аммиаке. Метод предполагает внутри- или межмолекулярную нуклеофильную атаку карбонильного углерода ацетиленид-анионом, образующимся при гетеролизе связи кремний-углерод:



В последующем этот метод широко использовался при синтезе дегидроануленов разнообразной структуры (см., например, [336] и цитируемую там литературу, а также [342]).

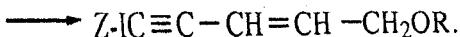
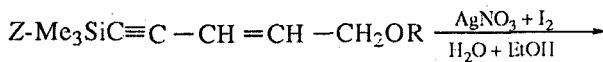
Особый интерес как метод образования новой связи углерод-углерод представляет реакция ацилирования кремнийсодержащих алкенинов в условиях катализа аprotонными кислотами [73, 107]:



или соединениями нуль-валентного палладия. Лучшие выходы соответствующих кетонов получены при использовании в качестве катализатора хлорида титана [107]. Судя по имеющимся данным [73], образование обладающих фунгицидной активностью ацетиленовых кетонов может протекать и в отсутствие катализатора.

Гетеролиз связи кремний-углерод можно проводить и в присутствии протонных (хлорная, иодистоводородная [122]) кислот.

Десилилирование ацетиленов водно-спиртовым раствором азотнокислого серебра с последующим иодированием приводит к синтезу иодацетиленов [51]:



Анализ приведенных в обзоре данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Разработка многочисленных методов стереонаправленного синтеза легко деси-дилирующихся кремнийорганических соединений, содержащих фрагменты $\equiv Si-C\equiv C-C=C$ делает кремнийсодержащие алкенины уникальными синтонами в тонком органическом синтезе природных соединений и их синтетических аналогов, в том числе сила-аналогов.
2. Детальное исследование реакций функционализации 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов показывает, что хемо-, регио- и стереоселективность реакций во всех изученных случаях практически не зависит от полярности реагентов и субстратов. Полученные данные свидетельствуют в пользу орбитального контроля в исследованных реакциях и в первом приближении могут быть обобщены в рамках модели кислотно-основного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowden K., Braude A., Jones E.R.H. // J. Chem. Soc. 1946. P. 948.
2. Яковлева Т.Б., Петров А.А., Стадничук М.Д. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 11. С. 588.
3. Шостаковский М.Ф., Шергина Н.И., Каган Г.И., Комаров Н.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. С. 189.
4. Гастилович Е.А., Шигорин Д.Н., Жукова К.В. и др. // Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 25. С. 769.
5. Шостаковский М.Ф., Шергина Н.И., Чипанина Н.Н., Комаров Н.В. // Применение молекулярной спектроскопии в химии. Сб. докл. Сиб. совещ. по спектроскопии. Красноярск, 1964. М.: Наука, 1966. С. 180.
6. Razuvayev G.A., Egorochkin A.N., Skobeleva S.E. et al. // J. Organometall. Chem. 1981. V. 222. P. 55.
7. Воронков М.Г., Шергина Н.И. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2338.
8. Шергина Н.И., Шерстяникова Л.В., Мирков Р.Г. и др. // Там же. 1980. Т. 50. С. 602.
9. Виллем Н.В. // Учен. зап. Тартусского ун-та. 1981. Т. 12. С. 133.
10. Петров А.Д., Егоров Ю.П., Миронов В.Ф. и др. // Изв. АН СССР. ОХН. 1956. С. 50.
11. Миронов В.Ф., Никишин Г.И. // Там же. 1958. С. 1080.
12. Apelquist Y., Stanger A. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 1462.
13. Беляев Н.Н., Комаров В.Я., Комиссарова Е.В., Стадничук М.Д. // Журн. общ. химии. Т.52. С. 679.
14. Петров А.А., Лебедев В.Б. // Там же. 1962. Т. 32. С. 657.
15. Пройдаков А.Г., Калабин Г.А., Мирков Р.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер хим. 1978. С. 94.
16. Hearn M.T.W. // J. Magn. Reson. 1976. V. 22. P. 521.
17. Hearn M.T.W. // Austral. J. Chem. 1976. V. 29. P. 2315.
18. Петров А.А., Мингалева К.С., Стадничук М.Д., Маретина И.А. // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. С. 3521.
19. Мингалева К.С., Боронеева Т.Р., Беляев Н.Н. и др. // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 1581.
20. Мингалева К.С., Танасков М.М., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 2278.
21. Полякова А.А., Зимина К.И., Петров А.А., Хмельницкий Р.А. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. С. 833.
22. Петров А.Д., Садых-заде С.И. // Там же. 1952. Т. 85. С. 1297.
23. Петров А.Д., Садых-заде С.И., Егоров Ю.П. // Изв. АН СССР. ОХН. 1954. С. 722.
24. Петров А.Д., Садых-заде С.И., Вдовин В.М. // Там же. 1955. С. 181.
25. Стадничук М.Д., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. С. 411.
26. Стадничук М.Д. // Там же. 1963. Т. 33. С. 1421.
27. Малиновский М.С., Юдасина А.Г., Кривошеева Н.Г. // Там же. 1968. Т. 38. С. 1829.
28. Малиновский М.С., Кривошеева Н.Г., Дрюк В.Г. и др. // Там же. 1971. Т. 41. С. 1760.

29. Малиновский М.С., Юдасина А.Г., Кривошеева Н.Г. // Там же. 1967. Т. 37. С. 1666.
30. Farrell W., Hearn M.T.W., Thaller V. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1978. Р. 1485.
31. Стадничук М.Д., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. С. 3522.
32. Schmidt H.M., Arens J.F. // Recl. Trav. Chem. Pays-Bas. 1967. V. 86. Р. 1138.
33. Mitchel G.H., Sondheimer F. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. Р. 7520.
34. McQuilkin R.M., Garratt P.J., Sondheimer F. // Ibid. 1970. V. 92. Р. 6682.
35. А.с. 202142 СССР // Б.И. 1967. № 19. С. 34.
36. Arsequell G., Camps F., Fabrias G., Guerrero A. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. Р. 2739.
37. Шостаковский М.Ф., Комаров Н.В., Марошин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. С. 913.
38. Комаров Н.В., Марошин Ю.В., Лебедева А.Д., Астафьева Л.Н. // Изв. АН СССР. ОХН. 1963. С. 97.
39. Воронков М.Г., Ярош О.Г., Бурнашова Т.Д. и др. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 2631.
40. Орлова С.Е., Атавин А.С., Трофимов Б.А., Вяльых Е.П. // Химия ацетилена / Под ред. М.Ф. Шостаковского. М.: Наука, 1968. С. 252.
41. Rubin I., Lin S.S., Knobler C.B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. Р. 6943.
42. Пат. 2498604 Франция // С.А. 1983. V. 98. 54196k.
43. Klusener P.A.A., Kulik W., Brandsma L. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. Р. 5261.
44. Zweifel G., Lewis W. // Ibid. 1978. V. 43. Р. 2739.
45. Флоренсова О.Н., Волкова Л.И., Марошин Ю.В., Кряжев Ю.Г. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 1992.
46. Dulcere J.-P., Grimaldi J., Santelli M. // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. Р. 3179.
47. А.с. 263596 СССР // Б.И. 1970. № 8. С. 22.
48. Пат. 21.883 (Европа) // С.А. 1981. V. 95. 98321k.
49. Nicolaou K.C., Veale C.A., Webler S.E., Katerinopoulos H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. Р. 7515.
50. Nicolaou K.C., Webler S.E. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. Р. 297.
51. Kobayashi A., Kouya S., Yamashita K. // Agric. Biol. Chem. 1976. V. 40. Р. 2257.
52. Шостаковский М.Ф., Грачева Е.П., Каютенко Л.А. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132. С. 153.
53. Zweifel G., Rajagopalan S. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. Р. 700.
54. Stracker E.C., Zweifel G. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. Р. 6815.
55. Шостаковский М.Ф., Комаров Н.В., Бурнашова Т.Д., Акчурин И.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 625.
56. Iyoda M., Nakagawa M. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. Р. 3363.
57. Iyoda M., Nakagawa M. // Tetrahedron Lett. 1973. Р. 4743.
58. Шостаковский М.Ф., Комаров Н.В., Бурнашова Т.Д. // Химия ацетилена / Под ред. М.Ф. Шостаковского. М.: Наука, 1968. С. 167.
59. Петров А.А., Маретица И.А., Мингалева К.С. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. С. 1720.
60. А.с. 175956 СССР // Б.И. 1965. № 19. С. 17.
61. Fukuzawa A., Takasugi I., Murai A. // Tetrahedron Lett. 1991. V. 32. Р. 5597.
62. Gonzalez A.G., Martin J.D., Martin V.S. et al. // Tetrahedron. 1982. V. 38. Р. 1009.
63. Carey S.C., Aratani M., Kishi Y. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. Р. 5882.
64. Corey E.J., Ruden R.A. // Ibid. 1973. Р. 1495.
65. Sauveterre R., Normant J.F. // Ibid. 1982. V. 23. Р. 4325.
66. Воронков М.Г., Петухов Л.П., Рахлин В.И. и др. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 964.
67. Воронков М.Г., Щукина Л.В., Тандура С.Н. и др. // Там же. 1979. Т. 49. С. 614.
68. Петров А.Д., Щуковская Л.Л., Садых-заде С.И., Егоров Ю.П. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 115. С. 522.
69. Шихин И.А., Шостаковский М.Ф., Каютенко Л.А. // Докл. АН АзССР. 1958. С. 687.
70. Первоеев Ф.Я., Афонина И.И. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1096.
71. А.с. 427941 СССР // Б.И. 1974. № 18. С. 59.
72. Шостаковский М.Ф., Комаров Н.В., Кузнецова И.И., Игонина И.И. // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. С. 699.

73. Малченко О.А., Соболева Н.П., Зотчик Н.В. и др. // Хим.- фарм. журн. 1974. Т. 8. С. 6.
74. Бучкова Н.А., Зотчик Н.В., Рубцов И.А. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1574.
75. Birkofe L., Ritter A., Uhlenbrauck H. // Chem. Ber. 1963. В. 96. С. 3280.
76. Панченко С.Я., Бучкова Н.А., Юревич Г.П. и др. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 2489.
77. Сметанкина Н.П., Кузнецова В.П., Опры В.Я. // Журн. общ. химии. 1963. Т. 33. С. 2281.
78. Кузнецова В.П., Сметанкина Н.П., Егорова Г.Н. // Там же. 1963. Т. 33. С. 2123.
79. Шихиев И.А., Шостаковский М.Ф., Каютенко Л.А. // Там же. 1959. Т. 29. С. 2137.
80. Шихиев И.А., Исаев Э.М., Асланов И.И., Аскеров Г.Ф. // Учен. зап. Азерб. гос. ун-та. Сер. хим. 1968. С. 91.
81. Кузнецова В.П., Сметанкина Н.П., Опры В.Я., Горева Г.Н. // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. С. 1846.
82. Кузнецова В.П., Сметанкина Н.П. // Там же. 1965. Т. 35. С. 913.
83. Kuznetsova V.P., Smetankina N.P. // Intern. Symp. Organosilicon Chem. Sci. Commun. Prague. 1965. Р. 17.
84. Стадничук М.Д. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1962. 197 с.
85. Sofia M.J., Katzenellenbogen J.A. // J. Med. Chem. 1986. V. 29. Р. 230.
86. Holand S., Epsztein R. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1975. Р. 1367.
87. Стадничук М.Д., Беляев Н.Н. // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 1658.
88. Комаров Н.В., Ярош О.Г., Бахрушин Л.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 2579.
89. Щуковская Л.Л., Капустянская А.М. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 609.
90. Johnson G.C., Stofko J.J., Lockhart T.P. et al. // J. Org. Chem. 1979. V. 44. Р. 4215.
91. Крюкова Т.Б., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 470.
92. Крюкова Т.Б., Стадничук М.Д., Тимофеева Т.Н. // Там же. 1974. Т. 44. С. 789.
93. Стадничук М.Д., Крюкова Т.Б., Петров А.А. // Там же. 1975. Т. 45. С. 838.
94. Крюкова Т.Б., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Там же. 1973. Т. 43. С. 1063.
95. Вильдавская А.И., Ралль К.Б., Петров А.А. // Там же. 1971. Т. 41. С. 1279.
96. Trost B.M., Tour J.M. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. Р. 484.
97. Nicolaou K.C., Zipkin R.E., Petasis N.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. Р. 5558.
98. Reich H.J., Shah S.K., Gold P.M., Olson R.E. // Ibid. 1981. V. 103. Р. 3112.
99. Hamann P.R., Fuehs P.L. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. Р. 914.
100. Ahlbrecht H., Farnung W., Simon H. // Chem. Ber. 1984. В. 117. С. 2622.
101. Шаховской Б.Г., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. С. 2625.
102. Янг Д.У. // Защитные группы в органической химии / Под ред. Дж. МакОми. М.: Мир, 1976. С. 294.
103. Holmes A.B., Raphael R.A., Wellard N.K. // Tetrahedron Lett. 1976. Р. 1539.
104. Holmes A.B., Jennings-White C.L.D., Kendric D.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. Р. 415.
105. Kobayashi A., Shibata Y., Yamashita K. // Agric. and Biol. Chem. Jap. 1975. V. 39. Р. 911.
106. Aerssens M.H.P.J., Brandsma L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. Р. 735.
107. Jones G.E., Holmes A.B. // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. Р. 3203.
108. Holmes A.B., Jennings-White C.L.D., Kendrick D.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. Р. 1594.
109. Green K., Keeping J.W., Thaller V. // J. Chem. Res. Synop. 1985. Р. 103.
110. Salaun J., Oliver J. // Nouv. J. Chim. 1981. V. 5. Р. 587.
111. Miller J.A., Zweifel G. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. Р. 1383.
112. Miller J.A., Leong W., Zweifel G. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. Р. 1839.
113. Stracker C.E., Leong W., Miller J.A. et al. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. Р. 6487.
114. Гвердцители И.М., Доксопуло Т.П. // Докл. АН СССР. 1962. т. 145. С. 789.
115. Гвердцители И.М., Доксопуло Т.П. // Там же. 1963. Т. 150. С. 1043.
116. Гвердцители И.М., Доксопуло Т.П. // Сообщ. АН ГССР. 1963. Т. 30. С. 289.
117. Kusimoto T., Niijima T. // Chem. Lett. 1985. Р. 1405.
118. Zhang H.X., Balavoine G. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. Р. 1857.
119. Шаховской Б.Г., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. С. 1031.

120. Шаховской Б.Г. // Там же. 1969. Т. 39. С. 524.
121. Zweifel G., Leong W. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6409.
122. Kusumoto T., Nishide K., Hiyama T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1990. V. 63. P. 1947.
123. Kusumoto T., Nishide K., Hiyama T. // Chem. Lett. 1985. P. 1409.
124. Kusumoto T., Hiyama T. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 1807.
125. Klein J., Becker J.Y. // J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2. 1973. P. 599.
126. Priester W., West R. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 8426.
127. Chwang T.L., West R. // Ibid. 1973. V. 95. P. 3324.
128. Jong R.L.P., Brandsma L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 1056.
129. Shen C.C., Ainsworth C. // Tetrahedron Lett. 1979. P. 93.
130. Шаховской Б.Г., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. С. 1371.
131. Шаховской Б.Г., Петров А.А. // Химия и практическое применение кремний-органических соединений: Тр. советц. Под ред. Д.Н. Андреева. Л.: Химия, 1968. С. 134.
132. Birkofe L., Richtzenhain K. // Chem. Ber. 1979. B. 112. S. 2829.
133. Шаховской Б.Г., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. С. 1714.
134. Шаховской Б.Г. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. С. 536.
135. Комаров Н.В., Шостаковский М.Ф., Бурнашова Т.Д. // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 1398.
136. Barton T.J., Hassman G.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6316.
137. Kuwajima I., Atsumi K., Azegami I. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. P. 76.
138. Atsumi K., Kuwajima. I. // Chem. Lett. 1978. P. 387.
139. Gronowitz S., Freid T., Karlson O. et al. // Chem. Ser. 1981. V. 18. P. 192.
140. Akiyama S., Nakatsuji S., Hamamura T. // Tetrahedron Lett. 1979. P. 2809.
141. Schiavelli M.D., Jung D.M., Vaden A.K. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 92.
142. Hanaka S.N., Subramanian L.R. // Synthesis. 1982. P. 85.
143. Stang P.J. // Accounts Chem. Res. 1982. V. 15. P. 348.
144. Parker K.A., Kosley R.W. // Tetrahedron Lett. 1975. P. 691.
145. Бучкова Н.А., Зотчик Н.В., Моторина Ж.Н., Рубцов И.А. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 1111.
146. Геленчер Е., Длоухы Т., Зотчик Н.В., Рубцов И.А. Синтез эфиров 5-(триалкилсилил)пентен-2-ин-4-овых-1 кислот и их гомологов и 1-(триметилсилил)-3-метилпентен-4-ин-1-аля-5. М., 1978. 13 с. – Деп. в ВИНТИ № 380-78.
147. Stütz A. // Angew. Chem. Int. Ed. 1987. V. 26. P. 320.
148. Parker K.A., Petraitis J.J., Kosley R.W. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 389.
149. Acheson R.M., Lee G.C.M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1. 1987. P. 2321.
150. Bancel S., Cresson P. // C.r. Acad. Sci. Ser. C. 1970. V. 270. P. 2161.
151. Nonoshita K., Banno H., Maruoka K., Yamamoto H. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P 316.
152. Kleijn H., Westmijze H., Kruithof K., Vermeer P. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1979. V. 98. P. 27.
153. Back T.G., Krishna M.V. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 4265.
154. Орлов В.Ю., Лебедев С.А., Пономарев С.В., Луценко И.Ф. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 708.
155. Harris S.J., Walton D.R.M. // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 1037.
156. Walker J.A., Bitler S.P., Wudl F. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 4733.
157. Carpita A., Rossi R. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 4351.
158. Andreini B.P., Carpita A., Rossi R. // Ibid. 1986. V. 27. P. 5533.
159. Andreini B.P., Benetti M., Carpita A., Rossi R. // Tetrahedron. 1987. V. 43. P. 4591.
160. Andreini B.P., Carpita A., Rossi R. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 2239.
161. Benetti M., Carpita A., Rossi R. // Gazz. Chim. Ital. 1988. V. 118. P. 469.
162. Stracker E.C., Zweifel G. // Tetrahedron Lett. 1991. P. 3329.
163. Alexakis A., Marek I., Mangeney P., Normant J.F. // Tetrahedron. 1991. V. 47. P. 1677.
164. Ruitenberg K., Westmijze H., Kleijn H., Vermeer P. // J. Organometall. Chem. 1984. V. 277. P. 227.
165. Ruitenberg K., Vermeer P. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 3019.
166. Kleijn H., Vermeer P. // J. Organometall. Chem. 1985. V. 292. P. 437.

167. Kleijn H., Meijer J., Overbeek G.C., Vermeer P. // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 1982. V. 101. P. 91.
168. Normant J.F. // *Pure Appl. Chem.* 1978. V. 50. P. 709.
169. Commercon A., Normant J.F., Villeras J. // *Tetrahedron.* 1980. V. 36. P. 1215.
170. Normant J.F., Commercon A., Villeras J. // *Tetrahedron Lett.* 1975. P. 1465.
171. Ruitenberg K., Meijer J., Bullee R.J., Vermeer P. // *J. Organometall. Chem.* 1981. V. 217. P. 267.
172. Feldman K.S. // *Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 3031.
173. Crombie L., Hobbs A.J.W., Horsham M.A. // *Ibid.* 1987. V. 28. P. 4875.
174. Spencer R.W., Tam T.F., Thomas G. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 5589.
175. Peter K., Vollhardt C., Winn L.S. // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 709.
176. Kobayashi Y., Shimazaki T., Sato F. // *Ibid.* 1987. V. 28. P. 5849.
177. Reisch J., Bathe A. // *J. Liebigs. Ann. Chem.* 1988. S. 69.
178. Bultin R.J., Holmes A.B., McDonald E. // *Tetrahedron Lett.* 1988. V. 29. P. 2989.
179. Kende S.A., Smith C.A. // *Ibid.* 1988. V. 29. P. 4217.
180. Schreiber S.L., Kiessling L.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 631.
181. Tanaka H., Haraguchi K., Kozumi I. et al. // *Can. J. Chem.* 1986. V. 64. P. 1560.
182. Isobe M., Hirose Y., Shimokawa K. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1990. V. 31. P. 5499.
183. Wender P.A., Zercher C.K. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 2311.
184. Lee G.C.M., Tobias B., Holmes J.M. et al. // *Ibid.* 1990. V. 112. P. 9330.
185. Wender P.A., McKinney J.A., Mukai C. // *Ibid.* 1990. V. 112. P. 5369.
186. Kende A.S., Kawamura K., DeVita R.J. // *Ibid.* 1990. V. 112. P. 4070.
187. Kobayashi Y., Smimozaki T., Taguchi H., Sato F. // *J. Org. Chem.* 1990. V. 55. P. 5324.
188. Kabat M., Kiegel J., Cohen N. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1991. V. 32. P. 2343.
189. Nicolaou K.C., Ramphal J.I., Petasis N.A., Serhan C.N. // *Angew. Chem.* 1991. B. 103. S. 1119.
190. Crevisy C., Beau J.-M. // *Tetrahedron Lett.* 1991. V. 32. P. 3171.
191. Ratovelomanana V., Hammond A., Linstrumelle G. // *Ibid.* 1987. V. 28. P. 1649.
192. Nakatani K., Arai K., Hirayama N. et al. // *Ibid.* 1990. V. 31. P. 2323.
193. Brückner R., Schenklein S.W., Suffert J. // *Ibid.* 1991. V. 32. P. 1449.
194. Suffert J., Brückner R. // *Ibid.* 1991. V. 32. P. 1453.
195. Jeffery T. // *Synthesis.* 1987. P. 70.
196. Stille J.K., Simpson J.H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 2138.
197. Natanaka Y., Matsui K., Hiyama T. // *Tetrahedron Lett.* 1989. V. 30. P. 2403.
198. Stille J.K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1986. V. 25. P. 508.
199. Scott W.J., Stille J.K. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 3033.
200. Scott W.J., Gisp G.T., Stille J.K. // *Ibid.* 1984. V. 106. P. 4630.
201. Huynh C., Linstrumelle G. // *Tetrahedron.* 1988. V. 44. P. 6337.
202. Юсупова Ф.Г., Гайлюнас Г.А., Нуртдинова Г.В., Юрьев В.П. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. С. 2427.
203. Yur'ev V.P., Gailyunas G.A., Yusupova F.G. et al. // *J. Organometall. Chem.* 1979. V. 169. P. 19.
204. Ishikawa M., Ohshita J., Ito Y., Minato A. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988. P. 804.
205. Ishikawa M., Ohshita J. // *J. Organometall. Chem.* 1988. V. 346. P. C58.
206. Ohshita J., Furumori K., Matsuguchi C., Ishikawa M. // *J. Org. Chem.* 1990. V. 55. P. 3277.
207. Akita M., Yasuda H., Nakamura A. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1984. V. 57. P. 480.
208. Trost B.M., Kottirsch G. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 2816.
209. Chatani N., Amishiro N., Murai S. // *Ibid.* 1991. V. 113. P. 7778.
210. Sato Y., Kobayashi Y., Sugiura M., Shirai H. // *J. Org. Chem.* 1978. V. 43. P. 199.
211. Okamura W.H., Aurrecochea J.M., Gibbs R.A., Norman A.W. // *Ibid.* 1989. V. 54. P. 4072.
212. Беляев Н.Н., Стадничук М.Д., Петров А.А., Беляев А.Н. // *Журн. общ. химии.* 1972. Т. 42. С. 715.
213. Беляев Н.Н., Стадничук М.Д. // *Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Алматы,* 1972. Т. 2. С. 141.
214. Eiter K., Lieb F., Disselnkötter H., Oediger H. // *J. Liebigs. Ann. Chem.* 1978. S. 658.
215. Corey E.J., Fleet G.W.J., Kato M. // *Tetrahedron Lett.* 1973. P. 3963.
216. Ahmed M., Barley G.C., Hearn M.T.W. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1974. P. 1981.

217. Ahmed M., Broad G.J., Jones E.R.H. et al. // J. Chem. Res., Synop. 1982. P. 199.
218. Hann M.M., Sammes P.G., Kennewell P.D., Taylor J.B. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 234.
219. Hann M.M., Sammes P.G., Kennewell P.D., Taylor J.B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1982. P. 307.
220. Miles N., Sammes P.G., Kennewell P.D., Westwood R. // Ibid. 1985. P. 2299.
221. Nicolaou K.C., Webber S.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5734.
222. Peterson P.E., Bredlove-Leffew R.L. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1948.
223. Fukuzawa A., Sato H., Miyamoto M., Masamune T. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 2901.
224. Пат. 147. 217 (Европа) // С. А. 1986. V. 104. 129784d.
225. Боронеева Т.Р., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 1949.
226. Стадничук М.Д., Беляев Н.Н., Нестеров Н.И. // Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений. Тез. докл. I. Всесоюз. симпоз. Иркутск, 1977. С. 179.
227. Нестеров Н.И., Комиссарова Е.В., Беляев Н.Н. и др. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 1425.
228. Yamakado Y., Ishiguro M., Ikada N., Yamamoto H. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5568.
229. Haruta R., Ishiguro M., Furuta K. et al. // Chem. Lett. 1982. P. 1093.
230. Kyoji F., Masaharu I., Rynichi H. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. P. 2768.
231. Corey E.J., Ruecker C. // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 719.
232. Overman E.L., Thompson A.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2248.
233. Mikami K., Maeda T., Nakai T. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 4189.
234. Lockart T.P., Comit P.B., Bergman R.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4082.
235. Oliver J., Salaun J. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1269.
236. Palazon J.M., Martin V.S. // Ibid. 1988. V. 29. P. 681.
237. Stork G., Zhao K. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5875.
238. Борисова А.И., Вязанкин Н.С., Медведева А.С., Калихман И.Д. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 2800.
239. Taniguchi M., Oshima K., Utimoto K. // Tetrahedron Lett. 1991. V. 32. P. 2783.
240. Де ла Мар П., Болтон Р. Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М.: Мир, 1968. 318 с.
241. Беляев Н.Н., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 886.
242. Беляев Н.Н., Стадничук М.Д. // Там же. 1968. Т. 38. С. 1582.
243. Боронеева Т.Р., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Там же. 1976. Т. 46. С. 1551.
244. Стадничук М.Д. Дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1988. 389 с.
245. Беляев Н.Н. Дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1985. 336 с.
246. Воробьева И.С., Стадничук М.Д. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 2731.
247. Иванов С.В., Стадничук М.Д. // Там же. 1990. Т. 60. С. 1092.
248. Builer P.E., Mueller W.R. // Tetrahedron Lett. 1966. V. 50. P. 2179.
249. Рязанцев В.А., Стадничук М.Д. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 930.
250. Кочетков Б.Б., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Там же. 1972. Т. 42. С. 880.
251. Кочетков Б.Б., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Там же. 1971. Т. 41. С. 715.
252. Раль К.Б., Вильданская А.И. // Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 2054.
253. Комиссарова Е.В., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 938.
254. Беляев Н.Н., Комиссарова Е.В., Стадничук М.Д. // Там же. 1982. Т. 52. С. 2084.
255. Жданов Ю.А., Минкин В.И. // Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во Ростов. ун-та, 1966. С. 85–89.
256. Кочетков Б.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1972. 107 с.
257. Стадничук М.Д., Петров А.А., Кочетков Б.Б., Крюкова Т.Б. // Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Алма-Ата, 1972. Т. 2. С. 151.
258. Стадничук М.Д., Рязанцев В.А., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 956.
259. Рязанцев В.А., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Там же. 1980. Т. 50. С. 1301.
260. Рязанцев В.А., Стадничук М.Д., Петров А.А. // Там же. 1980. Т. 50. С. 694.
261. Воробьева И.С., Стадничук М.Д. // Там же. 1984. Т. 54. С. 2064.

262. Воробьева И.С., Стадничук М.Д. // Там же. 1982. Т. 52. С. 2803.
263. Варташян С.А., Тосунян А.О. // Армян. хим. журн. 1966. Т. 19. С. 292.
264. Петров А.А., Стадничук М.Д., Херузе Ю.И. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. С. 1124.
265. Сулимов И.Г., Стадничук М.Д. // Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. С. 1906.
266. Сулимов И.Г., Стадничук М.Д. // Химия и практическое применение кремнийорганических соединений: Тр. совещ. Л.: Химия, 1968. С. 57.
267. Сулимов И.Г., Стадничук М.Д. // Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. С. 2329.
268. Воробьева И.С., Стадничук М.Д. // Там же. 1983. Т. 53. С. 2654.
269. А.с. 292980 СССР // Б.И. 1971. № 5. С. 100.
270. А.с. 318582 СССР // Б.И. 1971. № 32. С. 59.
271. А.с. 190877 СССР // Б.И. 1967. № 3. С. 22.
272. Малиновский М.С., Кривошеева Н.Г., Юдасина А.Г. и др. // Вопросы химии и хим. технологии. 1974. Вып. 34. С. 3.
273. Малиновский М.С. // Эпоксидные мономеры, эпоксидные смолы / Под ред. М.С. Салихова. Баку, 1975. С. 3.
274. Петров А.А., Кормер В.А., Стадничук М.Д. // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. С. 2243.
275. Стадничук М.Д., Петров А.А. // Там же. 1962. Т. 32. С. 2490.
276. Кормер В.А., Петров А.А. // Там же. 1964. Т. 34. С. 1868.
277. Зубрицкий Л.М., Романов О.Е., Бальян Х.В. // Там же. 1977. Т. 47. С. 1327.
278. Черкасов Л.Н., Радченко С.И., Купин Б.С. // Там же. 1971. Т. 41. С. 936.
279. Черкасов Л.Н., Письменная Г.И., Радченко С.И., Бальян Х.В. // Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Алма-Ата. 1972. Т. 2. С. 57.
280. Черкасов Л.Н. // Кремнийорганические соединения и материалы на их основе: Труды V совещ. Л.: Наука, 1984. С. 34.
281. Dunogues J., Bourgeois P., Pillot J.-P. et al. // J. Organometall. Chem. 1975. V. 87. P. 169.
282. Зубрицкий Л.М., Черкасов Л.Н. и др. // Хурн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 441.
283. Зубрицкий Л.М., Фомина Т.Н., Бальян Х.В. // Журн. орган. химии. 1981. Т. 1. С. 69.
284. Черкасов Л.Н. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 1561.
285. Черкасов Л.Н., Козлова О.Б. // Там же. 1978. Т. 48. С. 1664.
286. Черкасов Л.Н., Перепелкин О.В. // Там же. 1976. Т. 46. С. 2758.
287. Molander G.A. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 5409.
288. Hayami H., Oshima K., Nozaki H. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 4433.
289. Magioka K., Yamamoto H. // Tetrahedron. 1988. V. 44. P. 5001.
290. Eisch J.J., Manfre R.J., Komar D.A. // J. Organometall. Chem. 1978. V. 159. P. C13.
291. Eisch J.J., Foxton M.W. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 3520.
292. Hassner A., Soderquist J.A. // J. Organometall. Chem. 1977. V. 131. P. C1.
293. Soderquist J.A., Hassner A. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 1577.
294. Zweifel G., Backlund S.J. // Ibid. 1977. V. 99. P. 3184.
295. Петров А.А., Кормер В.А., Стадничук М.Д. // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. С. 1135.
296. Стадничук М.Д. // Там же. 1968. Т. 38. С. 939.
297. Первоеев Ф.Я., Афонина И.И. // Там же. 1971. Т. 41. С. 345.
298. Беляев Н.Н., Корчемкина Л.И., Стадничук М.Д. // Там же. 1979. Т. 49. С. 2630.
299. Шустрова Т.А., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д. // Там же. 1988. Т. 58. С. 374.
300. Куракин О.А., Стадничук М.Д. // Там же. 1989. Т. 59. С. 2581.
301. Куракин О.А., Стадничук М.Д. // Там же. 1988. Т. 58. С. 367.
302. Купин Б.С., Петров А.А. // Журн. орган. химии. 1965. Т. 1. С. 244.
303. Шустрова Т.А., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 2781.
304. Шустрова Т.А., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д. // Там же. 1985. Т. 55. С. 1777.
305. Шустрова Т.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1985. 139 с.
306. Ралль К.Б., Вильданская А.И., Петров А.А. // Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 1107.
307. Яковлев В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1989. 115 с.
308. Шостаковский М.Ф., Комаров Н.В., Мисюнас В.К. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 173. С. 843.
309. Ралль К.Б., Вильданская А.И., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 1064.
310. Беляев Н.Н., Стадничук М.Д., Боронеева Т.Р. // Там же. 1976. Т. 46. С. 1545.
311. Колокольцева И.Г., Чистоклетов В.Н. и др. // Там же. 1968. Т. 38. С. 1820.

312. Комиссарова Е.В., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д. и др. // Там же. 1978. Т. 48. С. 705.
313. Комиссарова Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1980. 123 с.
314. Vollhard K.P.C., Yee L.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2010.
315. Berris B.C., Vollhardt K.P.C. // Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 2911.
316. Бальян Х.В., Петров А.А., Порфириева Ю.И. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 26. С. 1926.
317. Стадничук М.Д., Петров А.А. // Там же. 1961. Т. 31. С. 1855.
318. Стадничук М.Д., Петров А.А. // Там же. 1962. Т. 32. С. 3514.
319. Bock H., Seidl H. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 90. P. 5694.
320. Стадничук М.Д., Петров А.А. // Журн. общ. химии. 1963. Т. 33. С. 2868.
321. Stang P.J., Dixit V., Shiavelli M.D., Dress P. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1150.
322. Wakatsuku Y., Ymazaki H., Maruyama Y. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. P. 261.
323. Asscher M., Vofsi D. // J. Chem. Soc. 1964. P. 4962.
324. А.с. 536172 СССР / Б.И. 1976. 43. С. 62.
325. Танасков М.М., Стадничук М.Д. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 1140.
326. Коршак В.В., Петров А.Д., Матвеева Н.Г. и др. // Там же. 1956. Т. 26. С. 1209.
327. Шостаковский М.Ф., Хомутова А.М. и др. // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. С. 488.
328. Пат. 7308874 (Япония) // С.А. 1974. 80. 134034 з.
329. Isao K., Nobue H. // J. Polym. Sci. Part B. 1971. V. 9. P. 275.
330. Петрухин Н.В., Горбачев В.А. и др. // Высокомолек. соединения. А. 1975. Т. 17. С. 2276.
331. Пат. 122668 (Япония) // С.А. 1987. V. 107. 242664q.
332. Пат. 11458 (Япония) // С.А. 1987. V. 106. 201784q.
333. Nicolaou K.C., Webber S.E. // Synthesis. 1986. P. 453.
334. Nicolaou K.C., Webber S.E., Ramphal J., Abe Y. // Angew. Chem. 1987. B. 99. S. 1077.
335. Avignon-Tropis M., Treilhou M., Pongny J.R. // Tetrahedron. 1991. V. 47. P. 7279.
336. Nakagawa M. // Angew. Chem. 1979. B. 91. S. 215.
337. Iyoda M., Tanaka S., Nishioka K., Oda M. // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 2861.
338. Onishi Y., Iyoda M., Nakagawa M. // Ibid. 1981. V. 22. P. 3641.
339. Costelhano A.L., Horne S., Taylor G.J. et al. // Tetrahedron. 1988. V. 44. P. 5451.
340. Akiyama S., Iyoda M., Nakagawa M. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 6410.
341. Aso Y., Iyoda M., Nakagawa M. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 22. P. 1989.
342. Yoshikawa Y., Iyoda M., Nakagawa M. et al. // Ibid. 1981. V. 22. P. 5269.
343. Karabelas K., Hallberg A. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 4909.
344. Геленчев Е., Лебедева Е.Д., Зотчик Н.В., Рубцов И.А. Синтезы 3-метил-8-гидрокси-2-октен-4,6-диин-1-овой кислоты и диметилового эфира 3,8-диметилдекадиен-2,8-диин-4,6-дивой-1,10 кислоты. М., 1978. 9 с. – Деп. в ВИНТИ. № 3223–78.
345. Bates R.W., Fernandez-Moro R., Ley S.V. // Tetrahedron Lett. 1991. P. 2651.
346. Roser J., Eberbach W. // Synth. Commun. 1986. V. 16. P. 983.

Технологический институт,
г. Санкт-Петербург

Дата поступления 7.04.1992 г.

SILICON-CONTAINING 1,3-ALKENINES AND MORE UNSATURATED COMPOUNDS

Stadnichuk M.D., Voropaeva T.I.

Methods of synthesis and peculiarities of reactivity of silicon-containing alkenines have been newly summarized and systematized. The reactions of silicon hydrocarbons and their functional derivatives, containing $\equiv Si-C\equiv C-C\equiv C-$ fragments have been shown to have more active carbon–carbon double. Preferential or exclusive addition on triple bond occurs with hydrides of aluminium, boron, tin and certain weak electrophiles. The absence of the additive direction dependence from the polarity of unsaturated compound and reagent indicates the orbital control in the studied reactions.

Studies of the reaction path (addition, desylation functional groups' transformation) dependence on the structure of silicon-containing alkenines, nature of the reagent and study's conditions have laid the basis for the creation of silylic defence method in the chemistry of acetylenic compounds. The above mentioned studies demonstrate wide opportunities for the application of the method in the stereoregulated synthesis of nature compounds and their synthetic analogues.

The bibliography includes 346 references.