

Кремнийсодержащие 1,3-алкадиены и их функциональные производные в органическом синтезе

М.Д.Стадничук, Т.И.Воропаева

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
198013 Санкт-Петербург, Загородный проезд., 49, факс (812) 110–6285

В обзоре впервые обобщены данные по синтезу и химическим превращениям кремнийсодержащих 1,3-диенов. Показано, что наиболее интересными и перспективными в тонком органическом синтезе являются реакции присоединения 1- и 2-триорганосилил-1,3-алкадиенов и их производных. Рассмотрено применение триалкилсилильной группы в качестве защитной группы и в качестве нового реакционного центра, позволяющего получать связи углерод—углерод или углерод—гетероатом. Найдено, что в реакциях присоединения наиболее активными являются удаленные от кремния двойные связи, причем независимо от природы реагента атакующая частица всегда фиксируется у терминального углерода 1,3-бутадиенового фрагмента.

Библиография — 329 ссылок.

Оглавление

I. Введение	28
II. Синтез 1- и 2-триорганосилил-1,3-алкадиенов и их функциональных производных	29
III. Химические свойства 1- и 2-триорганосилил-1,3-алкадиенов и их производных	38

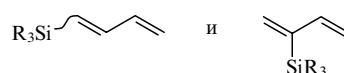
I. Введение

1,3-Диеновые углеводороды и их производные уже давно являются удобными и доступными полупродуктами в синтезе сложных алифатических, карбо- и гетероциклических соединений, а также полимеров с полезными свойствами. Впервые кремнийсодержащие производные 1,3-диеновых углеводородов были получены в 1954 г.¹ Авторы предположили, что продуктом каталитического гидрирования 1-триметилсилил-3-бутен-1-ина является 1-триметилсилил-1,3-бутадиен. Позже, однако, было установлено, что полученное вещество представляет собой смесь 1-триметилсилил-1-бутина с изомерными 1-триметилсилил-1,2- и 1-триметилсилил-1,3-бутадиенами.^{2–4} Судя по данным ГЖХ, доля 1,3-диенового изомера в смеси не превышает 36%.⁴

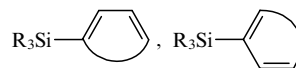
2-Триалкилсилил-⁵ и 1-триалкилсилил-1,3-бутадиены⁶ в индивидуальном состоянии впервые были получены только в 1956–1957 гг. дегидратацией соответствующих спиртов. В дальнейшем химия непредельных кремнийорганических соединений стала развиваться в двух направлениях. Первое направление связано с разработкой способов получения кремнийсодержащих углеводородов — модельных соединений для изучения взаимосвязи строения и реакционной способности, а также делокализации π -электронов кратных связей с участием вакантных d -орбиталей кремния ($d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие); второе — с разработкой методов синтеза

карбофункциональных прозводных 1,3-диеновых кремний-углеводородов и с применением их в качестве синтетических блоков при получении природных соединений и их синтетических аналогов, в том числе силановых.^{7,8}

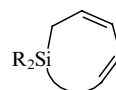
В настоящее время синтезированы представители практически всех возможных типов силил-1,3-алкадиенов, однако в данном обзоре обобщены результаты изучения только 1- и 2-органосилилзамещенных 1,3-алкадиенов, содержащих фрагменты



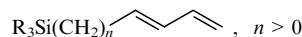
В силу специфики методов синтеза, особенностей строения и реакционной способности силил-1,3-циклодиены,



сила-1,3-циклодиены,



а также алифатические соединения типа



в данном обзоре не анализируются.

Специальные обзоры, включающие полный анализ химии кремнийсодержащих алкадиенов и их функциональных производных, отсутствуют, хотя опубликованные компилятивные^{9–13} и узкопрофильные^{14–23} обзоры, а также некоторые монографии^{24–26} включают данные и по химии 1,3-диеновых кремнийорганических соединений.

М.Д.Стадничук. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии СПбТИ.
Телефон (812) 316–3377.

Т.И.Воропаева. Сотрудник той же кафедры.
Область научных интересов авторов: химия непредельных кремнийорганических соединений.

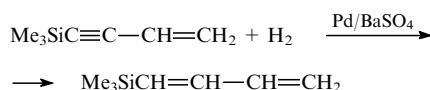
Дата поступления 18 марта 1994 г.

II. Синтез 1- и 2-триорганосилил-1,3-алкадиенов и их функциональных производных

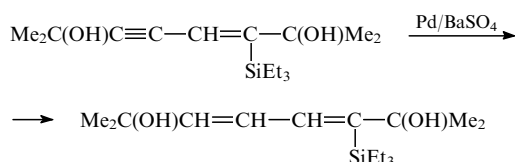
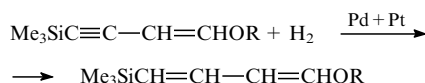
Все известные в настоящее время методы получения кремнийсодержащих 1,3-диенов можно разделить на две группы. К первой относятся все методы, в которых исходные соединения уже содержат требуемый углеродный скелет, и задача исследователя сводится либо к введению органосилильной группы в органическую молекулу, либо к созданию силлзамещенных 1,3-диеновых структур в результате химической трансформации соответствующих непредельных кремнийорганических соединений. Вторую группу составляют методы, предполагающие создание кремнийзамещенных 1,3-диеновых структур из более простых синтетических блоков. Методы включают обязательное образование новых связей углерод—углерод.

1. Синтез кремнийсодержащих 1,3-диенов из соответствующих алкенинов

Каталитическое гидрирование доступных 1,3-ениновых кремнийуглеводородов и их производных представляется одним из перспективных методов синтеза соответствующих диенов.²⁶ По мнению Петрова и соавт.¹, каталитическое гидрирование 1-триметилсилил-3-бутен-1-ина в присутствии палладия на сульфате бария действительно протекает хемоселективно по тройной связи.



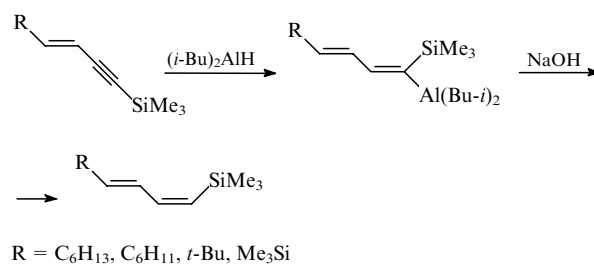
К аналогичному заключению пришли и другие авторы, исследовавшие каталитическое восстановление кремнийсодержащих винилацетиленовых эфиров²⁷ и гликолей.²⁸



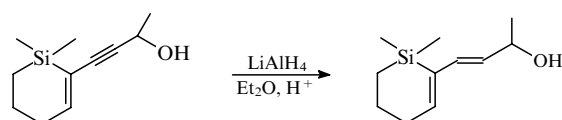
Отмечается, что алкениновые эфиры не гидрируются в присутствии палладия на карбонате кальция или платины на угле, но легко присоединяют каталитически возбужденный водород при использовании смеси этих катализаторов.

Однако позже было показано,²⁻⁴ что гидрирование кремнийсодержащих алкенинов — процесс неселективный: кроме соответствующих 1,3-диеновых кремнийуглеводородов образуются ацетиленовые и алленовые продукты. Поскольку выводы о направлении гидрирования в работах^{1, 27, 28} сделаны на основании спектральных (спектры КР или ИК) данных и способности продуктов гидрирования образовывать с малеиновым ангидридом циклические аддукты (что возможно и при 20–30%-ном содержании 1,3-диена в смеси), выводы авторов^{1, 27, 28} о хемоселективном присоединении каталитически возбужденного водорода по тройной связи 1,3-ениновых кремнийуглеводородов следует считать ошибочными.

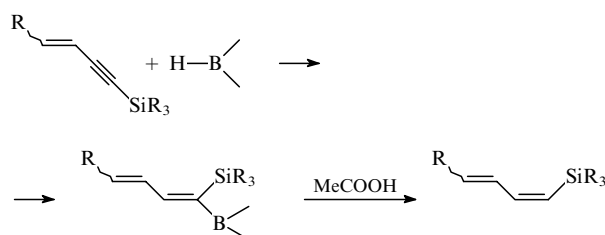
По имеющимся данным, кремнийсодержащие 1,3-алкенины хемоспецифично присоединяют диизобутилалюмогидрид по тройной связи. Протодеметаллированием аддукта получены соответствующие (Z,E)-алкадиены, а при взаимодействии с донорами электрофильных галогенов (хлорсукцинимид, бромциан, иод) — соответствующие галогенопроизводные кремнийсодержащих диенов.^{29–33}



Восстановление тройной связи алюмогидридом лития известно только для соответствующих алкениновых спиртов (реакция стерео-, регио- и хемоспецифична).⁷

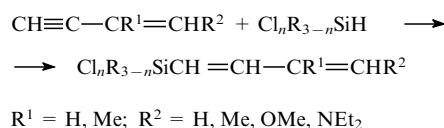


Гидроборирование 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов, также как гидроалюминирование, протекает хемо-, регио- и стереоспецифично с образованием Z-аддуктов. Конфигурация 3,4-двойной связи не изменяется.^{32, 34–37} При обработке аддуктов уксусной кислотой получены соответствующие (1Z)-алкадиены.



Присоединение гидросиланов к 1,3-ениновым соединениям в настоящее время является одним из важнейших методов синтеза кремнийсодержащих 1,3-алкадиенов даже несмотря на то, что во многих случаях эти реакции характеризуются относительно низкой хемо- и региоселективностью. Чаще всего в качестве катализатора реакции используется 0.1 N раствор платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте (катализатор Спайера); реже — платина на угле и другие соединения металлов платиновой группы.

Сообщалось, что сопряженные алкенины^{38–47} и их функциональные производные,^{48, 49} содержащие терминальные ацетиленовые группировки, присоединяют гидросиланы исключительно по тройной связи с фиксацией силильной группы у α-углерода. Природа заместителей R¹ и R² не влияет на направление и выход продуктов реакции. При взаимодействии трихлорсилана с винилацетиленом выделить какие-либо индивидуальные продукты присоединения не удалось.⁴³

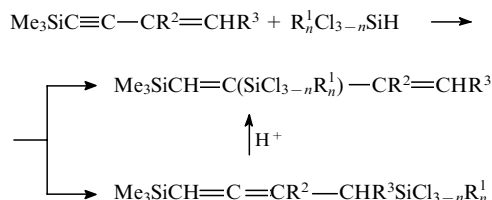


Судя по выходам, реакционная способность галогеналкилгидросиланов понижается в ряду $\text{Me}_2\text{ClSiH} > \text{MeCl}_2\text{SiH} > \text{Cl}_3\text{SiH}$, который отличается от полученного ранее в работе Гребе.⁴⁵

Позже,^{50, 51} однако, было установлено, что алкенины с терминальной тройной связью взаимодействуют с гидросиланами хемо- и региоспецифично: кроме 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенов образуются продукты присоединения гидро-

силанов по двойной связи и в 1,4-положение, а также 2-триалкилсиллил-1,3-алкадиены. Выходы этих соединений невелики, и от них можно избавиться фракционированием.

1-Триалкилсиллил-1,3-алкенины, судя по имеющимся данным,^{52–56} также присоединяют гидросиланы преимущественно по тройной связи. Однако в этих реакциях образуются значительные количества и алленовых аддуктов, доля которых в смеси определяется строением енинового фрагмента и гидросилана.



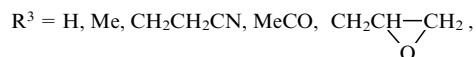
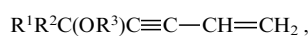
Триалкилгидросиланы присоединяются к 1-триалкилсиллил-3-бутен-1-инам ($\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) исключительно в 1,4-положение, а 1-триметилсиллил-3-метил-3-бутен-1-ин ($\text{R}^2 = \text{Me}$) с теми же реагентами образует практически исключительно продукты присоединения по тройной связи.

Алкилхлоргидросиланы реагируют с 1-триалкилсиллил-3-алкен-1-инами практически всегда по тройной связи независимо от строения енинового фрагмента. Установлено, что алленовые аддукты в кислой среде легко изомеризуются в 1,3-диеновые с миграцией триалкилсилильной группы. Эти результаты позволили авторам^{52, 52, 55} высказать предположение, что во всех случаях реакция протекает как 1,4-присоединение. Полученные при этом аддукты уже в условиях присоединения изомеризуются в 1,3-диены. В качестве катализатора изомеризации выступает платинохлористоводородная кислота или хлористый водород, всегда присутствующий в хлоргидросиланах. Изомеризация наиболее вероятно протекает через стадию квазициклического переходного состояния.⁵³

На примере гидросилилирования 1,2,4-трис(триметилсиллил)-1-бутен-3-ина показано, что природа катализатора (H_2PtCl_6 , $\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) и строение гидросилана (PhMeSiH_2 , Ph_2SiH_2 , Et_3SiH) влияют на выход и строение продуктов присоединения.⁵⁵

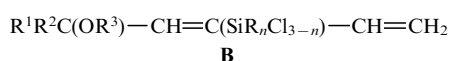
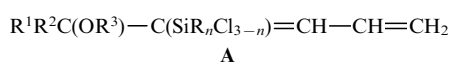
Оптимальным для получения 1,3-диеновых аддуктов является взаимодействие алкенов с триалкилгидросиланами в присутствии платинохлористоводородной кислоты.⁵⁵

При гидросилилировании винилацетиленовые спирты,^{57–62} их простые^{63–65} и сложные эфиры⁶⁶



независимо от строения реагирующих веществ и природы катализатора (платинохлористоводородная кислота или платина на угле) присоединяют гидросиланы исключительно по тройной связи.

Сначала на основании того, что аддукты при нагревании не претерпевали «β-расщепления», им приписывалась структура типа **A**, однако позднее на основании данных спектроскопии ПМР для них была предложена структура **B**.

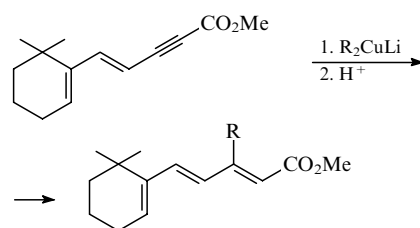


В некоторых работах^{62, 64} также обнаружены ацетиленовые и алленовые аддукты, однако выводы, сделанные авторами об их строении, вызывают сомнения.

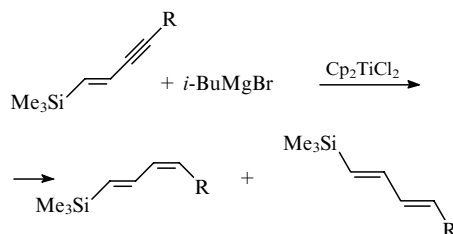
По данным Кахншавили с соавт.^{67–69} и Шихиева с соавт.⁷⁰, алкенины типа $p\text{-ROC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ при взаимодействии с триалкилгидросиланами в присутствии платинохлористоводородной кислоты образуют смесь соответствующих 1,3-диеновых региоизомеров с преобладанием (80–90%) аддуктов типа **B**.

Анализ имеющихся данных показывает, что алкенины с высокой селективностью присоединяют гидросиланы по тройной связи, причем в случае терминальных ацетиленов кремнийсодержащая группировка фиксируется преимущественно у α-атома углерода тройной связи, в реакциях с интернальными тройными связями — у β-атома углерода.

Присоединение металлоорганических соединений, протекающее по двойной связи и в 1,4-положение алкенинов, не представляет интереса в плане синтеза кремнийсодержащих диенов с сопряженными двойными связями.²¹ Исключение составляют лишь реакции кремнийсодержащих литийкупратов, которые, судя по имеющимся данным, хемо-, регио- и стереоспецифично присоединяются по тройной связи метилового эфира соответствующей алкадиениновой кислоты.⁷¹

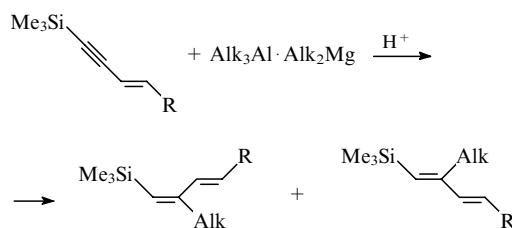


Реактивы Гриньяра в обычных условиях не взаимодействуют с кремнийсодержащими алкенинами, однако в присутствии каталитических количеств дициклопентадиенил-дихлортитана реализуется реакция гидромагнирования непредельного соединения.³²



Суммарный выход образующихся при деметаллировании водой 1,3-диеновых кремнийуглеводородов не превышает 30%, отношение изомеров $E:Z = 42:58$.

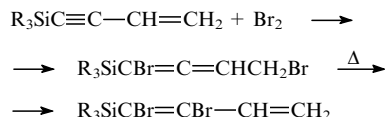
Триалкилалюминий присоединяется к 1-триалкилсиллил-3-алкен-1-инам только при нагревании. При использовании в качестве реагента комплекса триалкилалюминия с диалкилмагнием реакция протекает в более мягких условиях (отношение $E,E:E,Z = 95:5$).^{72, 73}



Аналогично происходит присоединение смешанных алкилалюминийхлоридов в присутствии Cp_2TiCl_2 (отношение $E,E:E,Z = 50:50$).⁷⁴

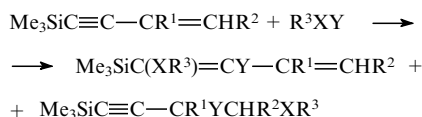
Деалюминирование образующихся аддуктов можно проводить иодом, получая при этом труднодоступные 1-нодалкенины.

Бромирование 1-триалкилсиллил-3-бутен-1-инов, судя по данным работы¹, протекает исключительно по тройной связи и может быть удобным препаративным методом синтеза соответствующих 1,3-диеновых кремнийсодержащих дибромидов. Позже было показано, что 1,2-дибромиды получают в результате термической изомеризации первоначально образующихся 1,4-дибромидов.⁷⁵



Функциональные производные кремнийалкенинов $Me_3SiC\equiv C-CH=CHX$ ($X = CN, COR, CO_2R$) присоединяют бром по двойной и тройной связям. Соотношение образующихся дибромидов равно $\sim 1:1$ (см.⁷⁶). Введение метильной группы в α -положение к функциональному заместителю способствует образованию 1,3-диеновых дибромидов.⁷⁶

В отличие от галогенов, галогенангидридов сульфоновых кислот и других электрофильных реагентов,²¹ присоединяющихся к кремнийсодержащим алкенам по двойной связи и в 1,4-положение, хлор- и бромангидриды сульфеновых кислот и их селенсодержащие аналоги реагируют исключительно⁷⁷ или предпочтительно^{78–82} по тройной связи.

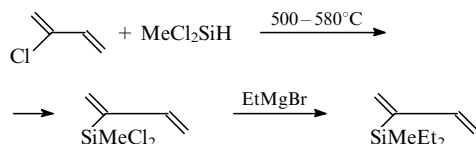


$X = S, Se; Y = Cl, Br$

Присоединение других реагентов (вторичные амины,⁸³ тиолы) в условиях свободнорадикального^{84,85} инициирования протекает по двойной связи и в 1,4-положение, при этом содержание 1,3-диеновых аддуктов не превышает 5%. Поэтому данные реакции не представляют интереса как методы синтеза полифункциональных производных 1,3-диеновых кремнийуглеводородов.

2. Силилирование производных 1,3-алкадиенов

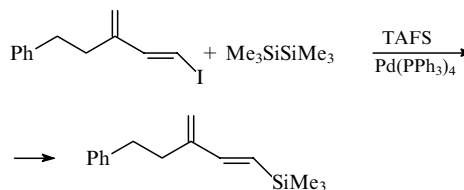
Известны всего два примера прямого силилирования галогеналкадиенов, приводящего к синтезу соответствующих кремнийсодержащих 1,3-алкадиенов. Так, высокотемпературной (500–580°C) конденсацией метилдихлорсилана и хлоропрена был с небольшим выходом получен 2-триорганосиллил-1,3-бутадиен.⁸⁶



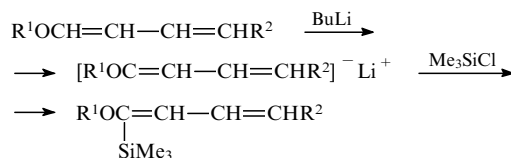
В более мягких условиях в присутствии палладиевого катализатора и трис(диэтиламино)сульфонийдифтортриметилсилката (TAFS) гексаметилдисилан стереоспецифично взаимодействует с 1-иодалкадиенами (схема 1).⁸⁷

Применение в качестве донора фторид-аниона фторидов калия или цезия неэффективно.⁸⁷

Схема 1



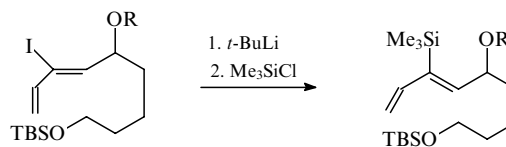
Кремнийсодержащие 1,3-диеновые простые эфиры легко и с хорошими выходами образуются при конденсации литийалкоксидиенов с триорганосиланами.^{14,88–92}



$R^1 = Me, Et, MeOCH_2, Me_3SiOCH_2CH_2CH_2$;

$R^2 = H, Me, i-Pr$

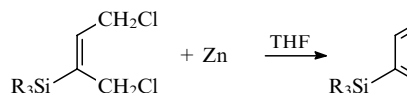
Взаимодействующие с Me_3SiCl алкадиенилы лития или натрия могут быть получены металлизацией соответствующих соединений галогенов⁹³ или в результате раскрытия кольца производных фурана,⁹⁴ циклических ацеталей,⁹¹ переметаллированием^{95,96} и другими способами.^{97–103}



TBS = *t*-BuMe₂Si

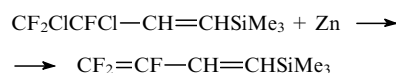
3. Реакции 1,2- и 1,4-элиминирования

1,4-Дехлорирование, судя по имеющимся данным,^{18,104–106} является наиболее доступным методом синтеза 2-триорганосиллил-1,3-бутадиенов.

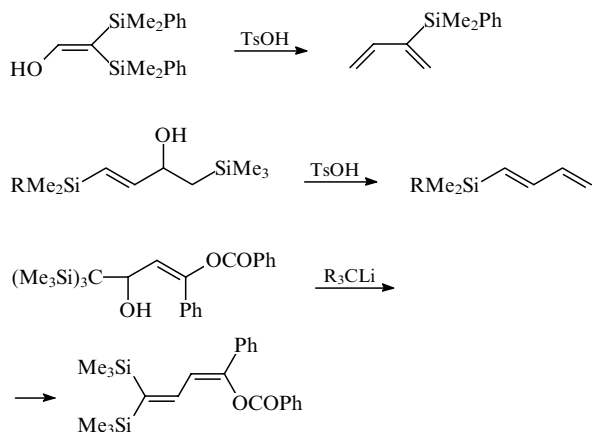


Исходные 2-триорганосиллил-1,4-дихлор-2-бутены получают гидросилилированием 1,4-дихлор-2-бутина.

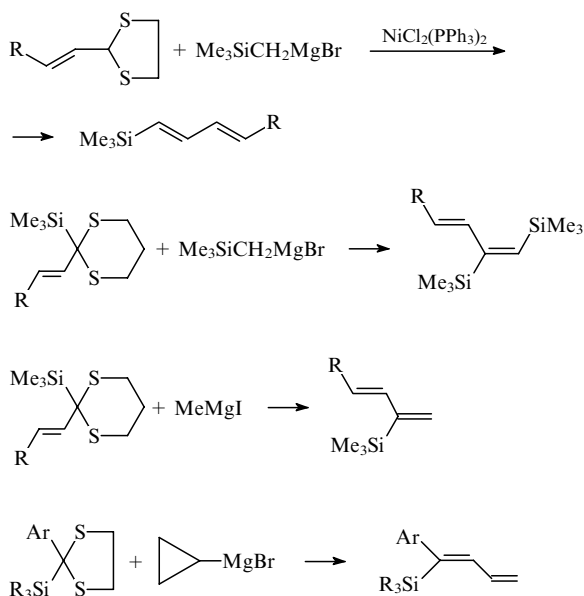
1,2-Дехлорирование¹⁰⁷ также может быть рекомендовано как удобный препаративный способ синтеза соответствующих производных кремнийсодержащих 1,3-диенов.



Другой метод, используемый для получения 2-триорганосиллил-1,3-алкадиенов, заключается в 1,2- и 1,4-отщеплении воды от этиленовых кремнийсодержащих спиртов. Однако из-за относительно невысокой гидролитической устойчивости связи кремний–углерод по отношению к действию сильных минеральных кислот и оснований реакцию необходимо проводить под действием кислого сульфата калия. Показано, что в этих условиях дегидратируются третичные и вторичные спирты.^{5,6,108–110}

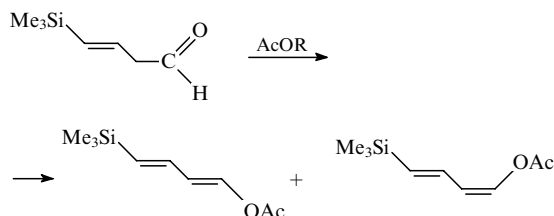


или тиолов от продуктов взаимодействия магнийорганических соединений с ненасыщенными дитиоацетальми.^{136, 137}

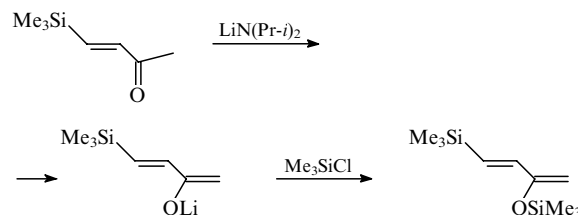


4. Изомеризация и раскрытие циклов

Кето-енольная таутомерия кремнийсодержащих альдегидов¹³⁸ и кетонов^{139, 140} с последующей фиксацией енольной структуры в виде соответствующих ен-эфиров широко используется при получении ацилокси- и силокси-1,3-бутадиенов.^{112, 138–141} В качестве фиксирующего реагента можно использовать сложные эфиры или ангидриды соответствующих карбоновых кислот.

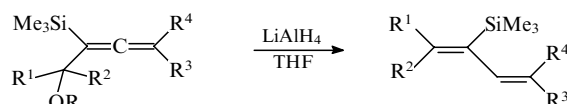


Аналогично построенные силоксипроизводные получают обработкой енолята (синтезирован из α,β -ненасыщенного кетона и литийдиизопропиламида¹¹² или диметиллитийкупрата¹⁴²) триметилхлорсиланом.¹¹²

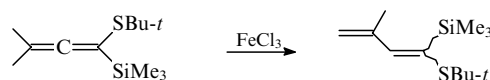


Описан также пример фотоинициируемой изомеризации несопряженных непредельных триалкилсилкетонов в сопряженные.¹⁴³

Катализируемые основаниями превращения алленовых спиртов¹⁴⁴ и эфиров,¹⁴⁵

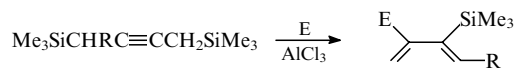


а также изомеризация алленовых кремнийсодержащих сульфидов под влиянием FeCl_3 (см.¹⁴⁶)

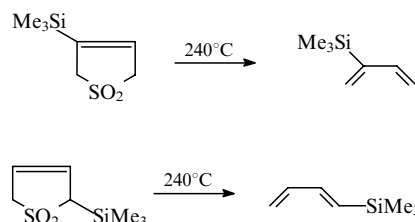


приводят к соответствующим производным 1,3-диеновых кремнийуглеводородов. В некоторых случаях катализируемая основаниями изомеризация совмещается с последующим силилированием.¹⁴⁴

Оригинальный метод синтеза 2-триалкилсил-1,3-алкадиенов из соответствующих 1,4-бис(триалкилсил)-2-алкинов реализуется при обработке ацетиленового субстрата электрофильным реагентом (E — ацетон, изомасляный альдегид, трифторуксусная кислота) в присутствии безводного хлорида алюминия.¹⁴⁷ Реакция предполагает стадию, включающую 1,2-сдвиг триметилсилильной группы.

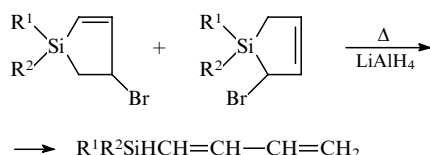


Пиролиз кремнийсодержащих сульфенов также можно отнести к группе методов, включающих изомеризацию исходных веществ. При этом происходит разрушение гетероцикла и в зависимости от положения триалкилсилильной группы в гетероцикле образуются 1- или 2-триалкилсил-1,3-бутадиены.^{148–150}

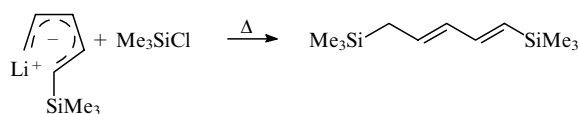
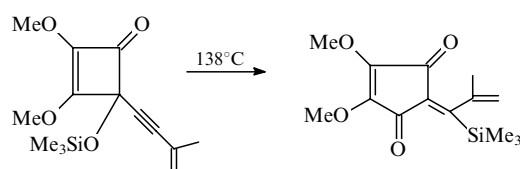
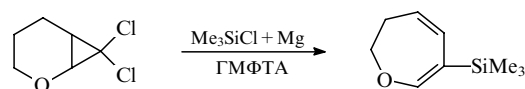
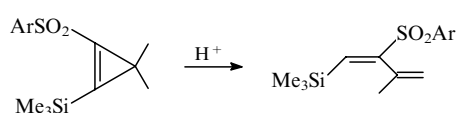
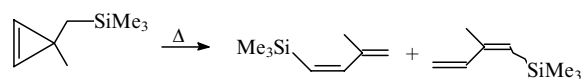


Моно- и диалкилзамещенные кремнийсодержащие сульфены в этих условиях дают смеси изомерных диенов.¹⁵¹

Пиролиз силиацетенов и силиацетенодиенов в конечном счете также приводит к кремнийсодержащим 1,3-алкадиенам.^{152–156}

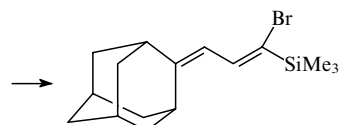
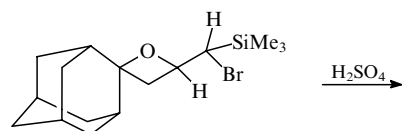
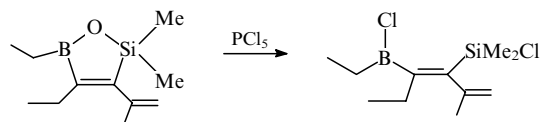
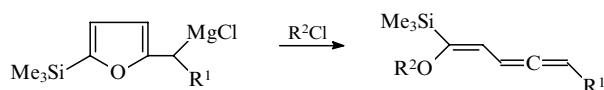


Раскрытие карбоциклов в определенных случаях является удобным препаративным методом синтеза сопряженных 1,3-диеновых кремнийуглеводородов и их производных.^{99, 157–161}



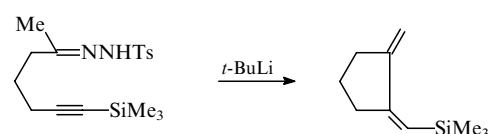
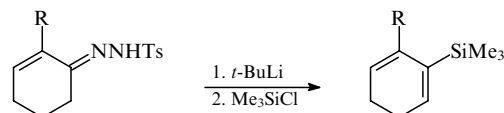
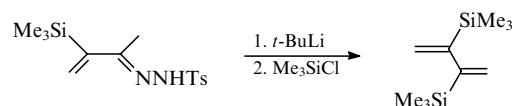
Интересны методы фотохимического синтеза 1,3-диеновых кремнийуглеводородов и их производных.^{162–165}

Раскрытие кислородсодержащих гетероциклов изучено только на отдельных примерах и вряд ли представляет сегодня препаративный интерес.^{166–169}

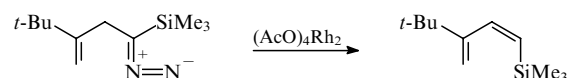


5. Синтез 1,3-диеновых кремнийуглеводородов разложением тозилгидразонов или диазосоединений

Тозилгидразоны при обработке литийалкилами уже при низких температурах разлагаются с образованием соответствующих литийорганических соединений, которые при взаимодействии с триалкилхлорсиланами дают соответствующие 1,3-диеновые кремнийуглеводороды.^{170–172}

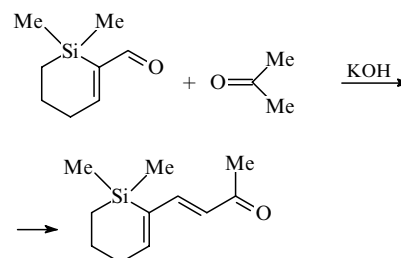


Разработан стереоселективный синтез (1Z)-изомеров на базе разложения доступных алифатических диазосоединений тетраацетатом диридия.¹⁷³

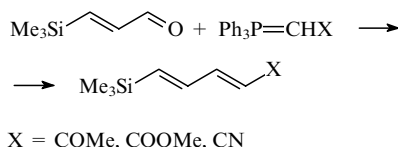


6. Методы построения 1,3-диеновых фрагментов

В ходе синтеза 1,3-диеновых фрагментов наиболее важными являются методы, предполагающие их построение из более простых синтетических блоков. Соответствующие реакции могут протекать как конденсация двух винильных фрагментов, в том числе кремнийсодержащих, либо как взаимодействие двух фрагментов с одновременным образованием одной или двух двойных связей. По-видимому, из-за малой доступности и особенностей строения α,β -непредельных кремнийсодержащих альдегидов и кетонов они практически не используются в синтезе 1,3-диеновых кремнийуглеводородов и их производных. Однако известен пример получения кетона взаимодействием соответствующего альдегида с ацетоном,⁸ который в дальнейшем был использован в синтезе силанала ретинола.

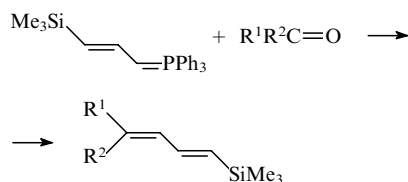


Реакция Виттига, ее фосфонатная (реакция Хорнера–Эммонса) и кремниевая (реакция Петерсона) модификации — хорошо разработанный в настоящее время путь синтеза кремнийсодержащих 1,3-диенов и их производных. Впервые метод Виттига в синтезе карбофункциональных производных 1,3-диеновых кремнийуглеводородов был реализован в 1971 г. при взаимодействии α,β -этиленовых кремнийсодержащих альдегидов с фосфоранами.¹⁷⁴



Позже было показано, что замена эфира или ТГФ, в которых обычно проводили реакцию Виттига, на гексан существенно упрощает очистку и способствует повышению выхода целевых продуктов. В реакцию вводили *Z*- и *E*-альдегиды.¹⁷⁵ Образующийся в результате конденсации этиленовый фрагмент имеет предпочтительно или исключительно *E*-конфигурацию.^{174–178} Введение атома хлора в α -положение к атому кремния карбонильной компоненты не влияет на выход и стереохимический результат синтеза.¹⁷⁹

Альтернативный вариант реакции Виттига — взаимодействие кремнийсодержащего аллильного фосфорана с альдегидами и кетонами — также может быть использован для получения 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенов и их производных.^{180, 181}



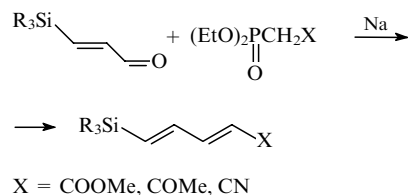
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{PhCH}=\text{CH},$

$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{фенил-2-фурил};$

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5, \text{инден-1-ил}$

В этих случаях конфигурация 1,2-двойной связи не изменяется, конфигурация вновь образующегося этиленового фрагмента сложным образом зависит от строения карбонильной компоненты и на 50–100% состоит из *E*-изомера.¹⁸¹ Выходы целевых продуктов 70–90%.

Фосфонатная модификация фосфоранового синтеза — реакция Хорнера–Эммонса — судя по имеющимся данным, также дает хорошие результаты в синтезе 1,3-диеновых кремнийсодержащих соединений.^{175, 182–184}

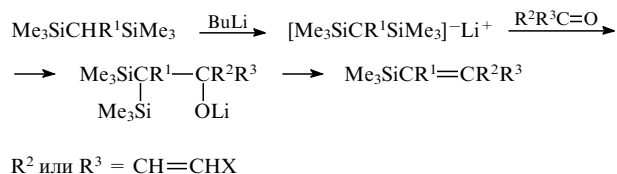


Как и в реакции Виттига, конфигурация двойной связи у атома кремния не изменяется, вновь образуемая связь имеет преимущественно *E*-конфигурацию. При синтезе кетонов стереоселективность реакции выше по методу Виттига, а нитрилов — по методу Хорнена–Эммонса.¹⁷⁵

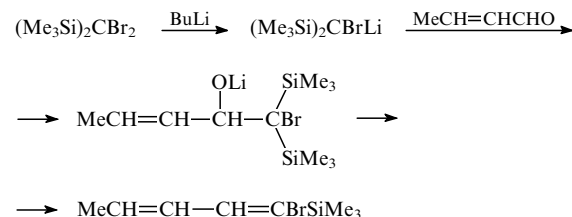
Силильная модификация реакции Виттига (реакция Петерсона) может быть реализована двумя путями: 1) взаимодействием получаемых из бис(триалкилсилил)метанов карбанионов с α, β -этиленовыми альдегидами,^{11, 136, 185–188} 2) взаимодействием мезомерного карбаниона 1,3-бис(триалкилсилил)-1-пропена с карбонильными соединениями (схема 2).^{189–192}

Необходимые в этой реакции карбанионы могут быть получены и присоединением литийалкилов к 1,1-бис(триалкилсилил)-1-алкенам.¹⁸⁵

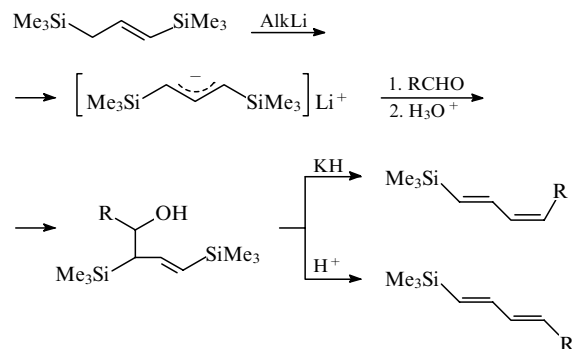
Схема 2



Взаимодействие бис(триметилсилил)дибромметана последовательно с бутиллитием и кротоновым альдегидом с хорошим выходом дает 1-бром-1-триметилсилил-1,3-пентадиен (смесь (1*E*)- и (1*Z*)-изомеров в отношении 2 : 1).¹⁹³



Второй вариант реакции Петерсона в синтезе 1,3-диеновых кремнийуглеводородов и их производных также включает стадии образования карбаниона и его конденсацию с карбонильным соединением.^{118, 189–192, 194, 195}



Стереохимический результат реакции определяется природой отщепляющего силанол реагента.^{189, 192} В присутствии гидрида калия образующийся этиленовый фрагмент имеет преимущественно *Z*-конфигурацию (60–90%), в кислой среде — *E*-конфигурацию (90%). Добавление в реакционную массу бромида магния или триметоксибора понижает стереоселективность конденсации, отношение изомеров *E, E* : *E, Z* составляет (60–70) : (40–30).¹⁹² В присутствии силикатов образуются исключительно (1*E*,3*E*)-триалкилсилил-1,3-алкадиены ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{-Bu}, i\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{Ph}, \text{Ph}(\text{CH}_2)_3, (\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2, n = 3, 4$);¹⁹⁰ в присутствии дициклопентадиенилтитанхлорида стереохимический результат зависит от природы реагента, способствующего отщеплению триалкилсиланоло. В кислой среде (серная кислота в ТГФ) образуются исключительно (1*E*,3*E*)-изомеры, при действии KF в ТГФ — (1*E*,3*Z*)-изомеры.¹⁹¹

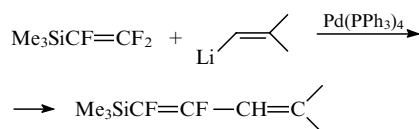
Приведенные данные указывают на то, что при получении (1*E*,3*E*)-изомеров следует отдать предпочтение методикам, использующим реакцию Виттига или Хорнера–Эммонса, а при получении (1*E*,3*Z*)- или (1*Z*,3*Z*)-изомеров — второму варианту реакции Петерсона.

7. Металлоорганический синтез

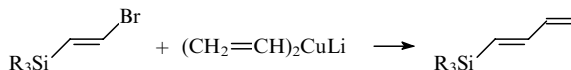
В этой группе объединены все известные методы, включающие стадию образования новой связи углерод–углерод с участием классических металлоорганических соединений, содержащих σ -связи металл–углерод, и методы синтеза

1,3-диеновых структур в результате превращений непредельных (в том числе кремнийсодержащих) соединений в присутствии металлокомплексных катализаторов. Эти превращения предполагают в качестве обязательной стадии образование металлоорганических соединений переходных металлов с классическими или донорно-акцепторными связями углерод–металл.

α,β -Этиленовые литийорганические соединения в обычных условиях не алкенилируют β -галогенвинилсиланы. Однако известно, что в присутствии палладиевого катализатора триметилперфторвинилсилан реагирует с виниллитием с образованием соответствующих 1,3-диенов.^{196–199}



Аналогично с β -бромвинилсиланами реагируют и виниллитийкупраты.²⁰⁰

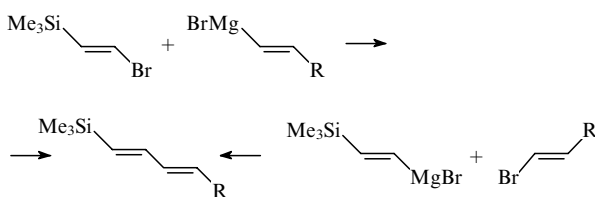


Взаимодействием винилкупратов с галогенвинилсиланами получены не только соответствующие 1,3-диеновые кремнийуглеводороды, но и их галогено-²⁰¹ и аминокпроизводные.²⁰²

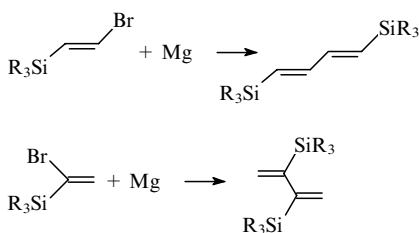
α,β -Этиленовые смешанные магнийорганические соединения (реактив Нормана) взаимодействуют с соответствующими винильными галогенидами также только в присутствии комплексных соединений никеля и палладия — $\text{Ni(dppm)}_2\text{Cl}_2$,^{203, 204} $\text{Ni(dppe)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni(dppp)}_2\text{Cl}_2$,^{205, 206} $\text{Ni(aca-c)}_2\text{AlMe}_3$,²⁰⁷ $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$,¹³⁶ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$,^{203, 204} где $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$; $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$; $\text{dppp} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$.

В настоящее время опробованы обе возможные комбинации: кремнийорганический бромид — винилмагнийгалогенид и кремнийсодержащее магнийорганическое соединение — винилгалогенид.

Стереоселективность реакции при синтезе *E,E*-изомеров составляет около 90%,²⁰⁴ а при синтезе *E,Z*-изомеров — несколько ниже (в пределах 70–80%).²⁰³

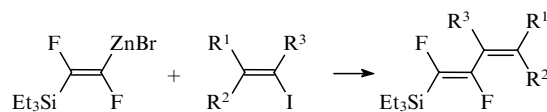


Синтез 1,4- и 2,3-бис(триметилсилил)-1,3-бутадиенов осуществляли из соответствующих бромвинилсиланов и металлического магния без предварительного получения соответствующих магнийорганических соединений.²⁰⁸



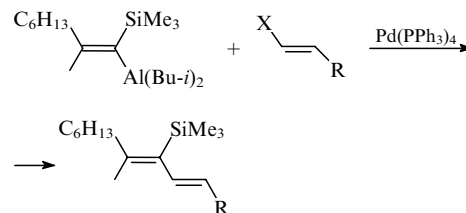
α,β -Непредельные смешанные цинкорганические соединения в присутствии палладиевого катализатора

$(\text{Pd(PPh}_3)_4$ ^{209, 210} или $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ^{211–213}) стереоселективно алкенилируют винилгалогениды.



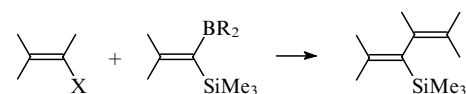
Целевые кремнийсодержащие 1,3-диеновые углеводороды получают с хорошими выходами (80–90%).

α,β -Непредельные алюминийорганические соединения также легко и стереоспецифично реагируют с винилгалогенидами. Реакции катализируются палладиевым комплексом $\text{Pd(PPh}_3)_4$.^{199, 214}

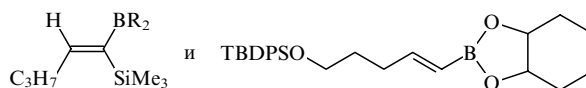


На примере 1-триметилсилил-2-бромэтанов²¹⁴ было показано, что *E*-изомер более реакционноспособен, чем *Z*-изомер.

α,β -Непредельные бораны в присутствии тетраakis(трифенилфосфин)палладия взаимодействуют с винильными галогенидами ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OBz})\text{CH}=\text{CBr}(\text{SiMe}_3)$, $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHBr}$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OBz})\text{CH}=\text{Cl}(\text{SiMe}_3)$) с образованием соответствующих кремнийсодержащих сопряженных диенов.^{215–217}

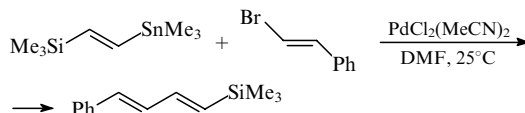


В качестве борсодержащих реагентов изучены

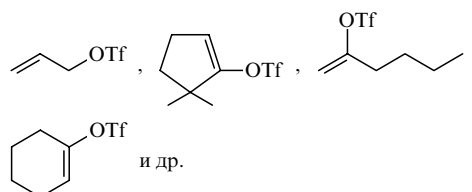


TBDPS — *tert*-бутилдифосфитсилан

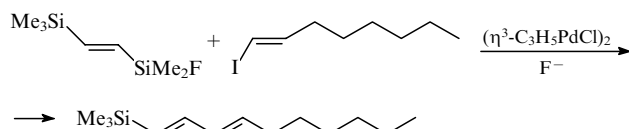
α,β -Непредельные станнаны алкенилируют винилгалогениды в условиях реакции Стилле.²¹⁸



Преимущество этого метода проявляется при взаимодействии непредельных стананов с функциональными производными винилгалогенидов, содержащими в качестве заместителя химически активные группы по отношению к литий-, магний- или алюминийорганическим соединениям. Вместо галогенидов могут быть использованы трифлаты^{219–223}



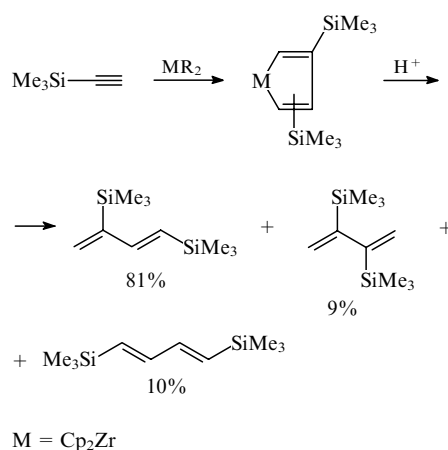
Способность винилсиланов выступать в роли алкенилирующих агентов в синтезе соответствующих 1,3-диеновых кремнийуглеводородов была открыта недавно.²²⁴



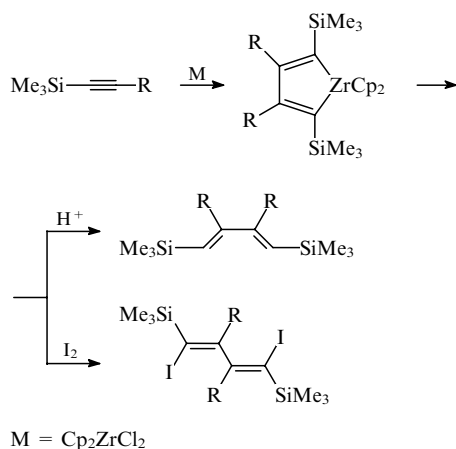
Для успешного протекания этой реакции необходимы доноры фторид-аниона (в цитируемой работе был использован TASF — трис(диэтиламин)сульфенилдифтортриметилсиликат). Бис(триметилсилил)этен в реакцию с винилиодидами не вступает.

8. Катализируемая комплексами переходных металлов димеризация ацетиленов и их содимеризация с этиленами

Триалкилсилилацетилены при взаимодействии с комплексными соединениями циркония (Cp_2ZrPh_2 , $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2=\text{CH})_2$,²²⁵ $\text{Zr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{MeB}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_4$ (см.²²⁶) дают 1,3-диеновые комплексы циркония, которые при протодеметаллировании образуют соответствующие 1,3-диеновые кремнийуглеводороды, например:

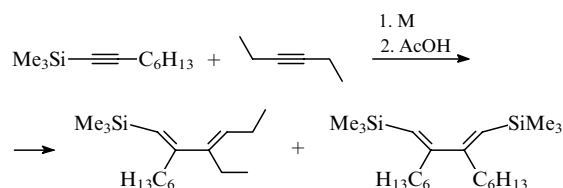


Аналогично в этой реакции ведут себя дизамещенные силилацетилены.^{227–229}



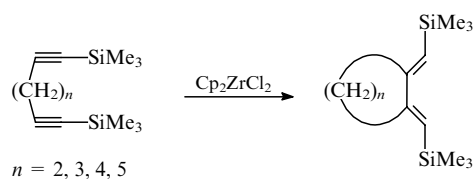
В качестве катализаторов были использованы соединения циркония: $\text{Cp}_2\text{Zr}(4\text{-Me}_2\text{NPy})\cdot\text{Z}$, $\text{Z} = \text{THF}$ или $\text{CH}_2=\text{CHEt}$, Cp_2ZrCl_2 ,²²⁹ Cp_2ZrHCl ²²⁷, а в роли демедалирующих агентов — органические кислоты или иод.

Содимеризация дизамещенных силилалкинов и диалкилацетиленов^{227, 228} приводит к кросс-димеру и димеру кремнийсодержащего алкина в отношении примерно 1 : 1.



Обращает на себя внимание, что во всех случаях в димерах реализуется принцип «голова к голове».

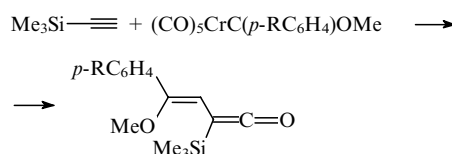
Несопряженные кремнийсодержащие алкены ведут себя в этой реакции как дизамещенные ацетилены,²³⁰ а несопряженные диацетилены образуют соответствующие циклоалканы с сопряженными *эндо*-циклическими двойными связями.^{231–233}



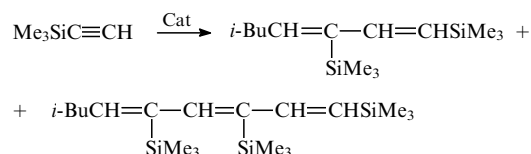
Аналогично реагируют несопряженные диины и в присутствии палладиевых комплексов $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$,²³⁴ PdCl_2Py .²³⁵

Содимеризация несопряженных алкенинов с бис(триметилсилил)ацетиленом в присутствии кобальтового катализатора приводит к кремнийсодержащим циклогексадиенам.²³⁶

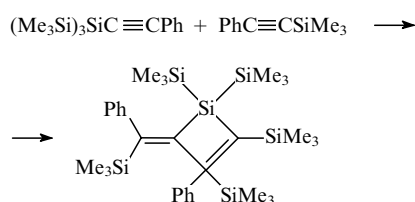
Сложнее протекает взаимодействие триалкилсилилацетиленов с пентакарбонил[арил(метокси)карбен]хромовыми комплексами $(\text{CO})_5\text{CrC}(p\text{-RC}_6\text{H}_4)\text{OMe}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{CF}_3$). Образующиеся при этом силилкетены указывают на участие лигандов комплексного соединения в построении продукта реакции.^{237, 238}



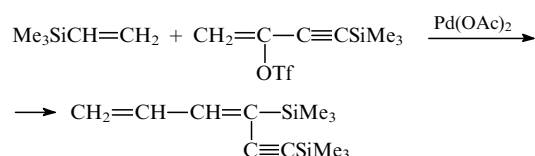
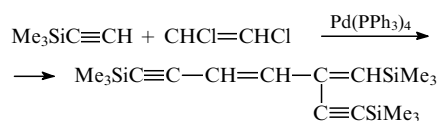
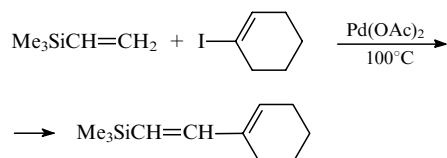
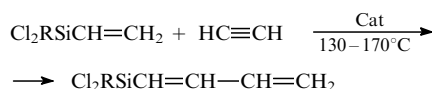
Применение в качестве катализатора димеризации силилацетиленов триалкилалюминия^{72, 239} или их комплексов с хлоридами металлов $(i\text{-Bu})_3\text{Al}\cdot\text{MX}_n$, где $\text{MX}_n = \text{TiCl}_4$, VOCl_3 , $\text{VO}(\text{acac})_2$, VCl_3 , NbCl_5 , CrCl_3 , MoCl_3 (см.²⁴⁰) приводит к образованию смеси соответствующих димеров и тримеров, соотношение которых определяется природой катализатора.



Содимеризация силилацетиленов на $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ дает сопряженные диены, содержащие одну из двойных связей в силиклубутиновом кольце.²⁴¹



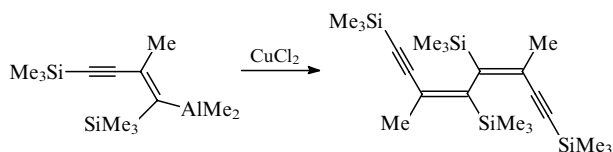
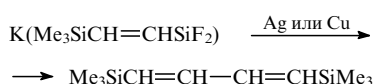
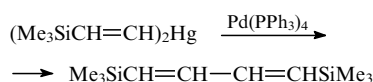
К 1- или 2-силлзамещенным 1,3-алкадиенам приводит также содимеризация винилсиланов с ацетиленом (катализаторы — $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/CaCO_3 , Pd/C или $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{242, 243}) галогеналкенами^{244, 245} или трифлатами²⁴⁴ (катализаторы — $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ или $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$).



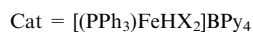
Реакции протекают, как правило, в относительно жестких условиях, а выходы целевых продуктов малы.

9. Другие методы

Удобным препаративным методом синтеза бисилилированных 1,3-алкадиенов является катализируемое соединениями переходных металлов расщепление силалкенильных производных ртуты,²⁴⁶ кремния²⁴⁷ или алюминия.²⁴⁸

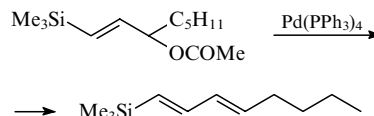


Каталитическое восстановление ацетиленов с участием гидросиланов,^{249–251} боранов²⁵² или водорода²⁵³ также приводит к образованию соответствующих 1,3-алкадиенов, например:

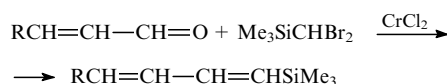


Описано также несколько примеров синтеза кремнийсодержащих диеновых углеводородов и их производных алифатического²⁵⁴ и алициклического^{255, 256} рядов в результате

реакций [2 + 4]-циклоприсоединения и последующей изомеризации циклоаддуктов; а также β -элиминирования карбоновых кислот от соответствующих кремнийсодержащих эфиров под влиянием палладиевого катализатора.^{257, 258}



И, наконец, интересный в препаративном отношении метод синтеза 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенов разработан японскими авторами на основе катализируемого хлоридом хрома(II) взаимодействия дибромметилтриметилсилана с коричневым альдегидом и его аналогами.²⁵⁹



Реакция протекает при комнатной температуре, выходы диенов ~80%.

III. Химические свойства 1- и 2-триорганосилил-1,3-алкадиенов и их производных

Известные в настоящее время химические превращения 1- и 2-триорганосилил-1,3-алкадиенов и их карбофункциональных производных можно разделить на три группы: 1) реакции с участием кратных связей — реакции присоединения, полимеризации и комплексообразования; 2) реакции с участием связей кремний — углерод; 3) реакции с участием функциональных групп.

Известно, что направление и селективность присоединения различных по природе реагентов сложным образом зависят от строения 1,3-диенов, их полярности и поляризуемости.²⁶⁰ Изучение закономерностей изменения потенциалов полуволны восстановления,^{56, 208} параметров спектров комбинационного рассеяния и ИК,^{175, 261, 262} а также длин²⁶³ и теплот образования связей²⁶⁴ при переходе от 1,3-диеновых углеводородов и их производных к аналогично построенным кремнийсодержащим соединениям, позволили сделать заключение о том, что кремнийсодержащие заместители у двойной связи являются более слабыми электронодонорами, чем аналогичные углеводородные радикалы. Найденные значения молекулярной рефракции указывают на высокую поляризуемость сопряженных π -связей в 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенах.^{56, 265}

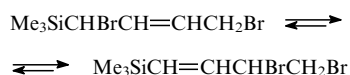
Аналогичные выводы о характере перераспределения электронной плотности в кремнийсодержащих диенах сделаны на основе анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C ^{125, 175, 266, 267} и дипольных моментов.^{128, 175, 268}

В соответствии с существующей традицией наблюдаемые особенности электронного строения кремнийсодержащих диенов объяснены делокализацией π -электронной плотности кратных связей на вакантные d -орбитали кремния ($d_\pi-p_\pi$ -сопряжение).

1. Присоединение электрофильных реагентов

Взаимодействие 1,3-диеновых кремнийуглеводородов и их производных с галогенами изучено только на примере реакций с бромом. Во всех случаях независимо от строения субстратов оно протекает неселективно. 1-Триалкилсилил-1,3-алкадиены присоединяют бром по удаленной от кремния двойной связи и в 1,4-положение,⁵⁰ соотношение образующихся дибромидов равно ~1:1. При нагревании

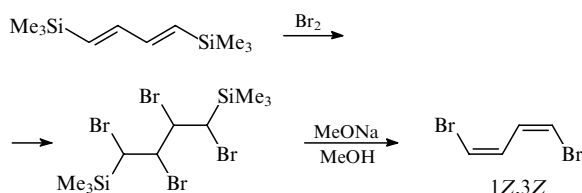
1,4-дибромиды перегруппировываются с перемещением двойной связи в α,β -положение к кремнию.



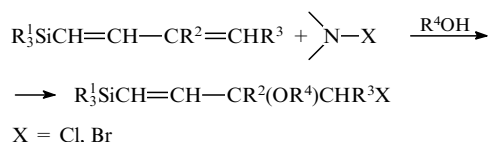
Уместно напомнить, что аллильная перегруппировка дибромидов, полученных при бромировании 1,3-диеновых углеводородов, направлена в сторону образования 1,4-дибромидов.²⁶⁰ Кремнийсодержащие диены бромируются медленнее, чем аналогично построенные углеводороды, причем скорость реакции описывается кинетическим уравнением третьего порядка.²⁶⁹ Повышение кинетического порядка реакции до трех, по мнению авторов,²⁶⁹ обусловлено относительной устойчивостью комплексов $A_\pi \cdot \text{Br}_2$, где A_π — комплекс олефина с бромом.

Этиловый эфир 5-триметилсилил-2,4-пентадиеновой кислоты также присоединяет бром неселективно по обоим двойным связям, продукты 1,4-присоединения не обнаружены.¹⁷⁵

Исчерпывающее бромирование 1,4-бис(триметилсилил)-1,3-бутадиена приводит к соответствующему тетрабромиду. Последний при обработке метилатом натрия в метиловом спирте с хорошим препаративным выходом дает 1,4-дибром-1,3-бутадиен.²⁷⁰



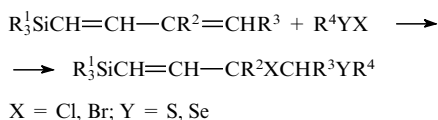
Гипогалогенирование 1,3-диеновых кремнийуглеводородов, судя по имеющимся данным,²⁷¹ протекает хемо- и региоспецифично по удаленной от кремния двойной связи.



1,3-Диен обрабатывали галогенамидом в спиртовой среде.²⁷¹

Содержащий сильно стерически загруженную двойную связь 1-триэтилсилил-4-метил-3-*трет*-бутил-1,3-пентадиен присоединяет алкилгипоалогениты также только по удаленной двойной связи.²⁷² Это наблюдение указывает на то, что неожиданное с точки зрения классических представлений Ингольда²⁶⁰ присоединение алкилгипохлоритов и алкилгипобромитов по удаленной от кремнийорганического заместителя двойной связи обусловлено не стерическими факторами.

Органосульфенил- и органоселенилгалогениды также реагируют по удаленной от кремния двойной связи с фиксацией электрофильных частиц у терминального углерода 1,3-диенового фрагмента.^{120, 273}

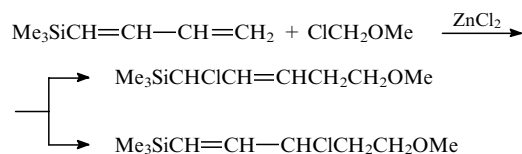


Содержащие в аллильном положении подвижные атомы галогена аддукты легко изомеризуются в продукты 1,4-присоединения, а при обработке триэтиламиноом отщепляют галогеноводород.^{120, 273}

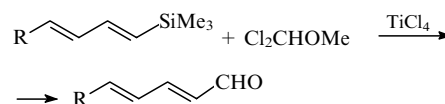
Селенсодержащие аддукты при перегонке частично дегидрогалогенируются, что затрудняет их выделение в индивидуальном состоянии.²⁷³

Присоединение C-электрофилов изучено на примере катализируемого апротонными кислотами Льюиса (ZnCl_2 ,²⁷⁴ ZnBr_2 ,¹⁴² TiCl_4 ¹¹⁸) взаимодействия 1-триалкилсилил-1,3-бутадиенов с хлорметиловыми эфирами^{118, 274} или сульфидами.¹⁴²

По данным Шихмамедбековой и Худиева в присутствии безводного хлорида цинка(II) хлорметиловый эфир присоединяется как в 1,4-положение, так и по удаленной от кремния двойной связи 1,3-диеновых кремнийуглеводородов (отношение образующихся аддуктов 1 : 3.3).²⁷⁴

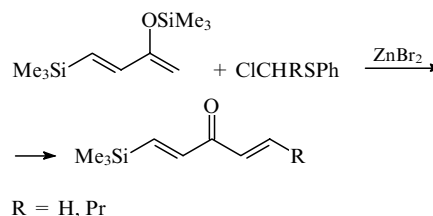


В присутствии хлорида титана(IV) взаимодействие ди-хлорметилового эфира с 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенами приводит к соответствующим не содержащим кремния 1,3-диеновым альдегидам.¹¹⁸



Возможные пути протекания этой интересной реакции не обсуждаются.

В результате реакции 3-триметилсилил-1-триметилсилил-1,3-бутадиена с α -хлорсульфидами получают соответствующие непредельные карбонильные соединения, образование которых предполагает присоединение сульфида по терминальной двойной связи.¹⁴²



2. Присоединение нуклеофильных реагентов

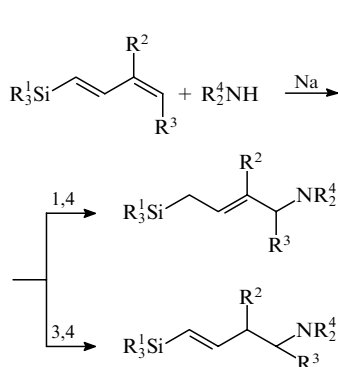
Взаимодействие 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенов с тиолами в присутствии тиолата натрия описано в работе²⁷⁵. Показано, что реакция протекает только в жестких условиях (100°C, 70 ч). Суммарный выход аддуктов не превышает 20%. Хроматографический и спектральный анализ полученного вещества показал, что присоединение тиола протекало в 1,4-, 3,4- и 4,1-положения (выходы соответствующих продуктов равны 41, 57 и 2%).

Взаимодействие кремнийорганических непредельных соединений с аммиаком и аминами также относят к реакциям нуклеофильного присоединения, хотя механизм этих превращений не исследован.

Попытки присоединить аммиак к 1-триалкилсилил-1,3-бутадиенам не увенчались успехом: в присутствии металлического натрия идет 1,4-присоединение водорода с образованием триалкил-2-бутенилсилана.²⁷⁶

В тех же условиях вторичные амины реагируют с 1,3-диеновыми кремнийуглеводородами, образуя смеси 1,4- и 3,4-аддуктов (~2 : 3) (схема 3).²⁷⁷

Метильная группа в положении 3 способствует присоединению в 1,4-положение, та же группа у атома C(4) затрудняет присоединение, но практически не влияет на соотношение изомерных продуктов.²⁷⁷

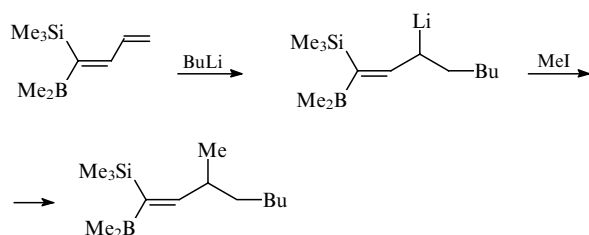


Взаимодействие с металлоорганическими соединениями впервые было реализовано Садых-заде²⁷⁸ на примере взаимодействия 1-триметилсилил-1,3-бутадиена с бутиллитием.

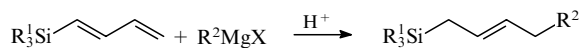
По мнению автора, полученный после деме­таллирования аддукта водой кремнийуглеводород имел строение *транс*-1-триметилсилил-2-октена. Несколько позже было установлено, что кремнийсодержащие 1,3-алкадиены образуют после деме­таллирования смеси 1- и 2-алкенов.²⁷⁹ Соотношение образующихся изомеров практически не зависит от строения 1,3-диенового фрагмента. В реакциях 1-триалкил­силил-3-метил-1,3-бутадиена с литийалкилами выделить продукты присоединения не удается: независимо от строения литийорганического соединения и условий опыта диен полимеризуется.²⁷⁹

Следует также отметить, что в реакциях 1-триалкил­силил-1,3-бутадиена и 1-триалкилсилил-1,3-пентадиена понижение температуры и замена эфира, используемого в качестве растворителя, на ТГФ способствует образованию 1,4-аддуктов. В углеводородных растворителях диены полимеризуются.

1-Диметилбор-1-триметилсилил-1,3-бутадиен, судя по имеющимся данным, присоединяет литийбутил по удаленной от кремния двойной связи. Образующиеся аддукты легко алкилируются.³⁷



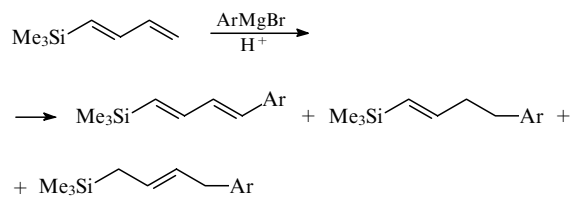
Смешанные магнийорганические соединения присоеди­няются к 1-триалкилсилил-1,3-бутадиенам исключительно в 1,4-положение.²⁸⁰



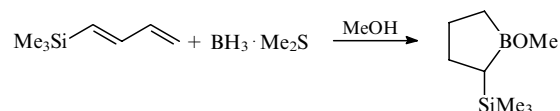
$R^1 = Me, Et; R^2 = Et, Pr$

Изменение температуры от -25 до $35^\circ C$ и растворителя (Et_2O , ГЛИМ, ТГФ) не влияло на направление и выход продуктов реакции.

Арилмагнийгалогениды при взаимодействии с 1-триметил­силил-1,3-бутадиеном в присутствии комплексов переходных металлов образуют смесь продуктов замес­тительного арилирования и продуктов присоединения по двойной связи и в 1,4-положение.²⁸¹



Боран, стабилизированный диметилсульфидом, при взаимодействии с 1-триметилсилил-1,3-бутадиеном образует продукт циклоприсоединения. Последний при обработке метанолом с хорошим выходом дает $(\pm)$ -1-метокси-2-три­метилсилилборолан.²⁸²

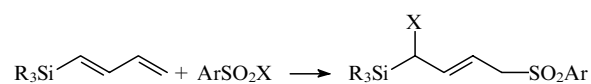


3. Свободнорадикальное присоединение

Свободнорадикальное присоединение тиолов изучено только на примере взаимодействия 1-триэтилсилил-1,3-бутадиена с этантиолом. В качестве инициатора использован пероксид *трет*-бутила.²⁷⁵ Как и в реакциях нуклеофильного присоединения, в этом процессе образуется смесь продуктов 1,4-, 4,1- и 3,4-присоединения в отношении 65 : 10 : 25.²⁷⁵

Взаимодействие с галогенангидридами органических сульфокислот, инициируемое галогенидами меди(I) (реакция Ашера – Вовси) или термически, также относят к реакциям свободнорадикального присоединения.

На примере реакций 1-метилдиэтилсилил-1,3-бутадиена было показано, что хлорангидрид бензолсульфокислоты присоединяется к названному 1,3-диену при нагревании в присутствии катализатора Ашера – Вовси — хлорида меди(I), триэтиламина и ацетонитрила — исключительно в 1,4-положение;¹²⁶ с бромангидридом реакция протекает и без катализатора. Добавки последнего не изменяют направление реакции. Иодангидрид уже при комнатной температуре самопроизвольно экзотермически присоединяется также только в 1,4-положение.



$R_3Si = Me_3Si, MeEt_2Si, Et_3Si;$

$Ar = Ph, p-MeC_6H_4, p-NO_2C_6H_4; X = Cl, Br, I$

Аналогично в этой реакции ведут себя галогенангидриды *n*-толуол- и *n*-нитробензолсульфокислот.¹²⁴ Хлорангидриды метан- и этансульфокислот реагируют с 1-триалкил­силил-1,3-бутадиенами в более жестких условиях с образова­нием смеси продуктов 1,4- и 3,4-присоединения.^{124, 125} Интересно, что аналогично построенный углеводород — 5,5-диметил-1,3-гексадиен — присоединяет хлорангидриды, алкан- и аренсульфокислот в более мягких условиях, причем исключительно в 1,4-положение.¹²⁴ Специально поставлен­ными опытами было установлено, что продукты 1,4-присоединения при нагревании в присутствии катализатора Ашера – Вовси не изомеризуются в 3,4-аддукты.¹²⁴

В пределах точности метода конкурентных реакций скорость присоединения практически не зависит от природы ароматического радикала (фенил, *n*-толил и *n*-нитрофенил) у серы.¹²⁴ Варьирование алкильных радикалов у кремния ($R_3Si = Me_3Si, MeEt_2Si, Et_3Si$) также не влияет на скорость и направление реакции.¹²⁵

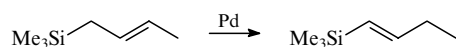
1-Метилдиэтилсилил-3-метил-1,3-бутадиен реагирует с галогенангидридами алкан- и аренсульфокислот значительно труднее, чем диены, не содержащие заместителей в 1,3-диеновом фрагменте.¹²⁷ С суммарным выходом, не превышающим 25%, получена смесь 1,4- и 3,4-аддуктов и продукта заместительного сульфонилирования — 1-метилдиэтилсилил-4-алкилсульфенил-3-метил-1,3-бутадиена (~10%). Попытки провести реакцию этого кремнийсодержащего диена с хлор- или бромангидридами аренсульфокислот не увенчались успехом: при низких температурах возвращаются не вступившие в реакцию исходные реагенты, при высоких — идет осмоление.

Аналогично в реакции с аренсульфогалогенидами ведет себя 1-триалкилсилил-1,3-пентадиен.¹²⁷

Приведенные данные в совокупности с полученными при исследовании влияния природы компонентов катализатора (металл, лиганды) и растворителя (бензол, толуол, ацетон, дибутиловый эфир, четыреххлористый углерод, ацетонитрил, хлороформ, пиридин, метиловый спирт, диметилсульфоксид, гексаметилфосфотриамид)²⁸³ позволили авторам заключить, что инициируемое термически присоединение бром- и иодангидридов сульфокислот протекает как классический свободнорадикальный цепной процесс.²⁸² Присоединение хлор- и бромангидридов при участии солей меди — редокс-инициируемое внутрикомплексное превращение лигандов, в котором 1,3-диен участвует как биденатный лиганд. В тех случаях, когда для реализации взаимодействия требуются относительно высокие температуры, комплекс реагент–металл–диен разрушается и реакция протекает как обычное редокс-инициируемое свободнорадикальное присоединение с образованием смеси 1,4- и 3,4-аддуктов.²⁸³

4. Восстановление и окисление 1- и 2-триорганосилил-1,3-алкадиенов

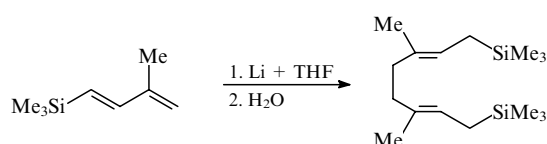
Каталитическое гидрирование 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенов в присутствии платиновых или палладиевых катализаторов протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием смеси 1-триорганосилил-1- и 1-триорганосилил-2-алкенов.^{41, 42, 284} Исследование состава продуктов гидрирования во времени показывает, что на первом этапе в смеси преобладают 1-триалкилсилил-2-алкены, а на завершающем этапе — 1-триалкилсилил-1-алкены.²⁸⁴ Эти результаты указывают на протекающую во времени изомеризацию 2-алкенов с миграцией двойной связи в сторону кремнийсодержащего заместителя.



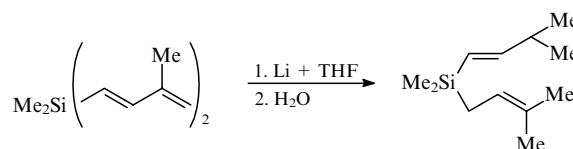
1,2-Бис(триалкилсилил)-1,3-алкадиены в тех же условиях на палладиевом катализаторе также присоединяют водород в 1,4-положение с образованием 1,2-бис(триалкилсилил)-2-бутенов, которые, по-видимому, из-за стерических факторов дальше не гидрируются.^{52, 53}

При исчерпывающем гидрировании 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенов и их функциональных производных в присутствии Pd/CaCO₃ или Pt/C получены соответствующие насыщенные кремнийорганические соединения.^{41, 42, 242, 274}

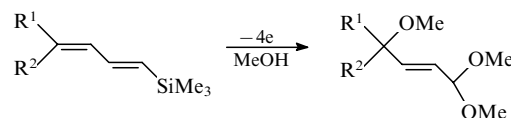
При взаимодействии 1-триметилсилил-3-метил-1,3-бутадиена с литием в апротонной среде образуются продукты гидродимеризации.²⁸⁵



В тех же условиях диметилбис-(3-метил-1,3-бутадиенил)-силан гидрируется в 1,4- и 3,4-положения.²⁸⁵



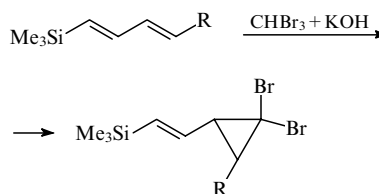
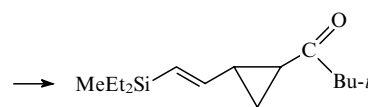
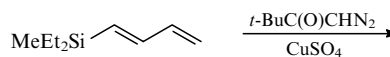
Известно только одно сообщение, в котором описываются результаты электрохимического окисления 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенов в среде метилового спирта.¹⁹⁴



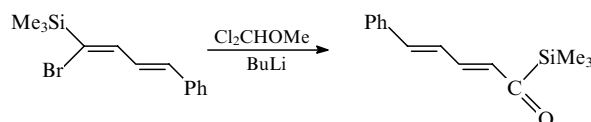
Реакция протекает как присоединение метоксильных радикалов, сопровождающееся замещением силильной группы.

5. Реакции циклоприсоединения

Взаимодействие с карбенами ([1+2]-циклоприсоединение) как метод синтеза соответствующих алкенилциклопропанов реализован и на примере кремнийсодержащих диенов. Так, известно, что пивалоил-²⁸⁶ и дибромкарбен²² присоединяются хемоселективно по удаленной от кремния двойной связи 1-триалкилсилил-1,3-бутадиенов.



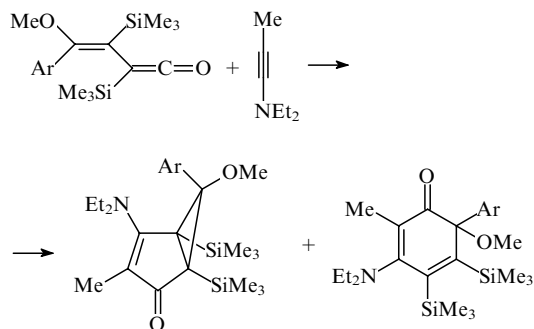
Однако при взаимодействии 1-бром-1-триметилсилил-4-фенил-1,3-бутадиена с метоксиметенкарбеном вместо ожидаемого циклоаддукта был получен кремнийсодержащий кетон.²⁸⁷



[2+2]-Циклоприсоединение на примере взаимодействия биссилилированных кетенов с 1-диэтиламино-1-пропином протекает неселективно (схема 4).²⁵⁴

Диеновый синтез ([2+4]-циклоприсоединение) — взаимодействие сопряженных кремнийсодержащих диенов с диенофилами — одна из наиболее изученных реакций 1- и 2-триалкилсилил-1,3-алкадиенов и их производных. Значительная часть исследований в этой области была проведена с целью доказательства 1,3-диеновой структуры кремнийсодержащих соединений (см., например, работы 6, 27, 52, 109, 129, 175, 208, 249, 274 и др.). Более интересны, однако, те работы, в которых изучено влияние строения диена и диенофила на относительную скорость, регио- и

Схема 4



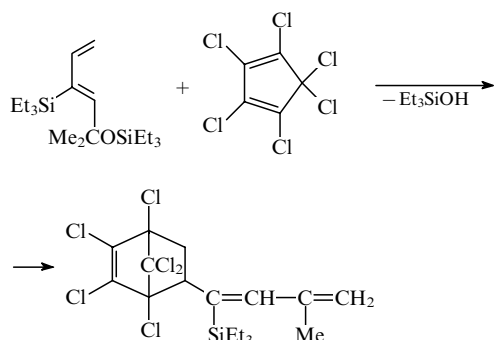
стереоселективность циклообразования.^{18, 170, 177, 288–290} Диеновый синтез также является ключевой стадией в многостадийном синтезе таких соединений, как (±)-даунамицин, (±)-изодаунамицин,^{139, 140, 289, 291, 292} аглюкон хлортрицина,²¹⁶ агилактоны А, F (см.²⁹³) и других сложных полициклических биологически активных веществ.^{20, 93, 216, 217, 289, 294, 245}

Важность этого направления резко возросла после того, как были разработаны методы протодесилирования (снятия силильной защиты) циклоаддуктов фторидом калия^{20, 160, 209, 296, 297} и в особенности замены триорганосилильной группы на гидроксильную при обработке кремнийсодержащих соединений тетраацетатом^{170, 291, 298} или перфтортетраацетатом свинца(IV).¹⁴⁰

Впервые диеновый синтез с участием 1,3-диеновых кремнийорганических соединений был проведен в 1954 г. при нагревании смеси продуктов гидрирования 1-триметилсилил-3-бутен-1-ина с малеиновым ангидридом.¹ Позднее в качестве диенофилов были использованы малеиновый ангидрид,^{1, 6, 27, 42, 52, 53, 104, 105, 109, 111, 112, 130, 138, 170, 175, 177, 201, 208, 274, 299–303} ангидрид метилмалеиновой кислоты,^{138, 304} малеиниламиды,^{130, 170, 201, 300} акролеин,¹⁷⁷ метилакролеин,^{104, 304} акрилонитрил,¹⁷⁷ метил-^{138, 288, 304} и этилакрилаты,^{18, 104, 112} диметил-^{104, 177, 205} и диэтилмалеаты,¹⁷⁷ 1,4-безохинон,^{104, 170, 201} 2-метил-,³⁰⁴ 3-метил-,³⁰⁴ 2,6-диметил-¹¹² и 2,3-диметоксибензохиноны,²⁹⁰ 1,4-нафтохинон,^{100, 130, 138, 300} хинизаринхинон и его производные,^{139–141, 290, 291} тетрацианотилен^{180, 184, 249, 301} и другие соединения, содержащие диенофильную группировку.^{100, 112, 205, 298, 300}

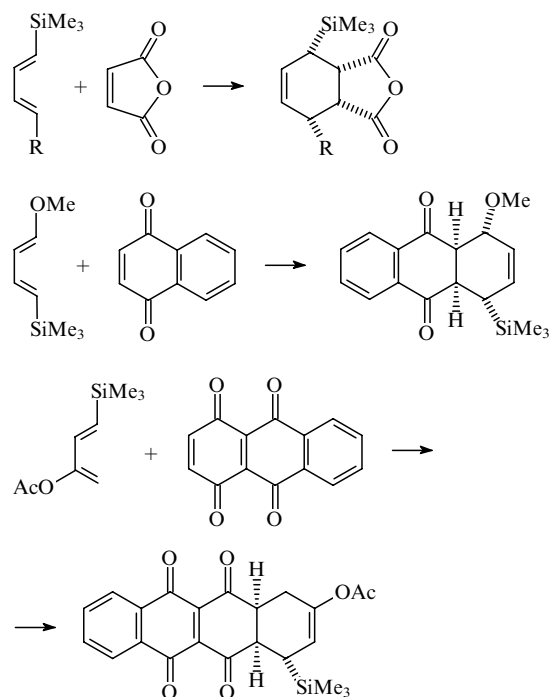
Известны примеры циклодимеризации кремнийсодержащих 1,3-диенов по схеме [2+4], в которых роль диенофила играет сам диен.³⁰⁵ Реакция хемо- и региоселективна, однако предпочтительным направлением является конденсация по незамещенной винильной группе 1,3-диенового диенофила.

Необычно протекает также конденсация гексахлорциклопентадиена (диен) с триэтилсилиловым эфиром 4-триэтилсилил-2-метил-3,5-гексадиен-2-ола (диенофил):¹¹⁶ образующийся аддукт в условиях выделения отщепляет триэтилсилол.

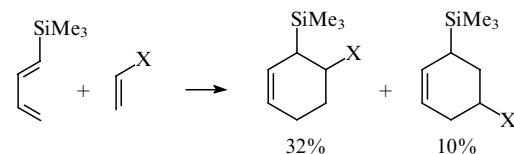


В качестве диенофилов могут выступать и соединения с активированными тройными связями: пропиоловая и метилпропиоловая кислоты,^{138, 292, 304} нитрил²⁹⁴ и метиловый эфир^{288, 300, 304} пропиоловой кислоты, ацетилендикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир,^{100, 104, 170, 300} бис(три-фторметил)ацетилен.³⁵

Отмечено, что в реакциях с такими симметричными диенофилами, как малеиновый ангидрид, малеинамид и др. кремнийсодержащие диены вступают в конденсацию несколько труднее, чем не содержащие кремния углеводороды.^{112, 305, 306} При прочих равных условиях 2-силилзамещенные диены более реакционноспособны, чем изомерные им соединения, содержащие кремнийорганическую группу у первого или четвертого атома углерода сопряженного фрагмента. Введение других заместителей в положение 1 и/или 4 также затрудняет циклоприсоединение. Например, 1,4-дизамещенные диены типа $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{COMe}$, COOMe) взаимодействуют с малеиновым ангидридом только в *E,E*-конфигурации при нагревании в запаянной ампуле.^{112, 175} Как правило, реакции с симметричными диенофилами стереоселективны: по отношению к плоскости цикла все заместители находятся в *цис*-положении, например,



Акриловые диенофилы $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ($\text{X} = \text{CHO}$, CN , COOR и др.) с 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенами могут образовывать два региоизомера. Имеющиеся данные показывают, что реакции протекают региоселективно, однако 1,2-дизамещенные циклогексены образуются в несколько больших количествах (орто-эффект).^{112, 304}



Это различие практически исчезает в реакции кремнийсодержащих диенов с метилпропиолатом³⁰⁴ и метилбензохиноном (схема 5).³⁰⁴

При взаимодействии этилакрилата с 2-триэтилсилил-1,3-бутадиеном изомерные 1,3- и 1,4-дизамещенные циклогексены образуются в отношении 1 : 3,3. Применение катализаторов (обычно апротонные кислоты Льюиса) способствует получению 1,4-изомеров и повышает выход циклоаддуктов

Схема 5

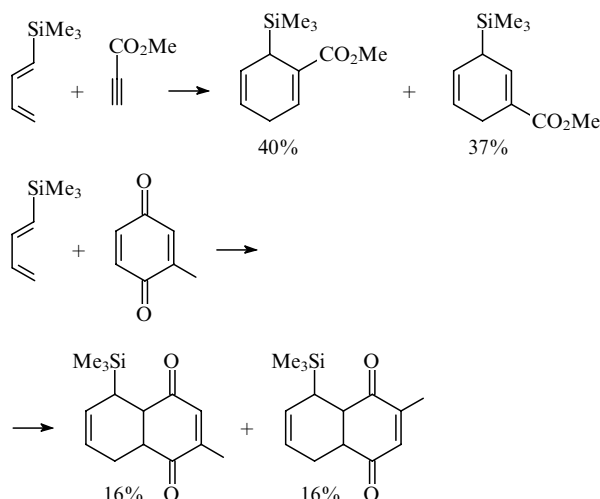
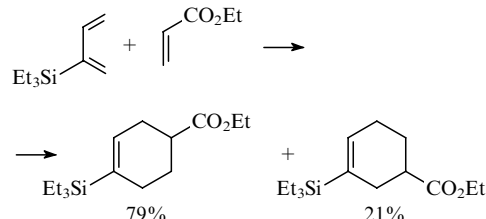


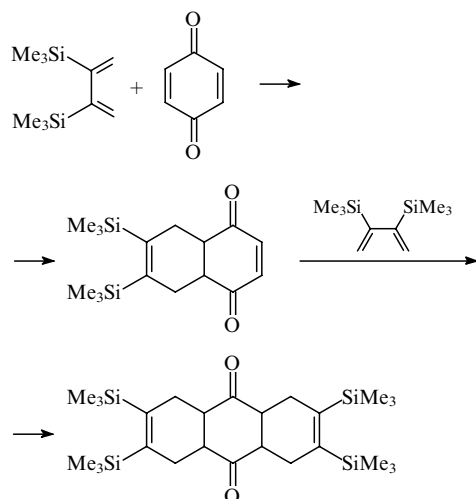
Схема 6

(схема 6).^{18, 104}

В присутствии эфира трехфтористого бора отношение изменяется до 1 : 7.3.¹⁰⁴

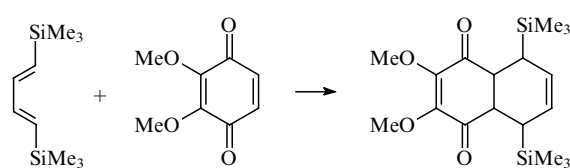
Проведенное Флемингом сравнительное исследование региоселективности процесса циклоприсоединения диена $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CR}^1=\text{CHR}^2$ ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, Me_3SiO) к различным диенофилам показало, что он контролируется в большей степени природой заместителей R^1 и R^2 , чем триалкилсилильным фрагментом при C(1).²⁸⁸

В реакциях кремнийсодержащих диенов с бензо-, нафто- и хинизаринхинонами возможно получение аддуктов и с обеими кратными связями. В большинстве изученных примеров образуется только один из моноаддуктов;^{201, 290, 304} возможность получения второго изомера не обсуждается или имеются указания на его отсутствие.²⁰¹ И только в работе Гарата и соавт.¹⁷⁰ особо подчеркивается образование аддукта по обеим двойным связям бензохинона.



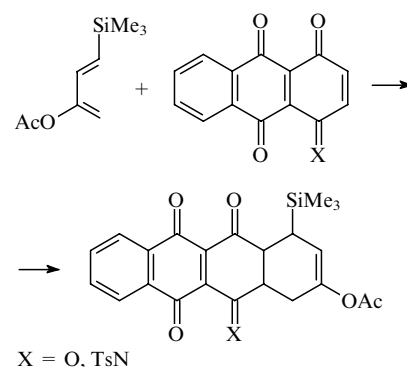
Уместно также отметить, что метил-³⁰⁴ и 2,3-диметокси-1,4-бензохиноны²⁹⁰ присоединяют кремнийсодержащие

Схема 7



диены только по незамещенной двойной связи (схемы 5, 7).

Исключительно по «внешней» двойной связи образуют циклоаддукты нафто-,¹³⁰ хинизарин-^{139, 140, 289, 291} и кето-иминхинизаринхиноны.²⁸⁹

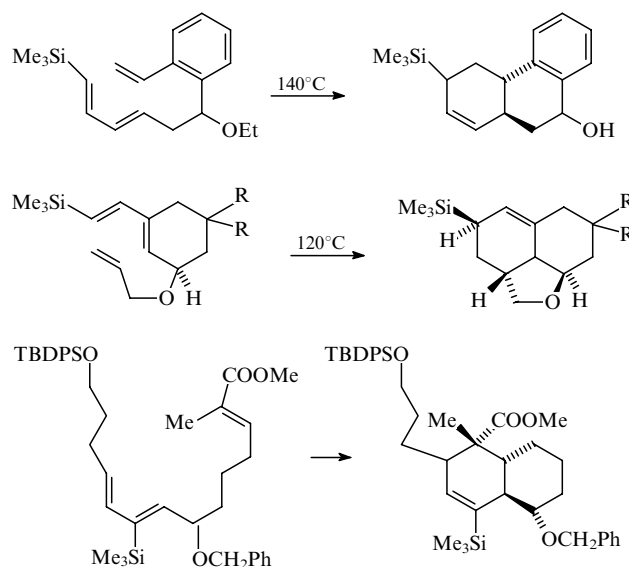


Высокая регио- и стереоселективность циклоприсоединения находит объяснение в рамках концепции возмущения граничных орбиталей³⁰⁶ электронодонорного диена и электроноакцепторного диенофила.

Описаны примеры диенового синтеза с использованием диенов, образованных при пиролизе кремнийсодержащих сульфенов.^{148, 151}

Особое место в стереонаправленном синтезе циклических природных соединений занимает внутримолекулярный диеновый синтез.

1,3-Диеновые и диенофильные фрагменты могут быть составными частями алифатических^{216, 217} или алициклических^{20, 105, 131, 293, 295} соединений.



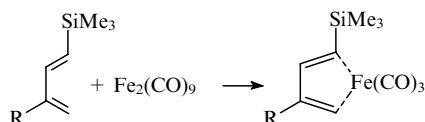
TBDPS — *трет*-бутилдифосфитсилан

Эти реакции отличаются высокой стереоселективностью.

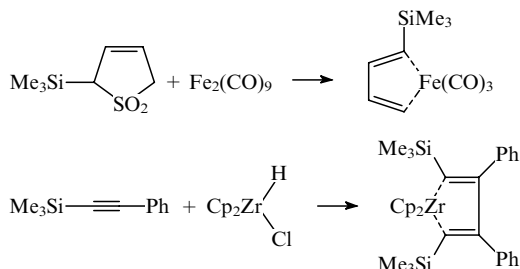
6. Синтез комплексных соединений с кремнийсодержащими 1,3-диеновыми лигандами

В настоящее время получены многочисленные комплексы ациклических кремнийсодержащих 1,3-диенов железа,^{96, 106, 167, 190, 307–310} кобальта,^{311, 312} циркония^{313–315} и других переходных металлов.^{190, 316} Во всех случаях 1,3-диены выступают в роли бидентатных лигандов.

Синтез комплексов может включать как взаимодействие уже готовых кремнийсодержащих 1,3-диеновых структур с комплексами металлов (лигандный обмен),



так и взаимодействие комплексных соединений металлов с органическими предшественниками 1,3-диенов.^{307, 310, 315} Метод предполагает создание 1,3-диеновых кремнийсодержащих соединений в процессе образования комплекса.



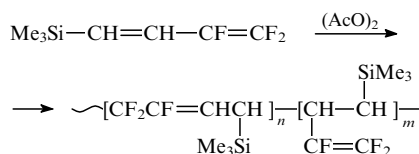
В подавляющем большинстве случаев строение кремнийсодержащих комплексов доказано данными рентгеноструктурного анализа.

Описаны реакции кремнийсодержащих комплексов с карбоновыми кислотами,^{226–229} их галогенангидридами,^{106, 308, 309} кетонами,³¹⁴ а также реакции фотохимической изомеризации.³¹⁶

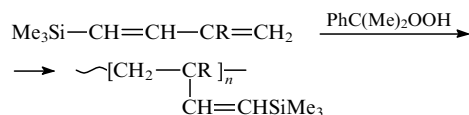
7. Полимеризация и сополимеризация кремнийсодержащих 1,3-алкадиенов

Впервые о полимеризации кремнийсодержащих 1,3-диенов сообщалось в 1956 г. По данным Шуковской и соавт.,⁵ 2-триэтилсилил-3-метил-1,3-бутадиен при нагревании с пероксидом третичного бутила образует вязкое масло с молекулярной массой 9000. Строение и физико-химические свойства полученного полимера не изучены.

Несколько позже Хасельдине и соавт.¹⁰⁷ показали, что 1-триметилсилил-3,4,4-трифтор-1,3-бутадиен регистрально полимеризуется под влиянием пероксида ацетила.



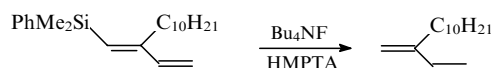
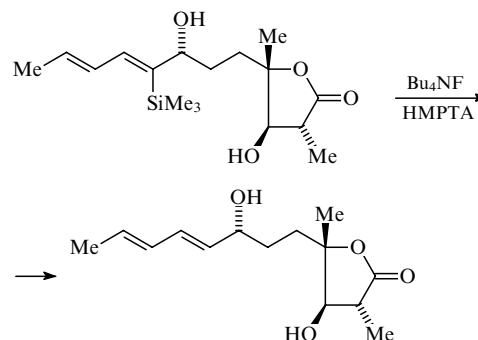
В отличие от фторированных мономеров, 1-триалкилсилил-1,3-бутадиены и 1-триалкилсилил-3-метил-1,3-бутадиены при иницируемой пероксидами гомополимеризации образуют высокомолекулярные соединения, содержащие только 3,4-звенья.^{317–319}



Изучена также сополимеризация³²⁰ 1,3-диеновых кремнийуглеводородов с винильными мономерами,^{320, 321} определены константы сополимеризации и факторы активности 1-триэтилсилил-1,3-бутадиена и стирола.^{320, 322, 323} Аналогичные высокомолекулярные соединения были получены сополимеризацией 1-триэтилсилил-1,3-бутадиена со стиролом на катоде.³²⁴ Сополимеры, характеризующиеся высокими механическими характеристиками, были синтезированы исходя из арилвинильных мономеров и 2-триметоксисил-1,3-бутадиена.³²¹

8. Реакции с участием связей кремний – углерод

Протодесилилирование 1- и 2-триорганосил-1,3-алкадиенов протекает значительно труднее, чем близких им по строению 1-триалкилсилил-3-алкен-1-инов.²⁶ Этот метод получил достаточно широкое распространение только тогда, когда была продемонстрирована возможность удаления силильной группы кремнийсодержащих диенов фторид-анионами. Обычно в качестве донора фторид-анионов используют тетрабутиламмонийфторид^{20, 160, 296, 297} или фторид калия.^{168, 169} Десилилированию подвергались как 1,3-диеновые кремнийуглеводороды,²⁹⁶ так и их производные.^{169, 209, 297}



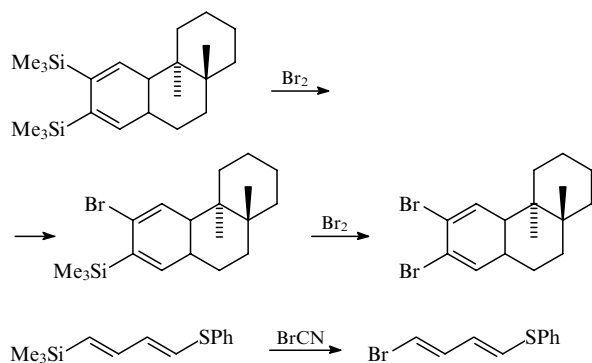
HMPTA — гексаметилфосфортриамид

Протодесилилирование тетрабутиламмонийфторидом, как правило, проводят в гексаметилфосфортриамиде или тетрагидрофуране,^{296, 297} фторидом калия — в диметилсульфоксиде.²⁰⁹



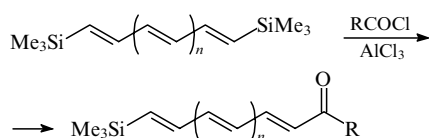
При снятии силильной защиты применение в качестве нуклеофила щелочей или алколюлятов малоэффективно, хотя известно, что при обработке 1,4-бис(триметилсилил)-1,2,3,4-тетрабромбутана метилатом натрия протекает дегидрогалогенирование и десилилирование. Этим методом впервые был получен (1*E*,4*E*)-дибром-1,3-бутадиен.²⁷⁰

Известны примеры замены триорганосилильных групп на галоген при взаимодействии соответствующих 1,3-диенов с бромом²⁵⁶ или бромцианом.²⁰⁴



Попытка ввести иод вместо триметилсилильной группы при обработке 1-триметилсил-1,3-нонадиена иодом не увенчалась успехом.³¹

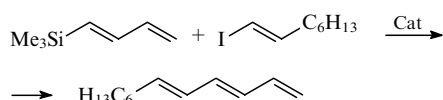
Как удобный препаративный метод синтеза 1,3-диеновых кетонов может быть рекомендована реакция замены триалкилсилильной группы на ацильную в присутствии безводного хлористого алюминия.^{32, 325, 326}



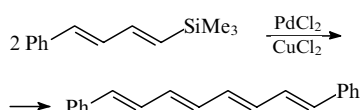
Использование в этой реакции дихлорангидридов двухосновных кислот приводит к соответствующим полиенолам.³²⁵

Аналогичная реакция ацилирования известна и для комплексов 1-триалкилсил-1,3-алкадиенов с карбонилем железа.¹⁰⁶

Алкенилирование³²⁷ и арилирование³²⁸ 1,3-диеновых кремнийуглеводородов соответствующими галогенидами реализуется только в присутствии палладиевых катализаторов — $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot \text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_7)$ и др.

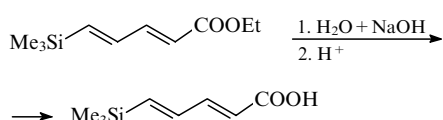


Насо²⁰⁴ описал очень интересную, проходящую с десилилированием, реакцию «димеризации» 1-триалкилсил-1,3-алкадиенов под воздействием хлоридов меди и палладия.

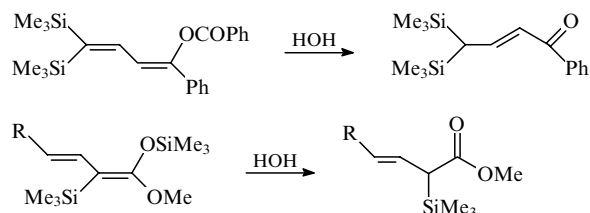


9. Реакции с участием функциональных групп

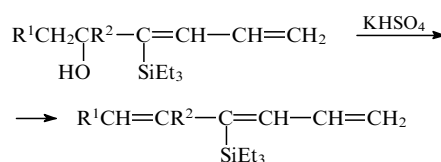
Этот тип превращений производных 1,3-диеновых кремнийуглеводородов наименее изучен. Сообщалось, что этиловый эфир (5*E*,*E*)-триметилсил-2,4-пентадиеновой кислоты гидролизуете водно-спиртовым раствором едкого натра без расщепления связи кремний—углерод и изменения конфигурации.¹⁷⁵



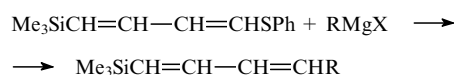
Гидролиз алкокси-,^{14, 131} ацилокси-1,3-диенов¹³⁶ и смешанных ацеталей¹⁰¹ в кислой среде приводит к непредельным кетонам или сложным эфирам соответственно.



Кремнийсодержащие 1,3-диеновые первичные спирты при окислении хлорхроматом пиридиния образуют соответствующие альдегиды с хорошими выходами.³²⁹ Третичные кремнийсодержащие спирты при нагревании с кислым сульфатом калия дегидратируются, элиминирование соответствующих триалкилсиланолов не происходит.^{61, 62}

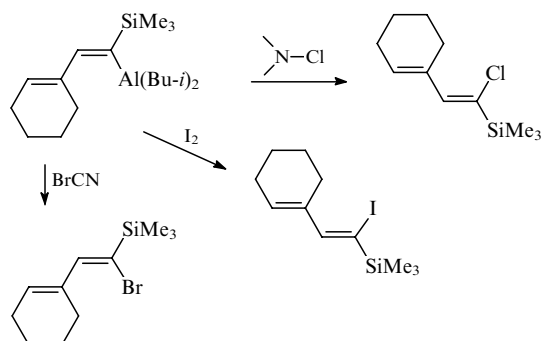


Кремнийсодержащие 1,3-диеновые сульфиды в присутствии комплексных соединений палладия или никеля алкилируются магнийорганическими соединениями.²⁰⁴



Производные 1,3-диеновых кремнийуглеводородов, содержащие у двойной связи группу BX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OAlk}$), деборируются при обработке карбоновыми кислотами,³⁵ алкилируются смешанными цинкорганическими соединениями или α -галогеналкенами в присутствии палладиевых комплексов.^{210, 211, 213} При окислении эти углеводороды образуют кремнийсодержащие кетоны,³⁴ а при взаимодействии с оксидом углерода в спиртовой среде — сложные эфиры 1,3-диеновых кремнийсодержащих кислот.²¹²

Алюминийорганические производные кремнийсодержащих 1,3-алкадиенов при обработке донорами электрофильных галогенов образуют соответствующие галогениды.³³

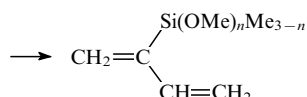
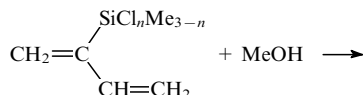
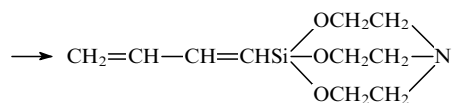
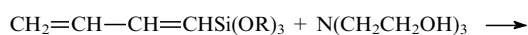


1,3-Алкадиены, содержащие у атома кремния галогены или алкоксильные группы, вступают в реакции алколиза¹⁰⁵ или переалкилирования (схема 8).³⁰¹

Анализ рассмотренных в обзоре данных позволяет сделать следующие обобщения.

1. Основанные на реакциях Виттига, Хорнера—Эммонса, Петерсона и дегидратации кремнийсодержащих спиртов методики позволяют с хорошим препаративным выходом

Схема 8



получать любые 1,3-диеновые кремнийуглеводороды и их карбофункциональные производные с заданным строением. В синтезе (1E,3E)-изомеров следует отдать предпочтение методам, основанным на реакции Виттига, Хорнера–Эммонса или дегидратации, при получении (1E,3Z)- или (1Z,3Z)-изомеров — второму варианту реакции Петерсона.

2. В реакциях сопряженных кремнийсодержащих диенов независимо от строения субстрата и природы реагента атакующая частица практически всегда фиксируется у удаленного от кремния C(4)-атома 1,3-диенового фрагмента. Реализация такого направления в реакциях присоединения не может быть объяснена стерическим влиянием триорганосилильной группы и, по-видимому, обусловлена стабилизацией промежуточных аллильных интермедиатов с органосилильной группой (формальная аналогия с 1-фенил-1,3-бутадиеном).

3. По суммарному электронодонорному эффект триалкилсилильные группы занимают промежуточное положение: $\text{R}_3\text{C} > \text{R}_3\text{Si} > \text{H}$.

Литература

- А.Д.Петров, С.И.Садых-заде, Ю.П.Егоров. *Изв. АН СССР, Отд-ние хим. наук*, 722 (1954)
- М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **31**, 1855 (1961)
- М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **33**, 1421 (1963)
- М.Д.Стадничук. *Дис. д-ра хим. наук*, ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1968
- Л.Л.Щуковская, А.Д.Петров, Ю.П.Егоров. *Журн. общ. химии*, **26**, 3338 (1956)
- С.И.Садых-заде, И.В.Авгушевич, А.Д.Петров. *Докл. АН СССР*, **112**, 662 (1957)
- R.Münstedt, U.Wannagat. *Monatsh. Chem.*, **116**, 693 (1985)
- U.Wannagat, R.Münstedt, U.Harder. *Liebigs Ann. Chem.*, 950 (1985)
- G.Markl, H.Höllriegel, W.Schlösser. *J. Organomet. Chem.*, **260**, 129 (1984)
- G.L.Larson. *J. Organomet. Chem.*, **337**, 195 (1987)
- L.S.Hegedus. *J. Organomet. Chem.*, **343**, 147 (1988)
- R.F.Cunico. *J. Organomet. Chem.*, **109**, 363 (1976)
- R.F.Cunico. *J. Organomet. Chem.*, **83**, 65 (1974)
- P.C.Bulman-Page, S.S.Klair, S.Rosental. *Chem. Soc. Rev.*, **19**, 147 (1990)
- P.Jutzi. *Chem. Rev.*, **86**, 983 (1986)
- I.Fleming. *Chem. Soc. Rev.*, **10**, 83 (1981)
- J.Y.Corey. *J. Organomet. Chem.*, **313**, 1 (1986)
- T.H.Chan, I.Fleming. *Synthesis*, 761 (1979)
- B.H.Lipshutz. *Synthesis*, 325 (1985)
- A.G.Fallis. *Can. J. Chem.*, **62**, 183 (1984)
- A.A.Petrov, M.D.Stadnichuk. *Sci. Rev., Part 2*, **18**, 1 (1993)
- T.-Y.Zuh, K.-T.Wong. *Synthesis*, 349 (1992)
- S.S.Washburne. *J. Organomet. Chem.*, **83**, 155 (1974)
- А.Д.Петров, В.Ф.Миронов, В.А.Пономаренко, Е.А.Чернышев. *Синтез кремнийорганических мономеров*, Изд-во АН СССР, Москва, 1964
- I.Fleming. *Organic Silicon Chemistry. Comprehensive Organic Chemistry*. V. 3. (Ed. D.N.Jones). Pergamon Press, Oxford, 1979. P. 539
- М.И.Стадничук, Т.И.Воропаева. *Успехи химии*, **61**, 1992 (1992)
- М.Ф.Шостаковский, Е.П.Грачева, Л.А.Каютенко. *Докл. АН СССР*, **132**, 153 (1960)
- И.М.Гвердцители, Т.П.Доксуполо. *Докл. АН СССР*, **150**, 1043 (1963)
- J.A.Miller, G.Zweifel. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1383 (1983)
- G.Zweifel, W.Leong. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6409 (1987)
- B.P.Andreini, M.Benetti, A.Carpita, R.Rossi. *Tetrahedron*, **43**, 4591 (1987)
- B.P.Andreini, A.Carpita, R.Rossi, B.Scamuzzi. *Tetrahedron*, **45**, 5621 (1989)
- G.Zweifel, W.Lewis. *J. Org. Chem.*, **43**, 2739 (1978)
- A.Hassner, J.A.Soderquist. *J. Organomet. Chem.*, **131**, C 1 (1977)
- T.J.Barton, W.D.Wulff. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2735 (1979)
- E.C.Stracker, W.Leong, J.A.Miller, T.M.Shoup, G.Zweifel. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6487 (1989)
- M.P.Cooke Jr., R.K.Widener. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 931 (1987)
- Пат. 01168691 Япония; *Chem. Abstr.*, **112**, 36172e (1990)
- Пат. 1450271 Франция; *Chem. Abstr.*, **66**, 65625g (1967)
- J.Ohshita, K.Furumori, A.Matsuguchi, M.Ishikawa. *J. Org. Chem.*, **55**, 3277 (1990)
- М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **34**, 2931 (1964)
- М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **33**, 3563 (1963)
- А.Д.Петров, С.И.Садых-заде. *Изв. АН СССР, Отд-ние хим. наук*, 513 (1958)
- А.Д.Петров, В.Ф.Миронов, В.А.Пономаренко, С.И.Садых-заде, Е.А.Чернышев. *Изв. АН СССР, Отд-ние хим. наук*, 954 (1958)
- V.G.Greber. *Macromol. Chem.*, **53**, 192 (1962)
- M.Licchelli, A.Greco. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3719 (1987)
- М.Г.Воронков, В.И.Рахлин, С.И.Адамович, Л.П.Петухов, Р.Г.Мирскова, Н.К.Ярош, А.Л.Кузнецов, М.В.Сигалов. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 899 (1986)
- М.Ф.Шостаковский, Н.В.Комаров, Т.Д.Бурнашева. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 629 (1968)
- М.Ф.Шостаковский, Н.В.Комаров, Т.Д.Бурнашева. В кн. *Химия ацетилена (Под ред. М.Ф.Шостаковского)*. Наука, Москва, 1968. С. 167
- Т.М.Слета, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **38**, 374 (1968)
- J.W.Connolly. *J. Organomet. Chem.*, **64**, 343 (1974)
- М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **32**, 3514 (1962)
- М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **33**, 2868 (1963)
- T.Kusumoto, T.Hiyama. *Chem. Lett.*, 1405 (1985)
- T.Kusumoto, K.Ando, T.Hiyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1280 (1992)
- H.Bock, H.Seidel. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5694 (1968)
- А.Д.Петров, С.И.Садых-заде. *Докл. АН СССР*, **129**, 584 (1959)
- Ю.В.Марошин, Н.В.Комаров, Г.А.Калабин. В кн. *Химия ацетилена (Под ред. М.Ф.Шостаковского)*. Наука, Москва, 1968. С. 155
- И.М.Гвердцители, К.И.Черкезишвили, А.Д.Петров. *Докл. АН СССР*, **136**, 817 (1961)
- А.Д.Петров, И.М.Гвердцители, К.И.Черкезишвили. *Тр. Тбилисского ун-та*, **74**, 121 (1959)
- А.Д.Петров, И.М.Гвердцители, К.И.Черкезишвили. *Докл. АН СССР*, 129, 805 (1959)
- И.М.Гвердцители, Т.П.Гунцадзе, Д.А.Эдиберидзе, И.Л.Михелашвили. *Тр. Тбилисского ун-та*, **A2**, 9 (1971)
- А.И.Кахнашвили, Д.Ш.Иорамашвили, Т.Ш.Гвалия. В кн. *Тез. докл. 4-ой Всесоюз. конф. по химии ацетилена*. Т. 2. Алма-Ата, 1972. С. 144
- А.И.Кахнашвили, Т.Ш.Гвалия, Д.Ш.Иорамашвили. *Сообщ. АН СССР*, **68**, 609 (1972)
- К.М.Рустамов, Р.А.Султанов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **30**, 585 (1985)
- Г.А.Сарыев, Т.Ш.Газаров, Р.А.Султанов. *Азерб. хим. журн.*, 80 (1985)

67. А.И.Кахнашвили, Д.Ш.Иорамашвили, Е.И.Федин, П.В.Петровский, И.Д.Рубин. *Сообщ. АН ГССР*, **54**, 336 (1969)
68. А.И.Кахнашвили, Д.Ш.Иорамашвили. *Журн. общ. химии*, **40**, 1556 (1970)
69. А.И.Кахнашвили, Д.Ш.Иорамашвили. *Журн. общ. химии*, **37**, 1411 (1967)
70. М.И.Алиев, И.А.Шихиев, М.А.Салимов, Т.К.Курбаналиева. *Докл. АН АзССР*, **21**, 26 (1965)
71. E.Luder, H.Hopf, N.Krause. *J. Org. Chem.*, **52**, 398 (1987)
72. N.Hayami, K.Ochima, H.Nozaiki. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4433 (1984)
73. K.Mazuoka, H.Yamamoto. *Tetrahedron*, **44**, 5001 (1988)
74. J.J.Eisch, R.J.Manfre, D.A.Komar. *J. Organomet. Chem.*, **159**, C13 (1978)
75. М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **31**, 411 (1961)
76. Т.Р.Боронова, Н.Н.Беляев, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **46**, 1551 (1976)
77. Е.В.Комиссарова, Н.Н.Беляев, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **49**, 938 (1979)
78. Б.Б.Кочетков, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **41**, 715 (1971)
79. Б.Б.Кочетков, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **42**, 880 (1972)
80. В.А.Рязанцев, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **50**, 1301 (1980)
81. В.А.Рязанцев, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **49**, 930 (1979)
82. М.Д.Стадничук, В.А.Рязанцев, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **49**, 956 (1979)
83. Н.Н.Беляев, Л.И.Корчемкина, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **49**, 2630 (1979)
84. И.Г.Сулимов, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **37**, 1906 (1967)
85. И.Г.Сулимов, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **37**, 2329 (1967)
86. Л.Л.Щуковская, А.Д.Петров, А.Н.Лазарев. *Докл. АН СССР*, **135**, 883 (1960)
87. Y.Hatanaka, T.Hiyama. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4715 (1987)
88. P.G.McDougal, J.G.Rico. *J. Org. Chem.*, **52**, 4817 (1987)
89. J.A.Soderquist, A.Hassner. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1577 (1980)
90. J.A.Soderquist, A.Hassner. *J. Org. Chem.*, **45**, 541 (1980)
91. P.Venturello. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1032 (1992)
92. T.Ishii, N.Kawamura, S.Matsubara, K.Utimoto, S.Kozima, T.Hitomi. *J. Org. Chem.*, **52**, 4416 (1987)
93. J.A.Marshall, B.G.Shearer, S.L.Crooks. *J. Org. Chem.*, **52**, 1236 (1987)
94. K.Atsumi, I.Kuwajima. *Chem. Lett.*, 387 (1978)
95. H.J.Reich, K.E.Yelem, I.L.Reich. *J. Org. Chem.*, **49**, 3438 (1984)
96. A.J.Pearson, M.S.Hadden. *J. Organomet. Chem.*, **383**, 307 (1990)
97. K.Komatsu, S.Shirai, I.Tomioko, K.Okamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1377 (1984)
98. E.Negishi, S.J.Holmes, J.M.Tour, J.A.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2568 (1985)
99. R.D.Miller, R.Hässig. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5351 (1984)
100. E.Differding, O.Vandeveld, B.Rockens, T.T.Van, L.Ghozer. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 397 (1987)
101. M.R.Najafi, M.-L.Wang, G.Zweifel. *J. Org. Chem.*, **56**, 2468 (1991)
102. T.Kauffmann, K.R.Gaydone. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4067 (1985)
103. P.Jutzi, G.Berg, C.Otto, T.Wippermann. *Z.Naturforsch.*, **39**, 1368 (1984)
104. D.G.Batt, B.Ganem. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3323 (1978)
105. F.Sato, H.Ichijima, A.K.Samaddar. *Chem. Ind.*, 743 (1984)
106. M.Frank-Neuman, M.Sedrati, M.Mokhi. *J. Organomet. Chem.*, **326**, 389 (1987)
107. A.M.Geyer, R.N.Haszeldine, K.Leedham, R.J.Marklow. *J. Chem. Soc.*, 4472 (1957)
108. А.Д.Петров, Л.Л.Щуковская, С.И.Садых-заде, Ю.П.Егоров. *Докл. АН СССР*, **115**, 522 (1957)
109. С.И.Садых-заде, А.Д.Петров. *Журн. общ. химии*, **28**, 1542 (1958)
110. Л.Л.Щуковская, Р.И.Пальчик, А.Д.Петров. *Докл. АН СССР*, **160**, 621 (1965)
111. M.J.Carter, I.Fleming. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 679 (1976)
112. M.J.Carter, I.Fleming, A.Percival. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 2415 (1981)
113. R.Münstedt, V.Wannagat. *J. Organomet. Chem.*, **322**, 11 (1987)
114. М.Ф.Шостаковский, Н.В.Комаров, Ю.В.Марошин, Ф.П.Львова. В кн. *Химия ацетилена (Под ред. М.Ф.Шостаковского)*. Наука, Москва, 1968. С. 160
115. Н.В.Комаров, В.Б.Пухнаревич, С.П.Сушинская. *Журн. общ. химии*, **38**, 1176 (1968)
116. М.Ф.Шостаковский, Н.В.Комаров, Ю.В.Марошин, Ф.П.Львова. *Журн. общ. химии*, **37**, 567 (1967)
117. A.Laporterie, J.Dubac, P.Mazerolles, H.Ploughmane. *J. Organomet. Chem.*, **216**, 321 (1981)
118. K.Yamamoto, M.Ohta, J.Tsuji. *Chem. Lett.*, 713 (1979)
119. Л.Л.Щуковская, А.М.Капустянская. *Журн. общ. химии*, **41**, 609 (1971)
120. В.И.Кошутин, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **41**, 848 (1971)
121. H.Ishibashi, H.Nakatani, J.Umei, W.Jamamoto, M.Ikeda. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 589 (1987)
122. D.I.Han, D.T.Oh. *Synth. Commun.*, **20**, 267 (1990)
123. M.S.Braird, S.R.Bucton, M.M.Mitra. *Acta Chem. Scand.*, **46**, 669 (1992)
124. М.М.Танасков, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **47**, 1813 (1977)
125. М.М.Танасков, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **45**, 843 (1975)
126. М.М.Танасков, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **43**, 1200 (1973)
127. М.М.Танасков, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **46**, 2058 (1976)
128. К.С.Мингалева, М.М.Танасков, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **47**, 2278 (1977)
129. J.J.Pegram, C.B.Anderson. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6719 (1988)
130. M.D.Ironside, H.W.Murray. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1691 (1989)
131. J.J.Pegram. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2197 (1991)
132. R.K.Boeckman, T.E.Barta. *J. Org. Chem.*, **50**, 3421 (1985)
133. E.Block, M.Aslam, V.Eswarakrishnan, K.Gebreyes, J.Hutchinson, R.Lyer, J.-A.Laffite, A.Wall. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4568 (1986)
134. E.Block, M.Aslam, V.Eswarakrishnan, A.Wall. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6165 (1983)
135. I.Fleming, M.Taddei. *Synthesis*, 899 (1985)
136. Z.-J.Ni, P.-F.Yang, D.K.P.Ng, Y.L.Tzeng, T.Y.Luh. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9356 (1990)
137. Z.-J.Ni, T.Y.Luh. *J. Org. Chem.*, **53**, 5582 (1988)
138. M.Koreeda, M.A.Cinfolini. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2308 (1982)
139. P.C.Bulman-Page, S.V.Ley. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1847 (1984)
140. R.B.Garland, J.R.Palmer, J.A.Schulz, P.B.Sollman, P.Pappo. *Tetrahedron Lett.*, 3669 (1978)
141. Пат. 4161480, США; *Chem. Abstr.*, **91**, 157891t (1979)
142. I.Fleming, D.A.Perry. *Tetrahedron*, **37**, 4027 (1981)
143. M.E.Scheller, G.Iwasaki, B.Frei. *Helv. Chim. Acta.*, **69**, 1378 (1986)
144. K.K.Wang, S.S.Nikam, M.M.Marcono. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1123 (1986)
145. E.Egert, H.Beck, D.Schmidt, C.Gouschorrek, D.Hoppe. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 789 (1987)
146. D.I.Gasking, G.H.Whitham. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 409 (1985)
147. J.Pornet. *J. Organomet. Chem.*, **340**, 273 (1988)
148. T.-S.Chon, H.-H.Tso, Y.-T.Tao, L.C.Lien. *J. Org. Chem.*, **52**, 244 (1987)
149. R.Block, J.Abecassis. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1247 (1983)
150. R.Block, J.Abecassis. *Synth. Commun.*, **15**, 959 (1985)
151. Y.-T.Tao, N.-L.Chen. *J. Org. Chem.*, **53**, 69 (1988)
152. Е.А.Чернышев, Н.Г.Комаленкова, О.Б.Афанасова, А.В.Кисин, В.М.Носова, Н.Н.Силкина, Т.Ф.Слюсаренко. *Журн. общ. химии*, **50**, 1040 (1980)
153. Y.K.Kong, W.C.Joo. *Taehan Hwahakhoe Chi.*, **30**, 591 (1986); *Chem. Abstr.*, **107**, 198438t (1987)
154. G.Manuel, P.Mazerolles, J.Gril. *J. Organomet. Chem.*, **122**, 335 (1976)
155. А.с. 791754 СССР; *Бюл. изобрет.*, **48**, 98 (1980)
156. R.A.Benkaser, X.Nagai, J.L.Noel, R.F.Cunico, P.H.Gund. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2446 (1964)
157. R.Walsh, C.Wolf, S.Untiedt, A.de Meijer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 422 (1992)

158. M.Gridnon-Dubois, M.Fialeix, C.Biran. *Can. J. Chem.*, **69**, 2014 (1991)
159. L.D.Foland, J.O.Karlsson, S.T.Perri, R.Schwabe, S.L.Xu, S.Patil, H.W.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 975 (1989)
160. A.Padwa, M.Woods. *J. Org. Chem.*, **52**, 4760 (1987)
161. H.Yasuda, T.Nishi, K.Lee, A.Nakamura. *Organometallics*, **2**, 21 (1983)
162. Y.Nakadaira, S.Kanouchi, H.Sakurai. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5621 (1974)
163. Y.Nakadaira, S.Kanouchi, H.Sakurai. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5623 (1974)
164. M.Ishikawa, M.Oda, K.Nishimura, M.Kumada. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **56**, 2795 (1983)
165. M.Ishikawa, T.Fuchikami, M.Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **118**, 155 (1976)
166. K.Takanishi, H.Vrabe, I.Kuwajima. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2281 (1987)
167. R.Köster, G.Seidel, R.Boese, B.Wrackmeyer. *Chem. Ber.*, **121**, 597 (1988)
168. E.Ehlinger, P.Magus. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 421 (1979)
169. E.Ehlinger, P.Magnus. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5004 (1980)
170. A.Garrat, A.Tsotins. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2761 (1986)
171. R.T.Taylor, C.R.Degenhardt, W.P.Melega, L.A.Paquette. *Tetrahedron Lett.*, 159 (1977)
172. G.Wu, F.E.Cederbaum, E.I.Negishi. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 493 (1990)
173. M.S.Bard, H.N.Hussain. *Tetrahedron*, **43**, 215 (1987)
174. Н.Н.Беляев, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **41**, 1877 (1971)
175. Н.И.Нестеров, Н.Н.Беляев, М.Д.Стадничук, К.С.Мингалева, Ю.Ф.Сиголаев. *Журн. общ. химии*, **50**, 76 (1980)
176. Н.Н.Беляев, М.Д.Стадничук. *Тез. докл. 4-ой Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Т. 1. Алма-Ата, 1972. С. 141*
177. M.E.Jung, B.Gaede. *Tetrahedron*, **35**, 621 (1979)
178. E.Campi, N.J.Fitzmaurice, W.R.Jackson, P.Perlmutter, A.J.Smallridge. *Synthesis*, 1032 (1987)
179. Н.Н.Беляев, Т.И.Воропаева, К.С.Мингалева, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **54**, 2582 (1984)
180. L.Birkofer, J.Kiffler. *Chem. Ber.*, **115**, 3737 (1982)
181. Y.Shen, T.Wang. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 543 (1990)
182. Н.И.Нестеров, Е.В.Комиссарова, Н.Н.Беляев, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **47**, 1425 (1977)
183. Н.И.Нестеров, Н.Н.Беляев, М.Д.Стадничук. В кн. *Тез. докл. Респ. конф. молодых ученых-химиков. Ч.1, Изд-во АН ЭССР, Таллинн, 1977. С.53*
184. H.Albrecht, W.Farnung, H.Simon. *Chem. Ber.*, **117**, 2622 (1984)
185. D.Seebach, R.Bürstinghaus, B.-T.Gröbel, M.Kolb. *Liebigs Ann. Chem.*, 830 (1977)
186. B.-T.Gröbel, D.Seebach. *Angew. Chem.*, **86**, 102 (1974)
187. C.Polomo, J.M.Aizpuru, J.M.Garcia, I.Canboa, F.P.Cassio, V.Lecea, C.Lopez. *J. Org. Chem.*, **55**, 2498 (1990)
188. B.-T.Gröbel, D.Seebach. *Chem. Ber.*, **110**, 852 (1977)
189. D.J.Ager. *Synthesis*, 384 (1984)
190. R.Corriu, N.Escudie, C.Guerin. *J. Organomet. Chem.*, **264**, 207 (1984)
191. F.Sato, H.Uchiyama, K.Iida, J.Kobayashi, M.Sato. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 921 (1983)
192. T.-H.Chan, J.-S.Li. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 969 (1982)
193. D.Seyferth, J.L.Lefferts, R.L.Lambert. *J. Organomet. Chem.*, **142**, 39 (1977)
194. J.-I.Yoshida, T.Murata, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 211 (1987)
195. H.Yasuda, T.Nishi, S.Miyanaga, A.Nakamura. *Organometallics*, **4**, 359 (1985)
196. F.Tellier, R.Sauvartre, J.-F.Normant. *J. Organomet. Chem.*, **292**, 19 (1985)
197. S.Martin, R.Sauvartre, J.-F.Normant. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5615 (1983)
198. S.Martin, R.Sauvartre, J.-F.Normant. *J. Organomet. Chem.*, **264**, 155 (1984)
199. E.-I.Negishi, F.T.Luo. *J. Org. Chem.*, **48**, 1560 (1983)
200. В.И.Кошутин, Н.П.Назаренко. *Журн. общ. химии*, **52**, 2376 (1982)
201. P.J.Garratt, A.Tsotinis. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1833 (1988)
202. L.Capella, A.Degi'Innocenti, G.Reginato, A.Ricci, M.Taddei. *J. Org. Chem.*, **54**, 1473 (1989)
203. V.Fiandaneze, G.Marchese, G.Mascolo, F.Naso, L.Ronzini. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3705 (1988)
204. F.Naso. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 79 (1988)
205. A.Hosomi, Y.Sakata, H.Sakurai. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5175 (1985)
206. V.Fiandaneze, G.Marchese, F.Naso, L.Ronzini. *Synthesis*, 1034 (1987)
207. B.B.Snider, M.Karras, R.S.E.Conn. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4624 (1978)
208. H.Bock, H.Seidel. *J. Org. Chem.*, **36**, 3520 (1971)
209. P.Martinet, R.Sauvartre, J.-F.Normant. *J. Organometal. Chem.*, **367**, 1 (1989)
210. S.Hynga, Y.Chiba, N.Yamashina, S.Hara, A.Suzuki. *Chem. Lett.*, 1757 (1987)
211. S.Hynga, N.Yamashina, S.Hara, A.Suzuki. *Chem. Lett.*, 809 (1988)
212. N.Yamashina, S.Hynga, S.Hara, A.Suzuki. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6555 (1989)
213. Y.Satoth, H.Serizawa, N.Miyaura, S.Hata, A.Sizuki. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1811 (1988)
214. B.P.Andreini, A.Carpita, R.Rossi. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2239 (1988)
215. J.A.Soderquist, G.Leon-Colon. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 43 (1991)
216. W.R.Roush, M.Kageyama, R.Riwa, B.B.Brown, J.S.Warmus, K.J.Moriarty. *J. Org. Chem.*, **56**, 1192 (1991)
217. W.R.Roush, R.Riva. *J. Org. Chem.*, **53**, 710 (1988)
218. J.K.Stille, B.L.Croh. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 813 (1987)
219. W.J.Scott, J.K.Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3033 (1986)
220. G.T.Crisp, B.L.Flynn. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1347 (1990)
221. J.K.Stille. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 508 (1986)
222. J.K.Stille. *Angew. Chem.*, **98**, 504 (1986)
223. W.J.Scott, G.T.Crisp, J.K.Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4630 (1984)
224. Y.Hotanaka, T.Hiyama. *J. Org. Chem.*, **54**, 268 (1989)
225. V.Skibbe, G.Erker. *J. Organomet. Chem.*, **241**, 15 (1983)
226. A.D.Horton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 185 (1992)
227. S.L.Buchwald, R.B.Nielsen. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2870 (1989)
228. B.C.Van Wagenen, T.Livinghouse. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3495 (1989)
229. A.J.Ashe, J.W.Kampf. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 372 (1992)
230. E.I.Negishi, D.R.Swanson, F.E.Cederbaum, T.Takahashi. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 917 (1987)
231. E.-I.Negishi. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 65 (1987)
232. W.A.Nugent, D.L.Thorn, R.L.Harlow. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2788 (1987)
233. E.-I.Negishi, J.M.Holman, J.A.Tour, F.E.Miller, D.R.Cederbaum, R.S.Douglas, T.Takahashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3336 (1989)
234. B.M.Trost, D.C.Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7255 (1988)
235. N.Chatani, T.Takeyasu, N.Norinchi, T.Hanafusa. *J. Org. Chem.*, **53**, 3539 (1988)
236. C.-A.Chang, J.A.King, K.P.C.Vollhardt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 53 (1981)
237. K.H.Dötz, B.Fügen-Köster. *Chem. Ber.*, **113**, 1449 (1980)
238. Y.C.Xu, W.D.Wulff. *J. Org. Chem.*, **52**, 3263 (1987)
239. H.Shiragami, T.Kawamoto, K.Imi, S.Matsubara, K.Utimoto, H.Nozaki. *Tetrahedron*, **44**, 4009 (1988)
240. Р.Х.Мударисова, И.Р.Муллагалиева, А.В.Карасева, Л.И.Ольховская, Ю.Б.Монаков, Г.А.Толстикова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2823 (1989)
241. M.Ishikawa, Y.Nomura, E.Tozaki, A.Kunai, J.Ohshita. *J. Organomet. Chem.*, **399**, 205 (1990)
242. М.Ф.Шостаковский, Д.А.Кочкин, В.Л.Виноградов. *Изв. АН СССР, Отд-ние хим. наук*, 1452 (1957)
243. N.Chatani, N.Amishiro, S.Murai. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7778 (1991)
244. K.Karabelas, A.Hallberg. *J. Org. Chem.*, **53**, 4909 (1988)
245. K.Peter, C.Vollhardt, L.S.Winn. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 709 (1985)
246. D.Seyferth, S.C.Vick. *J. Organomet. Chem.*, **144**, 1 (1978)
247. Пат. 80124720 Япония; *Chem. Abstr.*, **94**, 191651m (1981)
248. T.Kusumoto, K.Nishide, T.Hiyama. *Chem. Lett.*, 1409 (1985)
249. M.F.Lappert, T.A.Nile, S.Takahashi. *J. Organomet. Chem.*, **72**, 425 (1974)
250. M.F.Lappert, S.Takahashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1272 (1972)
251. Пат. 1438949 Англия; *Chem. Abstr.*, **85**, 161580j (1976)

252. N.S.Hosmane, M.N.Mollenhaner, A.H.Cowley, N.S.Norman. *Organometallics*, **4**, 1194 (1985)
253. C.Bianchini, A.Meli, M.Peruzzini, F.Vizza, F.Zanobini, P.Frediani. *Organometallics*, **8**, 2080 (1989)
254. K.H.Dötz, J.Muhlemeier, B.Trenkle. *J. Organomet. Chem.*, **289**, 257 (1985)
255. M.Santelli, D. El Abed, A.Jellal. *J. Org. Chem.*, **51**, 1199 (1986)
256. R.L.Funk, K.P.C.Vollhardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5245 (1980)
257. J.Tsuji, M.Yuhara, M.Minoto, H.Yamada, F.Sato, Y.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 343 (1988)
258. J.Tsuji. *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1673 (1989)
259. K.Takai, I.Kataoka, T.Okazoe, K.Utimoto. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1443 (1987)
260. К.Ингольд. *Теоретические основы органической химии*. Мир, Москва, 1973
261. М.А.Салимов, М.И.Алиев, Т.К.Курбаналиева. *Азерб. хим. журн.*, **81**, (1966)
262. Т.В.Яковлева, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Оптика и спектроскопия*, **16**, 572 (1964)
263. М.Е.Нипан, Н.И.Садова, А.В.Голубинский, Л.В.Вилков, Т.Л.Краснова, Е.А.Чернышев, М.О.Лабарткова. *Журн. структ. химии*, **25**, 41 (1984)
264. R.F.Horvath, T.H.Chan. *J. Org. Chem.*, **52**, 4489 (1987)
265. В.Ф.Миронов, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР, Отд-ние хим. наук*, 1080 (1958)
266. Н.И.Нестеров, В.Я.Комаров, Н.Н.Беляев, М.Д.Стадничук. В кн. *Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений*, Ленинград, 1981. С. 136
267. H.Yasuda, M.Yanouchi, Y.Ohnuma, A.Makamura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1481 (1981)
268. М.Д.Стадничук, К.С.Мингалева, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **34**, 3289 (1964)
269. Н.Н.Беляев, М.Д.Стадничук, Ю.А.Шахов. *Журн. общ. химии*, **39**, 975 (1969)
270. R.Ferede, M.Noble, A.W.Cordes, N.T.Allison, J.Lay. *J. Organomet. Chem.*, **339**, 1 (1988)
271. В.И.Кошутин, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **40**, 1787 (1970)
272. В.И.Кошутин. *Дис. канд. хим. наук*. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград. 1970
273. В.И.Кошутин. *Журн. общ. химии*, **43**, 2221 (1973)
274. А.З.Шихмамедбекова, А.К.Худиев. *Журн. орг. химии*, **12**, 335 (1976)
275. И.Г.Сулимов, Т.М.Слета, М.Д.Стадничук, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **38**, 202 (1968)
276. Л.Л.Кошутин, В.И.Кошутин. *Журн. общ. химии*, **48**, 932 (1978)
277. М.Д.Стадничук, Т.М.Слета, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **38**, 2573 (1968)
278. С.И.Садых-заде. В кн. *Материалы научной конференции институтов химии АН Азерб., Арм. и Груз. ССР*, 1962. С. 279
279. Т.М.Слета, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **39**, 2031 (1969)
280. В.И.Кошутин. *Журн. общ. химии*, **48**, 1665 (1978)
281. Л.М.Зубрицкий, Н.Д.Ромашенкова, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **19**, 2465 (1983)
282. R.P.Short, S.Masamune. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1892 (1989)
283. М.М.Танасков, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **48**, 1140 (1978)
284. Т.М.Слета. *Дис. канд. хим. наук*. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1969
285. J.J.Eisch, G.Gupta. *J. Organomet. Chem.*, **168**, 139 (1979)
286. В.А.Калинина, Ю.И.Херузе. *Журн. общ. химии*, **42**, 1228 (1972)
287. T.Nakajima, M.Tanabe, K.Ohno, M.Segi, S.Suga. *Chem. Lett.*, 177 (1986)
288. Y.Fleming, A.Percival. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 178 (1978)
289. F.Farina, M.C.Paredes, L.Puebla, V.Stefani. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1597 (1989)
290. L.Birkofer, V.Foremny. *Z.Chem.*, **23**, 250 (1983)
291. D.W.Hansen, R.Pappo, R.B.Garland. *J. Org. Chem.*, **53**, 4244 (1988)
292. Пат. 1131622 Канада; *Chem. Abstr.*, **98**, 125766j (1983)
293. S.D.Burke, S.M.Smith-Strickland, T.H.Powner. *J. Org. Chem.*, **48**, 454 (1983)
294. E.V.Vedejs, J.R.Pribish. *J. Org. Chem.*, **53**, 1593 (1988)
295. W.Oppolzer, S.C.Burford, F.Marazza. *Helv. Chim. Acta*, **63**, 555 (1980)
296. H.Oda, M.Sato, Y.Morizawa, K.Oshima, H.Nozaiki. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2877 (1983)
297. J.E.Wrobel, B.Ganem. *J. Org. Chem.*, **21**, 3761 (1983)
298. M.Koreeda, K.Teng, T.Murata. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5997 (1990)
299. С.А.Вартанян, А.О.Тосунян. *Арм. хим. журн.*, **19**, 292 (1966)
300. R.L.Danheiser, H.Sard. *J. Org. Chem.*, **45**, 4810 (1980)
301. М.Г.Воронков, С.Н.Адамович, В.И.Рахлин, Р.Г.Мирсков. *Журн. общ. химии*, **54**, 475 (1984)
302. D.Hermeling, H.J.Schäfer. *Chem. Ber.*, **121**, 1151 (1988)
303. Пат. 61205285 Япония; *Chem. Abstr.*, **106**, 67482j (1987)
304. I.Fleming, A.Percival. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 681 (1976)
305. V.T.Bartik, P.Heimbach, T.Himmler, R.Mynott. *Angew. Chem.*, **97**, 345 (1985)
306. S.D.Kahn, C.F.Pau, L.E.Overman, W.J.Hehre. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7381 (1986)
307. S.E.Thomas, G.J.Tustin. *Tetrahedron*, **48**, 7629 (1992)
308. M.Frank-Neuman, M.Sedrati, M.Mokhi. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3861 (1986)
309. M.Frank-Neuman, M.Sedrati, A.Abdati. *J. Organomet. Chem.*, **339**, C 9 (1988)
310. M.-C.P.Jeh, T.-S.Chou, H.-H.Tso, C.-J.Tsai. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 897 (1990)
311. E.D.Sternberg, K.P.C.Vollhardt. *J. Am. Soc.*, **102**, 4839 (1980)
312. Y.Wakatsuki, K.Aoki, H.Yamazaki. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 89 (1982)
313. H.Yasuda, K.Hagasuna, M.Akita, K.Lee, A.Nakamura. *Organometallics*, **3**, 1470 (1984)
314. H.Yasuda, T.Okamoto, K.Mashima, A.Nakamura. *J. Organomet. Chem.*, **363**, 61 (1989)
315. G.Erker, R.Zwettler, C.Kruger, I.Hyla-Krispin, R.Gleiter. *Organometallics*, **9**, 524 (1990)
316. B.Eaton, J.A.King, K.P.Vollhardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1359 (1986)
317. К.А.Макаров, Т.К.Соловьева, И.Н.Ткачук, А.Ф.Николаев. *Высокомолекулярные соединения*, **14B**, 829 (1972)
318. К.А.Макаров, Т.К.Соловьева, М.Д.Стадничук, А.Ф.Николаев, А.А.Петров. *Высокомолекулярные соединения*, **13A**, 1857 (1971)
319. А.с. 285237 СССР; *Бюл. изобрет.*, **33**, 91 (1970)
320. А.с. 285238 СССР; *Бюл. изобрет.*, **33**, 91 (1970)
321. Пат. 62227912 Япония; *Chem. Abstr.*, **108**, 95945x (1988)
322. К.А.Макаров, Т.К.Соловьева, А.Ф.Николаев. *Высокомолекулярные соединения*, **16A**, 3 (1974)
323. К.А.Макаров, Т.К.Соловьева, А.Ф.Николаев. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **14**, 763 (1971)
324. В.И.Кошутин, В.А.Зверев, С.Е.Осенчин. *Электрохимия*, **14**, 81 (1978)
325. F.Baburdi, V.Fiandanese, F.Naso. *J. Org. Chem.*, **56**, 6245 (1991)
326. V.Fiandanese, L.Mazzone. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7067 (1992)
327. Y.Hatanaka, T.Hiyama. *J. Org. Chem.*, **53**, 918 (1988)
328. K.Tamao, K.Kobayashi, Y.Ito. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6051 (1989)
329. A.G.Schultz, J.P.Dittami, K.K.Eng. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1255 (1984)

SILICON-CONTAINING 1,3-ALKADIENES AND THEIR FUNCTIONAL DERIVES IN ORGANIC SYNTHESIS

M.D.Stadnichuk, T.I.Voropaeva

St.-Petersburg State Technological Institute

49, Poezd Zagorodnyi, 198013 St.-Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)110-6285

For the first time data on the synthesis and chemical transformation of silicon-containing 1,3-dienes are reviewed. It is shown that addition reactions of 1- and 2-triorganosilil-1,3-alkadienes and their derivatives are the most interesting and perspectives in fine organic synthesis. Trialkylsilyl group are discussed as protecting group and new reaction centre which permits to obtain bonds carbon-carbon or carbon-heteroatom. Distant from silicon double bonds are the most active in addition reactions. Attacking particle almost fixes at terminal carbon of 1,3-butadiene fragment independently of nature of reagent.

Bibliography — 329 references.

Received 18th March, 1994